

Влияние соотношения компонентов белок : СПЭ на количество связанного с ПМАКС белка при вариации степени ионизации СПЭ показано на рис. 4 на примере связывания трех белков. Независимо от величины изоэлектрической точки белка во всех случаях при $\alpha=0$ связывание молекул белка имеет кооперативный характер. Увеличение степени ионизации СПЭ приводит к возрастанию количества связанного белка, причем на характере изменений сказывается электрохимическое состояние белка (pI). Различия во взаимодействии белков с неионизированной и ионизованными формами ПМАКС проявляются также в изменении термодинамических функций [7].

Таким образом, исследование взаимодействия сетчатых полиэлектролитов ПМАКС и микрогранульных образцов ПМАКС, полученных в условиях различного формирования сетчатых структур, с белками (альбумином, гемоглобином, лизоцимом) показало, что характер связывания белков с СПЭ при различных степенях ионизации повторяет особенности поведения при ионизации полимерных цепей в сетчатой структуре.

Выражаем искреннюю признательность К. П. Папуковой, К. М. Рожецкой и Т. Д. Муравьевой за предоставление образцов сетчатых полиэлектролитов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 4, с. 723.
2. Камышный А. Л. Ж. физ. химии, 1981, т. 55, № 3, с. 562.
3. Чернова И. А., Погодина Т. Е., Шатаева Л. К., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 11, с. 2403.
4. Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н., Гудкин Л. Р., Кузнецова Н. Н., Муравьева Т. Д., Папукова К. П., Рожецкая К. М., Самсонов Г. В. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 3, с. 629.
5. Ануфриева Е. В., Паутов В. Д., Кузнецова Н. П., Мишаева Р. Н. Высокомолек. соед. Б, 1981, т. 23, № 7, с. 557.
6. Шатаева Л. К., Кузнецова Н. Н., Елькин Г. Э. Карбоксильные катиониты в биологии / Под ред. Самсонова Г. В. Л.: Наука, 1979, с. 93, 213.
7. Samsonov G. V., Ponomareva R. B., Melenevsky A. T. Pure Appl. Chem., 1979, v. 51, № 7, p. 1409.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
24.VIII.1982

УДК 541.64 : 536.6

О ХАРАКТЕРЕ ТЕПЛОВЫХ ДЕФЕКТОВ В ПОЛИТЕТРАФТОРЭТИЛЕНЕ

Тараканов Б. М.

Молекулярная и кристаллическая структура ПТФЭ достаточно подробно изучена [1-4], при этом обнаружены переходы при 292 и 303 К, сопровождающиеся возникновением динамического беспорядка или «ротационно-кристаллического» состояния [5]. Вопрос же о структурных преобразованиях, связанных с повышенной подвижностью макромолекул, изучен недостаточно [6]. Это объясняется, по-видимому, тем, что в ПТФЭ не удается обнаружить большепериодную структуру [7] и, следовательно, получить дополнительную информацию о строении полимера. Вместе с тем изучение влияния температуры на изменение структуры имеет важное значение, поскольку ПТФЭ является термостойким полимером и используется при повышенных температурах.

Цель настоящей работы — исследование характера динамического беспорядка и выявление закономерностей перестройки надмолекулярной структуры ПТФЭ выше температуры перехода.

Изучали предельно ориентированные волокна ПТФЭ. Термообработку проводили в смонтированной на гoniометре дифрактометра ДРОН-2,0 приставке, температуру варьировали в пределах 293–500 К. Нагревание проводилось на воздухе, образец находился в свободном состоянии. Применяли $\text{Cu}K\alpha$ -излучение, фильтрованное Ni, при этом записывали распределение интенсивности в рефлексах, получаемых по схеме 2θ- и ω -сканирования [8].

Изучение радиального и азимутального распределения интенсивности в рефлексах (100), (110), (200) показало, что при повышении температуры от комнатной до 500 К в отожженных волокнах интегральная ширина рефлексов, получаемых по схеме 2θ-сканирования уменьшается очень незначительно, а в случае ω -сканирования она практически не изменяется. После разделения эффектов, дающих вклад в физическое уширение рефлексов, по методике [8, 9] рассчитали величину поперечных размеров кристаллитов $L_{\perp} = (25 \pm 5)$ нм и величину микродеформации в

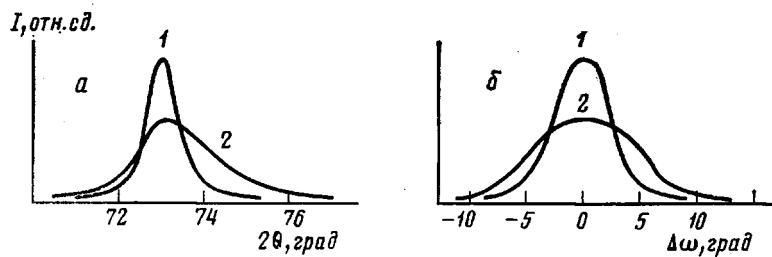


Рис. 1. Распределение интенсивности в 2θ- (а) и ω -рефлексах (б) при 305 (1) и 400 К (2)

поперечном направлении $\varepsilon = (0,30 \pm 0,05) \%$. Продольные размеры кристаллитов получились равными $L_{\parallel} = (90 \pm 15)$ нм.

