

6. A. A. Коротков, B. H. Красулина, A. B. Новоселова, Высокомолек. соед., A13, 2661, 1971.
  7. H. Coll, L. R. Prusinowski, J. Polymer Sci., B5, 1153, 1967.
  8. Б. Л. Ерусалимский, Высокомолек. соед., A13, 1298, 1971.
  9. R. L. Cleland, W. H. Stockmayer, J. Polymer Sci., 17, 473, 1955.
  10. B. H. Красулина, A. B. Новоселова, A. A. Коротков, Высокомолек. соед., B13, 145, 1971.
  11. A. Zilka, T. Kats, J. Polymer Sci., 62, 153, 1962.
  12. Б. Ерусалимский, И. Красносельская, B. Красулина, A. Новоселова, Европ. Полимер J., 6, 1391, 1970.
- 

УДК 541.64:537.226

## ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ РЕЛАКСАЦИЯ, ОБУСЛОВЛЕННАЯ КИНЕТИКОЙ ПЕРЕХОДА СПИРАЛЬ — КЛУБОК

B. И. Фролов

Наряду с общизвестными механизмами диэлектрической поляризации и релаксации (атомная, тепловая ориентационная, структурная — объемная и поверхностная, ионного смещения) иногда может реализоваться механизм, обусловленный химической реакцией [1]. В этом случае скорость установления диэлектрической поляризации системы определяется соответствующим химическим релаксационным процессом.

Для высокомолекулярного образца поли- $\gamma$ -бензил-L-глутамата (П- $\gamma$ -БГ) ( $M \approx 3 \cdot 10^5$ ) в критической смеси дихлоруксусная кислота — дихлорэтан (ДХУК — ДХЭ) (73,5—26,5% при 25°) Шварц и Зеелиг [2] наблюдали процесс диэлектрической релаксации, обусловленный кинетикой перехода спираль — клубок, а именно, реакцией добавления спиральной единицы на границе уже существующего спирального сегмента. Время релаксации этого процесса  $\tau = 5 \cdot 10^{-7}$  сек. и близко к предсказываемому теорией [2—5]. Теория предсказывает максимальный эффект в середине перехода (когда степень спиральности  $\theta = 0,5$ ) и убывание его, когда  $\theta \rightarrow 0$  или  $\theta \rightarrow 1$ .

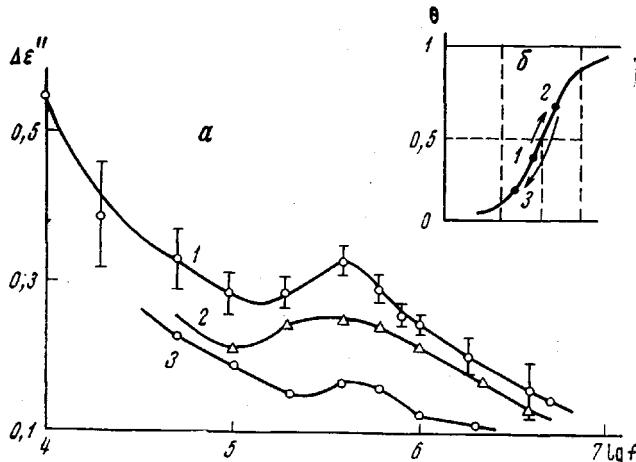
Маршаль, исследуя растворы П- $\gamma$ -БГ в критических смесях ДХУК — ДХЭ и ДХУК — гептан, не обнаружила области дисперсии, обусловленной кинетикой перехода спираль — клубок. Было высказано предположение, что процесс, обнаруженный Шварцем и Зеелигом, связан с дисперсией растворителя [6].

Вада исследовал дисперсию диэлектрической проницаемости растворов поли- $\beta$ -бензил-L-аспартата (П- $\beta$ -БА) в *m*-крезоле [7, 8]. Для высокомолекулярного образца в области перехода спираль — клубок наблюдали область дисперсии при 2—5 Мгц. Существование указанной области дисперсии нельзя объяснить вращательной диффузией спирализованных участков (соответствующая  $f_{kp}$  должна быть меньше), и автор объясняет появление её флуктуациями конформаций на стыках спиральных и клубкообразных участков макромолекулы.

Не ставя задачу подробно исследовать кинетику перехода спираль — клубок диэлектрическим методом, мы предприняли попытку экспериментально подтвердить существование обусловленного им процесса диэлектрической релаксации в системе П- $\gamma$ -БГ в смеси ДХУК — хлороформ (ХФ), близкой по составу к критической.

