

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. Топчев*

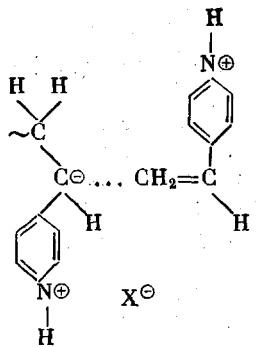
УДК 66.095.26:678.746

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

Глубокоуважаемый, редактор!

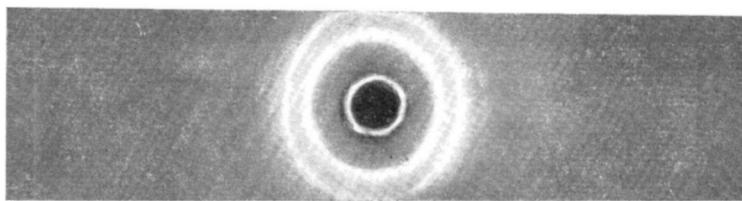
Ранее сообщалось о спонтанной полимеризации солей 4-винилпиридиния в органических средах [1, 2], концентрированных водных растворах [2–4], а также в разбавленных водных растворах полимерных кислот (матричная полимеризация) [2, 4–6].

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



Рентгенограмма образца перхлората поли-4-винилпиридинина, полученного полимеризацией 4-винилпиридинина в присутствии хлорной кислоты в водном растворе

К статье Г. А. Осокина и др., к стр. 821

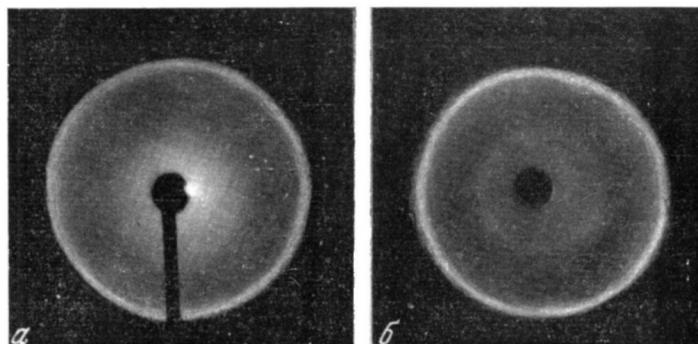


Рис. 3. Рентгенограммы образцов поликапроамида:
а — пленка после удаления иода, б — поликапроамид, осажденный из раствора через подный комплекс. Излучение $\text{CuK}\alpha$, Ni-фильтр

К статье О. А. Гундер и др., к стр. 852

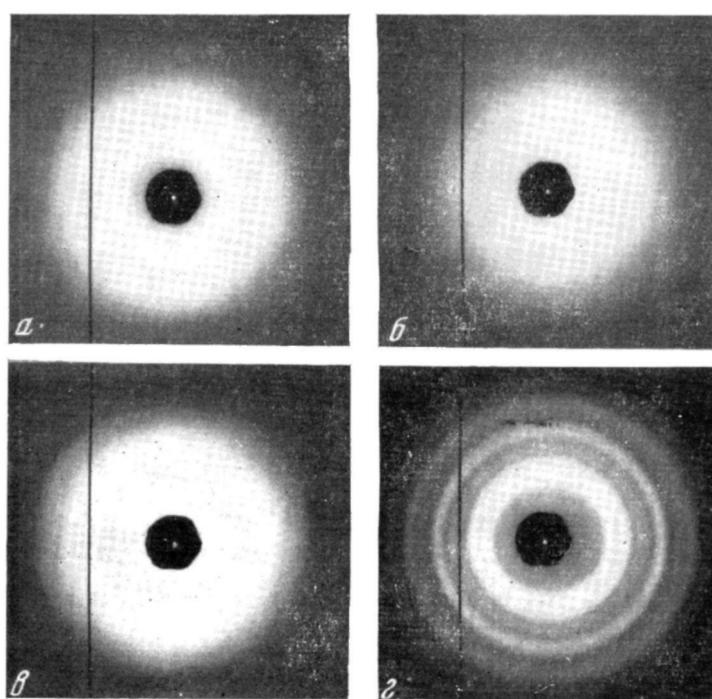


Рис. 2. Рентгенограммы полимеров:
а — α -метилстирола; б — смеси 2-, 3- и 4-метил- α -метилстиролов; в — 4-изопропил- α -метилстирола; г — 3,5-диметил- α -метилстирола

рентгенограммы отличаются от приведенной на рисунке лишь заметно большим вкладом некогерентного рассеяния.

Из сказанного следует, что спонтанная полимеризация 4-винилпиридида в водных растворах — стереоспецифическая реакция. Стереоконтроль, по-видимому, тесно связан со способностью растущих цвиттерионов и низкомолекулярных анионов образовывать ионные тройки.

Поступило в редакцию
8 VII 1968

В. А. Кабанов, В. А. Петровская

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, В. А. Кабанов, К. В. Алиев, Е. Ф. Разводовский, Докл. АН СССР, **160**, 604, 1965.
2. В. А. Кабанов, К. В. Алиев, О. В. Каргина, Т. И. Патрикеева, J. Polymer Sci., C16, 1709, 1967.
3. В. А. Кабанов, Т. И. Патрикеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **168**, 1350, 1966.
4. В. А. Кабанов, Т. И. Патрикеева, О. В. Каргина, В. А. Каргин, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Tokyo — Kyoto, 1966, II—60.
5. О. В. Каргина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, International Symposium on Macromolecular Chemistry, Brussels, 1967.
6. В. А. Кабанов, В. А. Петровская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A9, 925, 1968.

УДК 678.01:53

О ТЕПЛОВЫХ ЭФФЕКТАХ ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ ТЕЛ

Глубокоуважаемый редактор!

Из термодинамики известно (1), что между тепловым эффектом изотермической одноосной деформации единицы объема — dQ , коэффициентом линейного теплового расширения β , абсолютной температурой T и приращением напряжения $d\sigma$ существует связь:

$$dQ = \beta T d\sigma.$$

Из формулы видно, что при растяжении ($d\sigma > 0$) знак теплового эффекта определяется знаком величины β .

Для большинства изотропных систем $\beta > 0$ и $dQ > 0$, что соответствует эндотермическому эффекту. Известно, что каучуки (при относительной деформации $\epsilon > 8\%$) и ряд ориентированных полимерных систем имеют $\beta < 0$, что в соответствии с уравнением требует экзотермического эффекта при растяжении. Опубликован ряд исследований по β [2, 3] и по Q [4]. Однако до сих пор нет систематического исследования знаков β и Q для полимеров в различных физических состояниях. Для более глубокого проникновения в структуру полимерных тел, что особенно важно вследствие разнообразия надмолекулярных структур в полимерах, а также для выяснения механизма термоупругих явлений в полимерах нам представлялось важным более детально изучить тепловые эффекты при деформации изотропных и ориентированных твердых полимеров в различных физических состояниях.

На специальной высокочувствительной малоинерционной микрокалориметрической установке, разработанной и смонтированной в нашей лаборатории, были исследованы тепловые эффекты при упругом растяжении (при 20°) твердых полимеров: полиэтилена, полипропилена, пропилен-оксида, политетрафторэтилена, полиэтилентетрафталата, поливинилового