

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том VI

№ 8

1964

УДК 66.095.26+678.744

## ГИДРОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКАРБЭТОКСИФЕНИЛМЕТАКРИЛАМИДОВ. III

С. Я. Френкель, С. И. Кленин

Описанные в предыдущих сообщениях [1, 2] гидродинамические свойства *пара*- и *орто*-поликарбэтоксифенилметакриламидов (соответственно *n*- и *o*-ПКЭФМА) выявили ряд аномалий гидродинамического проведения *n*-ПКЭФМА в таких растворителях, как этилацетат и диметилформамид (ДМФ). Эти аномалии были объяснены развитием структурной жесткости в макромолекулах *n*-ПКЭФМА, обусловленной возможностью образования внутрицепных водородных связей между амидными группами или амидным водородом и карбонильным кислородом карбэтокси-группы. При «денатурации» *n*-ПКЭФМА формамидом аномалии исчезают; не наблюдаются они и в *o*-ПКЭФМА, где образование внутрицепных водородных связей невозможно вследствие «замыкания» Н-связи в каждом мономерном звене.

Результаты измерений, однако, не позволяли сделать какое-либо заключение о вероятной форме макромолекул *n*-ПКЭФМА; более того, в ряде последующих работ [3, 4] само существование аномалии в какой-то степени было подвергнуто сомнению. Так, Эскин и Короткина [3], определив рассеянием света макромолекулярные веса тех же фракций *n*-ПКЭФМА, что и в работе [2], получили в этилацетате нормальный закон вязкости  $[\eta] = K_n M^a$  (с постоянным значением экспонента); Никитин и Шаропова [4], исследуя ИК-спектры поглощения растворов *n*-ПКЭФМА в хлороформе, пришли к заключению, что лишь незначительная доля амидных водородов участвует в образовании внутрицепных Н-связей. Этот результат исключает образование спиральных макромолекул *n*-ПКЭФМА (по крайней мере в хлороформе), что предлагалось в [1] и [2] в качестве одной из возможных интерпретаций аномалии. Поэтому представлялось целесообразным вернуться еще раз к работе [2], дополнив данные для растворов в ДМФ результатами измерений констант седиментации и диффузии в этилацетате, выполненными на фракциях того же происхождения, что и в работах [2] и [3]. Сопоставление экспериментальных данных, полученных четырьмя различными методами (седиментация, диффузия, вискозиметрия, рассеяние света), повышает надежность интерпретации и позволяет пролить дополнительный свет на сущность гидродинамической аномалии *n*-ПКЭФМА.

Проведение опытов. Седиментационные коэффициенты определяли на ультрацентрифуге Сведберга, снабженной оптической схемой скрещенных диафрагм с фазоконтрастной пластинкой. Опыты проводили при 40 000 об/мин, и седиментационные коэффициенты стандартным образом приводились к 1 атм и 20°. Константы седиментации были получены экстраполяцией к бесконечному разбавлению на совмещенных графиках  $S = f(c)$  и  $S = \varphi(Sc)$ . Монотонное возрастание  $S$  с разбавлением исключает возможность ассоциации при концентрациях  $\leq 4$  мг/мл. Коэффициенты диффузии определяли на диффузиометре Цветкова [5] в области разбавлений ( $< 0,05\%$ ), где практически исчезают концентрационные эффекты. Молекулярные веса определяли по формуле Сведберга ( $M_{sp}$ ), а также на основе инвариантов Цвет-

кова — Флори — Манделькерна при комбинациях  $[\eta]$  с  $S_0(M_{S\eta})$  и  $D_0(M_{D\eta})$  и при подстановке значения  $\Phi^{1/2}P^{-1} = 2,5 \cdot 10^6$ . Все данные соответствуют  $20^\circ$ . Для дальнейшей интерпретации существенно указать точность измерений. Для  $S_0$  и  $[\eta]$  ее можно оценить в  $\pm 5\%$ , для  $D_0$  и  $M_w$  (рассеяние света) — в  $\pm 10\%$ . Остальные детали см. в работах [2] и [3].

## Результаты и их обсуждение

Экспериментальные данные представлены в таблице. В последнем ее столбце приводятся значения  $M_{S\eta}$  для ДМФ. Они были получены следующим образом. По данным табл. 1 работы [2] был построен график, связывающий  $[\eta]$  в этилацетате с  $[\eta]$  в ДМФ, и по интерполированным таким образом значениям  $[\eta]_{DMF}$  был определен  $M_{S\eta}$  по рис. 2 работы [2].

