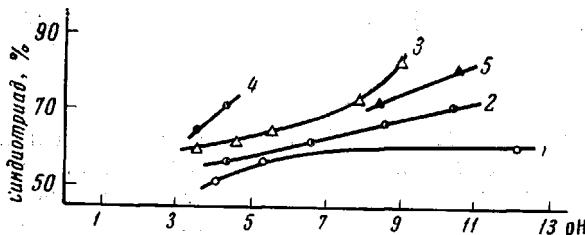


**О СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКОМ ВЛИЯНИИ НЕЙТРАЛИЗУЮЩИХ  
АГЕНТОВ ПРИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
МЕТАКАРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

*Глубокоуважаемый редактор!*

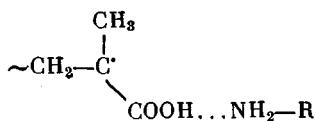
Обнаружено, что природа нейтрализующих агентов при полимеризации метакриловой кислоты в водных растворах в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты оказывает существенное влияние не только на кинетику процесса, но и определяет микроструктуру образующихся макромолекул. Результаты кинетических исследований, которые будут опубликованы, позволяют предположить, что в реакции роста цепи макрорадика-



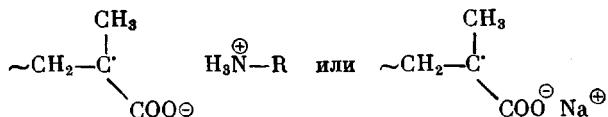
Зависимость содержания синдиотактических триад от pH реакционной среды; содержание синдиотактических триад определено методом ЯМР-спектроскопии. Исходная концентрация метакриловой кислоты при синтезе всех полимерных продуктов — 0,83 моль/л, исходная концентрация динитрила азоизомасляной кислоты —  $4,79 \cdot 10^{-4}$  моль/л, температура полимеризации 60°:

1 — в качестве нейтрализующего агента использовали гидроокись натрия; 2 — этилендиамин; 3 — аммиак; 4 — пиридин; 5 — изобутиламин

калы способны взаимодействовать с нейтрализующими агентами, в качестве которых использовали гидроокись натрия, пиридин, этилендиамин, аммиак, изобутиламин. Характер взаимодействия определяется степенью ионизации карбоксильных групп поликислоты. Если полиметакриловая кислота преимущественно неионизована, возможно образование на концах макрорадикалов ассоциатов типа:



В случае, когда поликислота ионизована, возможно образование ионных пар:



Существенно, что природа образующихся ионных пар заметно влияет на отношение вероятностей присоединения звеньев в 'изо-' и синдио-положение. На рисунке приведена зависимость содержания синдиотактических триад в макромолекулах полиметилметакрилата, полученного из полиметакриловой кислоты, полимеризацию которой проводили в присутствии различных нейтрализующих агентов, от pH реакционной среды. Доля

синдиотактических звеньев растет, как видно, с увеличением pH для всех нейтрализующих агентов, однако ход кривых различен и свидетельствует о специфичности указанного влияния. В случае использования аммиака и изобутиламина содержание синдиотактических триад достигает 85 %. Таким образом, показана принципиальная возможность стереорегулирования при радикальной полимеризации, которая обусловлена влиянием на конформацию переходного состояния химических взаимодействий между реагирующими макромолекулами и частицами среды.

Поступило в редакцию  
4 VII 1968

*B. A. Кабанов, B. P. Торчилин, B. Г. Попов,  
Д. А. Топчиеv*

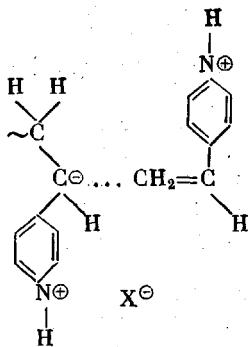
УДК 66.095.26:678.746

## ОБРАЗОВАНИЕ СТЕРЕОРЕГУЛЯРНОГО ПОЛИ-4-ВИНИЛПИРИДИНА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ 4-ВИНИЛПИРИДИНИЯ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

*Глубокоуважаемый, редактор!*

Ранее сообщалось о спонтанной полимеризации солей 4-винилпиридиния в органических средах [1, 2], концентрированных водных растворах [2—4], а также в разбавленных водных растворах полимерных кислот (матричная полимеризация) [2, 4—6].

Мы изучали полимеризацию 4-винилпиридинина в разбавленных водных растворах в присутствии низкомолекулярных кислот: уксусной, соляной, бромистоводородной, серной и хлорной. Реакцию проводили в 0,2 н. растворе 4-винилпиридинина при 25°, pH = 5—6. Кинетические исследования, результаты которых будут опубликованы, в совокупности с ранее полученнымными данными [1, 6] заставили предположить, что в реакцию вступают только протонированные молекулы мономера, а активный центр растущей цепи представляет собой цвиттерион, адсорбционно связанный с анионом соответствующей кислоты. Иными словами, анион кислоты принимает участие в каждом акте роста цепи так, что в переходном состоянии реагирующие частицы, по-видимому, образуют квадруполь:



где  $X^-$  — анион кислоты.

Оказалось, что получающийся поли-4-винилпиридин, в отличие от обычного «радикального» полимера, стереорегулярен. При полимеризации в присутствии  $HClO_4$  в ходе реакции сразу образуется кристаллический осадок, представляющий собой стехиометрическую соль поли-4-винилпиридинина и хлорной кислоты. Рентгенограмма этой соли изображена на рисунке. Межплоскостные расстояния: 4,92; 4,17; 3,82; 3,51; 3,27; 3,01; 2,74; 2,22; 2,00 Å. Продукты полимеризации 4-винилпиридинина в присутствии других кислот водорастворимы, однако при добавлении хлорной кислоты также кристаллизуются в виде перхлоратов поли-4-винилпиридинина. Их