

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1968

Том (A) X

№ 4

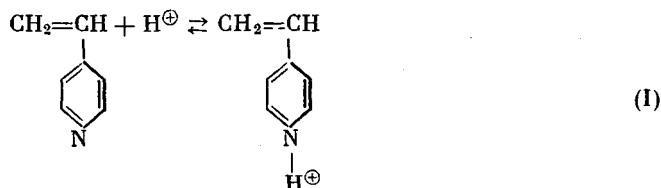
УДК 66.095.26:678.746:
:678(744+675):01.54

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-ВИНИЛПИРИДИНА
НА МАКРОМОЛЕКУЛАХ ПОЛИАКРИЛОВОЙ
И ПОЛИ L-ГЛУТАМИНОВОЙ КИСЛОТЫ**

B. A. Кабанов, B. A. Петровская, B. A. Каргин

В работах [1–8] сообщалось о специфической «матричной» полимеризации 4-винилпиридина (4-ВП) на макромолекулах сильных поликислот (полиэтиленсульфо- и полистиролсульфокислоты) в разбавленных водных растворах. Основные черты этого процесса, установленные ранее, сводятся к следующему: 1) скорость превращения 4-ВП в полимер в присутствии поликислот несоизмеримо выше, чем в присутствии их низкомолекулярных аналогов; 2) в реакцию вступают только протонированные молекулы 4-ВП (4-винилпиридиневые ионы), образующие подвижные диффузные слои, которые окружают макроанионы; 3) скорость полимеризации сильно зависит от степени нейтрализации поликислоты мономерным основанием и резко возрастает при приближении к точке эквивалентности; 4) при полимеризации получается солевой комплекс из макроанионов поликислоты, прочно связанных с макрокатионами поли-4-ВП, который в дальнейшем выпадает в осадок. Иными словами, в ходе реакции цепочки поликислоты синтезируют из мономера комплементарные цепочки полиоснования.

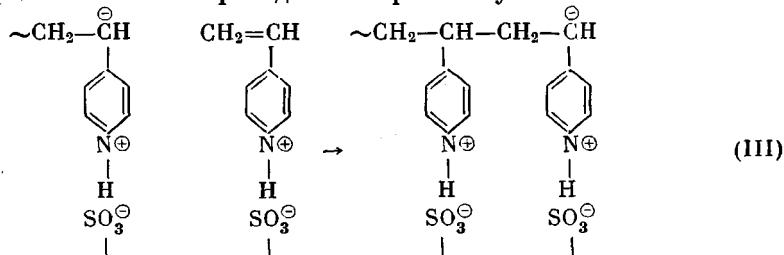
Предложенный механизм полимеризации 4-ВП на сильных поликислотах [1, 6–8] включает стадию химической активации мономера при взаимодействии с поликислотой путем превращения его в 4-винилпиридиниевый ион:



инициирование, выражющееся в образовании цвиттер-иона:

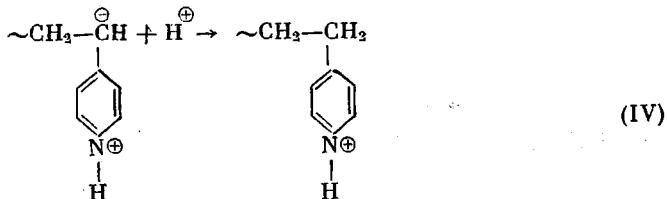


(Х — анион, присоединившийся к двойной связи), и рост цепей из химически активированного мономера вдоль макромолекул поликислоты:



Существенно, что необычная природа активных центров растущих цепей обеспечивает отбор в состав полимера только протонированных молекул 4-ВП, т. е. процесс характеризуется высокой химической селективностью.

Предполагается, что обрыв происходит при присоединении протона к растущему цвиттер-иону



Этот механизм хорошо согласуется с экспериментальными данными и позволяет объяснить некоторые особенности кинетики полимеризации 4-ВП в присутствии сильных поликислот [6–8].

Позднее было установлено [4, 7, 8], что слабые поликислоты, в частности полиакриловая кислота (ПАК), также вызывают спонтанную полимеризацию 4-ВП в водных растворах. В аналогичных условиях слабые низкомолекулярные кислоты (уксусная, пропионовая) оказываются гораздо менее активными. Это обстоятельство открывает дополнительные пути изучения «матричной» полимеризации, которая может, разумеется, еще в очень слабом приближении моделировать биосинтез природных макромолекул.

