

метры позволили описать скорости реакции полимеризации АФЭ в *n*-ксиоле в присутствии хлорного олова следующим суммарным уравнением:

$$w = 3,75 \cdot 10^6 \cdot e^{\frac{17200}{RT}} [\text{АФЭ}]^2 [\text{SnCl}_4]$$

На рис. 4 показана зависимость $1/\bar{P}$ от $1/[\text{АФЭ}]$, на основании которой были оценены соотношения констант роста, обрыва и передачи на мономер. Оказалось, что $k_o/k_p = 2,5 \cdot 10^{-1}$, а $k_{\text{пм}}/k_p = 7,0 \cdot 10^{-3}$.

Азербайджанский государственный
университет им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
30 X 1973

ЛИТЕРАТУРА

1. О. Г. Акперов, Э. А. Джабарова, Уч. зап. Азерб. гос. ун-та, серия химич. н., 1973, № 3.
2. G. Wittig, H. Döser, J. Lorenz, Liebigs Ann. Chem., 562, 192, 1949.
3. Катионная полимеризация, под ред. П. Плеша, «Мир», 1966.
4. С. Е. Бреслер, Б. Л. Ерусалимский, Физика и химия макромолекул, «Наука», 1965.

УДК 539.2:541.64

СТРУКТУРНАЯ ТЕРМОСТАБИЛИЗАЦИЯ ВОЛОКОН ИЗ СМЕСЕЙ ЖЕСТКОЦЕПНЫХ ПОЛИМЕРОВ

Г. И. Кудрявцев, Р. Г. Федорова

В последнее время появились работы, в которых указывается на возможность улучшения физико-механических свойств термостойких волокон за счет формования их из смесей жесткоцепных полимеров [1]. Однако в названных работах отсутствуют сведения о термических свойствах таких волокон, хотя это представляет несомненный интерес.

Цель данной работы — исследование механических и термомеханических свойств термостойких волокон, полученных из смесей на основе ароматического полиамида (ПА) и полиамидокислоты (ПАК).

В качестве объектов исследования использовали смесь из полипарадифенильсульфонтерефталамида (ПСА) и ПАК, синтезируемой из диангидрида 3,3',4,4'-дифенитетракарбоновой кислоты и диаминодифенилосида, а также смесь из полиметафенилензофталамида (ПМФА) и ПАК того же состава.

Указанные смеси были термодинамически несовместимы и при длительном стоянии расслаивались. Однако при тонком диспергировании в ДМАА они достаточно устойчивы в течение 1–2 суток. Для исследований применяли растворы общей концентрации 10% массы в ДМАА. Исходные полимеры имели $\eta_{\text{пп}} = 4,4$; 3,0 и 3,2 дL/g для ПМФА, ПСА и ПАК соответственно. Волокна формировали из смесей полимеров с соотношениями ПА : ПАК, равными 90 : 10, 75 : 25, 50 : 50, 25 : 75, 10 : 90, по мокрому методу в водно-органическую ванну (состав: 45% ДМАА и 55% H_2O). Пластико-формирование вытягивание составляло 200%. Свежесформированное волокно подвергали химической имидизации, а затем термическому вытягиванию на 150–200% при 450–480°.

Пленки готовили путем осаждения из 10%-ных растворов смесей гомополимеров в осадительную ванну, содержащую 70% этанола и 30% воды; промывали 96%-ным этанолом, высушивали в вакууме – 5 torr при комнатной температуре в течение 24 час. и подвергали имидизации. Термостабильность гомополимеров и пленок из смесей на их основе [2] изучали на дериватографе системы Паулик – Паулик – Эрдей.

