

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПОЛИ-ПАРА-КАРБЭТОКСИФЕНИЛМЕТАКРИЛАМИДА**

**I. АНОМАЛЬНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ХАРАКТЕРИСТИЧЕСКОЙ  
ВЯЗКОСТИ ПОЛИ-ПАРА-КАРБЭТОКСИФЕНИЛМЕТАКРИЛАМИДА  
ОТ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА**

**Г. М. Четыркина, В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель**

**Введение**

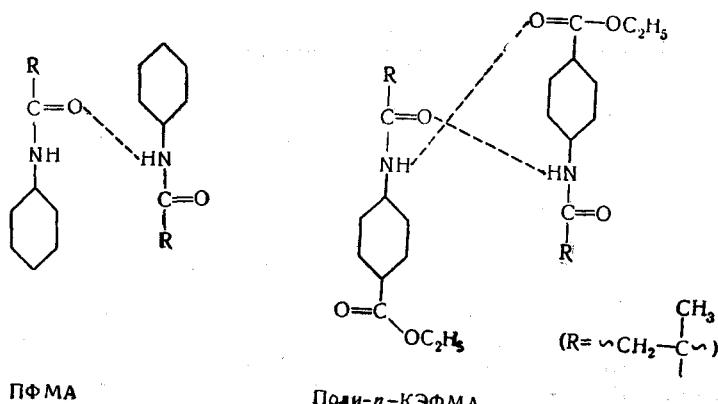
До настоящего времени N-замещенные амиды метакриловой кислоты оставались малоизученными. В литературе имеются лишь немногочисленные, главным образом патентные, данные о свойствах и полимеризации амидов метакриловой кислоты. Что же касается изучения свойств полимеров этих амидов, то таких данных в литературе нет. Поэтому казалось интересным детально исследовать полимер одного из представителей ряда N-замещенных арилметакриламидов, а именно, поли-пара-карбэтоксифенилметакриламида (поли-n-КЭФМА) для более или менее стандартного изучения фракционного состава, чтобы на основе полученных данных сделать какие-либо заключения о возможном механизме полимеризации, в частности о роли водородных связей. Наличие этих связей в мономере было продемонстрировано непосредственными измерениями ИК-спектров.

В принципе такие связи могут содержаться в любом веществе, содержащем амидные группы. Однако пара-карбэтоксифенилметакриламид (*n*-КЭФМА) резко отличается по своим свойствам от мономерного фенилметакриламида (ФМА), хотя химическая разница между ними сводится только к отсутствию у ФМА карбэтоксигруппы. Введение этой группы значительно увеличивает реакционную способность мономера, и скорость полимеризации при прочих равных условиях возрастает приблизительно в 10 раз [1].

Такое специфическое влияние карбэтоксигруппы на процесс полимеризации представляет специальный интерес и требует особого объяснения. Априори таких объяснений может быть два: 1) все дело сводится только к повышению реакционной способности мономера за счет перераспределения в нем электронной плотности; 2) конфигурация растущей цепи сама оказывает влияние на скорость роста (с таким явлением приходится сталкиваться при синтезе полипептидов).

При этом следует принимать во внимание отличие цепей поли-*n*-КЭФМА от цепей поли-ФМА (ПФМА). У первого образование водородных связей может осуществляться как между парами амидных групп, так и между амидными и карбэтоксигруппами, а второго — только между амидными группами (см. формулу на стр. 1134).

Чтобы разобраться в этих вопросах, было предпринято, как уже упоминалось, исследование фракционного состава одного из образцов поли-*n*-КЭФМА. Однако ряд аномальных свойств этого полимера, с которыми мы столкнулись при первых же измерениях, заставил нас сконцентрировать внимание на другом круге вопросов, относящихся к поведению макромолекул поли-*n*-КЭФМА в растворе.



Можно отметить по меньшей мере три аномалии поведения поли-*n*-КЭФМА по сравнению с другими линейными полимерами.

1. Зависимость характеристической вязкости фракций  $[\eta]$  от их молекулярного веса  $\bar{M}$  в таких стандартных растворителях, как этилацетат или ацетон, выражается формулой обычного типа:

$$[\eta] = K \bar{M}^\alpha, \quad (1)$$

но со значением экспонента  $\alpha > 1$ , что не укладывается в рамки гидродинамических теорий для гибких цепных макромолекул (рис. 1, *a*, *b*).