Для полного описания полимеризации 4-ВП на поликислотах существенно ответить на следующие вопросы: 1) в чем причина поразительно высокой активности поликислот по сравнению с их низкомолекулярными аналогами и каков молекулярный механизм, обеспечивающий эту активность; 2) как влияет структура «матрицы» на скорость полимеризации и структуру поли-4-ВП, т. е. в какой мере существенна геометрическая корреляция матрицы и растущей макромолекулы; 3) какова связь между длиной (молекулярным весом) матрицы и молекулярным весом образующегося на ней полимера.

В этой работе сделана попытка частично ответить на первые два из трех поставленных вопросов.

ПАК и поли-L-глутаминовая кислота (ПГК) были выбраны в качестве объектов для сравнительного изучения, так как, обладая идентичными функциональными группами ($-\text{COOH}$), способными одинаковым образом взаимодействовать с 4-ВП, эти полимеры резко различаются поведением в водных растворах. Известно [9, 10], что ПГК в отличие от ПАК в узком интервале pH (между 5 и 6) претерпевает кооперативный конформационный переход спираль — клубок, сопровождающийся значительным изменением гибкости, размеров и формы макромолекул и расстояний между карбоксильными группами.

Экспериментальная часть

ПАК получали радикальной полимеризацией тщательно очищенной акриловой кислоты в 50%-ном растворе в диоксане в вакууме при 50°. В качестве инициатора использовали перекись бензоила, которую добавляли в количестве 0,05 вес. %.

Молекулярный вес ПАК, определенный вискозиметрически в диоксане при 30° по формуле $[\eta] = 7,6 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,5}$ [14], составлял 2 300 000.

Натриевую соль ПГК фирмы «Light» (Англия) (молекулярный вес 94 000) специальной очистке не подвергали. Непосредственно перед проведением полимеризации готовили водный раствор соли нужной концентрации, добавлением HCl создавали определенное значение pH, а затем вводили рассчитанное количество водного раствора 4-ВП. В сравнительных опытах с ПАК к водному раствору ПАК добавляли эквивалентное количество NaOH и далее готовили реакционную смесь так же, как в случае натриевой соли ПГК.

4-ВП марки 6МВН (ФРГ) перегоняли в вакууме, отбирали фракцию с т. кип. $110^\circ / 20 \text{ мм.}, n_D^{20} 1,5498$. Чистый мономер хранили в атмосфере аргона при температуре ниже 0° .

Спектрофотометрические измерения и измерение дисперсии оптического вращения проводили с помощью универсального спектрофотометра «JASCO» (Япония). Для снятия УФ-спектров использовали тонкослойные цилиндрические кюветы (с зазором порядка 7 мк), что позволило работать с достаточно концентрированными растворами 4-ВП и его солей (порядка $0,1 \text{ н.}$). На рис. 1 представлены УФ-спектры

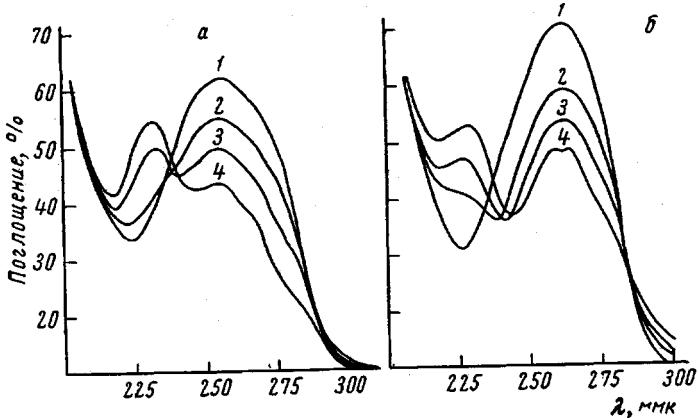


Рис. 1. УФ-спектры водных растворов 4-ВП и поликислот на различных стадиях полимеризации; 20°

a — 4-ВП + ПАК, $[4\text{-ВП}] = [\text{ПАК}] = 0,1 \text{ моль/л}$, рН 6,0; 1 — реакционная система в начальный момент времени; 2, 3, 4 — реакционная система при возрастающих глубинах превращения; *b* — 4-ВП + + ПГК; $[4\text{-ВП}] = [\text{ПГК}] = 0,1 \text{ моль/л}$; рН 5,6 (реакционная смесь получена, как описано в экспериментальной части); 1 — реакционная система в начальный момент времени; 2, 3, 4 — реакционная система при возрастающих глубинах превращения

реакционных смесей 4-ВП + ПАК и 4-ВП + ПГК на различных стадиях полимеризации.