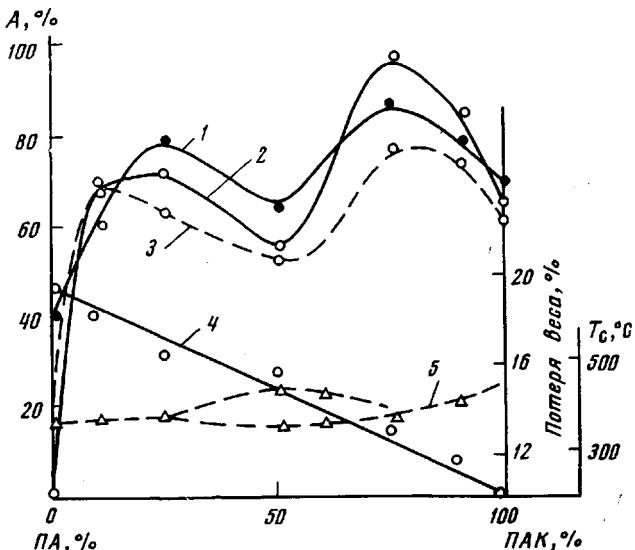
Физико-механические свойства волокон исследовали по стандартной методике [3].

Термостойкость волокон оценивали путем измерения их прочности до и после выдерживания при 350–400° в течение определенного времени. Термостойкость выражали процентом сохранения прочности волокна после высокотемпературной экспозиции в сравнении с прочностью при 20°.

Термостойкость волокон из смесей ПМФА — ПАК при 350 и 400° имеет явно выраженное отклонение от аддитивных значений (рис. 1, кривые 1, 2).

Более высокая термостойкость наблюдается у волокон состава 75:25 и 25:75 вес. %. Процент сохранения прочности этих волокон после высокотемпературной экспозиции значительно выше, чем у волокон из исходных составляющих.

Рис. 1. Зависимость сохранения прочности волокна (A) (1–3), потери веса полимера (4) и температуры стеклования (T_g) от состава смесей ПМФА — ПАК (1, 2) и ПСА — ПАК (3–5) при 350° (1) и 400° (2, 3) в течение 10 (1), 4 (2, 3) и 1 часа (4)



Термостойкость смешанного волокна при 350° и времени экспозиции 10 час. составляет 80–90%, при 400° и времени экспозиции 4 часа — 70–95%, в то время как термостойкость равнопрочного самогоТермостабильного полииimidного волокна при 350°—70%, при 400°—

65%. Термостойкость волокна из ПМФА при 350° — 45%, при 400° за указанное время экспозиции оно полностью разрушается.

Для смеси ПСА — ПАК (рис. 1, кривая 3) экспериментальные максимумы наблюдаются в области составов 90:10, 75:25, 25:75 и 10:90 вес. %. Составу 50:50 в обоих случаях отвечает минимальное значение термостойкости. Исследование этой смеси показало, что она является наименее устойчивой как в растворе, так и в процессе образования твердой фазы [4].

Показатели прочности, относительной прочности в петле, удлинения смешанных волокон (коэффициент погрешности составляет 5–7%) также показывают экстремальные значения для смесей состава 90:10, 75:25, 25:75, 10:90 (рис. 2). Например, прочность волокна на основе гомополимера ПМФА составляет 40, полииimidного — 50 гс/текс. Прочность волокна из смеси 75% ПМФА — 25% ПАК составляет 55 гс/текс, а 25% ПМФА — 75% ПАК — 60 — 72 гс/текс.

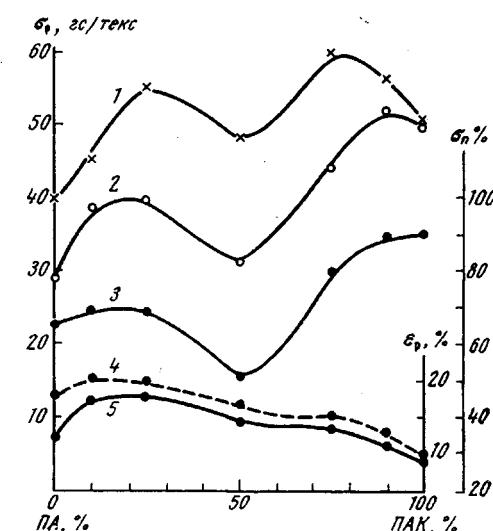


Рис. 2. Зависимость разрывной прочности σ_t (1, 2), относительной прочности в петле σ_n (3) и разрывного удлинения ε_p (4, 5) от состава смесей ПМФА — ПАК (1, 2) и ПСА — ПАК (3–5)

