

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

*Краткие сообщения*

Том (Б) ХІІІ

1971

№ 1

## ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

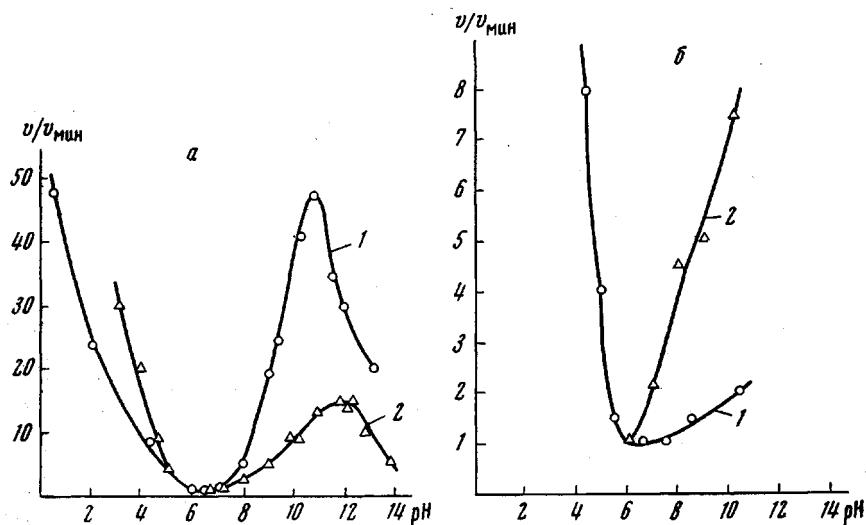
УДК 541.64:678.744:532.77

### ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АКРИЛАТ- И МЕТАКРИЛАТ-ИОНОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Глубокоуважаемый редактор!

При полимеризации акриловой кислоты (АК) в водных растворах в присутствии динитрила азоизомасляной кислоты обнаруживается специфическая зависимость начальной скорости полимеризации, измеренной дилатометрическим способом, от pH реакционных растворов.

На рис. 1, а (кривая 1) приведена зависимость относительной скорости полимеризации ( $v/v_{\min}$ ) АК от pH, созданного добавлением NaOH. С увеличением значения pH от 7 до 11 скорость полимеризации резко возрастает.



Зависимость относительной скорости полимеризации ( $v/v_{\min}$ ) акриловой (1) и метакриловой кислот (2) от pH реакционных растворов, созданных добавлением NaOH (а) и триэтиламина (б) при 60°:

$v_{\min}$  АК (pH = 6) —  $0.42 \cdot 10^{-6}$  моль/л · сек (а) и  $0.75 \cdot 10^{-6}$  моль/л (б); [АК] —  $1.2 \text{ моль/л}$ ; [ДАК] —  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л;  $v_{\min}$  МАК (pH = 7) —  $0.115 \cdot 10^{-6}$  моль/л · сек (а) и  $0.4 \cdot 10^{-6}$  моль/л · сек (pH = 6) (б); [МАК] —  $0.92 \text{ моль/л}$ , [ДАК] —  $4.85 \cdot 10^{-5}$  моль/л

ет, что связано, по-видимому, с ускорением реакции присоединения акрилат-анионов к растущим радикалам ионизированной полиакриловой кислоты (ПАК). С увеличением pH возрастает также вероятность нахождений ионов  $\text{Na}^+$  вблизи карбоксилат-анионов радикалов. В случае полимеризации метакрилат-анионов [1] это должно уменьшать электростатическое

отталкивание одноименно заряженных радикала и мономера. Однако, как видно из рис. 1, а (кривая 2), при полимеризации метакрилат-аниона этот эффект существенно меньше, что может свидетельствовать о большем сродстве к ионам  $\text{Na}^+$  ионизованных радикалов роста ПАК.

Если создавать pH с помощью органического амина (триэтиламина), получается обратная картина. При полимеризации акрилат-аниона (рис. 1, б, кривая 1) возрастание скорости полимеризации в щелочной области pH заметно меньше, чем при полимеризации метакрилат-аниона (рис. 1, б, кривая 2). Это происходит, вероятно, вследствие малой гидрофобности полиакриловой кислоты, необходимой для стабилизации ионных пар, образованных с участием триэтиламмония.

Таким образом, кинетические зависимости при полимеризации родственных ионогенных мономеров отнюдь не однозначно определяются такими усредненными характеристиками полимеризационной системы, как pH или ионная сила, а кардинальным образом зависят от конкретной химической природы взаимодействующих частиц.

*Т. М. Карапутадзе, Д. А. Топичев,  
В. А. Кабанов*

Поступило в редакцию  
31 VII 1970

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Г. Попов, Д. А. Топичев, В. А. Кабанов, В. А. Кагин, Высокомолек. соед., Б11, 583, 1969.

УДК 541.64:678.744

### ЖИДКОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ГЕЛЕЙ ПОЛИГЕКСАДЕЦИЛАКРИЛАТА

*Глубокоуважаемый редактор!*

Высокий внутримолекулярный порядок, обнаруженный в конденсированной фазе и в расплавах полимеров гребнеобразного строения и обусловленный взаимодействием боковых метиленовых групп [1, 2], делает такие полимеры удобными моделями для изучения их свойств в растворах, где длинные боковые ответвления могут выступать в роли структурирующих агентов среды.

Изучение температурной зависимости растворимости одного из представителей гребнеобразных полимеров — полигексадецилакрилата (ПА-16) в *n*-алифатических углеводородах ( $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$  —  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ ) и спиртах ( $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{OH}$  —  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OH}$ ) выявило возможность образования для него термообратимых гелей при крайне низких концентрациях полимера (0,3—0,35 вес. %). Исследование температур плавления ( $T_{\text{пп}}$ ) и области устойчивости гелей показало, что  $T_{\text{пп}}$  гелей в спиртах практически не зависит от длины молекулы спирта, тогда как в углеводородах наблюдается линейная зависимость  $T_{\text{пп}}$  гелей от длины молекулы углеводорода (таблица). Гели обладают стабильностью в интервале температур от  $T_{\text{пп}}$  растворителя до  $T_{\text{пп}}$  геля; плавление геля сопровождается небольшим эндотермическим эффектом.

Гели ПА-16 в *n*-алифатических спиртах характеризуются высокой степенью упорядоченности, регистрируемой рентгенографическим методом