Для смеси ДХУК — ХФ (0,7:0,3), в которой растворен П- $\gamma$ -БГ ( $M = 2,4 \cdot 10^5$ ) в концентрации  $c_2 = 2,9$  г/дл, нами были измерены  $\epsilon'$  и проводимость  $G$ , при 15—40°. Методика измерения описана в [9]. Сквозная удельная электропроводимость растворов была велика и составляла  $\sim 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \text{ см}^{-1}$ . Для уменьшения ее нестабильности перед измерением через раствор пропускали аргон и заполнение ячейки проводили в атмосфере аргона. В используемом диапазоне частот  $f = 5 \text{ кгц} — 5 \text{ Мгц}$  наблюдали монотонный

спад  $\epsilon''$ , обусловленный дисперсией тепловой ориентационной поляризации макромолекул. Наряду с этим при  $f > 50 \text{ кГц}$  наблюдали значительный рост  $G_f$ , существенно превышающий возможную погрешность ее определения (в диапазоне частот 5 кГц–5 МГц инкремент проводимости  $\Delta G = -G_{5 \text{ кГц}} - G_{5 \text{ МГц}} = 0,7 \cdot 10^{-4} \text{ ом}^{-1}$ , что составляет  $\sim 15\%$  от  $G_{5 \text{ кГц}}$ ). Абсолютная погрешность определения проводимости  $\delta G \leq 2 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1}$  при  $f < 1 \text{ МГц}$  и  $\delta G \leq 3 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1}$  при  $f < 2 \text{ МГц}$ . Рост  $G_f$  при  $f > 50 \text{ кГц}$  указывает на присутствие некоторой дополнительной области поглощения. Однако построение зависимости фактора потерь  $\epsilon'' = G_f / 2\pi f C^*$ , характеризующего все виды



Зависимость диэлектрического поглощения  $\Delta\epsilon''$  от  $\lg f$  (a) и схематическое изображение кривой перехода спираль – клубок (b) для раствора  $\Pi$ - $\gamma$ -БГ в смеси ДХУК – ХФ (0,7 : 0,3) при  $30^\circ$  (1),  $30^\circ$  с добавлением 2–3% ХФ (2) и  $19^\circ$  (3). Вертикальными линиями на кривой 1 указан доверительный интервал значений  $\Delta\epsilon''$

рассеяния энергии электрического поля в тепло (в том числе обусловленные сквозной омической проводимостью и релаксацией тепловой ориентационной поляризации макромолекул), дает монотонно спадающую с ростом  $f$  кривую. Последнее, в частности, обусловлено доминирующей ролью в исследуемом диапазоне частот указанных процессов по сравнению с исключенным (обусловленным кинетикой перехода). Вместе с тем, попытка выделить процесс, ответственный за поглощение при  $f > 50$ – $100 \text{ кГц}$ , построением частотной зависимости величины  $\Delta\epsilon'' = (G_f - G_0') / 2\pi f C^*$  дает кривую, у которой при частоте  $f_{kp} = 400 \text{ кГц}$  ( $\tau \approx 4 \cdot 10^{-7}$  сек.) наблюдается отчетливый максимум (рисунок, кривая 1).  $G_0'$  – часть полной проводимости, включающая сквозную проводимость  $G_0$  и релаксационный вклад от вращательной диффузии макромолекул как целого. (Заметим, что вариация  $G_0'$ , т. е. выбор в качестве этой величины значения, соответствующего частоте 50, 100 или 150 кГц, не изменяет частотного положения указанного максимума, хотя и меняет несколько его величину.) Добавление к раствору 2–3% ХФ приводит к уменьшению проводимости раствора и понижению максимума поглощения без существенного изменения его частотного положения (кривая 2). Последующее понижение температуры смеси до  $19^\circ$  приводит к дальнейшему уменьшению наблюдаемого максимума на кривой  $\Delta\epsilon'' - \lg f$  (кривая 3).

