

## ЛИТЕРАТУРА

1. И. Г. Михайлов, Л. И. Тарутина, Докл. АН СССР, 74, 41, 1950.
2. И. Г. Михайлов, Л. А. Шагалога, Докл. АН СССР, 89, 829, 1953.
3. И. Г. Михайлов, Акуст. ж., 8, 478, 1962.
4. И. Г. Михайлов, Н. М. Федорова, Вестн. ЛГУ, 16, 78, 1958.
5. Н. М. Федорова, Диссертация, 1964.
6. М. В. Волькенштейн, О. Я. Готлиб, Докл. АН СССР, 89, 821, 1953.
7. О. Я. Готлиб, К. М. Салихов, Акуст. ж., 10, 301, 1965.
8. И. Я. Слоним, Успехи химии, 31, 609, 1962.
9. Г. Л. Антокольский, В. А. Шутилов, Сб. Ядерный магнитный резонанс, Изд-во ЛГУ, 1968, вып. 2, 310.
10. T. W. de Witt, H. Marcowitz, F. J. Padden, L. J. Zapas, J. Coll. Sci., 10, 174, 1955.

УДК 678.744:678.01:53

## ДИФфуЗНОЕ РАССЕЯНИЕ РЕНТГЕНОВЫХ ЛУЧЕЙ РАСТВОРАМИ ПОЛИМЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

А. И. Григорьев, Л. А. Волкова, О. Б. Птицын

Как было показано ранее, неионизованные молекулы полиметакриловой кислоты (ПМАК) претерпевают внутримолекулярный конформационный переход при изменении состава растворителя в смесях подкисленной воды с метанолом [1—4]. С целью дальнейшего изучения природы этого перехода нами было исследовано диффузное рассеяние рентгеновых лучей растворами ПМАК в смесях подкисленной воды с метанолом различного состава.

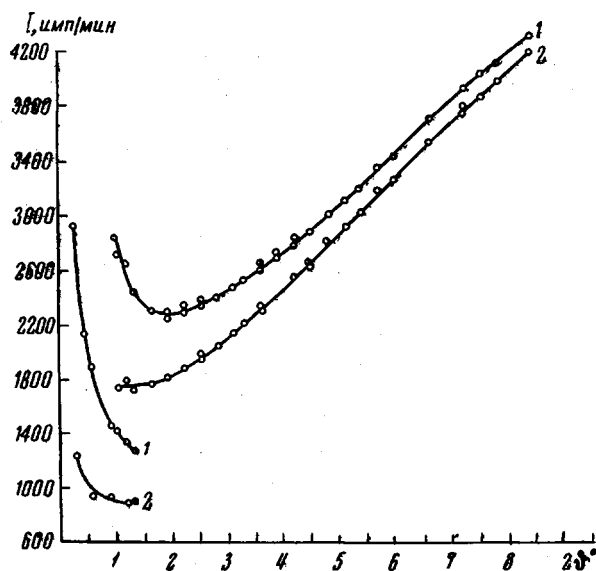


Рис. 1. Кривые рассеяния 4%-ным раствором ПМАК в метаноле (1) и метанолом (2)

Атактическая ПМАК была получена Т. Н. Некрасовой полимеризацией мономера в метилэтилкетоне при 60° с динитрилом азо-бис-изомаляновой кислоты в качестве инициатора. Исследовали фракцию ПМАК со средневесовым молекулярным весом  $M = 1,9 \cdot 10^5$ , определенным по характеристической вязкости в 0,002 *M* водном растворе HCl при 30° [4]. Исследовали растворы этой фракции в 0,002 *M* водном растворе HCl, в метаноле и в смесях этих растворителей в соотношениях 50:50 и 80:20 по объему. Рабочие концентрации растворов составляли 4 г/100 мл, однако уменьшение концентрации до 2,5 и 1 г/100 мл не вызывало изменения индикатрисы рассеяния при углах, больших 30°.

