

На основании полученных уравнений с использованием пакета "Mathcad" рассчитаны значения скоростей иммобилизации микроорганизмов на волокнах разных цветов. Для пивных дрожжей *S.cerevisiae* 46 они составляют $1,45 \cdot 10^5$ - $9,45 \cdot 10^5$ кл/мин·г волокна, для пекарских дрожжей *S.cerevisiae* Y 1334 - $0,20 \cdot 10^5$ - $3,15 \cdot 10^5$ кл/мин·г волокна, для бактерий *Ps.fluorescens* B-22 - $1,95 \cdot 10^7$ - $6,50 \cdot 10^8$ кл/мин·г волокна.

Таким образом, нами установлено, что:

1. Наибольшей скоростью иммобилизации обладают клетки 4-часовой культуры бактерий *Pseudomonas fluorescens* B-22.
2. Независимо от рода дрожжей (*Kluveromyces* или *Saccharomyces*) наивысшая скорость иммобилизации наблюдается для клеток 1-часовой культуры.
3. Структура красителя, модифицирующего поверхность волокна, оказывает сильное влияние на скорость иммобилизации клеток микроорганизмов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Менча М.Н., Кузьмичева И.В., Леонтьев В.Н. Исследование взаимодействий клеток микроорганизмов с носителями при иммобилизации. // Тр. БГТУ: Химия и химическая технология. - Минск, 1996. Вып.3. - С.61-66.
2. Звягинцев Д.Г. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями. - М.: Изд-во МГУ, 1973.
3. Звягинцев Д.Г. Почва и микроорганизмы. - М., 1987.
4. Органические синтетические красители. Каталог. - М., 1968.

УДК 541.64:536.4

Э.Т.Крутько, доцент;

Т.С.Шендик, студ.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИИМИДА НА ОСНОВЕ ДИАНГИДРИДА БИЦИКЛО/2,2,2/-ОКТ-7-ЕН-2,3,5,6-ТЕТРАКАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ И 4,4'-ДИАМИНОДИФЕНИЛОКСИДА

The synthesis and properties of the polyimide on the base of the bicyclooctene tetracarboxylic dianhydride and 4,4'-diaminodiphenylmethane has been investigated.

Среди разработанных и нашедших в настоящее время применение термостойких полимеров особый интерес представляют полиимиды, обладающие комплексом уникальных свойств - высокой термостойкостью, радиационной устойчивостью, хорошими механическими и электроизоляционными показателями, сохраняющимися в широком температурном ин-

тервале. Быстрое развитие новой техники и технологии предъявляет к полиимидным материалам все возрастающие требования.

Одним из способов целенаправленного регулирования свойств полиимидных полимеров является варьирование химического строения диангидридной или диаминой составляющей макромолекулы. Замена ароматического диангидридного фрагмента полимерной цепи полиимида на циклоалифатический позволяет получать материалы с термической устойчивостью, практически на уровне чисто ароматических систем, но способные размягчаться ниже температур их термического разложения и растворяться в ряде органических растворителей [1].

Из известных способов синтеза диангидридов тетракарбоновых кислот циклоалифатического строения [2] интересный путь их получения представляет реакция Дильса-Альдера. Эта реакция предусматривает присоединение олефинов или ацетиленов по 1,4-положению *цис*-1,3 диенов с образованием ненасыщенных шестичленных циклических соединений. Взаимодействие диеновых соединений с малеиновым ангидридом по реакции Дильса-Альдера позволяет получать непосредственно диангидриды тетракарбоновых кислот. [3].

Академиком Б.А.Жубановым с сотр. [4] разработаны методы синтеза диангидридов циклоалифатических тетракарбоновых кислот путем циклоприсоединения малеинового ангидрида к бензолу и его производным с последующим получением на их основе полиимидов. Однако термические свойства синтезированных полиимидов из аддуктов Дильса-Альдера ниже, чем у их ароматических аналогов, и ограничиваются устойчивостью диангидридов к термическим воздействиям, что обусловлено возможностью их распада на исходные реагенты путем протекания реакции ретродиенового синтеза.

В этой связи синтез устойчивых к ретродиеновому синтезу диангидридов тетракарбоновых кислот, пригодных для получения термостойких полиимидов с их использованием в качестве диангидридной составляющей макромолекулы полимера, представляет несомненный интерес и важную научную и практическую задачу.