Значительные изменения распределения интенсивности с повышением температуры обнаружены в меридиональных рефлексах, что и показано на рис. 1. Наблюдается монотонное увеличение интегральной ширины рефлексов, получаемых по схеме 2θ- и ω -сканирования, при увеличении температуры испытания. Характерной чертой 2θ-рефлексов от плоскостей (0015) является их асимметрия (рис. 1, а), которая особенно заметна на начальной стадии нагревания. Распределение интенсивности имеет значительное расширение в сторону больших углов дифракции. При более высоких температурах (450–500 К) асимметрия несколько сглаживается за счет более интенсивного расширения рефлексов в сторону меньших углов дифракции.

Распределение интенсивности в ω -рефлексах обусловлено в основном разориентацией отражающих плоскостей [8]. Таким образом, увеличение интегральной ширины ω -рефлексов от плоскостей (0015) при повышении температуры связано с увеличением угла разориентации между этими плоскостями. Вместе с этим средний угол разориентации между кристаллитами в процессе нагревания остается постоянным. Этот вывод можно сделать из анализа распределения интенсивности в ω -рефлексах от плоскостей (100), (110), (200): постоянство интегральной ширины этих рефлексов при изменении температуры испытания свидетельствует о постоянстве среднего угла разориентации между кристаллитами, а значит, и о постоянстве ориентации кристаллитов в пространстве. Следовательно, увеличение угла разориентации плоскостей (0015) обусловлено только изменениями структуры внутри кристаллитов. Перестройка структуры заключается в искривлении плоскостей (0015) при нагревании. Изменение угла разориентации плоскостей (0015) при изменении температуры показано на рис. 2.

Важной особенностью наблюдаемых изменений интегральной ширины меридиональных рефлексов является их обратимость, т. е. при пони-

жении температуры до комнатной интегральная ширина распределения интенсивности принимает исходное значение.

Следует отметить, что при повышении температуры происходит и обратимое уменьшение пиковой и интегральной интенсивности 2θ- и ω-межридиональных рефлексов. Кроме того, наблюдается некоторое смещение максимума интенсивности в 2θ-рефлексах в сторону больших углов.

Анализ результатов, полученных в работе, позволяет сделать предположения об изменениях, происходящих в кристаллитах ПТФЭ с повышением температуры. Схематически эти изменения показаны на рис. 3.

По-видимому, при повышении температуры происходят взаимные смещения макромолекул вдоль главной оси с вариацией величины и направ-

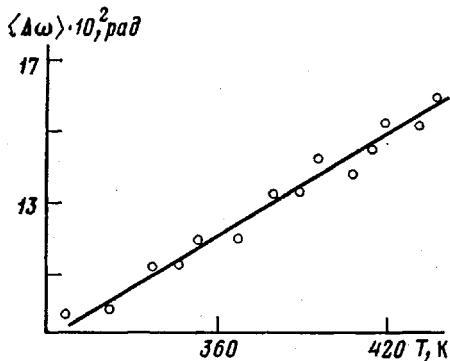


Рис. 2

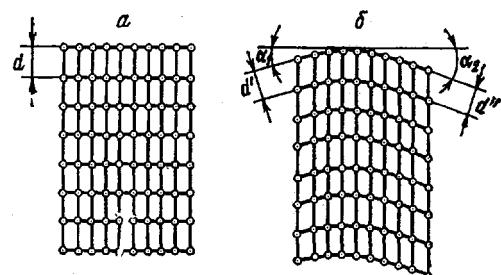


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость изменения угла разориентации плоскостей (0015) от температуры

Рис. 3. Схема возможных искажений в кристаллитах ПТФЭ, возникающих при увеличении температуры: а — исходное состояние; б — изгиб плоскостей (0015), приводящий к изменению (уменьшению) межплоскостных расстояний ($d > d' > d''$)

ления смещения. Это — не беспорядочные смещения от правильных положений, а скоррелированные смещения цепей, приводящие в целом к искривлению плоскостей. Действительно, беспорядочные смещения цепей вызывали бы просто уменьшение интегральной интенсивности дифракционных максимумов [10], мы же наблюдаем не только уменьшение интенсивности, но и расширение рефлексов. При искривлении плоскостей (0015), связанном со смещением молекулярных цепей, происходит уменьшение межплоскостных расстояний, вызывающее увеличение угла дифракции. Разная величина смещений соседних макромолекул из положения равновесия приводит к непрерывному изменению межплоскостных расстояний, а следовательно, к расширению распределения интенсивности в 2θ-рефлексах в сторону больших углов, т. е. к наблюдаемой асимметрии дифракционного профиля.