### Результаты измерений в этилацетате ( $20^\circ C$ )

( $S_0$  в единицах Сведберга,  $D_0$  в единицах Фика ( $10^{-7} \text{ см}^2/\text{сек}$ ))

Фракции, №	$S_0$	$D_0$	$[\eta], \text{д.г./с}$	$M \times 10^{-5}$				
				$SD$	$S\eta$	$D\eta$	$M_w$	$S\eta (\text{ДМФ})$
2	31,0	2,15	1,09	10,97	11,70	10,60	9,6	17,3
3	27,6	2,40	1,01	8,75	9,26	8,31	10,8	14,0
5	26,2	2,85	0,79	6,98	7,09	7,30	7,9	8,8
8	23,8	5,40	0,62	3,35	5,81	1,23	5,6*	6,5
10	22,7	5,60	0,57	3,08	5,20	1,20	5,1*	5,8
12	21,5	6,10	0,54	2,68	4,70	0,97	4,7	5,5
15	17,7	7,40	0,37	1,81	2,86	0,80	3,1	3,1
16	14,9	8,20	0,32	1,38	2,08	0,67	2,4*	2,3
19	12,9	9,15	0,25	1,08	1,40	0,53	1,8	1,5

\* Интерполяция по  $[\eta]$  [3].

Отличительной особенностью этих результатов является исчезновение соответствия между различным способом определенными молекулярными весами ниже  $M = 7 \cdot 10^5$ . Сразу же заметим, что, наоборот, именно выше этой цифры начинается аномалия  $[\eta]$  в ДМФ [2]. Эти несоответствия серьезным образом затрудняют интерпретацию гидродинамических измерений, так как неясно, какими весами следует пользоваться для построения графиков  $\lg [\eta] - \lg M$ ,  $\lg S_0 - \lg M$  и т. д. Чтобы свести произвольное толкование к минимуму, мы вообще отказались от стандартных построений и вместо них построили графики  $\lg S_0$  (или  $\lg D_0$ ) —  $\lg [\eta]$  для этилацетата и ДМФ (по данным табл. 1 работы [2]). Эти графики не связаны ни с какими априорными допущениями о полимолекулярности фракций или аномальной жесткости молекул. (Здесь уместно заметить, что для нефракционированного *n*-ПКЭФМА  $M_w / M_n = 2$ ; сомнительно поэтому, что фракции очень полимолекулярны ( $M_w / M_n > 2$ )). Очевидно, при постоянстве экспонентов  $a$  и  $b$  в формулах  $(\eta) = K_\eta M^a$ ,  $S_0 = K_S M^{1-b}$ ,  $D_0 = K_D M^{-b}$ , наклон на графиках  $\lg S_0 - \lg (\eta)$  должен равняться

$$\gamma = d \lg S_0 / d \lg [\eta] = (1 - b) / a. \quad (1)$$

Мы видим, однако, что графики далеки от прямолинейности (рис. 1). При этом кривые для ДМФ и этилацетата практически параллельны. На их (начальных) прямолинейных участках  $\gamma \approx 0,72$ , что дает  $a = 0,64$  и  $b = 0,55$ . Примерно те же значения получились бы при построениях  $\lg S_0 - \lg M_w$  или  $\lg S_0 - \lg M_{S\eta}$  (эти два молекулярных веса лучше всего согласуются между собой в диапазоне  $M 10^6 - 10^5$ , и при некоторых дальнейших оценках мы ими будем пользоваться), которые здесь не приводятся. Большим  $M$  на рис. 1 работы (2) соответствует  $a = 1,4$  и  $b = 0,8$ .

Из рис. 1 находим для ДМФ (в этилацетате «асимптотическое» значение  $\gamma$  еще не достигнуто) в высокомолекулярной области  $\gamma = 0,17$ , т. е.  $a = 1,33$  и  $b = 0,78$ . Аналогичный анализ низкомолекулярного участка кривой  $\lg D_0 - \lg [\eta]$  рис. 1 дает  $a \approx 1,00$  и  $b \approx 0,65$ , т. е. в этом диапазоне отсутствует нормальная корреляция измерений  $S_0$ ,  $D_0$  и  $[\eta]$ . Мы еще раз подчеркиваем (см. таблицу), что она возникает выше  $M_w = 7 \cdot 10^5$ , т. е. как раз в той области, где возникают аномально большие значения  $a$  и  $b$ . От криволинейности не удается избавиться, если ограничиться одними измере-

