

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АКРОЛЕИНА,
ИНИЦИИРОВАННАЯ ТРЕХХЛОРИСТЫМ ФОСФОРОМ**

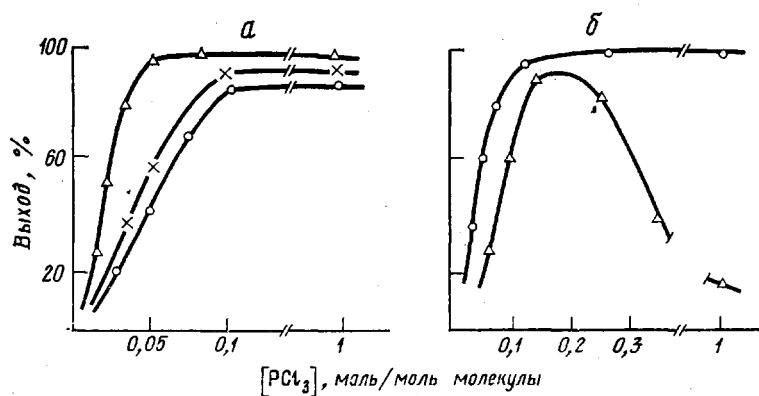
*Анненкова В. З., Анненкова В. М., Угрюмова Г. С.,
Воронков М. Г.*

Исследование полимеризации акролеина под влиянием традиционных катионных катализаторов показало, что получаемые при этом полиакролеины хорошо растворимы в органических растворителях и имеют ММ ниже, чем при других типах инициирования полимеризации. Последнее обстоятельство расширяет возможности использования полиакролеина (ПА) в синтезе биологически активных полимеров.

В настоящем сообщении приводятся результаты исследования полимеризации акролеина под влиянием треххлористого фосфора [1].

В изученных условиях полимеризация акролеина протекает гомогенно с увеличением вязкости и незначительным пожелтением смеси.

Мольное соотношение мономер : PCl_3 варьировали в интервале 1 : 1 – 1 : 0,004. Выход полимеров рассчитывали на взятый в реакцию акролеин.



Зависимость выхода ПА от содержания PCl_3 в системе. а: 1 – 0, 2 – 10, 3 – 20°; продолжительность полимеризации 2 ч; б: 1 – продолжительность полимеризации 2 ч, 2 – 7 ч; температура 10°

При комнатной температуре из-за высокой экзотермичности реакции образуются смелообразные продукты. Наиболее приемлем для полимеризации температурный интервал –20 – +10°.

На рисунке, а представлена зависимость выхода ПА при полимеризации в течение 2 ч от количества PCl_3 при разных температурах. Из рисунка следует, что ПА образуются с количественным выходом, причем при 0° максимальный выход достигается при концентрации PCl_3 0,05 моль/моль мономера, а при других температурах – при 0,1 моль/моль мономера.

При увеличении продолжительности полимеризации от 2 до 7 ч для концентраций PCl_3 , не превышающих 0,1 моль/моль мономера, сохраняется приведенная выше зависимость выхода ПА от количества PCl_3 (рисунок, б). Если содержание PCl_3 больше 0,1 моль/моль мономера, то наблюдается снижение выхода ПА, очевидно, из-за протекания побочных процессов.

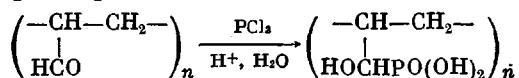
ПА, полученный в присутствии PCl_3 , представляет собой порошок, хорошо растворимый в спиртах, ДМСО и других органических растворителях. Температура начального разложения ПА (потеря в весе 10%) 90–120°, образцы нетермоустойчивы, что характерно для ПА. Характеристи-

ческая вязкость (в пиридине при 20°) составляет 0,03–0,07 дл/г, т. е. значительно ниже, чем у редокс-полимеризатов акролеина.

В ИК-спектрах ПА имеются полосы поглощения эфирных связей C—O—C (950–1140 см⁻¹), гидроксильных групп (1340 и 3450 см⁻¹), двойных связей C=C (1660 см⁻¹), свободных альдегидных групп (1700 см⁻¹) и связей C—Cl (730 см⁻¹). Следовательно, аналогично известным кационным катализаторам [2] акролеин в присутствии PCl₃ полимеризуется по двойным связям и по альдегидным группам, причем часть неполимеризованных альдегидных групп образует фрагменты с лактонными циклами (полоса поглощения 1730 см⁻¹).

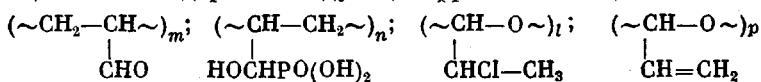
По данным элементного анализа, в полимерах присутствует 1–3% фосфора и 9–15% хлора. При этом содержание фосфора в разных полимерах постоянно, а количество хлора прямо зависит от взятого в реакцию PCl₃.

Наличие фосфора в полимере можно объяснить взаимодействием PCl₃ с альдегидными группами и последующим образованием α -оксиfosфиновых фрагментов при гидролизе [3]



Хлорирование ПА, по нашему мнению, происходит в момент выделения полимера из реакционной среды путем высаждения водой из раствора в ацетоне. При этом из-за гидролиза PCl₃ выделяется значительное количество хлористого водорода, присоединяющегося по двойным связям полимера.

Таким образом, под влиянием PCl₃ одновременно с полимеризацией акролеина в мягких условиях осуществляется модификация полимера. Образующийся ПА содержит следующие фрагменты в цепи:



ЛИТЕРАТУРА

1. Воронков М. Г., Анненкова В. З., Анненкова В. М., Угрюмова Г. С. А. с. 742438 (СССР). – Опубл. в Б. И., 1980, № 23, с. 130.
2. Андреева И. В., Котон М. М., Ковалева К. А. Высокомолек. соед., 1962, т. 4, № 4, с. 528.
3. Fossek W. Monatsch. Chem., 1884, B. 5, № 1, S. 121.

Иркутский институт органической химии СО АН СССР

Поступила в редакцию
8.XII.1982

УДК 541.64:543.422.4:547.458.81

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ РАЗЛИЧИЙ НИТРАТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОПКОВОЙ И ДРЕВЕСНОЙ ЦЕЛЛЮЛОЗЫ МЕТОДОМ ЯМР ¹³C ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

*Жбанков Р. Г., Пупко О. А., Липпмаа Э. Т.,
Тээлэр Р. Э., Шипина О. Т., Марченко Г. Н.,
Забелин Л. В.*

В работе [1] метод ЯМР ¹³C высокого разрешения в твердой фазе был впервые применен для исследования изменения физической структуры целлюлозы в процессе этерификации. На примере хлопковой целлюлозы удалось наглядно выявить существование нескольких основных стадий