

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИКАРБЭТОКСИФЕНИЛМЕТАКРИЛАМИДА (ПКЭФМА)**

II. СРАВНЕНИЕ *n*- И *o*-ИЗОМЕРОВ

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

**Вводные замечания**

При изучении полимеризации ряда *N*-замещенных фенилметакриламидов [1,2] была выявлена сильная ассоциация молекул *m*- и *n*-изомеров за счет водородных связей. Эта ассоциация заметно снижала скорость полимеризации. Указанные эффекты были изучены в ряду изомерных карбэтоксифенилметакриламидов. В *o*-изомере водородная связь насыщается внутримолекулярно<sup>1</sup> (см. ниже, стр. 212), что было установлено прямым ИК-анализом [3]. Поэтому *o*-КЭФМА не подвержен ассоциации и полимеризуется значительно быстрее, нежели *m*- и *n*-изомеры.

В работе [4] была описана аномалия характеристической вязкости *n*-ПКЭФМА, которая была приписана нами образованию внутрицепных водородных связей, придающих макромолекуле известную степень жесткости того же характера, что в  $\alpha$ -спиральных полипептидах. В силу ряда причин тогда эта аномалия не могла быть исследована достаточно подробно, и ее количественная сторона нуждалась в уточнении. Первая половина настоящей работы посвящена исследованию поведения *o*- и *n*-ПКЭФМА в диметилформамиде (ДМФ) — растворителе, где аномалия проявлялась особенно сильно. Мы ожидали, что внутримономерное насыщение Н-связи в *o*-изомере сведет аномалию на нет, т. е. окажет на макромолекулярную структуру ПКЭФМА такое же воздействие, как «денатурирующий агент» формамид, избирательно сольватирующий амидные группы и разрушающий внутрицепные водородные связи [4]. Наряду с этим мы хотели сопоставить молекулярно-весовые распределения *n*- и *o*-полимеров, чтобы вынести некоторые заключения о влиянии положения карбэтоксигруппы на механизм полимеризации и, в частности, на активность растворящих макrorадикалов.

**Экспериментальная часть**

*o*- и *n*-КЭФМА были синтезированы согласно описанной ранее методике [5].

*n*-КЭФМА полимеризовался в массе со ступенчатым подъемом температуры от 110 до 140° (по 24 часа при 110 и 125° и 10 час. при 140°) и с использованием в качестве инициатора перекиси третичного бутила (0,3%). Из полимера была получена 21 фракция осаждением из 1%-ного ацетонового раствора 2 : 1 ацетон — водной смесью. Фракции очищались переосаждением, высушивались до постоянного веса, и затем рассчитывались их весовые доли. Затем определялись характеристические вязкости  $[\eta]$  фракций в этилацетате, хлороформе и ДМФ и седиментационные коэффициенты (*S*) в ДМФ. Растворители были градаций ХЧ или ЧДА и дополнительно обезвоживались стандартным образом.

*o*-КЭФМА полимеризовался в массе со смесью инициаторов (0,2% перекиси третичного бутила + 0,1% перекиси бензоила) при нагревании в течение 106 час. (по

<sup>1</sup> В дальнейшем, при переходе к макромолекулам, мы во избежание путаницы будем различать внутрицепные (т. е. внутримолекулярные, но межмономерные) и внутримономерные водородные связи.