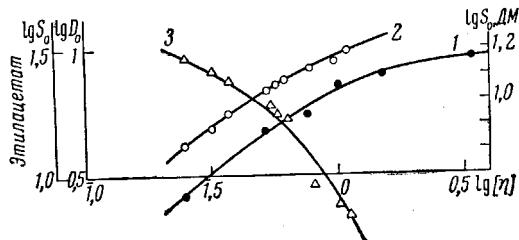


Рис. 1

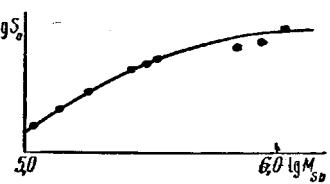


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость констант седиментации и диффузии от характеристической вязкости:

1 —  $S_0$  в ДМФ; 2 —  $S_0$  и 3 —  $D_0$  в этилацетате

Рис. 2. Зависимость  $S_0$  от  $M_{SD}$  n-ПКЭФМА в этилацетате

ниями  $S_0$  и  $D_0$  (рис. 2), хотя принято считать, что формула Сведберга свободна от всяких модельных допущений и поэтому наиболее надежна. Начальный участок этой кривой дает  $b = 0,4$ , что близко к предельному значению для сплошных частиц (0,33). Напротив, вблизи  $M_{SD} = 10^6$   $b \approx 0,85$ , в согласии с предыдущими оценками.

Нам представляется возможной лишь одна интерпретация, удовлетворительным образом объясняющая все особенности гидродинамического поведения n-ПКЭФМА в этилацетате и ДМФ, т. е.: 1) гидродинамическую (и термодинамическую, см. [1]) аномалию; 2) несоответствие  $M_w$  и гидродинамических средних, а также отсутствие обычной корреляции  $S_0$ ,  $D_0$  и  $[\eta]$ ; 3) то обстоятельство, что при больших  $M$  вес  $M_{S\eta}$  в ДМФ заметно выше, чем в этилацетате, тогда как при малых  $M$  возникает противоположная тенденция.

Допустим, существует конечная вероятность участия амидной группы n-ПКЭФМА в образовании внутрицепной H-связи. На основании экспериментальных данных Никитина и Шароновой [4] эта вероятность равна примерно 0,05 в хлороформе; возможно, в этилацетате или ДМФ (непрозрачных для ИК-света растворителях) она больше. При сравнительно малых  $M$  беспорядочное образование таких внутрицепных связей должно приводить к конфигурации «вулканизованного клубка», по аналогии с описанной одним из авторов и Алдошиным для сополимеров метилметакрилата и метакриловой кислоты [6]. Вулканизованные клубки не являются абсолютно жесткими (сплошными) частицами, но, с другой стороны, каждый из них обладает более или менее фиксированным внешним контуром, в отличие от обычного статистического клубка, который непрерывно изменяет свою конформацию. Так как H-связи образуются по закону случая, эти вулканизованные клубки должны характеризоваться выраженной полидисперсностью формы. По мере увеличения  $M$  общее количество петель в макромолекуле должно возрастать и, в принципе, должна возрастать жесткость вследствие возможного образования как «внутренних» петель, так и «внешних» макроциклов.

Согласно теории равновесной конформации статистических клубков Куна, асимметрия клубков должна несколько возрастать с увеличением молекулярного веса. Обычно это обстоятельство не отражается на харак-

тере графиков  $\lg(\eta) - \lg M$  или  $\lg S_0 - \lg M$ , так как клубки не обладают постоянством формы и графики характеризуют поведение усредненных (во времени) по мгновенным конформациям эквивалентных частиц. В данном случае нарастание асимметрии с молекулярным весом может в какой-то мере фиксироваться внутрицепными водородными связями. Наложение этого эффекта на полидисперсность формы, по-видимому, и приводит к искривлению графиков рис. 1 и 2. Поскольку эти эффекты невозможны исключить при измерении молекулярного веса методом, не чувствительным к форме, криволинейность сохраняется и при использовании определенного рассеянием света  $M_w$  для построения графиков  $\lg S_0$  и  $\lg D_0 - \lg M$  (см. рис. 3).

Анализ экспериментальных данных на основе соотношений Симхи-Перрена [7] для жестких частиц вряд ли целесообразен, так как макромолекулы *n*-ПКЭФМА все же являются сольватированными клубками, и жесткость их, обусловленная внутренним структурированием, ограничена. Судя по приводимым данным, этот эффект структурирования проявляется в ДМФ сильнее, но достаточно выражен и в этилацетате.

