

и соответственно

$$\Delta\Phi = -RT \ln k_a \quad (3)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta\Phi}{T} \quad (4)$$

В таблице приведены рассчитанные значения термодинамических функций сорбции белков различной структуры на карбоксильном спирите полиэлектролите биосорб-42. Из таблицы видно, что изменение термодинамических функций системы в процессе сорбции белка полиэлектролитом характеризуется компенсационной зависимостью между ΔH и ΔS . При этом следует отметить, что сорбция СА, белка с достаточно гибкой конформацией молекулы, сопровождается максимальным положительным изменением энтропии, тогда как термолизин, характеризующийся высокой жесткостью молекулы (по-видимому, это и определяет его термостабильность), сорбируется с понижением энтропии системы. Можно предполагать, что изменение термодинамических функций при связывании белков с полиэлектролитом существенно зависит от структурной жесткости молекулы белка.

Институт высокомолекулярных
соединений АН СССР

Поступила в редакцию
4 III 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Н. Кузнецова, К. М. Генендер, Г. В. Самсонов, А. А. Селезнева, Авт. свид. 322332, Бюлл. изобретений, 1971, № 36.
2. Ю. С. Надежин, Л. К. Шатаева, Н. Н. Кузнецова, А. В. Сидорович, Г. В. Самсонов, Высокомолек. соед., A17, 448, 1975.
3. Л. К. Шатаева, А. А. Селезнева, О. В. Орлиевская, О. В. Островский, В. В. Коршунов, Р. Б. Пономарева, Н. Н. Кузнецова, К. П. Папукова, Г. В. Самсонов, Сб. Синтез, структура и свойства полимеров, «Наука», 1970, стр. 225.
4. О. В. Орлиевская, Л. К. Шатаева, Г. В. Самсонов, Прикл. биохим. и микробиол., 7, 355, 1971.
5. Г. В. Самсонов, Л. К. Шатаева, О. В. Орлиевская, Докл. АН СССР, 206, 497, 1972.
6. Н. Г. Нестерова, Ю. М. Хохлова, Л. Г. Логинова, Ф. Ю. Рышук, Микробиол. пром-сть, 2, 1, 1970.
7. O. H. Lowry, J. N. Resembrough, A. L. Furr, J. Biol. Chem., 193, 265, 1951.
8. M. Anson, J. Gen. Physiol., 22, 79, 1938.
9. Г. В. Самсонов, Р. Б. Пономарева, Л. П. Шандалова, Биохимия, 31, 8, 1966.
10. Л. К. Шатаева, Г. В. Самсонов, Сб. Термодинамика ионного обмена, «Наука и техника», 1968, стр. 193.
11. С. Ф. Клих, Г. В. Самсонов, Хим.-фармакол. ж., 9, 45, 1972.
12. O. D. Bonner, W. J. Argersinger, A. W. Davidson, J. Amer. Chem. Soc., 74, 1044, 1952.

УДК 541.64:547 (313+341)

ОСОБЕННОСТИ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ γ -ОБЛУЧЕННЫХ СОПОЛИМЕРОВ ЭТИЛЕНА С ЭФИРАМИ ВИНИЛФОСФОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Н. С. Соболева, С. С. Лещенко, С. М. Самойлов,
С. Д. Янкова, Р. А. Тертерян, В. Л. Карпов**

Изучению термоокислительной деструкции ПЭ посвящено большое количество работ [1-7]. Особенности термической и термоокислительной деструкции облученного ПЭ, связанные с изменением молекулярной структуры полимера при облучении, рассмотрены в работах [8, 9]. Данная

работа посвящена изучению термоокислительной деструкции не облученных и γ -облученных статистических сополимеров этилена с различными эфирами винилфосфоновой кислоты, синтез которых по радикальному механизму и некоторые свойства описаны в патентной литературе [10, 11] и в сообщениях [12–15].

Исследовали сополимеры этилена с дибутиловым (ДБВФ), дизобутиловым (ДИБВФ), 2,2'-дихлордиэтиловым (ДХЭВФ) и дифениловым (ДФВФ) эфирами винилфосфоновой кислоты с содержанием фосфорорганических звеньев 0,7–9,3 мол. %. Термоокислительную стабильность определяли измерением кинетики окисления в статической окислительной установке, разработанной в ИХФ АН СССР. Облучение (^{60}Co , 4–6 Мрад/час) производили в атмосфере гелия при 20–30°.