Таблица 1

Результаты фракционирования *n*-ПКЭФМА

| №<br>п. п.      | Весовая<br>доля, % | Интегральная<br>весовая<br>доля, % | В ДМФ              |                            |                        | В этил-<br>апеатате<br>[η] | $M \times 10^{-6}$ |
|-----------------|--------------------|------------------------------------|--------------------|----------------------------|------------------------|----------------------------|--------------------|
|                 |                    |                                    | [η], $\text{dl/g}$ | $S_0$ , ед.<br>Сведенберга | $M S_0 \times 10^{-6}$ |                            |                    |
| 21 <sup>1</sup> | 2,74               | 2,74                               | 0,25               | 4,08                       | 0,093                  | 0,20                       | 0,093              |
| 20              | 1,47               | 4,21                               |                    |                            |                        | 0,21                       | 0,103              |
| 19              | 2,10               | 6,31                               |                    |                            |                        | 0,25                       | 0,150              |
| 18              | 2,08               | 8,39                               |                    |                            |                        | 0,27                       | 0,174              |
| 17              | 6,63               | 15,02                              |                    |                            |                        | 0,33                       | 0,249              |
| 16              | 2,86               | 17,88                              |                    |                            |                        | 0,34                       | 0,255              |
| 15              | 2,06               | 19,94                              |                    |                            |                        | 0,39                       | 0,317              |
| 14              | 2,37               | 22,31                              | 0,51               | 7,46                       | 0,330                  | 0,40                       | 0,330              |
| 13              | 9,01               | 31,32                              |                    |                            |                        | 0,48                       | 0,369              |
| 12              | 3,19               | 34,51                              |                    |                            |                        | 0,54                       | 0,552              |
| 11              | 3,81               | 38,32                              | 0,76               | 8,69                       | 0,500                  | 0,60                       | 0,636              |
| 10              | 3,53               | 41,85                              |                    |                            |                        | 0,65                       | 0,724              |
| 9               | 3,84               | 45,69                              |                    |                            |                        | 0,70                       | 0,804              |
| 8               | 3,39               | 49,08                              |                    |                            |                        | 0,75                       |                    |
| 7               | 5,00               | 54,08                              |                    |                            |                        | 0,74                       | 0,878              |
| 6               | 3,11               | 57,49                              |                    |                            |                        | 0,75                       |                    |
| 5               | 5,07               | 62,56                              |                    |                            |                        | 0,95                       | 1,18               |
| 4               | 3,26               | 65,82                              |                    |                            |                        | 0,97                       |                    |
| 3               | 2,44               | 68,26                              |                    |                            |                        | 0,99                       | 1,39               |
| 2               | 28,70              | 96,96                              |                    |                            |                        | 1,15                       | 1,73               |
| 1               | 3,04               | 100,00                             | 3,44               | 14,49                      | 2,31                   | 1,99                       | 2,31               |

<sup>1</sup> Фракции пронумерованы в порядке их выпадания в осадок. Поскольку построение кривой осаждения производится от малых к высоким молекулярным весам, фракции в табл. 1 и 2 расположены «в обратном» порядке.

Таблица 2

Результаты фракционирования *o*-ПКЭФМА

| №<br>п. п. | Весовая<br>доля, % | Интегральная<br>весовая<br>доля, % | [η], $\text{dl/g}$<br>в $\text{CHCl}_3$ | [η], $\text{dl/g}$<br>в ДМФ | $S_0$ , ед.<br>Сведенберга | $M S_0 \times 10^{-6}$ | $M \times 10^{-6}$ |
|------------|--------------------|------------------------------------|---|-----------------------------|----------------------------|------------------------|--------------------|
| 13         | 8,00               | 8,00                               | 0,15                                    |                             |                            |                        | 0,026              |
| 12         | 5,89               | 13,89                              | 0,50                                    | 0,31                        |                            |                        | 0,296              |
| 11         | 2,75               | 16,64                              | 0,85                                    |                             |                            |                        | 0,857              |
| 10         | 4,37               | 21,01                              | 1,40                                    | 0,80                        | 19,38                      | 2,03                   | 2,36               |
| 9          | 5,97               | 30,74                              | 2,60                                    |                             |                            |                        | 8,30               |
| 8          | 3,76               | 37,19                              | 2,70                                    |                             |                            |                        | 8,70               |
| 7          | 6,45               | 42,90                              | 2,80                                    | 1,80                        | 36,23                      | 7,8                    | 9,60               |
| 6          | 5,71               | 52,20                              | 3,15                                    | 2,20                        |                            |                        | 12,16              |
| 5          | 3,95               | 56,67                              | 3,30                                    | 2,30                        | 51,02                      | 14,9                   | 13,30              |
| 4          | 5,35               | 78,57                              | 3,60                                    | 2,40                        |                            |                        | 15,90              |
| 3          | 4,47               | 100,0                              | 4,40                                    | 3,10                        | 62,50                      | 23,3                   | 24,00              |
| 2          | 21,90              |                                    |   |                             |                            |                        |                    |
| 1          | 21,44              |                                    |   |                             |                            |                        |                    |

24 часа при 60, 80, 100 и 120° и 10 час. при 140°. *o*-ПКЭФМА был разделен на 13 фракций осаждением из 3%-ного раствора в дихлорэтане 1 : 1 смесью метанол — дихлорэтан. Полученные фракции анализировались так же, как фракции полимера из *n*-КЭФМА.

Выход обоих полимеров составлял около 90%. Остатки после фракционирования, представляющие собой олигомерные продукты, при анализе полидисперсности не учитывались. Все результаты фракционирования и последующих измерений и расчетов приведены в табл. 1 и 2.

