

Таблица 2

Значения констант Михаэлиса для блок-сополимеров различного состава

Опыт, №	Полимер	Степень полимеризации полилизинового блока	Состав блок-сополимера (карбоцепной) полимер : ПЛ	$K_{M\text{как}} \cdot 10^5$	$K_2, \text{с}^{-1}$
1	ПЛ·НВр [5]	4	Гомополимер	175	0,54
2		19		48	9,4
3		70		32	18,6
4		230		20	36,0
5	ПМАМ – ПЛ·НВр	19	1 : 0,40	89	0,164
6		72	1 : 0,40	42	0,94
7		158	1 : 0,90	16	1,70
8		230	1 : 1,2	15	2,65
9	ПМА – ПЛ·НВр	67	1 : 0,5	20,3	1,9
10	ПВП – ПЛ·НВр	168	1 : 0,5	2,9	2,0
11		344	1 : 1	5,2	4,2

10 и 11) ведет к некоторому изменению величины  $K_{M\text{как}}$  и  $K_2$  по сравнению с блок-сополимером ПМАМ – ПЛ·НВр (табл. 2, образцы 5–8). Можно предположить, что такое изменение величины  $K_{M\text{как}}$  и  $K_2$  в блок-сополимере ПВП – ПЛ·НВр обусловлено, вероятно, склонностью ПВП к слабым невалентным взаимодействиям с пептидами и белками [6, 7], что в данном случае облегчает образование комплекса Михаэлиса между трипсином и субстратом – блок-сополимером ПВП – ПЛ·НВр.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Власов Г. П., Рудовская Г. Д., Овсянникова Л. А., Шабельс Б. М., Мартюшин С. В. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 2, с. 126.
2. Власов Г. П., Овсянникова Л. А., Рудковская Г. Д., Комогорова Т. А., Соколова Т. А., Шепелевский А. А. А. с. 664970 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1979, № 20, с. 91.
3. Lee J. C. Carbohydrate Res., 1978, v. 67, № 2, p. 509.
4. Зезин А. Б., Луценко В. В., Рогачева В. Б., Алексина О. А., Калюжная Р. И., Кабанов В. А., Каргин В. А. Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 14, с. 772.
5. Waley S. J., Watson J. Biochem. J., 1953, v. 55, № 2, p. 328.
6. Lorenz D., Fechner K., Heinrich N., Berger H., Mehlis B. Makromolek. Chem., 1985, Suppl. 9, S. 163.
7. Vlasov G. P., Illarionova N. G., Izvarina N. L., Denisov I. G. Makromolek. Chem., 1985, Suppl. 9, S. 238.

Институт высокомолекулярных соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
22.VII.1985

УДК 541.64:539.26:547.321

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ПЕРФТОРПРОПИЛВИНИЛОВЫМ ЭФИРОМ РЕНТГЕНОВСКИМ МЕТОДОМ

Кронфельд А. М., Тараканов Б. М., Безпрозванных А. В.,  
Логинова Н. Н.

Сополимер тетрафторэтилена с перфторпропилвиниловым эфиrom (ТФЭ – ПФЭ) является одним из наиболее перспективных фторополимеров, способным легко перерабатываться экструзией из расплава [1]. Между тем в литературе отсутствуют данные о надмолекулярной структуре этого сополимера. Малое количество перфторпропилвинилового

эфира в сополимере (2–5 мол. %) позволяет считать его модифицированным ПТФЭ. Поэтому изучение надмолекулярной организации ТФЭ – ПФЭ и сравнение ее со структурой ПТФЭ имеет важное значение для анализа свойств сополимера.

Для исследований использовали мононити с диаметром 100 мкм, предельно ориентированные при 523 К, с кратностью вытягивания 3,8. Комплексные нити на основе ПТФЭ представляли собой образцы, процесс получения которых описан в работе [2].