Исходный спектр (кривая 1) соответствует частично протонированному 4-ВП ($pK_a = 5,62$) и характеризуется интенсивным поглощением в области 260 мкм (коэффициент поглощения протонированного 4-ВП $\varepsilon_{263} = 13\,000$). В ходе полимеризации на него накладывается спектр образующегося протонированного поли-4-ВП, характеризующийся максимумами в области 225 мкм ($\varepsilon_{223} = 1760$) и 255 мкм ($\varepsilon_{254} = 1700$). Постепенно первый спектр переходит во второй.

В кинетических опытах о скорости полимеризации судили по уменьшению интенсивности поглощения при $\lambda = 260 \text{ мкм}$. Кинетические кривые записывали непосредственно на спектрофотометре, а затем пересчитывали в координатах $q = ([M]_0 - [M]) / [M]_0 - t$, где $[M]_0$ — начальная концентрация 4-ВП, M — концентрация 4-ВП в момент времени t , q — глубина превращения. Величину q можно вычислить, пользуясь измеряемыми значениями оптической плотности (D), из следующих соотношений:

$$D_0 = [M]_0 a \varepsilon_1 + [M]_0 (1 - a) l \varepsilon_2 \\ D = [M] a \varepsilon_1 + [M] (1 - a) l \varepsilon_2 + [M]_0 - [M] l \varepsilon_3,$$

где D_0 — величина оптической плотности в начальный момент времени, a — доля протонированного 4-ВП, ε_1 , ε_2 , ε_3 — соответственно коэффициенты поглощения протонированного 4-ВП, свободного 4-ВП протонированного поли-4-ВП при 260 мкм , равные 12 900, 1180 и 1300, l — толщина кюветы. Тогда

$$([M]_0 - [M]) / [M]_0 = (D_0 - D) / (D_0 - [M]_0 l \varepsilon_2).$$

Кинетические кривые, полученные таким путем в аналогичных опытах, практически полностью воспроизводятся.

Результаты и обсуждение

Кинетика полимеризации 4-ВП на ПАК. На рис. 2 представлены кинетические кривые полимеризации 4-ВП в присутствии различных количеств ПАК, а на рис. 3 — зависимость начальной скорости полимеризации от мольного отношения $[\text{ПАК}]:[4\text{-ВП}]$, которая носит отчетливо выраженный экстремальный характер.

Скорость полимеризации 4-ВП в присутствии уксусной кислоты в условиях, соответствующих максимуму на рис. 3, ничтожно мала. Незначительные изменения УФ-спектра в области 260 и 230 мкм, указывающие на образование следов полимера, удается обнаружить лишь через много часов, т. е. в масштабе рис. 2 соответствующая кинетическая кривая совпадала бы с осью абсцисс.

Для количественного описания обнаруженных закономерностей примем, что механизм полимеризации 4-ВП на макромолекулах ПАК в основных чертах сходен с приведенным выше для случая сильных поликислот. Тогда согласно схеме (1), химически активированный

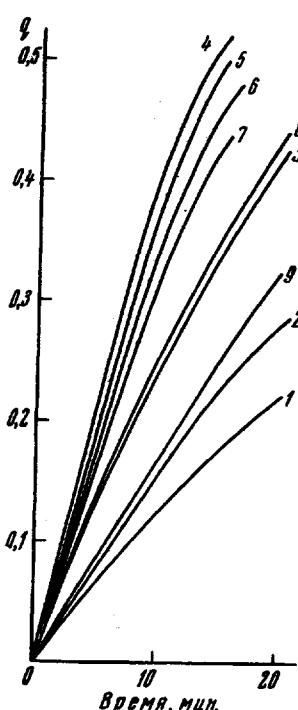


Рис. 2

Рис. 2. Кинетика полимеризации 4-ВП в присутствии различных количеств ПАК, [4-ВП] = 0,1 моль/л, 20°

1 — [ПАК] = 0,5 моль/л, pH 4,4; 2 — [ПАК] = 0,4 моль/л, pH 4,9; 3 — [ПАК] = 0,3 моль/л, pH 5,0; 4 — [ПАК] = 0,2 моль/л, pH 5,66; 5 — [ПАК] = 0,18 моль/л, pH 5,75; 6 — [ПАК] = 0,12 моль/л, pH 6,06; 7 — [ПАК] = 0,10 моль/л, pH 6,1; 8 — [ПАК] = 0,08 моль/л, pH 6,30; 9 — [ПАК] = 0,05 моль/л, pH 6,54

Рис. 3. Зависимость начальной скорости полимеризации 4-ВП от мольного соотношения [ПАК] : [4-ВП]. Условия приведены в подпункте к рис. 2

(протонированный) мономер M_a^+ существует в равновесии с исходным 4-ВП, т. е.

