

2. Показано, что применение бифункциональных активаторов при анионной полимеризации  $\epsilon$ -капролактама в растворе приводит к получению порошкообразного поли- $\epsilon$ -капролактама высокого молекулярного веса.

Московский  
химико-технологический институт  
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию  
24 IV 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Chrzcizowicz, Польск. пат. 41536, 1958; РЖХим, 11186, 1961.
2. С. Хршнович, Б. Остажевский, М. Володарчик, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Москва, июнь, 1960, секция II, стр. 497.
3. S. Chrzcizowicz, M. Włodarczyk, B. Ostaszewski, Makromolek. Chem., 37, 159, 1960.
4. S. Chrzcizowicz, M. Włodarczyk, Makromolek. Chem., 48, 135, 1961.
5. S. Chrzcizowicz, M. Marcinowski, Bull. Acad. polon. sci., ser. sci. Cheim., 4, 173, 1962.
6. Chrzcizowicz, M. Włodarczyk, B. Ostaszewski, Bull. Acad. polon. sci. Chem., 11, 205, 1963.
7. S. Chrzcizowicz, M. Włodarczyk, Bull. Acad. polon. sci. Chim., 9, 585, 1961.
8. К. А. Корнеев, А. П. Герков, С. А. Сухорукова, Сб. Гетероцепные высокомолекулярные соединения, изд-во «Наука», 1964, стр. 166.
9. Мухаммед Абдельмонаем Эль-Азмирли, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Высокомолек. соед., 7, 2067, 1965.
10. Мухаммед Абдельмонаем Эль-Азмирли, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, З. Ф. Сейкина, Высокомолек. соед., А9, 944, 1967.
11. Мухаммед Абдельмонаем Эль-Азмирли, В. В. Коршак, В. А. Сергеев, Высокомолек. соед., А9, 950, 1967.
12. О. Вихтерле, Я. Шебенда, Я. Краличек, Химия и технол. полимеров, 1961, № 7, 39.

УДК 678.744:678.01:54

## ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ ДЕГИДРАТИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА

*А. К. Габдувалиева, Л. А. Вольф, А. И. Мес, Ю. К. Кириленко*

В последнее время большое число исследований посвящено реакциям Дильса — Альдера с соединениями, содержащими две пары сопряженных или одиночных двойных связей, называемых *бис*-диенами и *бис*-диенофи-

### Условия синтеза и характеристика оснований Шиффа

Исходные вещества	Условия синтеза			Характеристика продуктов				растворитель	Выход, %
	Мольное соотношение компонентов	температура реации, °C	концентрация вещества, %	физическое состояние	т. пл., °C	содержание азота, %			
						вычислено	найдено		
ГМДА и BA	1 : 2	20	55%-ный раствор ГМДА в BA	Прозрачная жидкость	-10—12	9,58	8,89	Бензол, спирт, эфир, диметилформамид, диоксан	95—96
ГМДА и ДМАБА	1 : 2	60	Смесь 20%-ного водного раствора ГМДА и расчетное ДМАБА	Аморфное белое твердое вещество	102—105	14,81	13,97	То же	92—93

лами. Имеется ряд работ с указанием о применении такого рода соединений для синтеза новых полимеров [1], для отверждения ненасыщенных смол [2] и для вулканизации каучуков [3].

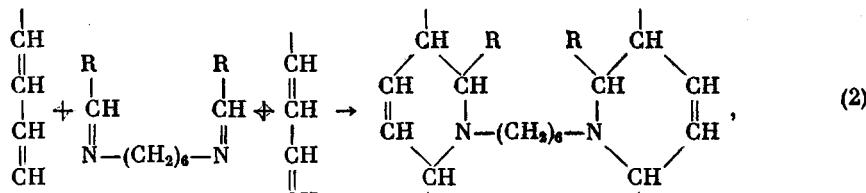
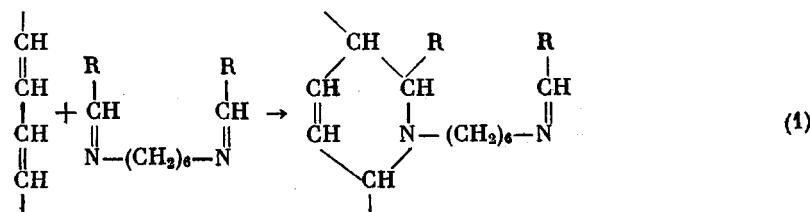
Описанные способы модификации поливинилспиртовых (ПВС) волокон при помощи реакции диенового синтеза [4—6] были основаны на применении обычного типа диенофилов, таких как малеиновый ангидрид, акрилонитрил, ацетилендикарбоновая кислота и т. д. Между тем использование для этого таких *бис*-диенофилов, как бифункциональные шиффовы основания, помимо самостоятельного научного интереса, может служить основой для получения волокон с анионообменными свойствами.

В нашем случае *бис*-диенофилы — основания Шиффа — были получены конденсацией гексаметилендиамина (ГМДА) с бензальдегидом (БА) и *n*-диметиламинобензальдегидом (ДМАБА).

Условия синтеза и характеристика полученных продуктов приведены в таблице.