Дифрактограммы и рентгенограммы волокон снимали на установке ДРОН-2.0 с использованием  $\text{Cu K}_\alpha$ -излучения, фильтрованного никелем. Физическое уширение

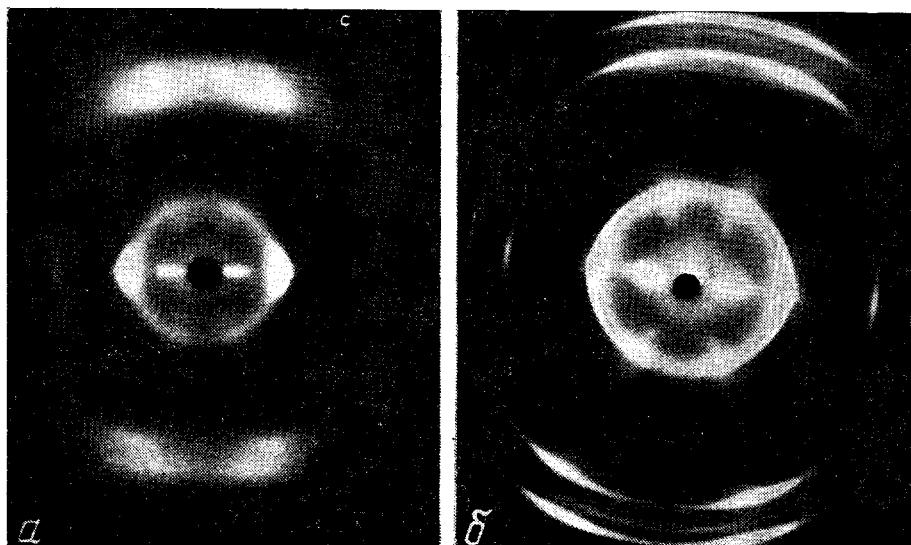


Рис. 1. Рентгенограммы термоориентированных волокон на основе ТФЭ – ПФЭ (а) и ПТФЭ (б)

рефлексов определяли при помощи эталона, в качестве которого применяли поликристаллический кварц, удобный тем, что имеет рефлексы примерно в том же интервале углов, что и исследуемые полимеры.

Микродеформации кристаллической решетки и размеры кристаллитов рассчитывали по двум порядкам отражения при помощи формулы [3]

$$B^2 = \left( \frac{0,9\lambda}{L \cos \theta_{\max}} \right)^2 + (4e \operatorname{tg} \theta_{\max})^2,$$

где  $B$  – интегральная ширина «физического» профиля рефлекса;  $\theta_{\max}$  – брэгговский угол, соответствующий максимуму интенсивности рефлекса;  $L$  – размер кристаллитов;  $e = \sqrt{(\Delta d/d)^2}$ ;  $d$  – межплоскостное расстояние;  $\lambda$  – длина волны излучения.

Для анализа параметров структуры волокон использовали экваториальные рефлексы 100, 200 и меридиональный рефлекс 0015, что дало возможность определить поперечные размеры кристаллитов  $L_{100}$ , а также микродеформации решетки  $L_{100}$ . По рефлексу 0015 проводили сравнительную оценку продольной разупорядоченности в кристаллитах ПТФЭ [4] и ТФЭ – ПФЭ. Этот же рефлекс использовали для определения разориентации кристаллитов относительно оси текстуры по схеме  $\phi$ -сканирования [5]. Степень кристалличности исследуемых волокон определяли по методике Германса – Вейдингера [6]. Малоугловые измерения проводили на установке КРМ-1.