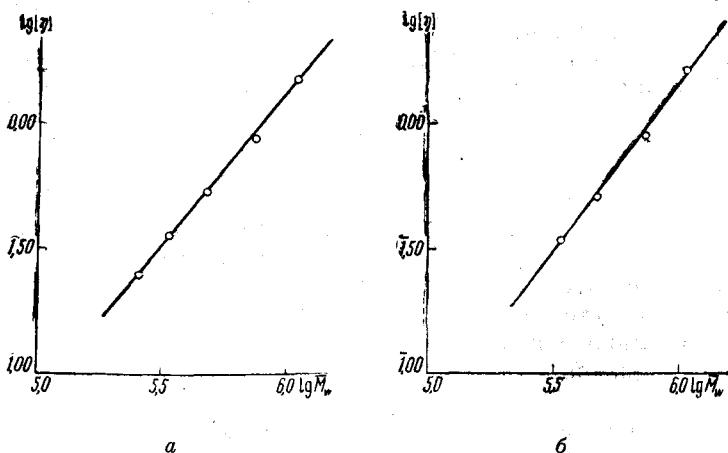


Рис. 1. Зависимость  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$ : *a* — в этилацетате, *b* — в ацетоне

2. Молекулярные веса одних и тех же фракций, рассчитанные на основе гидродинамической теории Флори — Манделькерна [2] посредством комбинации  $[\eta]$  и коэффициента диффузии  $D$ , не только заметно отличались от значений  $\bar{M}$ , измеренных методом рассеяния света, но и друг от друга при определении их в различных растворителях. В то же время на графике  $\lg D$  не слишком высокомолекулярных фракций (для которых измерения могут считаться наиболее надежными) линейно зависит от  $\lg [\eta]$  (табл. 1 и рис. 2).

3. Вторые вириальные коэффициенты  $A_2$  в уравнении Дебая убывают при переходе от этилацетата к диметилформамиду примерно в три раза, в то время как  $[\eta]$  приблизительно в два раза возрастает (табл. 2).

Поскольку оба эти параметра в известной степени являются мерой развернутости молекулярных клубков, для обычных полимеров они должны изменяться при вариации растворителя в одном направлении

Таблица 1

Основные молекулярные характеристики фракций полипирапарбетоксифенилметакрилата ( $\sum [\eta]$ ;  $W_i = 1,12$ )  
(i)

№ фракции	W %	Этилацетат				Ацетон				Диметилформамид				Диметилформамид + 10% Формамида				$[\eta]$ диметилформамид + 10% формамида
		[ $\eta$ ]	$D_A \cdot 10^7$	$\bar{M}_D \cdot 10^{-8}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-8}$ (свето- рассея- ние)	[ $\eta$ ]	$D_A \cdot 10^7$	$\bar{M}_D \cdot 10^{-8}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-8}$ (свето- рассея- ние)	[ $\eta$ ]	$D_A \cdot 10^7$	$\bar{M}_D \cdot 10^{-8}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-8}$ (свето- рассея- ние)	[ $\eta$ ]	$D_A \cdot 10^7$	$\bar{M}_D \cdot 10^{-8}$	$\bar{M}_w \cdot 10^{-8}$ (свето- рассея- ние)	
1	30,21	1,85	—	—	1400 <sup>1</sup>	1,95	—	—	—	4,43	—	—	—	3,62	—	—	—	1,76
2	16,26	1,50	—	—	1170 <sup>1</sup>	1,65	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	7,90	1,37	—	—	1060	1,45	2,52	1470	—	2,60	—	—	—	—	—	—	—	1,48
4	7,84	1,18	—	—	955 <sup>1</sup>	1,19	3,90	481	—	1,84	2,18	78	1000	2,02	1,11	254	1100	1,05
5	5,52	0,86	2,82	640	740	0,82	—	—	—	1,63	—	—	—	1,71	1,16	253	—	—
6	3,15	0,67	—	—	575 <sup>1</sup>	0,75	7,59	104	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	2,89	0,54	3,66	470	479 <sup>1</sup>	0,51	7,05	191	—	1,15	—	—	—	—	—	—	—	—
8	0,77	0,44	—	—	376 <sup>1</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	1,29	0,36	4,40	406	330	0,34	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
10	0,64	0,30	—	—	287 <sup>1</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
11	0,70	0,25	5,59	283	260	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Остаток по- сле выш- рывания	22,83	0,10	—	—	108 <sup>1</sup>	0,07	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Нефракциониро- ванный полимер		1,32	—	—	1050 <sup>1</sup>	1,29	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—

<sup>1</sup> По графику рис. 4.