Цель настоящего исследования состояла в выяснении возможности протекания реакции ретродиенового синтеза как диангидрида бицикло /2,2,2 /-окт-7-ен -2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты /ДАБЦО/, используемого нами в качестве мономера при синтезе полиамидокислот (ПАК), так и при высокотемпературной твердофазной циклодегидратации ПАК в вакууме или инертной среде при получении полиимидов (ПИ) соответствующего химического строения двухстадийным или одностадийным способами.

Синтез диангирида бицикло /2,2,2/-окт-7-ен-2,3,5,6-тетракарбоновой кислоты (ДАБЦО) осуществляли путем высокотемпературной конденсации малеинового ангидрида с α -пироном в среде дибутилового эфира фталевой кислоты [5].

Устойчивость стереоизомера ДАБЦО к термическому и термоокислительному воздействию была изучена с помощью метода динамической сканирующей калориметрии на приборе DSC 930 Du Pont при скорости нагрева образцов $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. в атмосфере азота, воздуха и кислорода.

Как установлено, синтезированный диангидрид термически стабилен вплоть до 450°C , независимо от того, в какой среде он подвергался термическому воздействию - азота, воздуха или кислорода. Во всем исследуемом интервале для ДАБЦО наблюдался только один четко выраженный эндотермический пик в области $378-379^{\circ}\text{C}$, соответствующий фазовому переходу первого рода. Рассчитанные значения величин энтальпий для этого фазового перехода составляют 1240 Дж/г независимо от среды, в какой исследовался образец. Полученные результаты свидетельствуют о том, что синтезированный нами по реакции Дильса-Альдера диангидрид тетракарбоновой кислоты бициклической структуры (ДАБЦО) обладает высокой термической устойчивостью и не подвержен ретродиеновому синтезу даже при нагревании вплоть до 450°C .

Синтез полиимидов на основе ДАБЦО и диаминодифенилового эфира в качестве диаминовой составляющей макромолекулы полиимида осуществляли двухстадийным методом: первую стадию - синтез высокомолекулярного форполимера - полиамидокислоты (ПАК) проводили в среде тщательно очищенных от примесей и перегнанных в вакууме над гидридом кальция полярных апротонных растворителей - диметилформамиде (ДМФ), диметилацетамиде (ДМА), метилпирролидоне (МП), диметилсульфоксиде (ДМСО) при эквимолярных соотношениях диамина и диангирида при температуре $15-20^{\circ}\text{C}$. Контроль за ходом процесса образования полимера осуществляли путем измерения удельной вязкости $0,5\%$ -ного раствора образующегося форполимера в ДМФ при 20°C . Максимальное значение удельной вязкости ПАК ($0,4$) было получено при использовании в качестве растворителя МП. Из полученного раствора ПАК формовали пленки на стеклянных подложках. После удаления растворителя в вакууме при комнатной температуре пленки снимали с подложки и подвергали имидизации - постепенному нагреву в вакууме от 20 до 350°C в течение 3 -х часов. Контроль за ходом процесса осуществляли с помощью метода ИК-спектроскопии на спектрометре Nicolet FT-IR (модель 710). ИК-спектры пленок снимали при 20°C через каждые 50°C при прогреве образцов пленок ПАК в течение 10 мин при соответствующей температуре. Результаты изучения процесса имидизации ПАК-пленок методом динамиче-

ской сканирующей калориметрии, подтвердили полученные данные ГЖХ-исследования. Обнаруженные в спектрах ДСК незначительные эндотермические эффекты ($-15,5$ Дж/г, $-22,9$ Дж/г) при 60°C и 87°C соответственно, по-видимому, обусловлены выделением из ПАК-пленок адсорбированных из воздуха CO_2 , H_2O . и остатков растворителя. Существенный эндотермический эффект ($-\Delta H = 1365$ Дж/г) в спектре ДСК (рис.), вероятно, обусловлен фазовым переходом второго рода, сопровождающимся эффективно протекающим в этих условиях процессом циклодегидратации. Существенный экзотермический эффект в системе полимера $-\Delta H = 1280$ Дж/г связан, вероятно, с процессом термоокислительной деструкции полимера.