Молекулярные веса рассчитывались по формуле [6]:

$$2,5 \times 10^6 = \frac{N \eta_0}{1 - \rho} S_0 ([\eta]/M^2)^{1/2}. \quad (1)$$

Здесь  $N$  — число Авогадро,  $\eta_0$  — вязкость и  $\rho$  — плотность растворителя,  $v$  — парциальный удельный объем полимера,  $S_0$  — седиментационный коэффициент при бесконечном разбавлении. Численный коэффициент  $2,5 \times 10^6$  получается при подстановке значения  $S_0$  в CGS-единицах, а  $[\eta]$  в  $\text{dl/g}$ . В отличие от аналогичной формулы, где ком-

бинируются [η] и коэффициент диффузии, формула (1) дает значения молекулярного веса с малой погрешностью даже для сильно вытянутых частиц [7].

Измерения для определения молекулярного веса ( $M$ ) производились в ДМФ — [η] непосредственно при 20°, а значения  $S_0$  приводились стандартным образом к 20° и атмосферному давлению [8]. Поэтому в формуле [1]  $\eta_0 = 0,92 \text{ см}^2/\text{г}$  и  $\rho = 0,9515 \text{ г}/\text{см}^3$ .

Парциальные удельные объемы определялись в ДМФ пикнометрически [9] при 20°; для *o*-ПКЭФМА  $v = 0,807 \pm 0,009 \text{ мл/г}$  (для мономера  $0,885 \pm 0,005$ ) и для *n*-ПКЭФМА  $v = 0,755 \pm 0,006$  (для мономера  $0,890 \pm 0,005$ ). При экстраполяции  $S$  к 20° принималось  $d\nu/dT = 0,005 \text{ мл/г·градус}$  [8,9]. Значения  $S_0$  были получены линейной экстраполяцией  $1/S$  к бесконечному разбавлению [8].

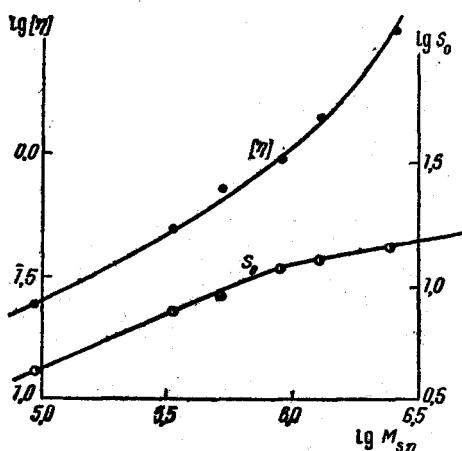


Рис. 1

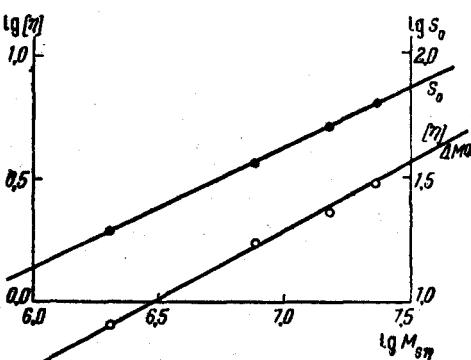
Рис. 1. Зависимость  $[\eta]$  и  $S_0$  *n*-ПКЭФМА в ДМФ от молекулярного весаРис. 2. То же, для *o*-ПКЭФМА

Рис. 2

На рис. 1 и 2 приведены зависимости  $S_0$  и  $[\eta]$  в ДМФ от среднегидродинамического молекулярного веса  $M_{S\eta}$ , рассчитанного по формуле (1). (Мы не приводим аналогичных графиков для других растворителей, так как анализу поведения ПКЭФМА в разных растворителях будет посвящена часть III этой серии.) Для дальнейшего анализа результатов фракционирования мы поступали следующим образом. На миллиметровой бумаге в  $\log - \log$  координатах строилась кривая зависимости  $[\eta]$  в этилацетате для *n*- и в хлороформе для *o*-ПКЭФМА от  $[\eta]$  соответствующих полимеров в ДМФ. По этим вспомогательным графикам интерполировались молекулярные веса «промежуточных» фракций, для которых измерения  $[\eta]$  в ДМФ не производились. Эта процедура в принципе равносочетана непосредственной градуировке соответствующих  $[\eta]$  по  $M_{S\eta}$  в ДМФ, но обладает тем преимуществом, что позволяет лучше сгладить статистический разброс индивидуальных измерений  $[\eta]$ . В последних столбцах табл. 1 и 2 приведены интерполированные значения  $M$ , по которым уже строились ступенчатые интегральные кривые осаждения. Разумеется, «сглаженные» значения  $M$  в отдельных случаях несколько отличаются от  $M_{S\eta}$ .