Перечисленные аномалии наводят на мысль о том, что простые теории для макромолекулярных клубков к поли-*n*-КЭФМА не приложимы или приложимы с оговорками. Это может быть обусловлено либо специфическими взаимодействиями между макромолекулами, приводящими к ассоциации,

либо наличием внутримолекулярной вторичной структуры, придающей молекулам известную степень жесткости. В обоих случаях, естественно, «подозрение» падает на водородные связи.

В зависимости от того, принадлежат ли радикалы R на схеме стр. 1134 одной или разным цепочкам, образование водородных связей может привести либо к появлению жесткости, либо к ассоциации.

С подобной ситуацией нередко приходится сталкиваться при исследованиях глобулярных белков. В этом случае удается локализовать реактивные группы, ответственные за те или иные морфологические свойства макромоле-

Рис. 2. Зависимость  $D$  от  $[\eta]$  (1) и от  $\bar{M}_w$  (2) в этилацетате

кул, применяя модификаторы, чаще всего блокирующие эти группы, или варьируя растворитель. Поскольку в данном случае наиболее вероятным источником наблюдавшихся аномалий могут быть амидные группы, можно было рассчитывать, что вариация растворителя позволит выявить роль этих групп и таким образом объяснить причины аномалий.

Мы остановились на методе конкурирующего растворителя, состоящем в том, что сам растворитель может реагировать с «разыскиваемыми» группами. В нашем случае нужно было попросту создать в растворе избыток амидных групп, чтобы образование водородных связей происходило в основном между соответствующими группами полимера и растворителем. Этот метод широко распространен в белковой химии, когда в качестве конкурирующего (денатурирующего) агента применяют мочевину или гуанидин. Связываясь с полипептидным «хребтом» белковой глобулы, мочевина разрушает внутримолекулярные водородные связи и превращает жесткую глобулу в обычный статистический клубок [3].

При работе с органическими растворителями желательно пользоваться жидким амидом; мы остановились на формамиде, тем более что интересно было выяснить конкурирующее действие растворителя в «чистом виде», сравнивая поведение поли-*n*-КЭФМА в диметилформамиде и в диметилформамиде с добавками формамида. Наряду с этим представляли интерес попытки «тепловой денатурации» поли-*n*-КЭФМА.

### Методика и материалы

Мономер *n*-КЭФМА (т. пл. 101,6—102,0°) синтезировали согласно методике, описанной в [1], полимеризовали в присутствии 0,2% перекиси трет. бутила и 0,1% перекиси бензоила в воздушном термостате при ступенчатом подъеме температуры от 110 до 140°. Степень превращения мономера 80,51%.

Полученный полимер был разбит на 11 фракций осаждением из ацетонового раствора смесью вода — ацетон в отношении 3 : 1.

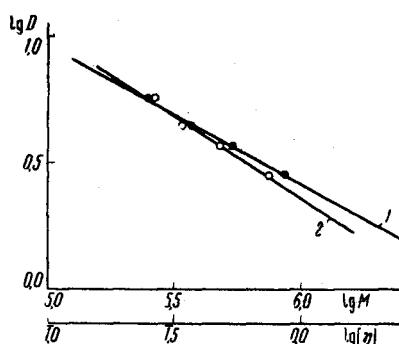


Таблица 2  
Зависимость  $[\eta]$  и  $A_2$  от растворителя

Характеристики	Этилацетат	ДМФА + 10% ФА	ДМФА + 20% ФА
$A_2$	6,2	2,2	1,2
$[\eta]$	1,18	1,84	2,02

Выделенные фракции очищали вторичным переосаждением и высушивали до постоянного веса. Фракции охарактеризованы в табл. 1. Характеристические вязкости измеряли в вискозиметре типа Оствальда. В качестве растворителя применяли этилацетат, ацетон, диметилформамид и диметилформамид с различными добавками формамида. Измерения молекулярных весов методом светорассеяния производили в тех же растворителях, согласно [4]. Коэффициенты поступательной диффузии измеряли согласно [5].