На рис. 1 приведены рентгенограммы термоориентированных волокон на основе ТФЭ – ПФЭ и ПТФЭ, из которых видно, что для сополимера, как и для гомополимера, характерна гексагональная упаковка макроцепей. Рентгенограммы волокон из ТФЭ – ПФЭ, снятые при комнатной температуре, судя по характеру размытия рефлексов на слоевых линиях, их интегральной ширине и интенсивности, соответствуют рентгенограм-

мам волокон из ПТФЭ, полученным при 350–400 К. Это значит, что элементы беспорядка, вводимые в ПТФЭ при высоких температурах, уже присутствуют в сополимере при комнатной температуре. Измерения показали, что некоторые параметры надмолекулярной структуры этих полимеров различны. Так, параметр элементарной ячейки  $a$  у сополимера несколько больше, чем у ПТФЭ, т. е. упаковка цепей в сополимере более рыхлая. Для ТФЭ – ПФЭ параметр  $a=5,73 \text{ \AA}$ , тогда как у ПТФЭ только  $5,61 \text{ \AA}$ .

Величины микродеформаций решетки  $L_{100}$  для сополимера и ПТФЭ равны 0,7 и 0,4, а поперечные размеры кристаллитов  $L_{100} 15$  и  $23 \text{ нм}$  соответственно (погрешность в определении  $L_{100}$  и  $\varepsilon_{100}$  составляла 15%).

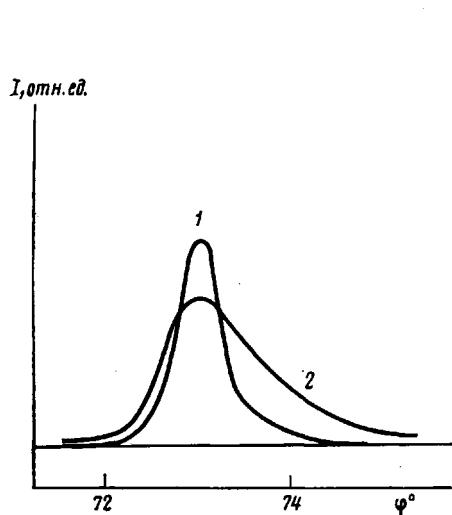


Рис. 2

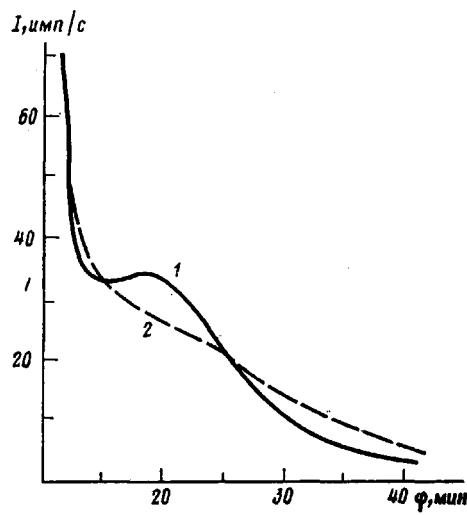


Рис. 3

Рис. 2. Распределение интенсивности в рефлексе 0015 для ПТФЭ (1) и ТФЭ – ПФЭ (2)

Рис. 3. Малоугловое распределение интенсивности (меридиональное направление), полученное для термоориентированного волокна из ТФЭ – ПФЭ (2) и волокна после отжига (1)

Параметр элементарной ячейки  $c$  у сополимера и ПТФЭ примерно одинаков и равен  $19,5 \text{ \AA}$ . Из этого следует, что данные фторполимеры при комнатной температуре имеют одинаковую спиральную конформацию, характерную для ПТФЭ. В такой спирали на один поворот в  $180^\circ$  приходится 15 атомов углерода. Видимо, перестройка спирали ПТФЭ является локальным эффектом, и незначительное количество боковых эфирных групп не влияет на этот процесс. Аналогичный вывод сделан при изучении фторполимера, содержащего сульфонильные группы, методом ИК-спектроскопии [7]. После отжига волокон, условия проведения которого приведены далее, изменение параметра  $c$  не обнаружено.

На основе анализа распределения интенсивности в рефлексе 0015 можно сделать вывод о наличии продольных смещений макроцепей, приводящих к искажению кристаллической решетки [4]. Интегральная ширина и асимметрия рефлекса больше, а интегральная интенсивность меньше у сополимера ТФЭ – ПФЭ, чем у ПТФЭ (рис. 2).