$$\frac{[M]_0 - [M_a^+]}{[M_a^+]} \cdot \frac{[H^+]}{K_a} = K_a, \quad (1)$$

где $[M]_0$ — суммарная концентрация мономера в системе, K_a — константа диссоциации протонированного 4-ВП. Отсюда

$$[M_a^+] = \frac{[M]_0 [H^+]}{K_a + [H^+]}. \quad (2)$$

Для объяснения исключительно высокой катализитической активности полимерных кислот по сравнению с низкомолекулярными допустим, что молекула химически активированного мономера предварительно адсорби-

рована на поверхности макромолекул ПАК. Тогда

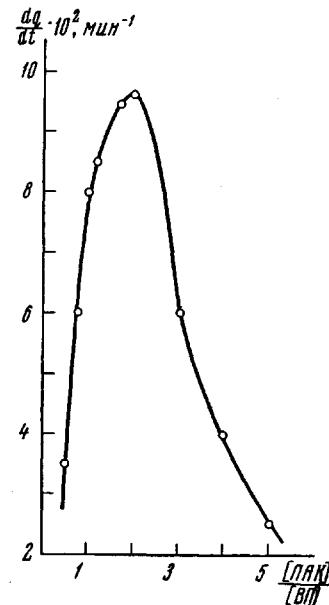
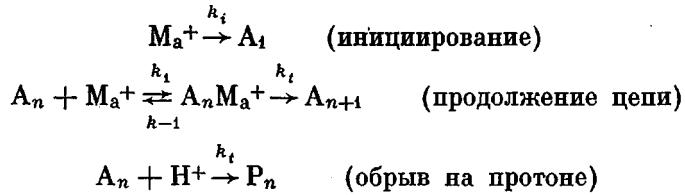


Рис. 3

руется у активного конца цепи, растущей на макромолекулярной матрице, и приобретает ориентацию, благоприятствующую осуществлению элементарного акта роста.

Кинетическую схему всего процесса можно записать в виде следующей совокупности элементарных стадий:



где A_1 — активный центр (цвитерион II), образующийся в реакции инициирования с константой скорости k_i , A_n и A_{n+1} — активные центры длиной n и $(n+1)$ звеньев соответственно, $A_n M_a^+$ — комплекс, образующийся с константой скорости k_1 в результате адсорбции M_a^+ у активного центра, способный распадаться на исходные продукты с константой скорости k_{-1} и превращаться в активный центр A_{n+1} с константой скорости k_p (рост цепи), P_n — неактивный полимер, образующийся при присоединении протона к активному центру с константой скорости k_t по реакции (IV) (предполагается, что длина цепочек поли-4-ВП лимитируется обрывом на протонах, т. е. средняя длина матриц существенно больше средней длины кинетической цепи).

Скорость полимеризации записывается в виде

$$w_p = k_p [A_n M_a^+]. \quad (3)$$

В стационарном приближении:

$$\frac{d[A]}{dt} = k_i [M_a^+] - k_t [A] [H^+] = 0 \quad (4)$$

$$\frac{d[A_n M_a^+]}{dt} = k_1 [A] [M_a^+] - k_{-1} [A_n M_a^+] - k_p [A_n M_a^+] = 0. \quad (5)$$

Полагая, что $[M_a^+] \gg [A_n M_a^+]$, имеем:

$$[A] = \frac{k_i [M_a^+]}{k_t [H^+]}. \quad (6)$$

$$[A_n M_a^+] = \frac{k_1 [A] [M_a^+]}{k_{-1} + k_p} = \frac{k_i [M_a^+]^2}{k_t K_m [H^+]}, \quad (7)$$

где $K_m = (k_{-1} + k_p) / k_t$ — величина аналогичная константе Михаэлиса, которая при $k_{-1} \gg k_p$ характеризует способность мономера адсорбироваться у активного центра.

Подставляя (7) в (3), получаем:

$$w_p = \frac{k_p k_i [M_a^+]^2}{k_t K_m [H^+]}, \quad (8)$$

и, наконец, заменяя $[M_a^+]$ его значением из уравнения (2), окончательно имеем для начальной скорости полимеризации:

$$w_p = \frac{k_p k_i [M_0]^2 [H^+]}{k_t K_m ([H^+] + K_a)^2} = K \frac{[H^+]}{([H^+] + K_a)^2} \quad (9)$$

где $K = k_p k_i [M_0]^2 / k_t K_m$.

Уравнение (9) дает связь между начальной скоростью полимеризации и концентрацией ионов водорода в системе. Из него следует, в частности, что при фиксированном значении pH реакция должна иметь второй порядок.