### Результаты опытов и их обсуждение

Связь молекулярных весов, характеристических вязкостей и коэффициентов диффузии в этилацетате и ацетоне. Из рассмотрения табл. 1 и рис. 1 и 2 следует, что связь между  $M_w$  и  $[\eta]$  для поли-*n*-КЭФМА дается формулами:

$$\lg [\eta] = 8,65 + 1,25 \lg \bar{M}_w, \text{ т. е. } [\eta] = 4,46 \cdot 10^{-8} \bar{M}_w^{1,25} \text{ (в этилацетате); (2)}$$

$$\lg [\eta] = 8,06 + 1,35 \lg \bar{M}_w, \text{ т. е. } [\eta] = 1,15 \cdot 10^{-8} \bar{M}_w^{1,35} \text{ (в ацетоне). (3)}$$

На рис. 3 (кривая 1) изображена зависимость  $\lg D$  от  $\lg [\eta]$  в этилацетате. В  $\lg - \lg$  координатах линия регрессии снова оказывается прямой, что указывает на однозначную корреляцию  $[\eta]$  и  $D$ . Он соответствует соотношению:

$$\lg D = 0,415 - 0,55 \lg [\eta] \quad (4)$$

или

$$D = 2,6 \cdot [\eta]^{-0,55},$$

где  $D$  выражено в единицах Фика ( $10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ ). Подстановка сюда  $[\eta]$  из (2) дает

$$D = 2,8 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{-0,69} \quad (5)$$

(кривая 2 на рис. 2).

Нам хотелось бы особо отметить, что все эти соотношения получены в диапазоне  $[\eta]$  от 0,86 до 0,25, где фракционирование прошло удачно (табл. 1). Весовые доли соответствующих фракций (5—11) достаточно малы, а различия  $[\eta]$  настолько бесспорны, что полидисперсность указанных фракций можно не принимать во внимание. Далее, наличие однозначной корреляции между  $[\eta]$ ,  $D$  и  $\bar{M}_w$  не оставляет сомнения в том, что мы имеем дело с серией полимер-гомологов. Наконец, совпадение в пределах 10% значения  $\bar{M}_w$  4-й фракции в трех различных растворителях (табл. 1) при существенных различиях  $[\eta]$  исключает возможность грубых ошибок в определении  $\bar{M}_w$ . Таким образом, полученные результаты следует считать вполне достоверными. Тем не менее они плохо укладываются в рамки соответствующих теорий для нитевидных молекул. В самом деле:

1. Гидродинамические теории Дебая — Бюхе [6], Кирквуда — Райзмана [7] и Флори с сотрудниками [2] предсказывают, что экспонент  $\alpha$  в формуле (1) для гибких длинноцепочных молекул не может превышать единицы. Далее, эти теории устанавливают однозначную корреляцию между  $\alpha$  и экспонентом  $\beta$  в формуле

$$D = K_D \bar{M}^{-\beta}. \quad (6)$$

Согласно теории Флори,  $\alpha = \frac{1}{2} + 3\varepsilon$ , а  $\beta = \frac{1}{2} + \varepsilon$ , где  $\varepsilon$  — малая величина, порядка 0,1, учитывающая термодинамическое взаимодействие (набухание) молекулярного клубка с растворителем. Согласно теории Дебая — Бюхе,  $\alpha$  и  $\beta$  суть функции экранирующего отношения, корреляция между которыми протабулирована. Всегда  $\alpha > \beta$  примерно в тех же пределах, в каких это предсказывает теория Флори, и только в крайних случаях эти параметры совпадают, будучи равны 0,5 для абсолютно непроницаемых и 1,0 для полностью проницаемых молекулярных клубков (см. об этом [8]).

Легко убедиться, что подобная корреляция в нашем случае отсутствует ( $\alpha = 1,25$ , т. е.  $0,5 + 0,75$ , а  $\beta = 0,69$ , т. е.  $0,5 + 0,19$ ) и вряд ли имеет смысл пытаться найти ее, полагая, что клубки одновременно набухают и пропускают сквозь себя растворитель, как это можно делать в случае сравнительно низкомолекулярных (с  $\bar{M} < 10^6$ ) полимеров [9].

Известно, с другой стороны, что для жестких эллипсоидальных частиц  $\alpha$  может достигать значений порядка 2. Немногочисленные данные для синтетических  $\alpha$ -полипептидов и нуклеиновых кислот — единственных полимеров, о которых точно известно, что они могут принимать в некоторых растворителях жесткую стержневидную конфигурацию — показывают, что  $\alpha$  в самом деле может превышать единицу, стремясь к предельному значению 1,7. В этих случаях корреляция между  $\alpha$  и  $\beta$  становится более сложной и определяется различными функциями осевых отношений частиц (см., например, [10]); при этом значительные различия  $\alpha$  и  $\beta$  вполне возможны.