Отсутствие обсуждаемого максимума диэлектрического поглощения для растворителя и существенное влияние на него сравнительно малого изменения состава и температуры подтверждает его связь с кинетикой перехода спираль – клубок. Однако узость температурного интервала ( $\pm 5^\circ$  от середины перехода) при фиксированном составе и узость концентра-

ционного интервала растворителя ( $\pm 2-3\%$  от середины перехода) при фиксированной температуре, в которых переход происходит [2], не позволили нам точно попасть в середину перехода ( $\theta=0,5$ ). Исследуемые смеси были лишь близки к критической (рисунок, б): вначале равновесие было смещено влево от середины перехода в сторону клубкообразной формы макромолекул (точка 1); добавление 2-3% ХФ сдвинуло равновесие в сторону спиральной формы вправо с еще большим удалением от середины (точка 2); наконец, охлаждение до  $19^\circ$  вновь индуцировало смещение в сторону клубкообразной формы (точка 3). По-видимому, этой причиной объясняется отсутствие в частотном ходе  $\epsilon'$  заметной ступеньки, соответствующей наблюдаемому максимуму поглощения.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
26 VI 1973

#### ЛИТЕРАТУРА

1. G. Schwarz, J. Phys. Chem., 71, 4021, 1967.
2. G. Schwarz, J. Seelig, Biopolymers, 6, 1263, 1968.
3. G. Schwarz, Ber. Buns. Phys. Chem., 68, 843, 1964.
4. G. Schwarz, J. Molec. Biol., 11, 64, 1965.
5. G. Schwarz, Revs Mod. Phys., 40, 106, 1968.
6. E. Marchal, Biopolymers, 10, 417, 1971.
7. A. Wada, Chem. Phys. Letters, 8, 211, 1971.
8. A. Wada, T. Tanaka, H. Kihara, Biopolymers, 11, 587, 1972.
9. В. И. Фролов, Г. Г. Власов, В. Н. Калихевич, Высокомолек. соед., А15, 162, 1973.

УДК 541.64:547.239

### ПОЛИМОЧЕВИНОКИСЛОТЫ И ПОЛИМОЧЕВИНОЭФИРЫ НА ОСНОВЕ 4,4'-ДИАМИНО-3,3'-ДИКАРБОКСИДИФЕНИЛМЕТАНА ИЛИ ЕГО ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА И НЕКОТОРЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ ДИЗОЦИАНАТОВ

Э. И. Хоффбайэр, М. Ф. Сорокин, В. Г. Колесников

В данной работе изучены условия синтеза форполимерных полимочевинокислот (ПМК) и полимочевиноэфиров (ПМЭ) на основе 4,4'-диамино-3,3'-дикарбоксидифенилметандикарбоновой кислоты или ее диметилового эфира и ароматических дизоцианатов: 2,4-толуилидендиизоцианата (ТИЦ), 4,4'-дифенилметандизоцианата (ДФМДЦ), 4,4'-дифенилоксидизоцианата (ДФОДЦ), а также влияние на синтез таких факторов как температура, концентрация реагентов, продолжительность реакции и количество вводимого катализатора.

#### Экспериментальная часть

**Исходные вещества.** 4,4'-Диамино-3,3'-дикарбоксидифенилметан получали из анtranиловой кислоты и формальдегида по методике, описанной для синтеза диметилового эфира 4,4'-диамино-3,3'-дикарбоксидифенилметана [1]. Продукт дважды перекристаллизовывали в виде хлоргидрата из разбавленной соляной кислоты, осаждали обработкой сухим ацетатом натрия с дальнейшим отделением и сушкой. Для очистки это соединение ацилировали и перекристаллизовывали из смеси уксусного ангидрида и уксусной кислоты (2:1). Ацетилпропионовое кипятили с 15%-ным раствором щелочки и выделяли нейтрализацией разбавленным раствором соляной кислоты. 4,4'-Диамино-3,3'-дикарбоксидифенилметан имел т. пл.  $218-219^\circ$ .

Найдено, %: С 63,38; Н 4,72; N 9,65.  $C_{15}H_{14}N_2O_4$ . Вычислено, %: С 62,93; Н 4,93; N 9,69.

Диметиловый эфир 4,4'-диамино-3,3'-дикарбоксидифенилметана, полученный и очищенный как описано ранее [1], имел т. пл.  $146-147^\circ$ .

ТИЦ перегоняли под вакуумом; найдено NCO-групп 47,9% (вычислено 48,2%).

ДФМДЦ (промышленный продукт) для очистки дважды перекристаллизовывали из гептана, т. пл.  $39,5^\circ$ ; найдено NCO-групп 33,2% (вычислено 33,6%).