док по 4-ВП и нулевой порядок по ПАК, что согласуется с экспериментом (рис. 4 и 5).

Однако более существенно другое. На рис. 6 приведена теоретическая зависимость w_{p_0} от pH, построенная по уравнению (9). Эта зависимость характеризуется острым максимумом при $\text{pH} = \text{p}K_a$ ($\text{p}K_a$ 4-ВП = 5,62 [12]). Видно, что экспериментальные точки, полученные при $[M]_0 = \text{const}$, превосходно укладываются на теоретическую кривую независимо от того, создано ли каждое данное значение pH изменением соотношения [4-ВП]: [ПАК] или добавлением HCl или NaOH при [4-ВП]: [ПАК] = 1. Таким образом, в полном согласии с уравнением (9) начальная скорость полимеризации 4-ВП на ПАК при данной исходной концентрации мономера является функцией только pH среды,

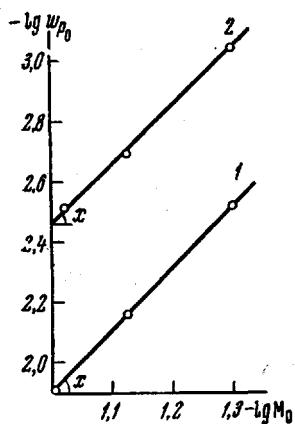


Рис. 4

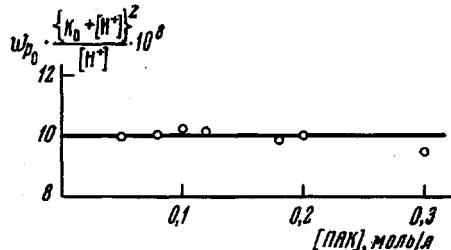


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость начальной скорости полимеризации в присутствии ПАК (1) и ПГК (2) при 20° и pH 6 от концентрации 4-ВП в логарифмических координатах

Рис. 5. Зависимость величины $w_{p_0} \cdot (K_a + [H^+])^2 / [H^+]$ от концентрации ПАК при 20°

величина которого определяет концентрации химически активированного мономера и агента, ограничивающего рост цепей.

Заметим, что в смеси сильной поликислоты с 4-ВП

$$[M_a^+] = aC_0; \quad [H^+] = (1 - a)C_0,$$

где C_0 — концентрация поликислоты, a — степень ее нейтрализации мономером.

Подставляя значения $[M_a^+]$ и $[H^+]$ в (8), получаем:

$$w_{p_0} = \frac{k_p k_t C_0 a^2}{k_t K_m (1 - a)} \quad (9')$$

что совпадает с выведенным ранее [6, 7] уравнением для случаев полимеризации 4-ВП на полиэтилен- и полистиролсульфокислотах.

Из факта строгого подчинения начальной скорости процесса уравнению (9) следует, что величина K в исследованном интервале pH остается постоянной. Это обстоятельство на первый взгляд кажется удивительным хотя бы потому, что в состав K в качестве сомножителя входит константа K_m , характеризующая способность поликислотной матрицы адсорбировать молекулу мономера вблизи активного центра растущей цепи. Вместе с тем при изменении pH от 4,4 до 7,4 степень ионизации ПАК меняется от величины, близкой к 0 до величины, близкой к 1 ($\text{p}K_a$ полиакриловой кислоты 6,4) [13]. Это, как известно, сопровождается разворачиванием молекулярных клубков и существенным изменением их способности связывать катионы.

Указанное противоречие можно разрешить, если учесть следующее обстоятельство. Выше уже отмечалось, что по данным УФ-спектроскопии во всем исследованном интервале pH при полимеризации образуется солевой комплекс диссоциированных макромолекул ПАК и протонированных макромолекул поли-4-ВП. Протонирование поли-4-ВП в присутствии низкомолекулярных кислот наблюдается лишь в области значительно более низких pH (pK_a поли-4-ВП = 3,34). Это видно из рис. 7, на котором приведены УФ-спектры поли-4-ВП в водном растворе при различных pH (мак-

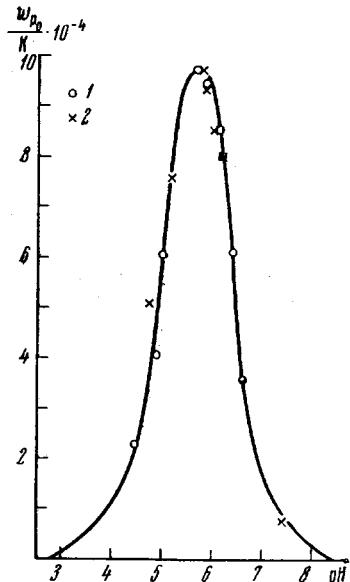


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость начальной скорости полимеризации 4-ВП в присутствии ПАК при 20°