2. Гидродинамическая теория Флори предсказывает следующее соотношение между  $\bar{M}$ ,  $D$  и  $[\eta]$ :

$$\frac{\eta_0 ND ([\eta] \bar{M})^{1/2}}{RT} = \Phi^{1/2} P^{-1}. \quad (7)$$

Здесь  $\eta_0$  — вязкость растворителя,  $N$  — число Авогадро,  $R$  и  $T$  имеют обычный смысл,  $\Phi^{1/2} P^{-1}$  — универсальная для всех линейных полимеров постоянная, равная, если все величины в левой части равенства (7) (кроме  $[\eta]$ ) выражены в CGS-единицах, а  $[\eta]$  — в дл/г,  $2,3 - 2,6 \cdot 10^6$ . Молекулярный вес, вычисленный по этим формулам, должен удовлетворительно согласоваться с  $\bar{M}$ , определенным иными путями. Обычно это и имеет место даже при ощущимой полидисперсности [9]; кроме того [9, 11], за счет полидисперсности, как правило, эта формула приводит к завышенным значениям  $\bar{M}$ . Из табл. 1 видно, что эта формула дает как заниженные, так и завышенные значения  $\bar{M}$ , зависящие к тому же от выбора растворителя. Это означает, что величина  $\Phi^{1/2} P^{-1}$  перестает быть константой, а начинает зависеть от конфигурации макромолекул. Таким образом и здесь следует заключить, что простая модель статистического клубка поли-*n*-КЭФМА неверна, и  $\Phi^{1/2} P^{-1}$  следует заменить некоторой более сложной функцией.

**Вариация растворителя.** На рис. 3 приведен  $\lg - \lg$  график зависимости  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$  в диметилформамиде (ДМФА) и ДМФА с 30%-ной добавкой формамида (ФА). Соответствующие значения вязкости видны в табл. 1. На рис. 4 приведена зависимость  $[\eta]$  1-й фракции в смешанном растворителе от концентрации ФА. Как видно,  $[\eta]$  убывает с этой концентрацией линейно, достигая при 30% величины, даже несколько меньшей, чем в этилацетате и ацетоне.

Обращает на себя внимание дополнительная аномалия, проявляющаяся в ходе кривой 1 рис. 3. Создается впечатление, что наиболее тяжелые фракции либо ассоциированы в ДМФА, либо претерпели дополнительное конфигурационное изменение. Однако наиболее существенным результатом, вытекающим из рассмотрения рис. 3, является исчезновение всяких аномалий (чем бы они ни были вызваны) в наиболее концентрирован-

ном конкурирующем растворителе: в самом деле, теперь точки ложатся на прямую с наклоном 0,8, вполне согласующимся даже с обычной теорией Флори. Простой анализ показывает, что хотя поли-*n*-КЭФМА при добавках 40% ФА уже утрачивает растворимость, исчезновение аномалии связано не просто с высаживающим действием ФА, так как в этом случае вблизи точки осаждения следовало бы ожидать наклона 0,5.

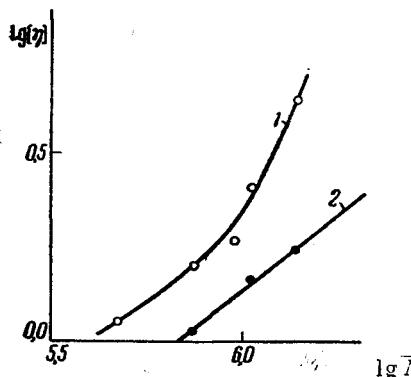


Рис. 3

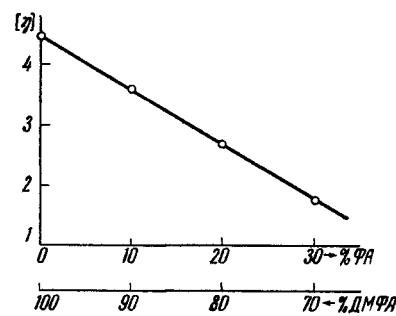


Рис. 4

Рис. 3. Зависимость  $[\eta]$  от  $M_w$  в ДМФА (1) и конкурирующем растворителе ДМФА + 30% ФА (2)Рис. 4. Зависимость  $[\eta]$  1-й фракции от содержания ФА в растворителе