Заметим в заключение, что средневесовые молекулярные веса отдельных фракций *n*-ПКЭФМА, определенные рассеянием света в этилацетате с точностью до 10% совпадают с весами, приведенными в последнем столбце табл. 1<sup>1</sup>.

#### Обсуждение результатов

**A. Гидродинамические свойства.** 1. *o*-Полимер. Мы начинаем с *o*-полимера, так как в его гидродинамическом поведении нет ничего необычного. Из табл. 2 и рис. 2 следует: в ДМФ

$$[\eta] = 2,72 \times 10^{-4} M_{S\eta}^{0,55}, \text{ дЛ/г, } S_0 = 1,81 \times 10^{-2} M_{S\eta}^{0,48}, \text{ ед. Сведберга.} \quad (2)$$

<sup>1</sup> Эти измерения, в связи с другим исследованием, были выполнены В. Е. Эскиным на фотогониометре Зиммовского типа [10].

и в  $\text{CHCl}_3$

$$[\eta] = 9,8 \times 10^{-4} M_{S_n}^{0,495}, (\lg [\eta]_{\text{CHCl}_3} = 0,20 + 0,9 \lg [\eta]_{\text{ДМФ}}) \quad (3)$$

Таким образом, в ДМФ макромолекулы *o*-ПКЭФМА уже ведут себя как весьма компактные клубки, а хлороформ, в сущности, оказывается при  $20^\circ$  θ-растворителем для этого полимера. В этилацетате *o*-ПКЭФМА нерастворим.

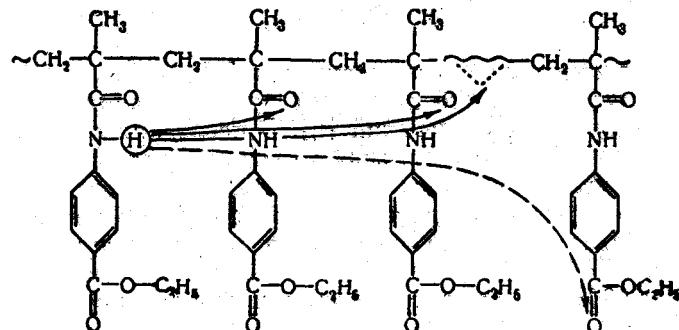
2. *n*-П о л и м е р. В работе [4] мы указывали, что выявленная нами аномалия гидродинамических свойств *n*-ПКЭФМА не была изучена в достаточно широком диапазоне молекулярных весов. Кроме того, сами измерения  $M$  нуждались в уточнении, так как асимметрия рассеяния не принималась во внимание, в то время как для высокомолекулярных фракций она (по данным В. Е. Эскина) достаточно велика.

Рассматривая табл. 1, легко убедиться, что зависимость  $\lg [\eta] - \lg M$  в этилацетате имеет такой же криволинейный ход, как и в ДМФ, но производная  $d \lg [\eta]/d \lg M$  становится больше 1 лишь при  $M_{S_n}$  выше  $10^6$ , а не в диапазоне  $10^5 - 10^6$ , как указывалось в работе [4]. В этой связи следует, однако, указать, что целимэр, описанный нами ранее [4], не идентичен исследованному в настоящей работе: это с очевидностью следует из того, что соотношения  $[\eta]$  в ДМФ и этилацетате указанных продуктов различны. Подобная чувствительность к тонким отличиям в процессах полимеризации характерна как раз для полимеров, содержащих в цепи высокоупорядоченные жесткие блоки, стабилизированные подольными водородными связями [11].

Вместе с тем совершенно очевидно повторение аномалии характеристической вязкости в ДМФ, описанной в работе [4]:  $\lg [\eta]$  оказывается резко криволинейной функцией  $\lg M$ . Из рис. 1 видно, что начальный наклон кривой лишь ненамного превышает 0,5, тогда как на заключительном участке, вблизи  $M = 2 \times 10^6$ , становится 1,5, все еще не достигая асимптотического значения (линия не выпрямляется).

В работе [4] мы предположили, что эта аномалия обусловлена образованием линий внутрицепных водородных связей, поскольку удавалось устранить ее добавлением формамида — типичного денатуранта белков.