Кривые интенсивности рассеяния получали на дифрактометре ДРОН-1 с фотоэлектрической регистрацией с помощью сцинтилляционного счетчика СРС-1 и счетно-

го устройства ССД. Использовали  $K_{\alpha}$ -излучение  $Mo$  ( $\lambda = 0,71 \text{ \AA}$ ), фильтрованное  $Zr$  в сочетании с амплитудным дискриминатором. Применяли целевую коллимацию приемника и источника излучения; приведение результатов к точечной коллимации проводили по программе, разработанной в [5]. Кривые интенсивности рассеяния снимали в интервале углов рассеяния  $2\theta$  от  $15'$  до  $8,5^\circ$ , причем, в интервале углов от  $15'$  до  $2^\circ$  ширина приемной щели счетчика была  $4,5'$ , а далее  $9'$ . Снятые таким образом кривые рассеяния сшивали в общую кривую. Точность, с которой получали разностные кривые рассеяния (рассеяние раствором минус рассеяние растворителем) во всем интервале углов рассеяния была не меньше 15%.

На рис. 1 представлены экспериментальные кривые рассеяния 4%-ным раствором ПМАК в метаноле (кривая 1) и метанолом (кривая 2), а на рис. 2 — разностная кривая рассеяния для этой системы без коллимационной поправки (кривая 1) и с этой поправкой (кривая 2). Из рис. 2 видно, что коллимационная поправка сказывается на форме кривой рассеяния только при малых углах (небольшие различия кривых 1 и 2 при больших углах обусловлены меньшей точностью пересчета в этой области, связанной с обрывом кривых рассеяния).

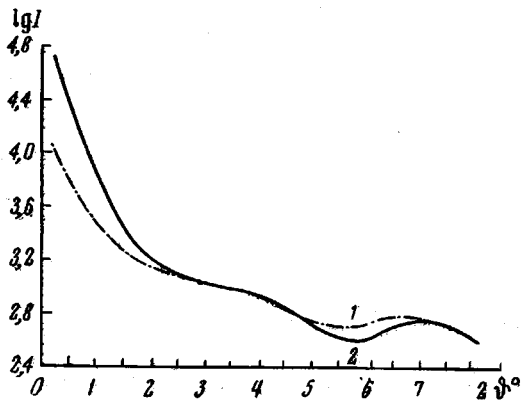


Рис. 2. Разностная кривая рассеяния 4%-ным раствором ПМАК в метаноле без коллимационной поправки (1) и с поправкой (2)

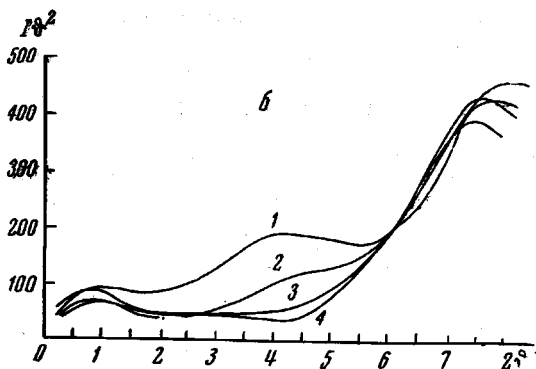
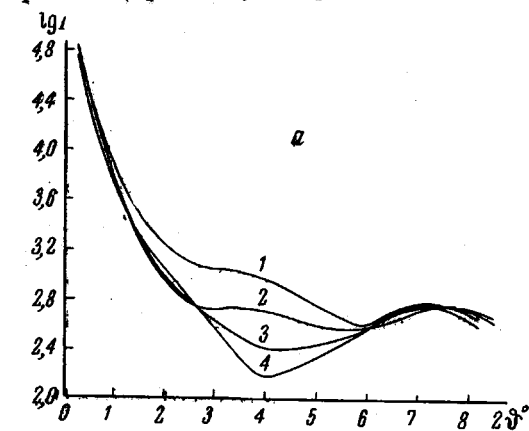


Рис. 3. Кривые рассеяния ПМАК в метаноле (1), в 0,002 M водном растворе HCl (4) и в смесях этих растворителей в соотношениях 50:50 (2) и 20:80 (3) по объему (а) и в координатах  $I\theta^2$  от  $2\theta$  (б)