Рассмотрим теперь табл. 3, регистрирующую изменение  $[\eta]$  1-й фракции в ДМФА + 30% ФА в интервале температур от 20 до 70°. Как видно, небольшие, но бесспорные изменения происходят в этих растворителях в противоположных направлениях. Увеличение  $[\eta]$  с нагреванием — явление обычное для нормальных полимеров в «средних» (в термодинамическом смысле) растворителях. Напротив, уменьшение  $[\eta]$  с нагреванием характерно для полимеров с жесткими цепями, имеющих протяженную конфигурацию, или же макромолекул, жесткость которых обусловлена внутримолекулярным взаимодействием. В первом случае повышение температуры понижает потенциальные барьеры, препятствующие свободе внутреннего вращения звеньев, и во втором — разрушает внутримолекулярные связи, ответственные за жесткость частиц.

Заметим, что данные табл. 3 делают маловероятным объяснение аномальной формы 1 рис. 3 агрегацией молекул: при этом за счет дезагрегации при повышении температуры следовало бы ожидать значительно большего падения вязкости. Кроме того, вообще трудно понять, почему именно в хорошем растворителе ДМФА происходит агрегация и почему агрегируют только тяжелые фракции (напомним, что  $M_w$  4-й фракции в этилацетате и в ДМФА одинаков).

Наконец, рассмотрим табл. 2, где приведены значения 2-го вириального коэффициента  $A_2 \cdot 10^4 \text{ см}^3 \text{ гг-моль}$  для 4-й фракции в этилацетате, ДМФА и ДМФА + 10% ФА.

Наиболее удивительным здесь является падение  $A_2$  втрое при переходе от этилацетата к ДМФА и в 5 раз при переходе к конкурирующему раствори-

Таблица 3

Зависимость  $[\eta]$  1-й фракции от температуры

$[\eta]$ в ДМФА			$[\eta]$ в ДМФА + 30% ФА		
20°	50°	70°	20°	50°	70°
4,43	4,34	4,10	1,76	1,80	1,93

рителю при одновременном увеличении  $[\eta]$  почти вдвое. Как уже упоминалось, такие результаты могут быть понятны, только если допустить, что макромолекулы поли-*n*-КЭФМА претерпевают при вариации растворителя глубокие конформационные изменения.

Сравнение с другими винильными полимерами, содержащими амидные группы. К сожалению, мы не располагали достаточными количествами поли-*n*-КЭФМА и вынуждены были ограничить первый этап исследований приведенными данными. Нам представляется, что если отбросить некоторые невыясненные детали, например аномалию поведения поли-*n*-КЭФМА в ДМФА, бесспорно подлежащими обсуждению являются следующие факты:

- 1) аномальное значение экспонентов в формуле (1) для поли-*n*-КЭФМА в этилацетате и ацетоне;
- 2) наличие однозначной корреляции между  $[\eta]$  и  $D$  в этилацетате, не складывающейся, однако, в рамках теории Флори;
- 3) исчезновение вязкостных аномалий (зависимость  $[\eta]$  от  $\bar{M}$  и температуры) в конкурирующем растворителе.
- 4) данные табл. 2 для 2-го вириального коэффициента.

Группы фактов, сведенные в пп. 1 и 2 этого перечня, однозначно свидетельствуют лишь о жесткости молекул поли-*n*-КЭФМА. Однако жесткость может быть двух родов. Если речь идет о «внутренней» жесткости цепей, то в принципе можно допустить, что молекулы поли-*n*-КЭФМА просто слабо свернуты, как, например, молекулы производных целлюлозы, и аномальное значение  $\alpha$ -1,25—1,35 объясняется их большой протяженностью, асимметрией и проницаемостью для растворителя.

Возможно другое толкование, согласно которому жесткость присуща не цепочкам, а самой конформации макромолекул за счет вторичной структуры, обусловленной внутримолекулярным взаимодействием. Внутренняя жесткость цепочек может быть вызвана наличием больших боковых «довесков», ограничивающих свободу вращения. Жесткость конформации в данном случае может быть обусловлена только водородными связями.

