

**ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ**
1965

Том VII

№ 1

УДК 678.01 : 53 + 678.744

**СВЕТОРАССЕЯНИЕ И ВЯЗКОСТЬ РАСТВОРОВ
ПОЛИ-*o*-КАРБЭТОКСИФЕНИЛМЕТАКРИЛАМИДА
В ХЛОРОФОРМЕ**

O. B. Каллистов, С. С. Марданян, Г. Л. Григорян

В недавно опубликованных работах [1—3] отмечался ряд аномальных закономерностей вязкости и светорассеяния растворов фракций *пара*-изомера поликарбэтоксифенилметакриламида. Эти аномалии объяснялись появлением в растворах ионизированных групп, что приводило систему полимер — растворитель к свойствам слабого полиэлектролита. Исследования инфракрасных спектров *ортого*- и *пара*-изомеров в блоке и в растворе [4] показали, что в *ортого*-изомере имеет место стабильная внутримолекулярная водородная связь, сохраняющаяся и в растворе в хлороформе. Эта связь, по-видимому, должна препятствовать образованию межмолекулярных ассоциатов и появлению аномалий в концентрационных зависимостях разбавленных растворов *ортого*-изомера. Можно также ожидать, что появление внутримолекулярной водородной связи вызовет заметное изменение размеров изолированных макромолекул этого полимера в растворе.

С целью исследования указанных предположений нами были проведены измерения вязкости и светорассеяния семи фракций поликарбэтоксифенилметакриламида в хлороформе*. Измерение вязкости растворов высокомолекулярных фракций производили при различных градиентах скорости по методике, описанной в работе [5]. В таблице приведены значения характеристических вязкостей фракций 1, 2, 3 при нулевом градиенте скорости $[\eta]_0$, полученные экстраполяцией экспериментальных зависимостей $[\eta]_q$ от q к градиенту скорости $q = 0$.

**Характеристика фракций поликарбэтоксифенилметакриламида
в хлороформе**

Фракция, №	\bar{M}_w	$[\eta]_0$	$A_2 \cdot 10^4$	Фракция, №	\bar{M}_w	$[\eta]_0$	$A_2 \cdot 10^4$
1	25,0	5,4 *	0,19	5	1,46	0,71	0,92
2	18,2	4,8 *	0,52	6	1,26	0,50	0,83
3	12,0	3,7 *	0,71	7	0,24	0,15	0,88
4	6,0	1,92	0,90				

* Значения $[\eta]$, полученные экстраполяцией к нулевому градиенту скорости.

* Пользуемся случаем выразить благодарность Т. А. Соколовой и Г. М. Четыркиной, любезно предоставившим нам фракции этого полимера с некоторыми предварительными характеристиками. Полимер был синтезирован и разделен на 16 фракций в лаборатории М. М. Котона.

Показатели преломления растворов измеряли при помощи рефрактометра ИРФ-23 с дифференциальной кюветой (при больших концентрациях) и интерферометра ИТР-2 (при малых концентрациях). Полученная величина инкремента показателя преломления $\Delta n / \Delta c = 150$.

Измерение рассеяния света производили по методике Зимма [6] с применением визуального фотометра [7]. Каких-либо аномалий в диаграммах Зимма не наблюдалось. В таблице приведены значения молекулярных весом M_e исследованных фракций и величины вторых вириальных коэффициентов A_2 .

Рисунок иллюстрирует зависимости $\lg [\eta]$ от $\lg M_e$ для орто-изомера в хлороформе (наши данные) и пара-изомера в этилацетате (из работы Эскина и Короткиной [3]). Экспериментальные данные для орто-изомера в хлороформе описываются формулой $[\eta]_0 = 1,32 \cdot 10^{-5} M_e^{0.77}$.

К сожалению, аномалии концентрационных зависимостей пара-изомера не дают возможности непосредственного определения размеров молекул этого полимера [3]. Однако из сопоставления вторых вириальных коэффициентов и показателей степени при молекулярном весе для пара-изомера в этилацетате и орто-изомера в хлороформе видно, что эти системы можно рассматривать как эквивалентные в термодинамическом отношении.