Изложенные соображения объясняют аномалию гидродинамических свойств *n*-ПКЭФМА. Несовпадение различных средних весов в «докритической» области ( $M < 7 \times 10^5$ ) может быть объяснено полидисперсностью формы. В работе Меньшова и одного из авторов [8] было показано, что при обычной полимолекулярности всегда имеет место неравенство  $M_{S\eta} > M_{SD} > M_{D\eta}$ . Косвенным образом в этой же работе было показано, что отношение  $M_{S\eta} / M_{D\eta}$  возрастает с увеличением асимметрии (при аномально высоких значениях экспонента  $a$  в законе вязкости). Можно показать прямым путем, что полидисперсность формы вносит дополнительный вклад в это отношение. Довольно примитивный расчет (который мы опускаем) показывает, что при реализации полидисперсности формы в чистом виде для гомологического ряда эллипсоидов вращения с осевым отношением  $p > 1$  имеют место следующие соотношения:

$$M_{S\eta} = M_{SD} (\bar{\lambda}^{-1})^{3/2} (\bar{\lambda}^3)^{1/2}, \quad M_{D\eta} = M_{SD} (\bar{\lambda}^{-1})^3 (\bar{\lambda}^3)^{-1}, \quad (2)$$

где  $\lambda = (f/f_0) 6\pi (3\bar{v}/4\pi N_A)^{1/2}$ ,  $N_A$  — число Авогадро, а  $f/f_0$  — коэффициент асимметрии [7], равный

$$f/f_0 = \frac{M^{3/2}}{S_0} \frac{(1 - \bar{v}_0)}{6\pi\rho_0} \left( \frac{4\pi}{3N_A^2\bar{v}} \right) \quad (3)$$

( $\rho$  и  $\eta_0$  — плотность и вязкость растворителя,  $\bar{v}$  — парциальный удельный объем полимера).

Иными словами, и здесь  $M_{S\eta} > M_{SD} > M_{D\eta}$ \*, причем неравенство выражено тем сильнее, чем больше разброс значений  $p$  (или  $f/f_0$ ) при одном и том же  $M$ .

Сделанное выше допущение хорошо объясняет, почему именно при относительно малых  $M$  низка корреляция различных методов измерения. Наконец, взаимосвязь  $M_{S\eta}$  в этилацетате и ДМФ также хорошо объясняется с точки зрения повышенной густоты Н-связей в ДМФ, что приводит

\* Это следует из общих принципов усреднения.

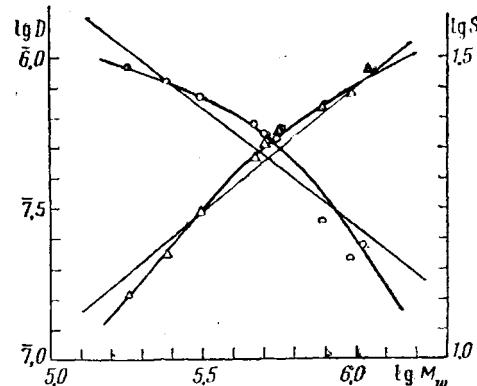


Рис. 3. Зависимость  $S_0$  и  $D_0$  *n*-ПКЭФМА от  $M_w$  (по данным работы [3]) в этилацетате.

Отчетливо видны выходящие за пределы экспериментальных ошибок отклонения графиков от прямолинейности

к более симметричным молекулярным структурам при малых и более протяженным при больших  $M$ . Формально это следует непосредственно из основной таблицы работы [8], где хорошо видно, что  $M_{Sp}/M_{Dn}$  возрастает при прочих равных условиях с  $a$ ; бесспорно, при больших  $M$   $a$  в ДМФ выше, чем в этилацетате, для которого асимптотическая область еще не достигнута.

### Заключение

Мы полагаем, что особенности гидродинамического поведения *n*-ПКЭФМА могут быть объяснены полужесткой моделью с внутренними петлями и макроциклами. То обстоятельство, что именно возможность образования внутрицепных Н-связей ответственна за необычные свойства *n*-ПКЭФМА, по нашему мнению, достаточно убедительно доказано в работах [1, 2] (сравнение с *o*-ПКЭФМА) и не противоречит данным Никитина и Шароновой [4], если только отказаться от малореалистической модели цилиндрических спиралевидных молекул *n*-ПКЭФМА. Продольная жесткость полипептидного типа маловероятна в нашем случае уже хотя бы потому, что нет оснований считать полимер стереорегулярным. Напротив, модель с макроциклами хорошо укладывается во все экспериментальные данные и объясняет кажущуюся неустойчивость формы при относительно малых  $M$ . Таким образом, в рассматриваемом случае имеется известная аналогия с жесткоцепными макромолекулами, для которых завершенная конформация клубка достигается лишь при сравнительно высоких молекулярных весах (ср. [9]). Как известно, у большинства полимеров с гибкими цепями этот переход завершается при  $M < 10\,000$ .