Сплошная линия — теоретическая кривая, построенная по уравнению (9), на которую нанесены экспериментальные точки: 1 — pH задано соотношением [ПАК] : [4-ВП] = 0,1 моль/л; 2 — pH задано добавлением HCl или NaOH при [ПАК] = 4-ВП = 0,1 моль/л

Рис. 7. УФ-спектры поли-4-ВП при различных pH: 1 — pH 1,7; [4-ВП] = 0,20 моль/л; 2 — pH 2,5; [4-ВП] = 0,17 моль/л; 3 — pH 3,95; [4-ВП] = 0,19 моль/л

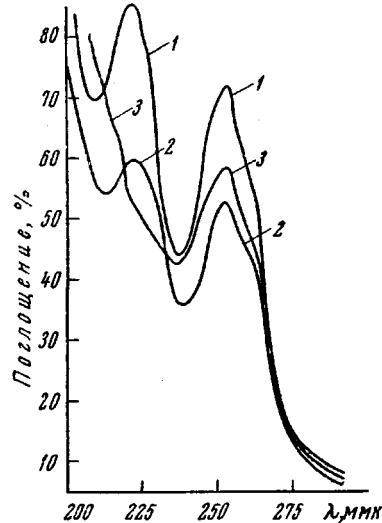


Рис. 7

симум в области 225 мкм соответствует протонированному поли-4-ВП). Вероятно, существенный вклад в энергию агрегации макромолекул поли-4-ВП и ПАК вносят неэлектростатические взаимодействия (гидрофобное и ван-дер-ваальсово), которые, по-видимому, имеют кооперативный характер. Ионизация ассоциированных пар приводит к дополнительному снижению свободной энергии системы.

Изучение объемных моделей синдиотактических ПАК и поли-4-ВП (ПАК, полученная радикальной полимеризацией, как известно, в значительной мере содержит синдио-последовательности звеньев) показывает, что цепи поликислоты и полиоснования легко образуют жесткую плотно упакованную двухтяжную структуру (рис. 8). При этом оказывается, что стерически наиболее благоприятные условия для присоединения к активному центру очередной молекулы химически активированного мономера (катиона 4-винилпиридиния), создаются в том случае, если она предварительно адсорбируется на ионной паре, которая образована протонированным пиридиновым ядром предпоследнего звена растущей цепи и диссоциированной карбоксильной группой матрицы. Поскольку во всем исследованном интервале pH растущие цепи поли-4-ВП ассоциированы с макромолекулами поликислоты, состояние центра адсорбции мономера и

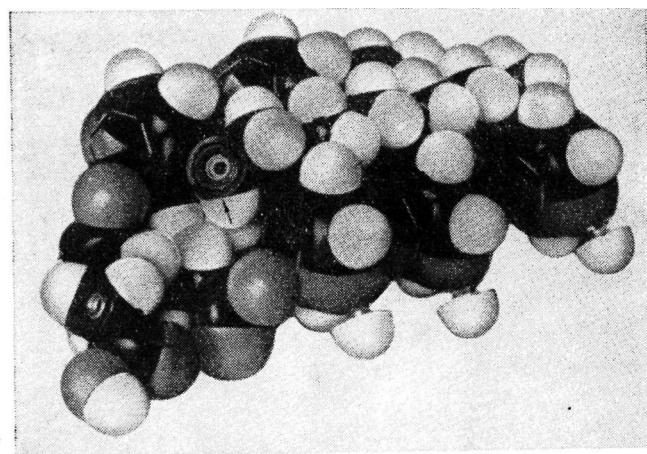


Рис. 8. Пространственная модель двухтяжной структуры, образующейся при агрегации цепочки ПАК с цепочкой поли-4-ВП (стрелкой указан активный центр растущей цепи поли-4-ВП)

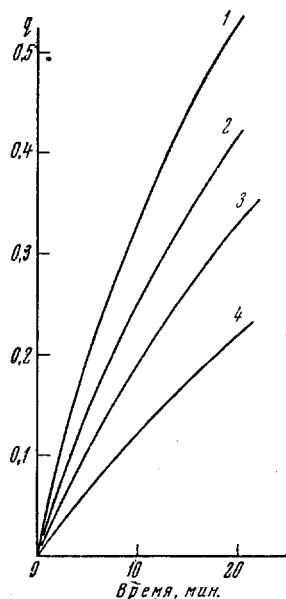


Рис. 9

Рис. 9. Кинетика полимеризации 4-ВП при различных концентрациях NaCl в системе. [4-ВП] = [ПАК] = 0,1 моль/л, pH 6,0, 20°

Концентрация NaCl: 1 — 0; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 2 н.