Для осуществления реакции диенового синтеза оснований Шиффа использовали дегидратированные ПВС-волокна (степень дегидратации составляла 28 мол. %), способ получения которых описан в работе [6].

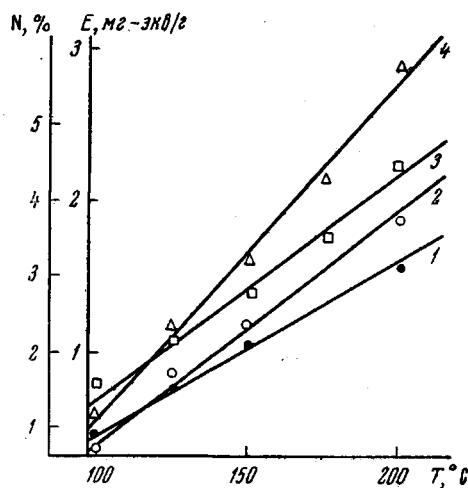
На основании экспериментальных данных протекающие при этом реакции можно отразить следующими схемами:



где  $\text{R} = -\text{C}_6\text{H}_5$  или  $-[\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2]$ .

При изучении температурной зависимости реакции шиффовых оснований с волокнами, имеющими диеновые участки, были получены данные, представленные на рисунке (содержание азота анализировали по Кельдалю, статическую анионообменную емкость определяли по методике [7]).

Полученные волокна имели удовлетворительные физико-механические показатели, сочетающиеся с высокой стабильностью анионообмена.



Зависимость содержания азота (N) и статической анионообменной емкости (E) аддуктов от температуры реакции:

<sup>2, 4</sup> — статическая обменная емкость аддуктов с БА — ГМДА и ДМАБА — ГМДА соответственно; <sup>1, 3</sup> — содержание азота в тех же аддуктах, соответственно

Возникновение анионообменной способности у полученных волокон, несомненно, объясняется образованием аддуктов, содержащих тетрагидропиридиновые циклы и диметиламинные (в случае ДМАБА — ГМДА) группы или только тетрагидропиридиновые (в случае БА — ГМДА) циклы.

## Выводы

Осуществлен диеновый синтез дегидратированных поливинилспиртовых волокон с основаниями Шиффа — бензаль-бис-гексаметилендиамином и *n*-диметиламинобензаль-бис-гексаметилендиамином.

Статическая анионообменная емкость полученных аддуктов достигает 3 мг-экв./г.

Ленинградский институт  
текстильной и легкой промышленности  
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию  
6 V 1967

## ЛИТЕРАТУРА

1. J. Minoura, J. Soc. Organ. Synth. Chem. Japan, 22, 11, 1964.
2. A. Renner, F. Widmer, A. von Schul tess, Kunststoffe, 53, 509, 1963.
3. P. Kovacic, R. W. Hein, J. Amer. Chem. Soc., 81, 1187, 1959.
4. Ю. К. Кириленко, А. И. Меос, Л. А. Вольф, Ж. прикл. химии, 38, 2091, 1965.
5. Ю. К. Кириленко, Л. А. Вольф, А. И. Меос, В. В. Гирдюк, Авт. свид. СССР 179877, 1965; Бюлл. изобретений, 1966, № 6.
6. Ю. К. Кириленко, Л. А. Вольф, А. И. Меос, В. В. Гирдюк, Ж. прикл. химии, 38, 1638, 1965.
7. К. М. Саладзе, А. Б. Пашков, В. С. Титов, Ионообменные высокомолекулярные соединения, Госхимиздат, 1960.

УДК 66.095.26:678.743

## МЕХАНИЗМ ДЕЗАКТИВАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ВИНИЛХЛОРИДА

B. B. Mazurek, A. B. Merkuryeva

Полимеризация винилхлорида (ВХ) под действием катализатора Циглера — Натта может быть осуществлена в присутствии электронодонорных агентов (ЭДА), одной из функций которых является предотвращение дезактивации катализатора. Механизм дезактивации, имеющей место в отсутствие ЭДА, связывают с дегидрохлорированием полимера [1] и мономера [2, 3], обусловленным алюминийорганическим компонентом. При изучении полимеризации ВХ с использованием гомогенной катализитической системы  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  нами были получены данные, указывающие на то, что дезактивация катализатора происходит в результате взаимодействия Al-органического компонента с образующимся полимером.

## Экспериментальная часть

Винилхлорид дегазировали откачиванием при охлаждении жидким азотом (остаточное давление  $10^{-2}$  мм) и подвергали форполимеризации сначала с литийбутилом, а затем с  $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$ .  $\text{VOCl}_3$  и  $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  перегоняли в вакууме, отбирая средние фракции. Полимеризацию проводили в стеклянных дилатометрах, снабженных пробками из самозатягивающейся резины. Реагенты вводили при помощи шприцев в атмосфере сухого аргона. Выход полимера контролировали по контракции и гравиметрически. Через определенные промежутки времени процесс останавливался введением разбавленного раствора  $\text{HNO}_3$  и после отделения полимера фильтрованием через стеклянный фильтр определяли содержание ионов хлора в водной фазе агрегометрически. Полимеры промывали метанолом и сушили при  $50^\circ$  в вакууме.