При исследовании смесей полимеров в виде изотропных пленок повышения термостабильности не наблюдали. Изотермическая дериватограмма

(рис. 1, кривая 4) показывает монотонное снижение термостабильности смесей полимеров ПМФА — ПАК при уменьшении доли более высокотермостойкого полииimidного компонента. Кинетика деструкции тех же смесей при 400° в зависимости от соотношения компонентов (рис. 3) характе-

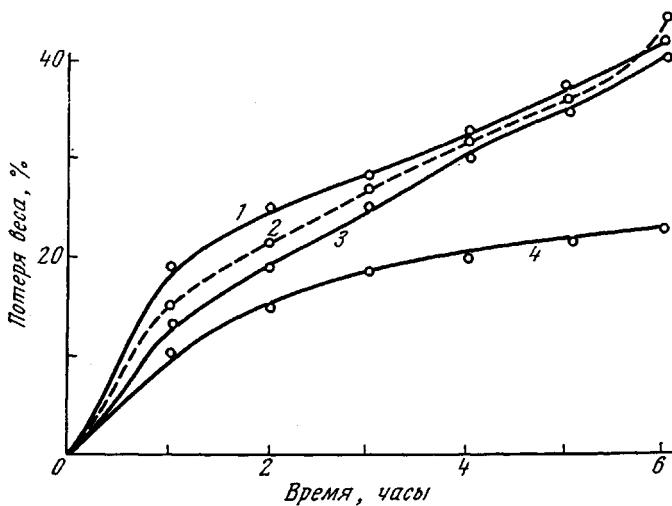


Рис. 3. Кинетика деструкции ПМФА (1), смесей полимеров с соотношениями 75 : 25 (2) и 25 : 75 (3) и полииимида (4)

ризуется кривыми, занимающими промежуточное положение между кинетическими кривыми для ПА и ПАК.

Наблюдаемое противоречие (экстремальное повышение термостойкости смешанных волокон и близкое к аддитивному изменение термостойкости изотропных пленок из кинетически устойчивых смесей полимеров), по-видимому, можно объяснить формированием псевдооднородной структуры в процессе образования геля при формировании нити в условиях, устраивающих разделение системы на фазы. Такая структура может быть реализована за счет приложения поля деформационных сил (фильтерное и пластификационное вытягивание).

Это объяснение подтверждается наличием одной температуры стеклования вместо двух или нескольких (рис. 1, кривая 5) для волокон системы ПСА — ПАК составов 90 : 10, 75 : 25, 10 : 90. В случае заведомо неустойчивой смеси состава 50 : 50, которая при формировании волокна разделяется на фазы [4], наблюдаются две температуры стеклования, близкие по значениям существующим гомополимерным составляющим.

Исследование смешанных волокон и пленок с помощью ИК-спектроскопии показало, что в процессе формирования твердой фазы не происходит образования каких-либо новых химических структур [5]. На ИК-спектрах наблюдается только изменение интенсивности полос поглощения.

Отсутствие химических реакций в процессе образования смешанных волокон и вместе с тем наличие явной зависимости термических свойств волокон от их физической структуры (однородность или распад на составляющие фазы) позволяют объяснить наблюдавшиеся и ранее не описанные в литературе факты повышения термостабильности волокон структурной термостабилизацией.