Рис. 10. Кинетика скорости полимеризации 4-ВП в присутствии ПАК (1 и 2) и ПГК (3 и 4) в идентичных условиях (см. экспериментальную часть) при 20° 1 и 3 — pH 5,0; 2 и 4 — pH 6,0

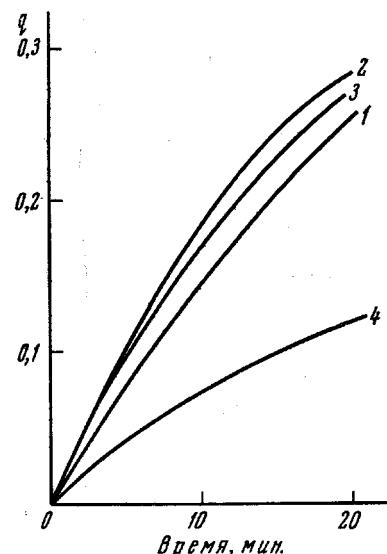


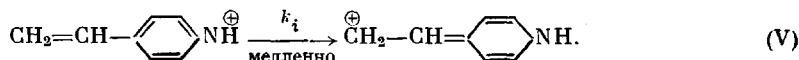
Рис. 10

следовательно, величина K_m сохраняются неизменными, несмотря на значительное изменение состояния свободных участков матрицы.

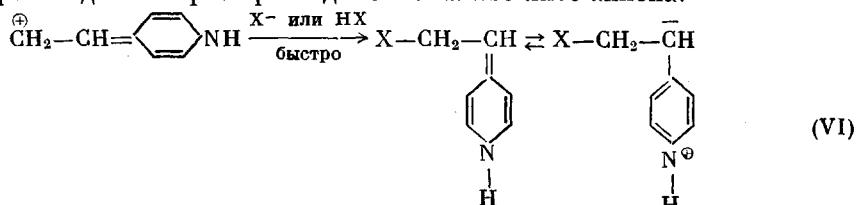
При добавлении в реакционную систему нейтральной соли (NaCl) скорость полимеризации заметно понижается (рис. 9). Это можно объяснить тем, что при высоких концентрациях NaCl катионы Na^+ начинают конкурировать с катионами 4-винилипиридиния за центры адсорбции у

активных концов растущих цепей, т. е. действуют в качестве конкурентного ингибитора.

Независимость константы скорости инициирования k_i от pH и тот факт, что скорость процесса, как это следует из эксперимента, определяется только концентрацией химически активированного мономера, заставляет принять в качестве лимитирующей стадии инициирования внутримолекулярное превращение 4-винилпиридиниевого катиона по схеме:



Далее происходит быстрое присоединение какого-либо аниона:



с образованием цвиттер-иона, который начинает реакцию роста цепи.

Влияние перехода спираль — клубок на кинетику полимеризации 4-ВП в присутствии поли-*L*-глутаминовой кислоты *. На рис. 10 представлены кинетические кривые полимеризации 4-ВП на ПАК и ПГК при pH, равных 5 и 6. Видно, что в согласии с уравнением (9) начальные скорости реакции на ПАК в этом интервале pH отличаются незначительно. Для ПГК при изменении pH от 5 до 6 вопреки уравнению (9) наблюдается существенное падение скорости полимеризации. Выше уже упоминалось, что в указанном интервале pH ПГК претерпевает кооперативный конформационный переход. Это иллюстрируется рис. 11, на котором приведены данные о дисперсии оптического вращения водных растворов ПГК и 4-ВП в первый момент после смешения компонентов, обработанные с помощью уравнения Моффита:

$$[m'] = a_0 \frac{\lambda^2 - \lambda_0^2}{\lambda^2 - \lambda_0^2} + b_0 \frac{\lambda^4 - \lambda_0^4}{(\lambda^2 - \lambda_0^2)^2},$$

где $[m']$ — среднее вращение одного звена полипептидной цепи при длине волны λ , λ_0 — параметр, принятый равным 212 мк. Коэффициент b_0 , как известно, характеризует степень спиральности макромолекул. При pH 5,1 ПГК приблизительно на 70% представляет собой α -спираль ($b_0 = 450$) **, а при pH 6 — статистический клубок (b_0 близко к 0).