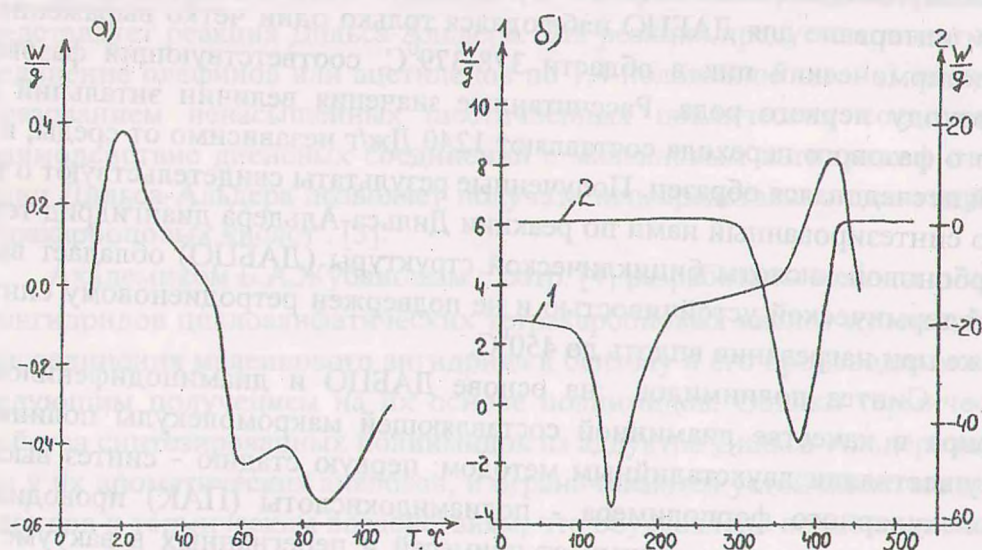


Рис. Спектры ДСК а)- ПАК ДАБЦО-ДФО при прогреве от 0 до 120°C ; б)- 1-ПАК ДАБЦО-ДФО, 2- ДАБЦО при прогреве от 0 до 500°C

Изучение термических свойств полученного полиимида методом ДСК свидетельствует о высокой термоокислительной стабильности и отсутствии процессов ретродиенового синтеза диангидридного фрагмента в системе полиимида на основе ДАБЦО.

Таким образом, диангидрид бициклооктентетракарбоновой кислоты (ДАБЦО) может быть использован для синтеза термостойких полиимидов и создания материалов на его основе, сохраняющих эксплуатационные свойства в широком температурном интервале.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воложин А.И., Крутько Э.Т., Розмыслова А.А., Прокопчук Н.Р., Паушкин Я.М.// Докл. АН СССР. 1985.Т.230. №5. С.1169-1172.

2. Западинский Б.И., Лиогонький Б.И., Берлин А.А. // Успехи химии. 1973.Т.42.С.2037-2072.
3. Шушерина Н.П. // Успехи химии, 1974.Т. 43.№.10 С.1771-1793.
4. Жубанов Б.А., Алмабеков О.А., Шпильман Н.Ю.// Труды ИХН АН Каз.ССР. Синтез и исследование полимеров. 1978. Т.47.С.3-22.
5. Воложин А.И., Крутько Э.Т., Розмыслова А.А. Авт.свид.СССР №1408758. Бюлл.изобр. 1988. № 25.С.253.

УДК 678.01:541.11

О.Я.Толкач, аспирант;
Н.Р.Прокопчук, профессор

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТИ ПЭВД ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

On the basis of experimental data by mathematical processing empirical dependence, allowing to predict durability PEHD during thermal influence at 90°C, is received. Is shown, that designed meanings(importance) of reduction of durability it is good Coincide with time of preliminary thermal influence in experiment.

Общим недостатком полимеров является их способность к термоокислению атмосферным кислородом и кислородом, растворенным в конденсированной фазе. Окисление протекает во всех случаях, когда полимер находится в контакте с воздухом: при переработке, хранении и эксплуатации и сопровождается изменением физических и химических свойств.

При нагревании полимеров в присутствии кислорода в них происходят сложные цепные процессы деструкции и структурирования, приводящие к образованию кислородсодержащих групп в макромолекулах, изменению молекулярно массового распределения, выделению летучих продуктов. Несмотря на сложность физико-химических превращений для термопластов (и даже для композиций на их основе), зависимость долговечности от температуры и эффективной энергии активации при тепловом старении носит экспоненциальный характер.

Прогнозирование долговечности термопластов в случае, когда основным механизмом старения является термоокислительная деструкция (например, при их эксплуатации в качестве изоляционных покрытий), остается актуальной задачей, несмотря на значительные успехи, достигнутые в этой области. Для практики наибольший интерес представляют исследования теплового старения и испытания термопластов со стабилизаторами, т.к. именно такие материалы обладают наибольшим сроком службы.

В качестве универсального критериального параметра для прогнозирования долговечности термопластов, в частности полиолефинов, нами