

симость для АС. Видно, что скорости полимеризации обоих мономеров заметно возрастают с ростом мольного отношения $[ZnCl_2] / [M]$. Скорость полимеризации АК лишь немногого ниже, чем у АС. В обоих случаях продукты полимеризации представляют собой твердые, высокомолекулярные полимеры.

Таким образом, введение метиленовой группы в молекулу аллилового спирта не приводит к резкому уменьшению влияния КО на полимеризацию в присутствии КО. Можно заключить, что механизм влияния КО на полимеризацию аллильных соединений не сводится к химической активации комплексообразователем двойной связи мономера, радикала роста, аллильного радикала передачи цепи и к изменению подвижности водородных атомов α -CH₂-группы, а заключается в увеличении вероятности продолжения цепи при связывании мономера и радикала в общий координационный комплекс. Подробнее механизм полимеризации аллильных соединений в присутствии комплексообразователей будет рассмотрен в отдельном сообщении.

Поступило в редакцию *B. Ф. Корнильева, Г. С. Георгиев, В. П. Зубов,*
4 III 1969 *B. А. Кабанов, Л. С. Полак*

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Ф. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **A9**, 299, 1967.
2. В. Ф. Куликова, И. В. Савинова, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, Proceed. Second. Tihany Symposium on Radiation Chemistry, Budapest, 1967, стр. 493.
3. В. П. Зубов, М. Б. Лачинов, В. Б. Голубев, В. Ф. Куликова, В. А. Кабанов, Л. С. Полак, В. А. Каргин, J. Polymer Sci., **C23**, 147, 1968.
4. М. Б. Лачинов, Л. И. Валуев, В. Б. Голубев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B9**, 667, 1967.
5. Л. И. Валуев, В. П. Зубов, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **185**, 102, 1969.
6. А. Н. Несмиянов, С. Т. Иоффе, Методы элементоорганической химии, сб. 8. Изд-во. АН СССР, 1958, стр. 41.

УДК 66.095.26:678.746

СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ МАТРИЧНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ 4-ВИНИЛПИРИДИНИЯ НА МАКРОАНИОНАХ ПОЛИФОСФАТА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Глубокоуважаемый редактор!

Ранее сообщалось о цвиттерионной полимеризации солей 4-винилпиридина (4-ВП) в разбавленных водных растворах в присутствии карбоцепных макроанионов (матричная полимеризация) [1—3].

Прочность полимерных комплексов, образующихся в результате полимеризации в этих условиях, обусловленная кооперативным взаимодействием между противоположно заряженными полимерными цепями, затрудняет отделение полученного поли-4-ВП от исходных матриц, которое необходимо для изучения его строения и свойств.

Мы изучали полимеризацию 4-ВП в водных растворах на полифосфатных макроанионах, цепи которых можно легко разрушить гидролизом. Кинетические измерения (результаты будут опубликованы) показали, что для полифосфатов с разными среднечисловыми коэффициентами полимеризации ($\bar{P}_n = 100$ и $\bar{P}_n = 33$) наблюдаемые на опыте закономерности хорошо согласуются с предложенной кинетической схемой полимеризации 4-ВП в присутствии полимерных матриц [3]. Наряду с этим характер зависимости начальной скорости полимеризации от pH раствора и третий порядок

реакции по мономеру, установленные при замене полифосфата на мономерный фосфат, находятся в полном соответствии с развитыми ранее представлениями о полимеризации 4-ВП в присутствии низкомолекулярных кислот [4].

Путем гидролиза матриц удалось количественно выделить образовавшийся поли-4-винилпиридин и изучить некоторые его свойства. Среднечисловой коэффициент полимеризации (по данным гель-хроматографии) составляет ~ 20 . Полимер стереорегулярен: он осаждается хлорной кислотой в виде соли, трудно растворимой в воде, которая обладает ярко выраженной кристалличностью (межплоскостные расстояния: 5,06; 4,31; 3,78; 3,38; 3,06). Поли-4-винилпиридинийполифосфат, получающийся непосредственно в ходе полимеризации, также обнаруживает кристалличность (межплоскостные расстояния: 4,30; 3,38). В противоположность этому продукты взаимодействия обычного «радикального» поли-4-винилпиридина как с хлорной кислотой, так и с полифосфатом, по данным рентгенографии,— аморфны. Иными словами, при стереоспецифической матричной полимеризации 4-ВП на полифосфате образуется упорядоченный солеобразный комплекс, построенный из химически и структурно комплементарных полимерных частиц: поли-4-ВП и полифосфата.

Поступило в редакцию
17 III 1969

A. H. Гвоздецкий, B. A. Кабанов

ЛИТЕРАТУРА

- 1 В. А. Кабанов, К. В. Алиев, О. В. Каргина, Т. И. Патрикеева, *J. Polymer Sci.*, C16, 1709, 1967.
2. О. В. Каргина, В. А. Кабанов, В. А. Каргин, *International Symposium on Macromolecular Chemistry*, Brussels, 1967.
3. В. А. Кабанов, В. А. Петровская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 925, 1968.
4. В. А. Петровская, В. А. Кабанов, XVII конференция по высокомолекулярным соединениям, Москва, 1969.