О более дефектной структуре сополимера по сравнению с гомополимером свидетельствуют также значения степени кристалличности термоориентированных волокон. Так, степень кристалличности волокон из ТФЭ – ПФЭ составляет 55%, а волокон на основе ПТФЭ 80%. Угол

разориентации кристаллитов относительно оси текстуры для предельно ориентированных волокон на основе сополимера достигает 6,8, а для волокон из ПТФЭ 4°.

Анализ малоугловой дифракции рентгеновых лучей позволил установить появление малоуглового рефлекса от термоориентированных волокон из сополимера (рис. 3), волокна из ПТФЭ не дают такого рефлекса [8]. Значение большого периода в волокнах из сополимера после отжига составляет 27 нм. Зная степень кристалличности образцов  $K$ , можно оценить продольные размеры кристаллитов  $L_{6015}$  по формуле  $L_{6015} = KL$ , значения которых приведены в таблице. Значение  $L_{6015}$  для ПТФЭ определить не удалось, но по литературным данным продольный размер кристаллитов составляет 100 нм [9].

#### Параметры надмолекулярной структуры волокон на основе фторполимеров

Полимер	$K$ , %	$a$ , Å	$\varepsilon_{100}$ , %	$L_{100}$	$L_{6015}$	$L$
				нм	нм	нм
ПТФЭ	80(90)	5,61(5,61)	0,4(0,2)	23(45)	—	—
ТФЭ – ПФЭ	55(80)	5,73(5,70)	0,7(0,4)	15(24)	–(22)	–(27)

Примечание. В скобках указаны характеристики волокон после отжига.

Перестройка надмолекулярной структуры при отжиге ТФЭ – ПФЭ происходит главным образом в интервале 483–573 К, а в ПТФЭ – 533–590 К. Параметры надмолекулярной структуры ориентированных и термообработанных волокон приведены в таблице. Отжиг волокон проводили при 573 К в течение 5 ч на жестких бобинах в фиксированном состоянии.

Таким образом, присутствие в макромолекулярной цепи сополимера объемных боковых групп OR (R – перфторированный алкильный радикал) вызывает искажения кристаллической решетки, связанные с продольными и поперечными смещениями цепей. Наличие боковых групп объясняет и более рыхлую упаковку макроцепей в ТФЭ – ПФЭ по сравнению с ПТФЭ.

Важным результатом для понимания свойств ТФЭ – ПФЭ является то, что продольные размеры кристаллитов у него гораздо меньше, чем у ПТФЭ, т. е. меньше и длина складок цепей. Это свидетельствует о большей гибкости макромолекул сополимера и их способности сравнительно легко изменять свою конформацию. Такое различие в жесткости макромолекул объясняет способность ТФЭ – ПФЭ в отличие от ПТФЭ к плавлению и образованию истинных расплавов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Панишин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Д. С. Фторопласти. М.: Химия, 1978, с. 232.
2. Сигал М. Б., Козюрова Т. Н. Синтетические волокна из дисперсии полимеров. М.: Химия, 1972, с. 144.
3. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М.: Физматгиз, 1961, с. 604.
4. Тараканов Б. М. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 10, с. 753.
5. Васильев Д. М., Иванов С. А., Тараканов Б. М. Завод. лаб., 1974, т. 40, № 6, с. 685.
6. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л.: Химия, 1972, с. 14.
7. Hsu W. Y. Macromolecules, 1983, v. 16, № 5, p. 745.
8. Цвяник Д. Я. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1970.
9. Basset D. G., Davitt R. Polymer, 1974, v. 15, № 6, p. 721.

Ленинградский институт текстильной  
и легкой промышленности им. С. М. Кирова  
Охтинское научно-производственное  
объединение «Пластполимер»

Поступила в редакцию  
22.VII.1985