

левого порошка, а не сферолиты образуют непрерывные цепочечные структуры. С увеличением количества этих цепочечных структур (при увеличении концентрации никелевого порошка до 100 вес. ч. на 100 вес. ч. полипропилена) электросопротивление пленок уменьшается, достигая минимального в условиях опыта значения  $\rho_v = 10^{-1} \text{ ом} \cdot \text{см}$ .

### Выводы

1. Обнаружен эффект существенного усиления пленок полипропилена порошкообразным наполнителем, ориентируемым под действием внешнего поля.
2. Показано, что при малых концентрациях ферромагнитного наполнителя при формировании пленок полипропилена в магнитном поле возникает структурная анизотропия полипропилена. Эта анизотропия выражается в образовании ориентированных вдоль поля цепочек сферолитов, которые сформированы вокруг металлических частиц, расположенных также вдоль силовых линий поля.
3. Показано, что увеличение концентрации наполнителя выше 3,5 вес. ч. снимает эффект структурной анизотропии.
4. Показана возможность получения электропроводных полимерных пленок с хорошей механической прочностью на основе полипропилена с ферромагнитным наполнителем.

Московский технологический институт  
мясной и молочной промышленности

Поступила в редакцию  
16 II 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. А. Догадкин, К. А. Печковская, М. А. Дашевский, Коллоидн. ж., 10, 357, 1948.
2. Р. В. Узина, М. С. Достян, Коллоидн. ж., 14, 197, 1952.
3. А. М. Смирнова, Б. М. Коварская, Т. В. Райкова, Коллоидн. ж., 25, 683, 1963.
4. В. Н. Шорокова, Л. А. Кузьмин, Изв. ВУЗов СССР, Химия и химич. технология, 1963, № 5, 816.
5. М. Солег, Пат. США № 2761854, 1956.
6. И. Ю. Царевская, Высокомолек. соед., Б10, 482, 1968.
7. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, А. А. Корецкая, Высокомолек. соед., 8, 949, 1966.
8. В. Е. Гуль, М. Г. Голубева, Коллоидн. ж., 29, 62, 1967.

УДК 541.64:678.745

## ПОЛИМЕРАЛОГИЧНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПОЛИВИНИЛПИРИДИНА

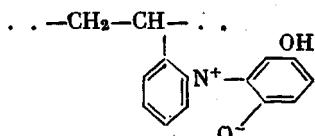
Г. И. Кудрявцев

Поливинилпироридин и сополимеры на основе винилпироридинов являются интересными объектами для целей направленной химической модификации. Используя реакционноспособность пироридинового цикла, можно легко осуществить реакции в цепях полимера: образование полимерных солей [1], комплексообразование [2], окисление [3], образование N-алкил и N-арилпироридиневых производных [4], реакции Цинке-Кёнига [5] и др. Наибольший интерес представляют реакции присоединения к азоту гетероцикла, так как они осуществляются в относительно простых условиях, а получаемые полимерные продукты могут применяться в качестве «мягких» полимерных реагентов для ряда специфических синтезов, а также для получения ионообменных смол и полимерных катализаторов.

В настоящей статье описываются реакции в цепях поливинилпиридина, основанные на присоединении к азоту пиридинового цикла — серного ангидрида, гидрохинона и галогенов.

При добавлении к раствору поли-2-винил-пиридина (ПВП) в хлорбензоле эквимолярного количества окиси серы сразу же начинает выпадать осадок белого цвета. В зависимости от условий реакции полимерный продукт содержит от 25 до 80 звеньев винилпиридина, к которым присоединяется окись серы. Полимеры с большим содержанием окиси серы набухают в хлорированных углеводородах и растворяются в общепринятых растворителях для полимеров. Продукт реакции ПВП с окисью серы после промывки бензолом и сушики был проверен в качестве мягкого сульфирующего агента. Он легко сульфирует фуран без осмоления с выходом сульфицированного продукта до 70—75%.

ПВП на холода реагирует с гидрохиноном в присутствии брома, образуя коричневый аморфный осадок, который после промывки эфиром и сушики под вакуумом приобретает коричневато-желтый цвет. На основании элементарного анализа и по аналогии с реакциями на николине можно предположить, что образуется соединение типа



Элементарный анализ показывает, что степень превращения ПВП достигает 80%.

Продукт реакции растворим в воде, обладает окислительно-восстановительными свойствами и может представлять практический интерес как редоксиполимер. При взаимодействии с КІ выделяется йод. Молекулярный вес ПВП в процессе реакции с гидрохиноном и бромом изменяется незначительно. Исходная характеристическая вязкость ПВП — 2,22, продукта превращения — 2,05.

В растворе хлорбензола ПВП легко присоединяет бром, образуя пербромид. Продукт реакции представляет собой желтый порошок, слегка пахнущий бромом. Иодометрическое титрование показывает 80—85% степени превращения. Полимерный пербромид растворяется в хлорированных углеводородах и диметилформамиде, но не растворим в эфире, спиртах и воде. При стоянии наблюдается выделение брома. Полученный продукт может использоваться в качестве мягкого бромирующего агента. При проведении реакции бромирования анилина и фенола в растворе хлороформа при 20° получены соответствующие бромпроизводные с выходом 80—85%.