Хотя оба объяснения вязкостной аномалии не являются взаимоисключающими, нам кажется более правдоподобным второй вариант по следующим причинам:

1) Если бы аномальные значения  $\alpha$  были связаны с большей степенью развернутости цепочек, за счет их внутренней жесткости, экспонент  $\beta$  в уравнении  $D \sim \bar{M}^{-\beta}$  должен был бы быть значительно ближе к единице, нежели это имеет место на деле [6, 8] (для развернутых цепочек  $D \sim \bar{M}^{-1}$ ). Умеренная зависимость  $D$  от  $\bar{M}$  при очень сильной зависимости  $[\eta]$  от  $\bar{M}$  (разность  $\alpha - \beta = 0,5$ ) более характерна для частиц с жесткой конформацией типа эллипсоидальной.

2) Формамид является специфическим реагентом на внутримолекулярные водородные связи (так же, как мочевина и другие амиды в случае белков [3]), и исчезновение аномалии  $[\eta] = f(\bar{M})$  в присутствии достаточных количеств ФА свидетельствует о том, что именно водородные связи были повинны в наблюдавшихся аномалиях. Однако возможность вклада амидных и карбоксигрупп во внутреннюю жесткость цепочек является весьма сомнительной. Напротив, они легко могут способствовать возникновению жесткой конформации за счет внутримолекулярного взаимодействия.

3) Наконец, данные табл. 2 (для  $A_2$  и  $[\eta]$ ) характерны скорее для конформационного перехода, чем для постепенных изменений размеров жесткого «неструктурированного» клубка. То, что этот переход совершается

и

уже в ДМФА, может быть вызвано наличием атома кислорода ( $>N-C=O-$ )

акцептора амидных водородов, т. е. частичной конкуренцией с водородными связями поли-*n*-КЭФМА.

Однако, если мы примем, что молекулы поли-*n*-КЭФМА обладают вторичной структурой, немедленно вновь (см. введение) возникнет вопрос, почему эта структура (и соответствующие аномалии) не были обнаружены в ПФМА, отличающемся от поли-*n*-КЭФМА только отсутствием карбэтокси-группы. ПФМА был исследован одним из нас в широком диапазоне  $\bar{M}$  (от  $10^5$  до  $10^7$ ) и характеризуется в ацетоне соотношением  $[\eta] = 2,82 \cdot 10^{-4} \bar{M}_w^{0.75}$  [4]. В другой работе одного из авторов для более узкого интервала  $\bar{M}$  ( $100$ — $600 \cdot 10^3$ ) в том же растворителе было получено  $[\eta] \sim \bar{M}_w$  [11]. Внимательное рассмотрение данных показало, что они не противоречат друг другу, так как на начальном участке графика  $\lg [\eta]$  от  $\lg \bar{M}_w$  в работе [4] три первые экспериментальные точки укладываются и на прямую с наклоном порядка 0,9. Вполне вероятно, что и эти высокие значения  $\alpha$  обусловлены линией водородных связей, но не столь прочной, как в поли-*n*-КФМА. С этой точки зрения данное ранее [11] объяснение высоких  $\alpha$  для ПФМА не отражает физической сущности явления, хотя и является формально правильным.

Мы вернулись, таким образом, к одному из вопросов, поставленных во введении. Очевидно, включение в мономер фенилметакриламида карбэтокси группы облегчает образование продольной линии водородных связей. Следовательно, существует возможность автоматического процесса, обусловленного существованием преимущественной конфигурации растущих цепей поли-*n*-КЭФМА и приводящего к значительному ускорению полимеризации. Правильность этого предположения может быть подтверждена только дальнейшими исследованиями.

Может еще возникнуть вопрос, почему образование внутримолекулярных водородных связей более вероятно, чем межмолекулярных (поскольку ассоциация, по-видимому, не имеет места). Дело, очевидно, попросту в том, что эффективная концентрация взаимодействующих групп в пределах макромолекулы намного превышает среднюю концентрацию этих групп в растворе. Наличие жесткой структуры дополнительно усугубляет эту разницу. В сущности ситуация здесь такая же, как в случае белков и полипептидов, жесткость конфигурации которых сама по себе препятствует образованию межмолекулярных связей.

В заключение считаем своим приятным долгом выразить благодарность В. Е. Эскину и профессору М. М. Котону за плодотворную дискуссию.