Искривление отражающих плоскостей (0015) помимо асимметричного уширения 2θ-рефлексов (0015) вызывает симметричное уширение ω-рефлексов (0015), обнаруженное в эксперименте.

Расчет показал, что величина взаимного смещения соседних макромолекул при 400 К составила ~0,02 нм.

Анализ влияния конформационных изменений в цепи ПТФЭ на профиль 2θ- и ω-рефлексов с привлечением данных работ [2, 11–13] свидетельствует о том, что конформационные дефекты (раскручивание спиралей $C_{15/7}$, стремление принять плоскую транс-форму, изменение направления закручивания) могут вызвать сдвиг максимума 2θ-рефлекса [14] или его расширение в сторону малых углов дифракции. Тем более конформационные изменения не могут сказаться на профиле ω-рефлексов.

Таким образом, наряду с конформационными изменениями в кристал-

литах ПТФЭ при увеличении температуры появляются дефекты иного типа, которые связаны с коллективными смещениями цепей вдоль длиной оси.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Bunn C. W., Howells E. R. Nature*, 1954, v. 174, № 4429, p. 549.
2. *Clark E. S., Muus L. T. Z. Krist.*, 1962, v. 117, № 1, p. 119.
3. *Clark E. S. Bull. Amer. Phys. Soc.*, 1973, v. 18, № 2, p. 317.
4. *Weeks J. Y., Clark E. S., Eby R. K. Polymer*, 1981, v. 22, № 11, p. 1480.
5. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. М.: Наука, 1971, с. 110.
6. Туйчиев Ш., Султанов Н., Сармина В., И., Гинзбург Б. М. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 7, с. 537.
7. Цванкин Д. Я. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1970.
8. Васильев Д. М., Иванов С. А., Тараканов Б. М. Заводск. лаб. 1974, т. 40, № 6, с. 685.
9. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 36.
10. Китайгородский А. И., Цванкин Д. Я. Высокомолек. соед., 1959, т. 1, № 2, с. 269.
11. *De Santis P., Giglio E., Liquori A. M., Ripamonti A. J. Polymer Sci. A*, 1963, v. 1, № 4, p. 1383.
12. *Brown R. G. J. Chem. Phys.*, 1964, v. 40, № 12, p. 2900.
13. *Matsushige K., Enoshita R., Ide T., Yamauchi N., Taki S., Takemura T. Japan. J. Appl. Phys.*, 1977, v. 16, № 5, p. 681.
14. *Yamamoto T., Hara T. Polymer*, 1982, v. 23, № 4, p. 521.

Ленинградский институт
текстильной и легкой промышленности
им. С. М. Кирова

Поступила в редакцию
14.IX.1982

УДК 541(64+515) : 542.952

ИЗУЧЕНИЕ ИНИЦИИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТИ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ АЛКИЛАРИЛЬНЫХ ПЕРОКСИДОВ С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

*Похмурская М. В., Виленская М. Р., Петровская Г. А.,
Пучин В. А.*

Ранее были изучены в качестве инициаторов радикальной полимеризации пероксидные соединения различных типов, содержащие галогены [1, 2], двойные [2–4] и тройные связи [5].

В настоящей работе изучена инициирующая активность новых галогенсодержащих алкиларильных пероксидов с кратными связями. Исследовали функциональные пероксиды следующей структуры: *трет*-бутил-(*n*-хлор- α,α -диметилбензил)пероксид (I), *трет*-бутил-(*n*-бром- α,α -диметилбензил)пероксид (II), 1,1-диметил-2-пропенил-(*n*-бром- α,α -диметилбензил)пероксид (III), 2-метил-2-(*n*-бром- α,α -диметилбензилперокси)-5-гексен-3-ин (IV), 2,5-диметил-2,5-бис-(*n*-бром- α,α -диметилбензилперокси)-3-гексин (V) в сравнении с незамещенными *трет*-бутил- α,α -диметилбензилпероксидом (Ia) и 2,5-диметил-2,5-бис-(α,α -диметилбензилперокси)-3-гексином (Va).

Синтез исследуемых соединений проводили методом алкилирования соответствующих гидропероксидов *n*-галогенизопропоксибензолами в уксуснокислой среде с применением хлорной кислоты в качестве катализатора [6]. Содержание активного кислорода, определенного иодометрически, составляло 6,5, 5,4, 5,4, 4,9 и 5,6% для пероксидов I–V соответственно и удовлетворительно совпадало с расчетным.

Инициирующую активность изучали дилатометрически при блочной полимеризации свежеперегнанного стирола в атмосфере инертного газа при 90–110° и различных концентрациях пероксидов. ММ полимеров определяли вискозиметрически в бензole при 25°.

Инициирующую активность пероксидов рассчитывали по значениям скорости полимеризации, найденной из кинетических кривых начальной стадии процесса в координатах конверсия – время.