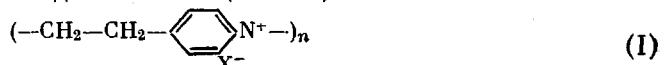


**ОБРАЩЕНИЕ СТРОЕНИЯ ПРОДУКТОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ
4-ВИНИЛПИРИДИНА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ
НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ КИСЛОТ**

Глубокоуважаемый редактор!

Недавно было показано [1, 2] и подтверждено [3—6], что, вопреки сформулированным ранее представлениям [7], спонтанная полимеризация 4-винилпиридида (ВП) в присутствии низкомолекулярных кислот в водных растворах при концентрации ВП не более 0,2 моль/л и при $pH = 5$ —6 ведет к образованию не поли-4-винилпиридиния (ПВП), а его изомера — поли-1,4-пиридинийдиэтилена (ионена):



Это продукт ступенчатой цвиттер-ионной полимеризации, протекающей в результате взаимодействия молекул непротонированного ВП с катионами PiH^+ .

Используя метод ПМР высокого разрешения, мы установили, что в водных растворах ряда низкомолекулярных кислот (H_2SO_4 , HCl , толуолсульфокислоты (ТСК) и полистиролсульфокислоты (ПССК) при постеп-

**Строение продуктов полимеризации ВП в присутствии
 H_2SO_4 в водных растворах**

(Temperatura комнатная, $[\text{ВП}] = 1$ моль/л,
продолжительность полимеризации — 5 дней)

Полная концентрация кислоты, моль/л	pH	Приблизительный выход, %	Содержание ионена в полипродукте, %	Содержание звеньев ПВП в полипродукте, %
0,37	5,0	90	100	0
0,75	1,2	20	100	0
0,8	1,1	20	100	0
0,94	0,8	25	35 *	65
1,12	0,6	25	10—15	85—90
1,3	0,5	40	0	100
1,5	0,2	50	0	100

* Факт образования сополимера доказан методом турбидиметрии.

Примечание. Степень превращения $P = 10—15$ определена методом ПМР по концевым винильным группам.

пенном изменении концентрации кислот в весьма узком интервале pH происходит полное обращение направления полимеризации от I к ПВП. При $pH > 1,2$ и $[\text{ВП}] = 1$ моль/л образуется только I, при $pH < 0,4—0,5$ и вплоть до высоких концентраций кислот (для H_2SO_4 20 н.) образуется только ПВП. Существенно, что в переходной области получаются продукты смешанного строения. Более того, в переходной области реакция может быть полностью обращена в направлении ПВП и при фиксированном pH путем добавления в реакционную систему ВП— H_2O — H_2SO_4 определенного количества сульфата натрия (например, 2M при $pH = 0,8$).

Основные данные для системы ВП— H_2O — H_2SO_4 приведены в таблице. Для HCl и ТСК получены аналогичные результаты.

Эти данные позволяют предположить, что в образовании обоих крайних типов структур, равно как и смешанной структуры (сополимеров),

вопреки мнению, высказанному в [1, 2, 8], участвуют промежуточные активные центры одной и той же химической природы.

Авторы выражают признательность В. А. Кабанову, В. П. Евдакову и В. И. Свергуну за обсуждение работы.

*O. B. Каргина, L. A. Мишустина, C. C. Берестова,
Г. М. Луковкин*

Поступило в редакцию
18 V 1972

ЛИТЕРАТУРА

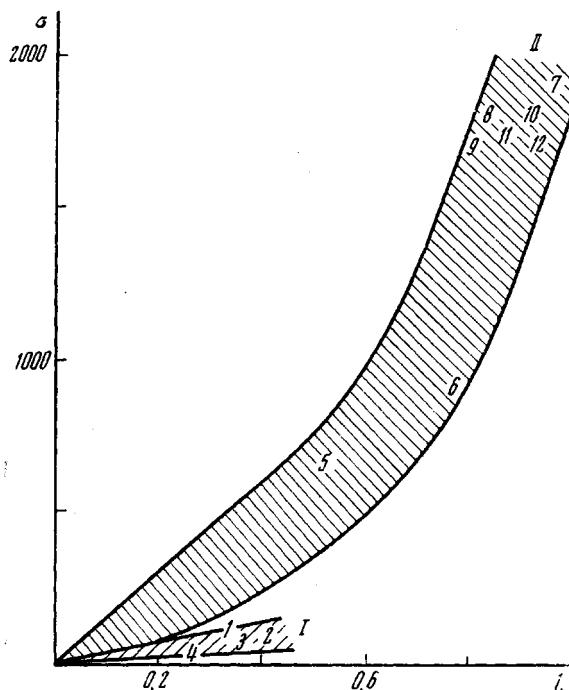
1. J. C. Salamone, B. Shider, W. Fitch, *Macromolecules*, 3, 707, 1970.
2. J. C. Salamone, B. Shider, W. Fitch, *J. Polymer Sci.*, 9, A-1, 1493, 1971.
3. В. А. Кабанов, О. В. Каргина, В. А. Петровская, Высокомолек. соед., А12, 348, 1971.
4. H. Ringsdorf, J. Mielke, *J. Polymer Sci.*, C31, 107, 1970.
5. H. Ringsdorf, J. Mielke, *J. Polymer Sci.*, B9, 1, 1971.
6. В. А. Кабанов, Материалы XXIII конгресса ЮПАК, Бостон, 1971.
7. В. А. Кабанов, В. А. Петровская, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., А10, 925, 1968.
8. J. C. Salamone, E. I. Ellis, S. C. Israel, *Polymer Preprints*, 13, 276, 1972.

УДК 539(4+107):541.64

О СВЯЗИ ПРОЧНОСТИ ЭЛАСТОМЕРОВ СО СРЕДНЕЙ ОРИЕНТАЦИЕЙ МАКРОМОЛЕКУЛ

Глубокоуважаемый редактор!

Исследуя с помощью метода ИК-спектроскопии среднюю ориентацию цепей F одноосно растянутых пленок сополимеров бутадиена и метакриловой кислоты при параллельном измерении истинного напряжения σ , мы



Зависимость истинного напряжения от фактора ориентации при вулканизации перекисью дикумила (I) и гидроокисью кальция (II). Напряжение при разрыве для эластомеров с разной плотностью сетки $10^4 / \bar{M}_c = 1,0$ (I); 1,3 (2); 1,7 (3); 2,6 (4); 1,2 (5); 2,0 (6); 2,3 (7); 2,5 (8); 3,6 (9); 3,2 (10); 4,8 (11) и 10,5 (12)