На рис. 1 приведены кинетические кривые окисления ПЭНП и сополимеров при 160° и 400 тор в атмосфере кислорода. Как следует из анализа приведенных кривых, введение в цепь ПЭНП фосфорсодержащего бокового звена снижает скорость окисления. По термоокислительной стабильности сополимеры располагаются в ряд: ПЭНП < ДХЭВФ < ДИБВФ < < ДБВФ < ДФВФ.

Было установлено, что увеличение концентрации боковых фосфорсодержащих групп увеличивает термоокислительную стабильность сополимеров. На рис. 2 в качестве примера приведены кинетические кривые окисления сополимеров с ДФВФ различного состава, не облученных и облученных дозой 100 Мрад.

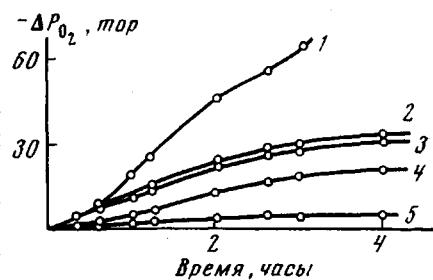


Рис. 1. Кинетические кривые окисления ПЭ (1) и сополимеров этилена с ДХЭВФ (2), ДИБВФ (3), ДБВФ (4), ДФВФ (5)

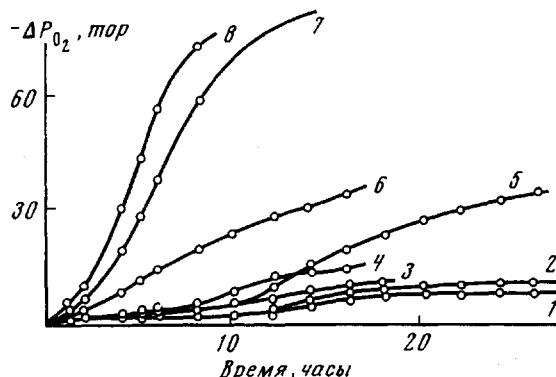


Рис. 2. Кинетические кривые окисления ПЭ (7, 8) и сополимеров этилена с ДФВФ с содержанием боковых звеньев: 9,3 (1, 3); 4,8 (2, 4); 1,1 мол. % (5, 6) (1, 2, 5, 8 – облученные дозой 100 Мрад и 3, 4, 6, 7 – необлученные образцы)

На рис. 2 и 3 приведены кинетические кривые окисления ПЭНП, в качестве эталона, и сополимеров с ДХЭВФ, ДИБВФ, ДБВФ и ДФВФ, облученных дозами 5–300 Мрад. Как видно из приведенных результатов, термоокислительная остойчивость ПЭНП, а также сополимеров с ДИБВФ, ДХЭВФ и ДБВФ уменьшается с ростом дозы облучения. Уменьшение термоокислительная стабильность ПЭНП, а также сополимеров с ДИБВФ, объясняли в работе [8] накоплением радиационных дефектов при облучении двойных связей, третичных, четвертичных и α -углеродных атомов по

отношению к транс-виниленовым двойным связям и т. д. По-видимому, этими же изменениями в структуре основной цепи сополимеров можно объяснить уменьшение термоокислительной стабильности при облучении сополимеров с ДХЭВФ, ДИБВФ и ДБВФ.

