

ство линий ПМР, наблюдающихся в спектре, обусловлено магнитным ди-поль-дипольным взаимодействием между протонами внутри метильных групп и протонами различных метильных групп диметилацетамида. Эффект ориентации исчезает при концентрациях <5%, в согласии с существующими критериями образования жидкокристаллической фазы [1]. Следовательно, переход в объемно-упорядоченное состояние возможен лишь из жидкокристаллической фазы с доменной структурой и связан с исчезновением границ между доменами (дисинклинацией). Подобная ориентация полимерных растворов в магнитном поле наблюдалась ранее только для синтетических полипептидов в  $\alpha$ -спиральной конформации, образующих холестерические и нематические жидккие кристаллы [2, 3].

*А. И. Кольцов, Н. Г. Бельникович, А. В. Грибанов,  
С.П. Папков, С. Я. Френкель*

Поступило в редакцию  
25 III 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. Д. Калмыкова, Г. И. Кудрявцев, С. П. Папков, А. В. Волохина, М. М. Иовлева, Л. П. Милькова, В. Г. Куличихин, С. И. Бандурян, Высокомолек. соед., **Б13**, 707, 1971.
2. S. Sobajima, J. Phys. Soc. Japan, **23**, 1070, 1967.
3. Ch. Yoshida, Yo. Yamatsu, I. Yamatsu, Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, **15**, 645, 1972.

---

УДК 541.64 : 542.952

### БЫСТРАЯ АНИЗОТРОПИЯ ФОТОПОЛИМЕРИЗАЦИИ В КРИСТАЛЛЕ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

Нами обнаружена быстрая фотополимеризация в кристаллическом мономере при низких температурах, когда вероятность диффузионного перемещения молекул кристалла в результате тепловых флуктуаций исчезающе мала. Методом низкотемпературной ИК-спектроскопии показано, что под действием УФ-излучения кристаллический диэтиловый эфир *n*-фенилендиакриловой кислоты (ЭФАК) с т. пл. 97° количественно превращается в полимер при  $-170 - -190^\circ$ , т. е.  $\sim$ на 300° ниже температуры плавления. Количество прореагировавшего мономера в пленке из тонких пластинчатых кристаллов ЭФАК определяли по уменьшению полосы поглощения в спектре ЭФАК при  $1640\text{ см}^{-1}$ , относящейся к валентным колебаниям связей C=C. Стационарная скорость полимеризации вблизи  $-190^\circ - \sim 30 - 40\%/\text{час}$  (облучение нефильтрованным светом лампы ДРШ-500). Такая быстрая фотополимеризация в кристалле при столь низких температурах наблюдается впервые. Согласно результатам спектроскопических измерений в поляризованном свете было обнаружено, что рост полимерной цепи протекает в определенном кристаллическом направлении. Полученные данные дают основание полагать, что цепь образуется внутри «заготовки» из трансляционно идентичных молекул в результате согласованного вращения молекул «заготовки» навстречу друг другу.

Общая энергия активации полимеризации *E* составляет  $\sim 3\text{ ккал/моль}$  в интервале  $-170 - -180^\circ$  и  $\sim 1\text{ ккал/моль}$  — в интервале  $-180 - -190^\circ$ . Уменьшение *E* с понижением температуры обусловлено тем, что роль остаточного теплового движения (либрационные и трансляционные колебания молекул) в процессе полимеризации падает по мере «вымораживания»

этого движения. При низких температурах реакция протекает, по-видимому, за счет энергии излучения, поглощаемой кристаллом (ср. [1–3]); эта энергия обеспечивает быстрый рост цепи при низких температурах.

O. B. Mikova, G. N. Gerasimov, A. D. Abkin

Поступило в редакцию  
2 IV 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. Д. Абкин, Конференция «20 лет производства и применения изотопов и источников ядерного излучения в народном хозяйстве СССР», Минск, 1968.
2. Е. И. Финкельштейн, Высокомолек. соед., Б11, 399, 1969.
3. C. H. Bamford, A. Bibby, G. C. Eastmond, Polymer, 9, 653, 1968.

УДК 541(64+49)

### КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

При радикальной полимеризации большинства винильных мономеров порядок реакции по мономеру (обозначим его  $\beta$ ) обычно близок к единице. Случаи отклонения  $\beta$  от единицы, например для метилметакрилата (ММА), у которого  $\beta = 1,2$  [1], или лаурилакрилата ( $\beta = 1,6$ ) [2], объясняют либо существованием «горячих радикалов» [3], либо возможным участием молекул мономера в акте инициирования. В последнем случае скорость полимеризации выражается уравнением

$$v = \frac{k_p}{k_0^{0.5}} v_i^{0.5} [M]^\beta \quad (1)$$

Нами обнаружено необычно высокое значение  $\beta$  и среднего времени жизни макрорадикалов для цетилметакрилата (ЦМА). Изучение кинетики радикальной полимеризации ЦМА проводили при  $30^\circ$  в блоке и в растворе (инициатор — дициклогексилпероксидикарбонат). В трех изученных растворителях — бензоле, гептане и гептаноле при концентрациях мономера  $\geq 50\%$   $\beta = 1,9 \pm 0,1$ . Расчет проводили методом нелинейного регрессионного анализа на ЭВМ «Seiko S-301». Полученное значение  $\beta$  слишком велико для объяснения его участием мономера в реакции инициирования. Методом вращающегося сектора (инициатор — динитрил азоизомасляной кислоты) и с учетом уравнения (1) получено отношение  $k_p/k_0 = (730 \pm 140) \cdot 10^{-6}$ , причем среднее время жизни макрорадикалов составило  $78 \pm 15$  сек. Из вискозиметрических данных по степеням полимеризации и с использованием формулы из работы [4] для этой системы найдено значение  $k_p/k_0^{0.5} = 0,30 \pm 0,02$ . Для MMA и ЦМА  $k_p = 251^*$  и  $120 \pm 30$  л/моль·сек,  $k_0 = 21^*$  и  $0,16 \pm 0,04$  л/моль·сек,  $\eta^{30^\circ} = 0,52$  и 7,5 спуз соответственно.

Как видно,  $k_p$  цепи для ЦМА сравнима с соответствующей константой для MMA, а  $k_0$  — значительно ниже. Повышенная вязкость ЦМА по сравнению с MMA не может объяснить падение  $k_0$  на два порядка. Поскольку

\* Из работы [5].