На рис. 3, а приведены кривые рассеяния молекулами ПМАК в различных растворителях. Из рисунка видно, что на кривых рассеяния ПМАК в метаноле наблюдаются два максимума при углах  $2\theta$  4 и  $7^\circ$ . При добавлении к метанолу воды интенсивность максимума при  $2\theta$  4, равная  $4^\circ$ , постепенно уменьшается, а положение и интенсивность второго максимума практически не изменяется. На рис. 3, б те же кривые рассеяния представлены, в координатах  $I\theta^2$  от  $2\theta$ , обычно используемых для клубкообразных макромолекул. Кривая рассеяния ПМАК в метаноле имеет в этих координатах три максимума при  $2\theta' = 1, 4$  и  $7^\circ$ . Такой вид кривой рассеяния совершенно не согласуется с теорией работы [6] для ин-

дикатрисы рассеяния клубкообразных макромолекул, жесткость которых характеризуется одним параметром — персистентной длиной цепи. Однако вид этой кривой весьма сходен с кривой рассеяния синдиотактического полиметилметакрилата в бензоле, полученной недавно [7] и интерпретированной в терминах наличия в клубкообразных макромолекулах помимо преимущественного направления (персистентной длины) также некоторой преимущественной локальной кривизны цепи. При добавлении воды второй максимум исчезает, а первый и третий остаются неизменными. Таким образом, конформационный переход, происходящий в молекулах ПМАК при изменении состава растворителя, отчетливо проявляется на кривых диффузного рассеяния рентгеновых лучей. Следовательно, этот переход сопровождается перестройкой локальной структуры макромолекул ПМАК. Более детальная интерпретация зависимости формы кривой рассеяния молекул ПМАК от состава растворителя требует дальнейших исследований.

Авторы сердечно благодарят Т. Н. Некрасову за предоставление образца ПМАК и Б. А. Федорова за ценные консультации по внесению коллимационной поправки.

### Выводы

Методом диффузного рассеяния рентгеновских лучей показано, что в молекулах ПМАК при изменении состава растворителя происходит конформационный переход, сопровождающийся перестройкой локальной структуры цепи.

Институт белка АН СССР  
Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
25 I 1968

### ЛИТЕРАТУРА

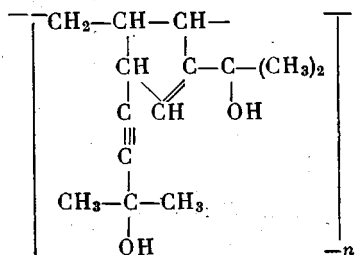
1. Т. М. Бирштейн, Е. В. Ануфриева, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, *Высокомолек. соед.*, **7**, 372, 1965.
2. Е. В. Ануфриева, Т. М. Бирштейн, Т. Н. Некрасова, О. Б. Птицын, Т. В. Шевелева, *Polymer previews*, **2**, 616, 1966.
3. Э. В. Фрисман, М. А. Сибилева, Нгуен Тхи Ким Нгон, Т. Н. Некрасова, *Высокомолек. соед.*, **A10**, 1834, 1968.
4. A. Silberberg, J. Eliasaff, A. Katchalsky, *J. Polymer Sci.*, **23**, 259, 1957.
5. Б. А. Федоров, *Кристаллография*, **13**, 763, 1968.
6. S. Heine, O. Kratky, G. Porod und P. J. Schmitz, *Makromolek. Chem.*, **44—46**, 682, 1961.
7. W. Wunderlich, R. G. Kirste, *Ber. Bunsengesell. phys. Chem.*, **68**, 645, 1964.

УДК 678.76:678.01:53

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРОВ ДИМЕТИЛВИНИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ МЕТОДОМ ЯМР-СПЕКТРОСКОПИИ ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ

*И. Д. Калилман, Ю. Г. Бряжев, А. В. Ржепка*

В работах [1, 2] предполагалось, что при свободнорадикальной полимеризации диметилвинилэтинилкарбинола (ДВК) образуется полимер следующей структуры:



I