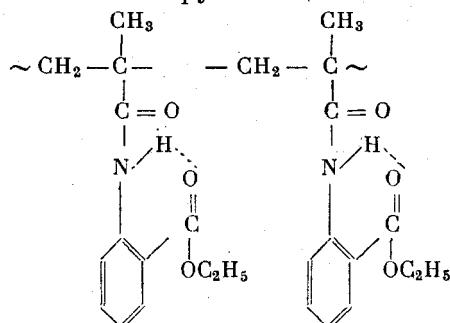
Отсутствие аномалии в *o*-полимере является вторым независимым подтверждением наших предположений. В самом деле, цепочку *n*-полимера можно схематически представить следующим образом:



Обведенный кружком амидный водород в принципе может образовать водородную связь с карбонильными кислородами ближайших или близких вдоль цепи амидных групп (силочные стрелки) или с карбонильными кислородами карбэтоксигрупп более удаленных вдоль цепи звеньев (пунктирная стрелка), оказавшихся рядом из-за скручивания цепочки в клубок.

Мы пока ничего не знаем о микроkonформации цепочки *n*-ПКЭФМА. Независимо от степени ее стереорегулярности, мы можем, однако, из самых общих соображений утверждать, что она скручена в спираль таким образом, чтобы обеспечить максимальное разделение массивных боковых групп. Именно поэтому практически невероятна водородная связь между амидной и карбэтоксигруппой близких соседей, тогда как вероятность образования H-связи между ближайшими, вторыми, третьими и т. д. вдоль цепи соседями определяется фактической конформацией цепи. Если бы цепь была просто вытянута, что маловероятно, то межамидные связи должны были бы возникать между ближайшими звеньями, а если ее конформация напоминает спирали поли-*L*-фенилаланина или поли- $\gamma$ -бензил-*L*-глутамата [11], то межамидные связи, направленные параллельно оси от витка к витку, могут возникать между каждым первым и четвертым вдоль цепи звеньями. Чем шире витки спирали, тем больше будет расстояние вдоль цепи между звеньями, занимающими одинаковые положения в смежных витках.

Теперь вернемся к *o*-полимеру. Его цепочка имеет вид:



Поскольку внутримолекулярная связь здесь существовала еще в мономере (показана пунктиром), она, естественно, сохраняется и в полимерной цепочке — но это внутримономерная H-связь, которая никак не способна породить самоподдерживающую конформацию типа полипептидной *a*-спирали. Утрируя, можно сказать, что амидная и карбэтоксигруппа в *o*-положении «нейтрализуют» друг друга, и никакие структурирующие H-связи, как в цепочке *n*-полимера, уже образоваться не могут. Из-за этой связанности карбэтоксигруппы, вероятно, *o*-полимер и утрачивает растворимость в этилацетате. Но если последняя в самом деле определяется в основном свободой или блокадой карбэтоксигруппы, то ясно, что в *n*-полимере она должна быть свободна. А это в свою очередь означает, что в цепочке *n*-полимера доминирует образование межамидных водородных связей.

Вернемся теперь к рис. 1. Кривая  $\lg [\eta] - \lg M$ , взятая в отдельности, может быть истолкована двояко [12], но в комбинации с кривой  $\lg S_0 - \lg M$  она интерпретируется совершенно однозначным образом. В самом деле, производная  $d \lg S_0 / d \lg M$  асимптотически стремится к нулю при больших *M*, тогда как предел  $d \lg [\eta] / d \lg M$  при  $M \rightarrow \infty$ , видимо, близок к 2. Это означает, что асимметрия макромолекул *n*-полимера прогрессирующим образом возрастает, и при больших *M* они становятся почти стержневидными. Поскольку, однако, закон гомологии для жестких палочек  $[\eta] \sim M^{1.8}$  не удовлетворяется, следует принять, что макромолекулы представляют собой цилиндры с медленно растущим осевым отношением. Такой модели соответствует спиральная конформация, укрепленная межамидными водородными связями, со сравнительно большим диаметром витков. Аналогичным образом трактуется сходная гидродинамическая аномалия поли-*a*-*D*, *L*-фенилаланина [11]. Сказать что-либо большее на основе одних только гидродинамических измерений о реальной конформации *n*-ПКЭФМА мы не можем.

**Б. Молекулярно-весовые распределения.** Как видно из табл. 1 и 2, фракционирование было не вполне удачным; в особенности это касается  $\alpha$ -полимера, где вначале выпали две очень большие фракции, правда, почти вдвое различающиеся по молекулярному весу. В силу этой неравномерности фракционирования неосторожное проведение сглаженной кривой  $W(M)$  по правилу Шульца — Динглингера [13], т. е. через середины ступенек, может привести к ложным точкам перегиба. Мы воспользовались в этой связи следующим методом статистического анализа данных фракционирования, который может иметь более общие приложения. Дело в том, что при нормально протекающей радикальной полимеризации молекулярно-весовое распределение (МВР) может изменяться в пределах от наиболее вероятной функции Флори [6] с  $M_w : M_n = 2$ , соответствующей обрыву кинетических цепей в результате диспропорционирования, до «рекомбинационного» распределения с  $M_w : M_n = 3/2$ . В последние годы был предложен целый ряд аналитических и графоаналитических приемов для подбора «теоретических» МВР, т. е. основанных на приблизительном знании механизма полимеризации, наилучшим образом совместимых с экспериментальными кривыми фракционирования (см. например, [14, 15] и библиографию к этим работам). В нашем случае анализ свелся бы к сопоставлению сглаженных кривых со всем многообразием теоретических интегральных кривых, заключенных в диапазоне от

