

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 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.

*T. M. 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

по появлению резкого дифракционного максимума d_1 в области малых углов рассеяния. Величина этого максимума растет пропорционально длине молекул растворителя (таблица). С увеличением длины алкильной части спирта наблюдается уменьшение интенсивности и увеличение значения d_1 , что свидетельствует о большой дефектности структуры гелей в высших гомологах спиртов. Рентгенографическое исследование гелей в углеводородах показало полное отсутствие для них малоуглового дифракционного максимума.

Упорядоченная структура геля и небольшая величина теплового эффекта перехода гель — раствор дает основание высказать предположение о жидкокристаллическом (мезоморфном) состоянии систем гребнеобразный полимер — растворитель, образующихся по типу лиотропных жидких кристаллов [3]. В нашем случае гели в спиртах, характеризующиеся слоевой структурой, могут рассматриваться как смектические жидкокристаллические системы, а отсутствие слоевой упаковки для гелей в углеводородах дает возможность отнести эти структуры к дематическому типу жидких кристаллов. Изучение температурной зависимости тангенса угла диэлектрических потерь и диэлектрической проницаемости гелей ПА-16 в цетане выявило релаксационный характер процесса диэлектрической поляризации, что свидетельствует о достаточно высокой подвижности структурных элементов геля.

Характеристика гелей ПА-16

Растворитель	$T_{\text{пл.}}, ^\circ\text{C}$	$d_1, \text{ \AA}$
Спирты:		
<i>n</i> -гептиловый	28	13,4
<i>n</i> -октиловый	28	14,5
<i>n</i> - nonиловый	28	14,8
<i>n</i> -дециловый	28	17,0
<i>n</i> -додециловый	28	18,5
Углеводороды:		
<i>n</i> -декан	13	—
<i>n</i> -додекан	18	—
<i>n</i> -гексадекан	26	—

*B. П. Шибаев, Р. В. Тальрозе,
Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ*

Поступило в редакцию
1 X 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. П. Шибаев, В. С. Петрухин, Ю. А. Зубов, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., A10, 216, 1968.
2. В. П. Шибаев, Б. С. Петрухин, Н. А. Платэ, В. А. Каргин, Международный симпозиум по макромолекулярной химии, Торонто, т. A-6, 27, 1968.
3. G. W. Gray, Molecular Structur and Properties of Liquid Crystals, London — New York, 1962.