«Нормальный» закон вязкости ( $\eta$ )  $\sim M^{0.8}$ , полученный в работе (3), не опровергает и не подтверждает предлагаемую интерпретацию, поскольку, в соответствии со сказанным выше, такие законы наблюдались, например, для производных целлюлозы в области заведомо незавершенных молекулярных конформаций [10, 11].

Аналогичным образом, имеется лишь кажущееся противоречие между нашей интерпретацией и результатами измерений динамического двойного лучепреломления растворов *n*-ПКЭФМА [12]. Помимо того, что вторым растворителем в этой работе был не ДМФ, а толуидин (по-видимому, способный дезорганизовать систему внутримолекулярных водородных связей), следует специально упомянуть, что все же и здесь были обнаружены некоторые особенности поведения *n*-ПКЭФМА, отличающие его от других исследованных полимеров и приписанные сильным взаимодействиям боковых групп. Мы полагаем, что этими «сильными взаимодействиями» является именно образование внутрицепных водородных связей.

Авторы благодарны В. Е. Эскину, В. Н. Никитину и В. Н. Цветкову за многие полезные дискуссии.

### Выводы

1. Измерениями седиментации, диффузии и характеристической вязкости в диметилформамиде и этилацетате подтверждена аномалия гидродинамических свойств *n*-ПКЭФМА в этих растворителях, проявляющаяся в отклонениях от классических соотношений между гидродинамическими характеристиками и молекулярным весом.

2. Аномалия может быть объяснена прогрессирующим нарастанием структурной жесткости макромолекул с увеличением молекулярного веса в результате образования системы внутрицепных водородных связей. При умеренных молекулярных весах это структурирование клубков приводит к появлению выраженной полидисперсности формы, а выше некоторого «критического» молекулярного веса (порядка  $10^6$ ) — к преобладанию асимметричных или протекаемых конформаций и соответственно аномальному росту гидродинамических взаимодействий.

3. В «активных» растворителях, конкурирующих с полимером за водородные связи или при переходе к о-ПКЭФМА, где внутрицепные водородные связи отсутствуют, аномалия гидродинамических свойств исчезает. Эти результаты сопоставлены с данными других авторов.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
16 IX 1963

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Г. М. Четыркина, В. Г. Алдопшин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 1, 1133, 1959.
2. В. Г. Алдопшин, Г. М. Четыркина, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 207, 1962.
3. В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., 3, 1805, 1961.
4. В. Н. Никитин, Н. А. Шаронова, Тезисы докл. Х научн. конф. ИВС АН СССР, Изд. АН СССР, Ленинград, 1963; Высокомолек. соед., 6, 144, 1964.
5. В. Н. Цветков, Ж. эксперим. и теор. физ., 21, 701; 1951; В. Н. Цветков, С. И. Кленин, Ж. техн. физ., 29, 1393, 1959.
6. В. Г. Алдопшин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 4, 416, 1962.
7. Дж. Эдсалл, В. кн. Белки, т. 2 (под ред. Нейрата и Бейли), Изд. ин. лит., 1956, стр. 180.
8. В. М. Меньшов, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 6, 206, 1964.
9. С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 2, 731, 1960.
10. M. Hugue, D. Goring, S. Mason, Canad. J. Chem., 36, 952, 1958.
11. S. Frenkel, MTA Kém. Tudományok Osztályának Közleményei (Венгрия), 14, 63, 1960.
12. В. Н. Цветков, В. Е. Бычкова, Высокомолек. соед., 6, 600, 1964.

#### HYDRODYNAMIC PROPERTIES OF POLYCARBETHOXYPHENYLMETHACRYLAMIDES. III

*S. Ya. Frenkel, S. I. Klenin*

##### Summary

The results of measurements of the hydrodynamic characteristics of poly-*p*-carbethoxyphenylmethacrylamide (PCPhMA) in dimethylformamide and ethyl acetate have been discussed. The anomalous hydrodynamic properties of PCPhMA in these solvents manifested in the deviations from the classical relations between the hydrodynamic dimensions and molecular weight and indicating progressive increase in molecular asymmetry and or rigidity (especially in dimethylformamide) with increase in molecular weight above a certain critical value *M* have been confirmed. An interpretation of these data has been proposed, based on the conception of PCPhMA molecules as a system of internal and external macrocycles, formed by ring closure on themselves, and stabilized by hydrogen bonding. Consecutive addition of completed external macrocycles is manifested in the above tendency to increase the asymmetry of the coils with *M*. Below the «critical» *M*, which corresponds to incomplete macrocyclic configurations, considerable shape polydispersity takes place which leads to discrepancy between average molecular weights determined by different methods. This interpretation is discussed in relation to the data of other authors.