$$W(M) = 1 - e^{-\alpha M} (\alpha M + 1) \quad (4)$$

(распределение Флори;  $M_n = 1/\alpha$ ;  $M_w = 2/\alpha$ ;  $M_z = 3/\alpha$  и т. д., обозначения средних молекулярных весов обычные) до

$$W(M) = 1 - e^{-\alpha M} \left( 1 + \alpha M + \frac{\alpha^2 M^2}{2} \right) \quad (5)$$

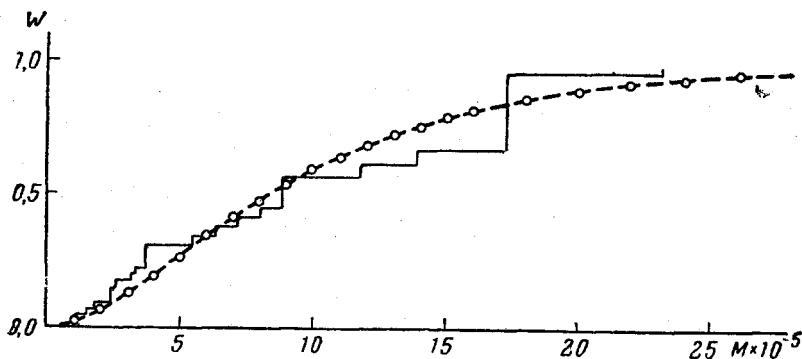
(рекомбинационное распределение;  $M_n = 2/\alpha$ ;  $M_w = 3/\alpha$ ;  $M_z = 4/\alpha$  и т. д.). Упоминавшиеся графоаналитические методы крайне громоздки и занимают много времени. На наш взгляд, эти практические неудобства обусловлены недооценкой прямого расчета  $M_n$ ,  $M_w$  и  $M_z$  по данным фракционирования, разумеется при условии, что количество фракций достаточно велико и различия молекулярных весов  $M_i$  этих фракций при неравномерном распределении массы, как в табл. 2, увеличиваются, если весовые доли  $W_i$  соседних фракций велики. Выпадение в осадок больших масс вещества при малом смещении вдоль оси молекулярных весов означало бы попросту отсутствие селективности при фракционировании.

Нетрудно показать, что приблизительно одинаковым соотношениям  $M_z : M_w : M_n$  может соответствовать множество линий, различными способами проведенных через ступеньки. Правильна из них будет лишь та, которая соответствует определенному кинетическому механизму. Так, отношения средних весов лучше «чувствуют» эти механизмы, нежели сглаженные линии, проведенные через ступеньки. Это видно из анализа, приведенного на рис. 3. Сглаженная линия соответствует  $M_z : M_w : M_n \approx 3 : 2 : 1$ . С другой стороны, средние веса, непосредственно рассчитанные по очевидным формулам

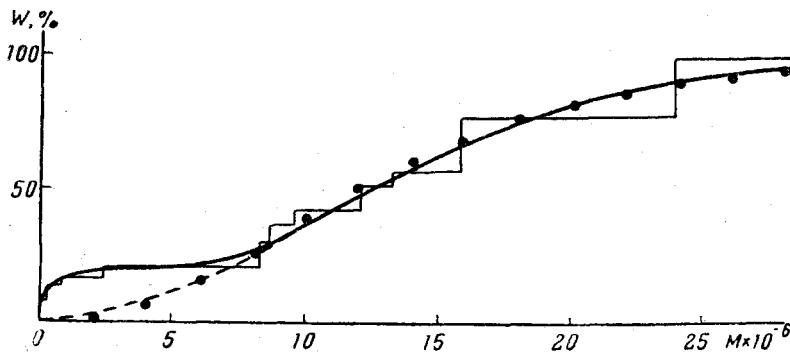
$$M_n = \frac{1}{\sum W_i/M_i}; \quad M_w = \sum W_i M_i; \quad M_z = \frac{\sum W_i M_i^2}{\sum W_i M_i}, \quad (6)$$