### Экспериментальная часть

ПВП получали эмульсионной полимеризацией в воде в присутствии 0,3% персульфата калия и 2% натриевой соли олеиновой кислоты при 50°. Удельная вязкость 0,5%-ного раствора в метаноле 1,27.

Р е а к ц и я с с е р н ы м а н г и д р и д о м . 10,5 г (0,1 моль) ПВП растворяли в 250 мл хлорбензола. При 20—25° к раствору добавляли 8,0 г (0,1 моль) серного ангидрида. Выпавший хлопьевидный осадок белого цвета отделяли фильтрованием, промывали бензолом и сушили в вакууме.

Выход 74—75%. Найдено, %: С 62,2; Н 10,0—10,5; S 8,9—9,5; Н 5,0—5,4. Вычислено для 40% превращения, %: С 61,0; Н 10,2; S 9,35; Н 5,1.

1,0 г продукта реакции растворяли в 50 мл концентрированной серной кислоты и при 40° смешивали с 0,7 г (0,01 моля) фурана. После 2 час. перемешивания при разбавлении реакционной смеси выпадал осадок. Отфильтрованный осадок экстрагировали эфиром. Из экстракта выделено 1,1 г продукта сульфирования. Найдено, %: С 32,1—32,5; Н 2,5—2,7; О 44,0—44,5. C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>S Вычислено, %: С 32,4; Н 2,7; О 43,3.

Р е а к ц и я с г и д р о х и н о н о м . К 500 мл раствора ПВП в хлороформе, содержащем 10,5 г полимера (0,10 моля), охлажденного до 5—7°, при перемешивании прибавляли 16,5 г (0,15 моля) гидрохинона, эмульгированного в 500 мл хлороформа и

16,0 г брома. Выпавший осадок отфильтровывали, промывали хлороформом и сушили в вакууме. Выход 20,4 г (93,0%).

Найдено, %: С 71,5—72,8; Н 6,0—6,5; N 7,2—7,5. Вычислено для 80% превращения, %: С 73,7; Н 6,17; N 7,33. Продукт реакции нерастворим в воде, растворяется в растворителях для полимера; выделяет иод из иодистого калия.

Реакция с бромом. 1,05 г ПВП (0,01 моля) растворяли в 50 мл хлорбензола. При перемешивании добавляли 3,2 г (0,02 моля) брома. После 6 час. перемешивания из раствора осаждался полимер. Осадок фильтровали, промывали хлороформом и высушивали в вакууме. Выход 2,5 г. Продукт имеет желтый цвет и растворим в диметилформамиде.

Найдено, %: С 34,0—34,6; N 6,1—6,8; Н 2,0—2,5; Br 56,0—55,0. Вычислено для 85% превращения, %: С 34,8; N 5,9; Н 2,9; Br 56,5.

0,93 г анилина (0,01 моля) растворяли в 50 мл хлороформа. К раствору добавляли 2,4 г продукта реакции ПВП с бромом и оставляли при комнатной температуре на 24 часа. После отделения осадка хлороформ отгоняли. Остаток экстрагировали эфиром и раствором едкого калия. После отгонки эфира и охлаждения выделялись желтые кристаллы, которые перекристаллизовывали из метанола. Выход — 1,4 г (84%). Температура плавления 119°.

Найдено, %: С 21,2—21,5; Н 1,6—1,8; Br 71,5—71,7; N 4,1—4,2.  $C_6H_4NBr_3$ . Вычислено, %: С 21,8; N 4,25; Br 72,7; Н 1,2.

## Выводы

Проведены реакции полимераналогичных превращений поливинилпиридина с серным ангидридом, гидрохиноном и бромом. Полученные продукты являются полимерными реагентами для мягкого сульфирования, бромирования и редоксисистем.

Всесоюзный научно-исследовательский  
институт искусственного волокна

Поступила в редакцию  
16 II 1970

## ЛИТЕРАТУРА

1. A. Bergstrom, Chem. Revs., 35, 117, 1944.
2. H. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc., 68, 997, 1946.
3. F. Cislak, Industr. and. Engng Chem., 47, 800, 1955.
4. A. E. Чичибабин, Б. М. Куинджи, Вег. 58, 1580, 1925.
5. W. Koenig, J. Prakt. Chem., 69, 105, 1904; И. С. Мазель, Е. А. Васильева-Соколова, Г. И. Кудрявцев, Высокомолек. соед., 5, 868, 1963.

УДК 541.64:678.664

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ОБРАЗОВАНИЯ СЕТЧАТОГО ПОЛИУРЕТАНА НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ ОДНОСТАДИЙНЫМ МЕТОДОМ

*A. Е. Нестеров, Т. Э. Липатова, С. А. Зубко,  
Ю. С. Липатов*

В предыдущей работе [1] на примере двухстадийного синтеза полиуретановой сетки из олигомеров (через форполимер) была показана применимость метода спектра мутности для исследования механизма процесса. Было показано, что примерно к 70%-ному превращению в реакционной системе появляются сетчатые микрочастицы, концентрация которых растет в диапазоне 70—80%-ного превращения. При этом их средневесовые радиусы  $r$  практически не изменяются в пределах ошибки измерений. В дальнейшем при достижении определенной концентрации частиц начинается их взаимодействие, приводящее к резкому росту размеров частиц.

Так как при двухстадийном методе синтеза система является двухкомпонентной, возможен один путь реакции: разветвление олигомерных це-