### Выходы

1. Зависимость характеристической вязкости поли-*n*-КЭФМА от молекулярного веса исследовалась для ряда фракций в диапазоне  $\bar{M}_w$  от  $10^5$  до  $10^8$  в различных растворителях. В этилацетате и ацетоне обнаружена необычная зависимость  $[\eta]$  от  $\bar{M}_w$ , характеризуемая экспонентами в формуле  $[\eta] = K \bar{M}_w^\alpha$  соответственно 1,25 и 1,35. Дальнейшие аномалии наблюдаются при растворении этого полимера в диметилформамиде, однако при добавлении к ДМФА 30% (по объему) формамида удается устранить все аномалии и получить обычный для линейных полимеров закон вязкости с  $\alpha = 0,80$ .

2. Необычное поведение поли-*n*-КЭФМА в этилацетате и ацетоне обусловлено конфигурационной жесткостью макромолекул, источником которой является линия вторичных (водородных) связей, параллельная главной оси асимметричных частиц. Эти внутримолекулярные водородные связи, вероятнее всего, возникают между смежными или близкими амидными группами, хотя не исключено и образование водородных связей между амидными и карбэтокси-группами соседних мономерных звеньев.

3. Высокие значения экспонентов  $\alpha$  в этилацетате или ацетоне характерны для нарушенной стержневидной или эллипсоидальной структуры макромолекул, причем степень асимметрии растет с молекулярным весом. В этом отношении поли-*p*-КЭФМА напоминает синтетические полипептиды, а структурное превращение, вызываемое формамидом,— «дегенерацию» таких полипептидов. Формамид, конкурируя с макромолекулами за водородные связи, разрушает вторичную структуру и превращает полужесткую макромолекулу в обычный статистический клубок.

4. Обсуждены и другие физико-химические данные, также свидетельствующие о структурном превращении поли-*p*-КЭФМА при вариации растворителя.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
13 VIII 1958

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Четыркина, Г. А. Соколова, М. М. Котон. Высокомолек. соед., 1, 248, 1959.
2. L. Mandelkern, R. Flory. J. Chem. Phys., 20, 212, 1952.
3. Л. Б. Горбачева, С. Е. Бреслер, С. Я. Френкель. Биохимия, 22, 70, 1957.
4. В. Н. Цветков, В. Г. Алдошин, Ж. физ. химии (в печати).
5. П. А. Финогенов, Ж. техн. физики, 20, 480, 1950.
6. P. Debue, A. M. Busche, J. Chem. Phys., 16, 573, 1948.
7. J. G. Kirkwood, J. Riseman, J. Chem. Phys., 16, 565, 1948.
8. С. Я. Френкель. Успехи физ. наук, 52, 161, 1954.
9. Т. И. Самсонова, С. Я. Френкель. Коллоидн. ж. 20, 67, 1958.
10. Дж. Эдсалл, Размеры, форма и гидратация белковых молекул, в кн. «Белки», под ред. Г. Нейрата и К. Бэйли, Изд. ин. лит., М., 1956, стр. 180.
11. М. Н. Савицкая, С. Я. Френкель. Ж. физ. химии, 32, 1063, 1958.

#### PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF POLY-*p*-CARBOETHOXYPHENYLMETHACRYLAMIDE. I. ANOMALY IN THE INTRINSIC VISCOSITY-MOLECULAR WEIGHT RELATIONSHIP OF POLY-*p*-CARBOETHOXYPHENYLMETHACRYLAMIDE

*G. M. Chetyrkina, V. G. Aldoshin, S. Ya. Frenkel*

#### Summary

The incorporation of a carboethoxy group in the para-position of phenylmethacrylamide leads to sharp increase in monomer reactivity and a 10-fold increase in the polymerization rate (G. M. Chetyrkina, G. A. Sokolova, M. M. Koton, Zhurn. Vysokomolek. Soed., 1, 248, 1959). A study in neutral solvents of some hydrodynamic characteristics of the polymer formed disclosed a number of anomalies that may be explained by the assumption of configurational rigidity in the poly-*p*-carboethoxyphenylmethacrylamide macromolecules. In order to prove that rigidity is due to intramolecular hydrogen bonding the intrinsic viscosity was measured in a competitive solvent system (dimethylformamide  $\nparallel$  30% formamide). All anomalies disappear in this solvent and the *p*-carboxyphenylmethacrylamide molecules behave as ordinary statistical coils.

It has been suggested that the configuration of macromolecules formed as the result of polymerization affects the rate of their growth.