равны соответственно  $M_n = 490\,000$ ,  $M_w = 992\,000$ ,  $M_z = 1\,402\,000$ , т. е. тоже  $M_z : M_w : M_n \approx 3 : 2 : 1$ . Следовательно, истинное распределение должно быть типа (4) с  $\alpha = 2/M_w = 2 \cdot 0,161 \times 10^{-6}$ . Мы пользуемся именно  $M_w$ , так как этот вес наиболее надежен при прямом расчете по  $W_i$  и  $M_i$ . Подстановка  $\alpha$  в (4) дает теоретическую кривую, изображенную точками на рис. 3. Еще раз подчеркиваем, что в отношении значений

$M_n$ ,  $M_w$ ,  $M_z$  эта и любая другая сглаженная кривая почти идентичны. Однако сглаженная кривая сохраняет в себе все случайные дефекты фракционирования, тогда как теоретическая кривая дает реальное МВР, возникшее в результате обрыва цепей диспропорционированием или переносом на мономер (см. [14]).

Рис. 3. МВР *n*-ПКЭФМА

Ступеньки — экспериментальная интегральная кривая фракционирования, точки — «теоретическая» кривая

Рис. 4. То же, для *o*-ПКЭФМА

Пунктирная линия разделяет основное и сателлитное МВР

Сложнее обстоит дело с *o*-полимером. Прямой расчет по формулам (6) дает «бессмысленное» значение  $M_n$  порядка  $10^6$ , при  $M_w \approx 1,3 \times 10^7$  и  $M_z \approx 1,7 \times 10^7$ . Более внимательное рассмотрение табл. 2 и рис. 4 показывает, однако, что здесь мы сталкиваемся с суперпозицией двух распределений, одно из которых дало бы на дифференциальной кривой распределения сателлитный максимум вблизи  $M = 10^6$ , а другое является «основным» МВР. По отношению  $M_z : M_w = 1,33$  (на самом деле немного меньше) можно найти в первом приближении  $M_n \approx 9 \times 10^6$  и отсечь сателлитное МВР по пунктирной линии так, чтобы оставшееся распределение ближе всего удовлетворяло соотношению  $M_z : M_w : M_n = 4 : 3 : 2$ . Теперь — уже во втором приближении — мы получаем по сплошной кривой  $M_z = 1,7 \times 10^7$ ,  $M_w = 1,32 \times 10^7$ ,  $M_n = 0,906 \times 10^7$ . Это распределение все еще немного, примерно на 3%, уже, чем (6), и мы исправляем его, полагая  $\alpha = 3/M_w$  и подставляя эту величину в (5). Соответствующее теоретическое рекомбинационное МВР изображено на рис. 4 точками.

Появление сателлитного МВР у *o*-ПКЭФМА обусловлено, вероятно, последней ступенью подъема температуры и микрогетерогенностью системы на поздних стадиях полимеризации. Самым интересным

результатом является резкое изменение поведения макрорадикалов из-за взаимной «нейтрализации» амидной и карбэтоксигруппы в каждом звене. Отражением этого изменившегося поведения является изменение характера МВР. «Нейтрализация» привела, в сущности, к тому, что радикальный конец растущей цепи *o*-ПКЭФМА стал похож на  $\beta$ -метилстирольный радикал, для которого характерна тенденция к рекомбинации. Так как рекомбинируют обычно менее реакционноспособные радикалы, можно заключить, что свободная карбэтоксигруппа в *n*-положении повышает реакционноспособность. Это заключение не противоречит тому факту, что скорость роста цепей *o*-полимера намного превышает скорость роста *n*-полимера: как уже отмечалось [3], межмономерные водородные связи в полимеризующейся системе *n*-КЭФМА резко тормозят рост цепей. По этой же причине  $M_n$  *o*-полимера на порядок выше, чем *n*-полимера. Напоминаем, что параметр  $\alpha$  равен отношению скоростей обрыва и роста цепей деленному на молекулярный вес мономера.

Авторы высоко ценят любезность В. Е. Эскина, ознакомившего их с результатами своих измерений рассеяния света от растворов *n*-КЭФМА в этилацетате [10].