ЛИТЕРАТУРА

1. Яп. пат. 44934, 1973; 00412, 1974; Пат. США 3767756, 1974.
2. Л. Д. Серова, И. Ф. Худошев, Р. Г. Федорова, Г. И. Кудрявцев, Тезисы доклада на Всесоюзном совещании по термическому анализу, Новосибирск, «Наука», 1973.
3. Н. В. Демина, А. В. Моторина, Э. А. Немченко, Н. А. Новиков, С. А. Новикова, М. М. Панфилова, Л. С. Романова, А. А. Роговина, Методы физико-химических испытаний химических волокон, нитей и пленок, «Легкая индустрия», 1969, стр. 331.
4. Р. Г. Федорова, Г. И. Кудрявцев, Н. С. Круткова, Химич. волокна, 1971, № 6, 71; 1973, № 5, 18.
5. Р. Г. Федорова, Г. И. Кудрявцев, М. В. Шаблыгин, Международный симпозиум по химическим волокнам, Калинин, 1974, стр. 39.

УДК 541.64:543.422

КОМПЛЕКСЫ ПОЛИВИНИЛИМИДАЗОЛОВ С ГЕМИНОМ И ИХ СПЕКТРАЛЬНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

Г. Д. Рудковская, Ю. С. Манойлов, И. Н. Никонова,
Т. А. Соколова

При создании модельных соединений, способных выполнять биологические функции, и в частности функции гемопротеидов, на первом этапе исследований необходимо придерживаться некоторых общих схем и теоретических положений, выработанных для природных соединений [1–3]. Теория реакционной способности гемопротеидов основывается на химических и спектрофотометрических данных для металлокорфиринов. Рассматриваются реакции переноса электрона между аксиальными лигандами («аксиальные» процессы) и между реагентами и сопряженной системой порфирина («периферийные» процессы) [4]. Периферийные процессы зависят от природы аксиальных лигандов. В гемопротеидах реакционная способность железопорфирина определяется природой лигандов, находящихся в координационных положениях 5 и 6 (их σ - и π -связывающей способностью), а также доступностью аксиальных лигандов и периферии кольца для внешних лигандов и реагентов. Значительную роль играет и способность к окислению — восстановлению комплекса гемина и к переходу в состояния с различным количеством неспаренных электронов [3].

Достаточно хорошо известна способность гемина к комплексообразованию с белками, например [5–7], пептидами [8] и имидазольными мономерами [9, 10]. Менее изучены структура и свойства комплексов гемина с полимерами на основе имидазола [10, 11]. При рассмотрении свойств этих соединений обнаруживается сходство с тем или иным гемопротеидом. Например, Ванг [9], изучая комплексы гемина с производными имидазола в полистирольных пленках, обнаружил сходство с гемоглобином и даже нашел у них способность к обратному связыванию кислорода. В работе [8] обнаружено сходство по спектральным характеристикам полигистидип-гемохромогена и гемихромогена с восстановленной и окисленными формами цитохрома c , что свидетельствует о том, что нейтральная форма гемовой группы образует хелат с двумя гистидиновыми остатками. Авторы называют эти соединения комплексами дигистидинового типа. Смесь гемина с сополимером полигистидина и глутаминовой кислоты при нейтральных pH дала спектр, который похож на спектр метгемоглобина или пероксидазы. Благодаря наличию многочисленных литературных данных по спектральным характеристикам гемопротеидов и сопоставлению их с данными, полученными другими методами (ЭПР, ЯМР, определение магнитной восприимчивости, эффект Мессбауэра и др.), возможно использовать только спектральные характеристики для описания свойств и структуры вновь синтезируемых комплексов гемина с различными высокомолекулярными веществами.

Данная работа посвящена изучению спектральных характеристик комплексов гемина с полимерами на основе поливинилимидазолов и их сравнению с соединениями гемина с белками с целью выявления возможности замены такими комплексами природных гемопротеидов.

Из рисунка, *a* видно, что в окисленной форме комплекс поли-*N*-винилимидазола (ПВИ) с гемином имеет полосы поглощения при 411, 540,