Моделирование макромолекул ПГК и поли-4-ВП показывает, что цепь ПГК в форме α -спирали может образовывать достаточно плотно упакованный солевой комплекс с цепью поли-4-ВП. Разрушение α -спирали сопровождается заметным возрастанием расстояний между карбоксиль-

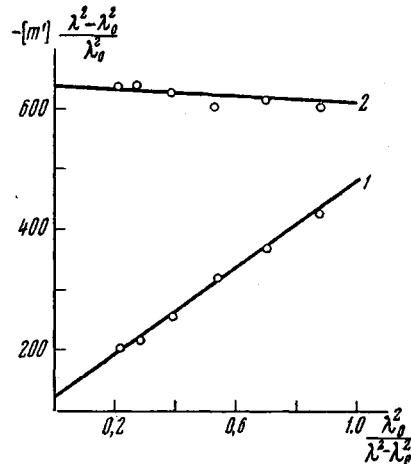


Рис. 11. Кривые дисперсии оптического вращения ПГК в присутствии 4-ВП, построенные в координатах Моффита; [ПГК] = [4-ВП] = 0,1 моль/л:

1 — pH 5,1; 2 — pH 6,10; температура 20°

* В постановке и обсуждении этой части работы активное участие принимал А. Б. Зезин, которому авторы приносят глубокую благодарность.

** При pH 5,0, т. е. в условиях проведения наших кинетических опытов, ПГК спирализована, примерно, на 90%.

ными группами и затрудняет плотную упаковку макромолекул поликислоты и поли-основания. Можно полагать, что аномальное уменьшение скорости при изменении pH от 5 до 6 связано именно с этим обстоятельством.

Таким образом, полимеризация 4-ВП на ПГК чувствительна к структурному изменению матрицы.

Выводы

1. Изучена кинетика матричной полимеризации 4-винилпиридина на полиакриловой и поли-L-глутаминовой кислотах при различных pH среды.

2. Предложена кинетическая схема полимеризации, учитывающая механизм химической активации винилпиридина путем его протонирования, предварительную адсорбцию мономера вблизи активного конца цепи, растущей на матрице в конфигурации, благоприятствующей элементарному акту роста цепи, и гибель на протонах. Получено кинетическое уравнение, количественно описывающее экспериментальные данные.

3. Показано, что изменение конформации поли-L-глутаминовой кислоты при переходе спираль — клубок оказывает влияние на скорость матричной полимеризации.

Московский государственный университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
24 VI 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, О. В. Каргина, Докл. АН СССР, **161**, 1131, 1965.
2. В. А. Кабанов, К. В. Алиев, О. В. Каргина, Т. И. Патрикесева, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Прага, 1965, препринт 129.
3. В. А. Кабанов, К. В. Алиев, О. В. Каргина, Т. И. Патрикесева, J. Polymer Sci., C16, 1709, 1967.
4. В. А. Кабанов, Т. И. Патрикесева, О. В. Каргина, В. А. Каргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Токио — Киото, 1966, стр. II — 60.
5. О. В. Каргина, И. В. Адорова, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **170**, 1130, 1966.
6. О. В. Каргина, М. В. Ульянова, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 340, 1967.
7. В. А. Кабанов, Успехи химии, **36**, 217, 1967.
8. О. В. Каргина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Брюссель, 1967.
9. P. Doty, A. Wada, J. T. Yang, E. R. Blout, J. Polymer Sci., **23**, 851, 1957.
10. P. Doty, K. Imahori, E. Klempner, Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A., **44**, 424, 1958.
11. S. Newman, W. R. Krigbaum, C. Langier, P. J. Flory, J. Polymer Sci., **14**, 451, 1954.
12. Физические методы в химии гетероциклических соединений, ред. А. Р. Катрицкий, изд-во «Химия», 1966, стр. 77.
13. R. Gregor, P. Frederik, J. Polymer Sci., **23**, 451, 1957.

KINETICS AND MECHANISM OF POLYMERIZATION OF 4-VINYLPYRIDINE ON MACROMOLECULES OF POLYACRYLIC AND POLY-L-GLUTAMINIC ACIDS

V. A. Kabanov, V. A. Petrovskaya, V. A. Kargin

Summary

Kinetics of template polymerization of 4-vinylpyridine (4-VP) on polyacrylic and poly-L-glutaminic acid at different pH of medium has been studied. Kinetic scheme of polymerization taking into account the mechanism of chemical activation of 4-VP by its protonation, adsorption of the activated monomer near the active and of the chain growing on the matrix in configuration facilitating elementary step of addition and termination on protons has been proposed. The derived kinetic equation quantitatively describes the experimental data. Change of conformation of poly-L-glutaminic acid at helix-coil transition effects the rates of template polymerization.