### Выводы

1. Подтверждено существование описанной в работе [4] гидродинамической аномалии *n*-ПКЭФМА в диметилформамиде, проявляющейся в отклонении от линейности функций  $\lg [\eta] = \varphi (\lg M)$  и  $\lg S_0 = \psi (\lg M)$ . Асимптотические значения наклонов на соответствующих графиках при  $M > 2 \times 10^6$  приближаются к 2 и 0, что характерно для стержневидных частиц. По-видимому, макромолекула *n*-ПКЭФМА имеет в диметилформамиде цилиндрическую конформацию со сравнительно большим сечением и высотой, пропорциональной  $M$ . Жесткость этой конформации обеспечивается внутрицепочными водородными связями типа Н-связей в полипептидных  $\alpha$ -спиралях. Макромолекулы *o*-ПКЭФМА, благодаря внутримономерному замыканию Н-связи, имеют в диметилформамиде конформацию обычных статистических клубков.

2. Сравнение молекулярно-весового распределения *n*- и *o*-полимеров выявляет резкие различия в поведении radicalных концов растущих цепочек в зависимости от положения карбэтоксигруппы. Молекулярно-весовое распределение *o*-ПКЭФМА носит рекомбинационный характер и сдвинуто на порядок вдоль оси  $M$  по сравнению с «наиболее вероятным молекулярно-весовым распределением» Флори для *n*-КЭФМА.

3. Предложен новый метод статистического анализа результатов фракционирования, основанный на прямом расчете  $M_n$ ,  $M_w$  и  $M_z$  по молекулярным весам и весовым долям фракций.

Институт высокомолекулярных  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
8 II 1961

### ЛИТЕРАТУРА

1. Т. А. Соколова, В. Н. Никитин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 511; Т. А. Соколова, Л. А. Овсянникова, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, № 10, 1822.
2. Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., 1, 1599, 1959.
3. Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, В. Н. Никитин, Высокомолек. соед., 1, 506, 1959.
4. Г. М. Четыркина, В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 1, 1133, 1959.
5. М. М. Котон, Т. А. Соколова, Г. М. Четыркина, Ж. общ. химии, 27, 185, 1957.
6. P. J. Flory, Principles of Polymer Chemistry. Cornell Univ. Press, Ithaca, N. Y., 1953.
7. P. Doty, Collection Czechoslovak Chem. Comm., 22, 5, 1957.

8. С. Я. Френкель, Ж. техн. физики, 24, 2169, 1954; R. Baldwin, K. Van Holde. Fortschr. Hoch.-Polym.-Forsch., 1, 451, 1960.
9. T. Svedberg, K. O. Pedersen, The Ultracentrifuge, Oxford, 1940.
10. В. Е. Эскин, О. З. Короткина. Высокомолек. соед., 3, 1805, 1961.
11. Ch. Lapp, J. Marchal, C. r. Ac. Sci., 248, 2351, 1959.
12. Sz. Frenkel, MTA Kém. Tudományok osztályának Kozleményei, 14, 63—123, 1960.
13. G. V. Schulz, A. Dinglinger, Z. phys. Chem., 1343, 47, 1939.
14. С. Я. Френкель, Успехи химии и технол. полимеров, сб. 3, Госхимиздат, 1960, стр. 160—183.
15. C. Booth, L. Beason, J. Polymer Sci., 42, 81, 93, 1960.

**PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES  
OF POLYCARBETHOXYPHENYLMETHACRYLAMIDE (PCEPMA). II. COMPARISON  
OF THE PARA AND ORTHO ISOMERS**

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

S u m m a r y

The hydrodynamic anomaly of para-PCEPMA in dimethylformamide described by us previously (Vysokomol. Soed. 1, 1133, 1959), manifesting itself in the deviation of the function  $\lg[\eta] = \Psi(\lg M)$  and  $\lg S_0 = \Psi(\lg M)$  from linearity has been confirmed. The asymptotic values of the slopes on the corresponding plots for  $M > 2 \times 10^6$  approach 2 and 0, which is characteristic of rod-like particles. Apparently a PCEPMA molecule in dimethylformamide has a cylindrical conformation with a comparatively large cross section and with height proportional to  $M$ . The rigidity of the conformation is due to internal hydrogen bonds of the type of H bonds in  $\alpha$ -helices of polypeptides. Because of the intramonomeric closing of the H bonds macromolecules of ortho-PCEPMA in dimethylformamide have the usual conformation of statistical coils. Comparison of the molecular weight distribution of para and ortho polymers shows a sharp difference in the behavior of the radical ends of the growing chains, depending upon the position of the carbethoxy group. The molecular weight distribution of ortho-PCEPMA bears a recombination character and is displaced by an order of magnitude along the  $M$  axis in comparison with the «most probable molecular weight distribution» of Flory for para-PCEPMA. A new method has been proposed for the statistical analysis of the results of fractionation. This is based on direct calculation of  $M_n$ ,  $M_w$  and  $M_z$  from the relative weights and molecule weights of the fractions.