

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 $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$. 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 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° в вакууме.

Результаты и обсуждение

Ход кинетических кривых на рис. 1 показывает, что в отсутствие ЭДА (в нашем случае — этилацетата) полимеризация ВХ идет с резким замедлением. Замедление полимеризации сопровождается возрастанием содержания ионносвязанного хлора, которое достигает предельного значения (рис. 2), отвечающего 4 атомам хлора на 1 атом Al. Таким образом, процесс дезактивации катализатора связан с последовательным замещением алкилов в AlR_3 на атомы хлора, завершающимся образованием комплекса типа $\text{R}'\text{AlCl}_4$.

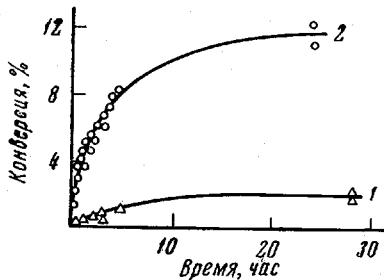


Рис. 1

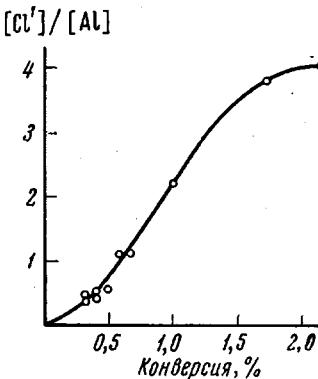


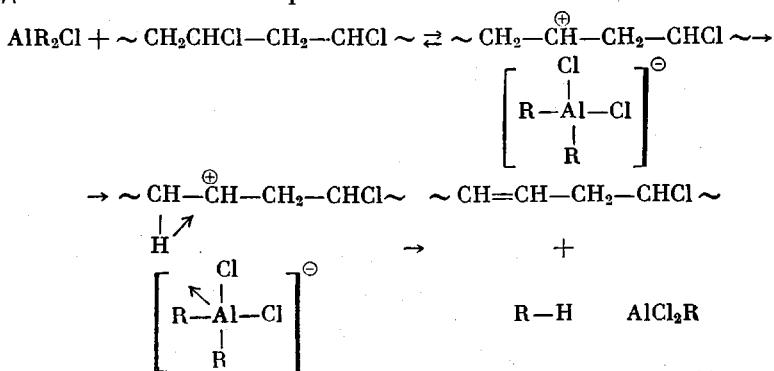
Рис. 2

Рис. 1. Кинетические кривые полимеризации ВХ под действием $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$:
1 — в отсутствие этилацетата; 2 — в присутствии этилацетата. Концентрации (моль/л):
 $\text{ВХ} = 7$; $\text{VOCl}_3 = 1,0 \cdot 10^{-3}$; $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3 = 1,5 \cdot 10^{-2}$; этилацетат — $2,5 \cdot 10^{-2}$, гептан,
температура 25° .

Рис. 2. Зависимость содержания ионносвязанного хлора от конверсии при полимеризации ВХ в отсутствие этилацетата

По оси ординат — мольное отношение концентраций ионносвязанного хлора и Al -органического компонента. Условия те же, что и в рис. 1

Эта реакция происходит между AlR_3 и поливинилхлоридом, но не мономером, что видно из следующего. Во-первых, образующийся полимер отличается пониженным содержанием хлора (в пределе 45% вместо 56,8%). Во-вторых, как $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_3$, так и $\text{Al}(\text{изо-}\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$ в отсутствие VOCl_3 (при прочих равных условиях) не вызывают ни полимеризации, ни образования ионносвязанного Cl. Взаимосвязь между переходом алкилов алюминия в хлорид и деактивацией катализатора становится очевидной, если учесть, что полимеризация ВХ под действием ванадиевой катализитической системы протекает по радикальному механизму [4]. Алюминийалкилы необходимы для алкилирования соединений ванадия, переходящих в малоустойчивые ванадийалкилы, распад которых приводит к образованию свободных радикалов, инициирующих полимеризацию. Процесс замещения алкилов в Al-органическом соединении на атомы хлора можно представить в виде последовательно протекающего образования и распада комплекса с полимером:



и т. д. до образования комплекса $\sim \text{CH}_2-\overset{\oplus}{\text{CH}}-\text{[AlCl}_4^{\ominus}\text{]}$. Вполне вероятно, что предлагаемый механизм дезактивации системы $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ в отсутствие ЭДА при полимеризации ВХ имеет более общее значение. Защитная функция ЭДА связана с обратимым комплексообразованием $\text{AlR}_3 + \text{ЭДА} \rightleftharpoons \text{ЭДА}\cdot\text{AlR}_3$, резко понижающим концентрацию свободного Al-органического компонента.

Выводы

Дезактивация каталитической системы $\text{VOCl}_3 - \text{Al}(\text{изо-С}_4\text{Н}_9)_3$ при полимеризации винилхлорида обусловлена взаимодействием Al-органического компонента с поливинилхлоридом, приводящим к образованию комплекса вида $\text{R}'\text{AlCl}_4$.

Институт
высокомолекулярных соединений
АН СССР

Поступила в редакцию
7 V 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. U. Giannini, S. Cesca, Chimica e industria, 44, 371, 1962.
2. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, А. И. Граевский, З. С. Смолян, Г. Т. Федосеева, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., 5, 1030, 1963.
3. Г. А. Разуваев, К. С. Минскер, Ю. А. Сангалов, Г. Л. Кутергина, Изв. АН СССР, серия химич., 1966, 658.
4. В. В. Мазурек, Г. П. Буданова, Г. Т. Нестерчук, А. В. Меркульева, XIII Научная конференция Ин-та высокомолекулярных соединений АН СССР, Ленинград, 1966, стр. 27.

УДК 66.095.26:678.744:678-13

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛЕНКАРБОНАТА С АКРИЛОВОЙ И МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТАМИ

Т. Ф. Баскова, О. М. Климова, Л. Г. Стулова

Установлено, что виниленкарбонат (ВК) полимеризуется и сополимеризуется по радикальному механизму в водной среде в присутствии O_2 воздуха [1, 2]. Сополимеры ВК с акриловой (АК) и метакриловой кислотами (МАК) в литературе не описаны.

Процесс сополимеризации ВК с указанными кислотами изучался нами при различных pH среды: 1,5—2,0; 3,0; 5,0 и 7,0 при $20 \pm 0,1^\circ$. Исходные мономеры характеризовались показателем преломления: ВК — n_D^{25} 1,4190, АК — n_D^{20} 1,4210 и МАК n_D^{20} 1,4315.

Инициатором сополимеризации являлась окислительно-восстановительная система, образующаяся из продукта гидролиза ВК и O_2 воздуха.

Влияние условий проведения процесса сополимеризации на выход сополимеров показано на рис. 1. Кривые, характеризующие зависимость скорости сополимеризации АК и МАК с ВК от состава исходной смеси мономеров, проходят через максимум и показывают понижение скорости сополимеризации с увеличением содержания в смеси малоактивного мономера ВК. Положение максимума выхода сополимера мало изменяется с из-