Поэтому, несмотря на невозможность непосредственного сравнения размеров молекул этих изомеров при фиксированном молекулярном весе, такое сопоставление можно сделать, пользуясь уравнениями Флори $[\eta] = \Phi(\bar{h}^2)^{1/2} / M$. Рассчитанное согласно этим соображениям отношение среднеквадратичных размеров макромолекул $\sqrt{\bar{h}^2}_{\text{орт}} \text{ и } \sqrt{\bar{h}^2}_{\text{пара}}$ соответственно для орто- и пара-изомеров: $([\eta]_{\text{пара}} / [\eta]_{\text{орт}})^{1/2} = \sqrt{\bar{h}^2}_{\text{пара}} / \sqrt{\bar{h}^2}_{\text{орт}} = 1,28$.

В заключение авторы благодарят В. Н. Цветкова и В. Н. Никитина за ценные замечания при обсуждении результатов.

Выводы

Получена зависимость характеристических вязкостей от молекулярного веса для фракций поли-*o*-карбоэтоксицифенилметакриламида в хлороформе $[\eta]_0 = 1,32 \cdot 10^{-5} M_e^{0.77}$, применимая в интервале молекулярных весов $2,4 \cdot 10^5 - 25,0 \cdot 10^6$.

Показано, что при фиксированном молекулярном весе размеры макромолекул орто-изомера в растворе в 1,28 раза меньше соответствующих размеров для пара-изомера. Это обстоятельство может быть связано с наличием стабильной внутримолекулярной водородной связи у орто-изомера.

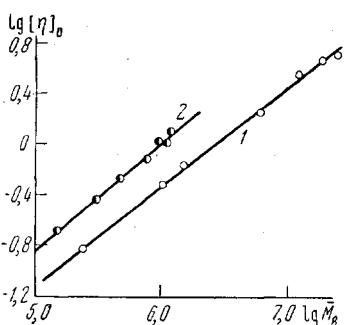
Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
13 III 1964

ЛИТЕРАТУРА

- Г. М. Четыркина, В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Высокомолек. соед., 1, 1133, 1959.
- В. Г. Алдошин, С. Я. Френкель, Г. М. Четыркина, Высокомолек. соед., 4, 207, 1962.
- В. Е. Эскин, О. З. Короткина, Высокомолек. соед., 3, 1805, 1961.
- В. Н. Никитин, Н. А. Шаронова, Высокомолек. соед., 6, 144, 1964.
- О. В. Каллистов, Ж. техн. физ., 29, 70, 1959.
- Б. Н. Zimm, J. Chem. Phys., 16, 1903, 1948.
- В. Е. Эскин, Визуальный круговой нефелометр, ВИНТИ, № II-59-87/16, 1959.

Зависимость $\lg [\eta]$ от $\lg M_e$



LIGHT SCATTERING AND VISCOSITY OF SOLUTIONS
OF POLY-ORTHO-CARBETHOXYPHENYL METHACRYLAMIDE
IN CHLOROFORM

O. V. Kallistov, S. S. Mardanyan, G. L. Grigoryan

Summary

The viscosity and light scattering of solutions poly-o-carbethoxyphenylmethacrylamide fractions in chloroform have been investigated. The intrinsic viscosity values of the high molecular fractions were reduced to zero velocity gradient. Light scattering was measured by the Zimm method. No anomalous dependences were observed in the Zimm diagram. The formula $[\eta]_0 = 1.32 \cdot 10^{-5} \bar{M}_w^{0.77}$ has been obtained for the ortho isomer in chloroform. It has been shown that for constant molecular weight the size of the ortho isomer macromolecules in the solution is 1.28 times less than the corresponding sizes of the para isomer. This has been ascribed to the presence of stable intramolecular hydrogen bonds in the ortho isomer.