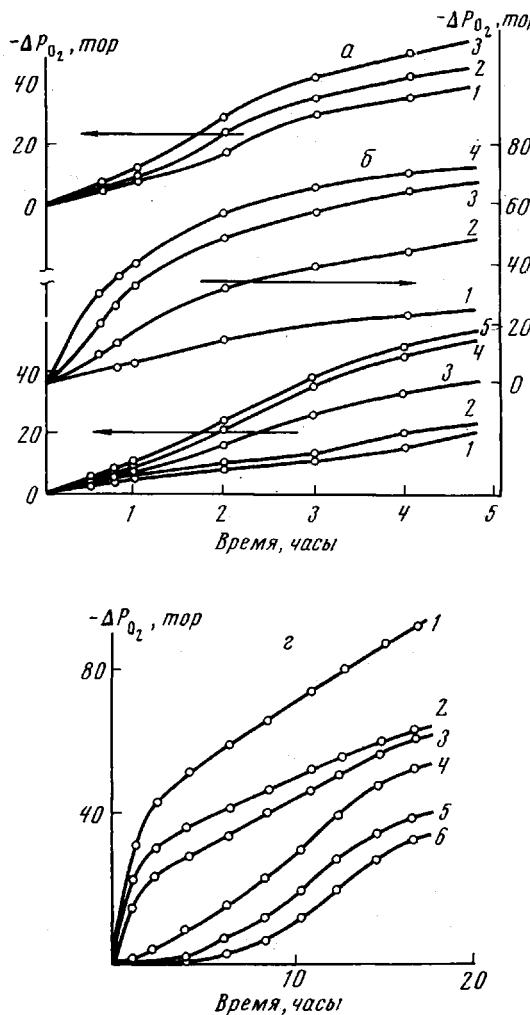


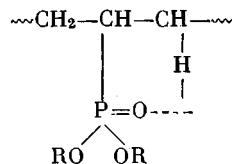
Рис. 3. Кинетические кривые окисления сополимеров этилена с ДХЭВФ (а), ДИБВФ (б), ДБВФ (в) и ДФВФ (г), облученных различными дозами:
1 — 5, 2 — 25, 3 — 50, 4 — 100, 5 — 200, 6 — 300 Мрад
(а — в — сняты при 140°, г — 190°)

Обратная зависимость для сополимера с ДФВФ, вероятнее всего, является результатом конкурирующих процессов, протекающих при облучении: с одной стороны, накоплением радиационных дефектов в основной цепи сополимера, а с другой — превращениями под действием излучения в фосфорсодержащей группе и накоплением продуктов радиолиза, ингибирующих окисление.

Было установлено, что в сополимерах с ДБВФ и ДИБВФ интенсивности полос ИК-спектра, относящиеся к колебаниям боковой группы (900—1300 см⁻¹ [16, 17]), при облучении практически не изменяются, тогда как в ИК-спектрах облученного сополимера с ДФВФ происходят значительные изменения интенсивности полос, относящихся к колебаниям Р—О—С-

связей и колебаниям ароматического кольца (767, 1497, 1596 см^{-1} [18]). ИК-спектры сополимеров с ДХЭВФ также изменяются при облучении, но не в такой степени, как спектры сополимеров с ДФВФ.

Исчезновение в результате облучения полосы в области 3300–3400 см^{-1} для сополимеров с ДФВФ и ДХЭВФ, которую можно отнести к водородной связи между кислородом фосфорильной группы и водородом основной цепи [18], может служить подтверждением отрыва боковых групп под действием γ -излучения



Такое различие в поведении при радиолизе и последующем окислении, по-видимому, может быть связано с различной устойчивостью к действию ионизирующего излучения Р—С- и Р—О—С-связей в сополимерах с различными заместителями у атома фосфора. Радиолиз сополимеров с алкильными заместителями не вызывает образования продуктов, ингибирующих окисление.

Научно-исследовательский
физико-химический институт
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию
29 VIII 1974

Всесоюзный научно-исследовательский
институт по переработке нефти

ЛИТЕРАТУРА

1. М. Б. Нейман, Сб. Прогресс полимерной химии, «Наука», 1969.
2. М. Б. Нейман, Н. И. Медведева, Е. С. Торсуева, Докл. АН ССР, 115, 347, 1957.
3. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана, «Наука», 1964.
4. H. C. Beachell, P. Fotes, J. Hucks, J. Polymet Sci., 7, 353, 1951.
5. H. H. Jellinek, Degradation of Vinyl Polymers, Acad Press., N. Y., 1955.
6. В. Б. Миллер, М. Б. Нейман, В. С. Пудов, Л. И. Лафер, Высокомолек. соед., 1, 1699, 1959.
7. В. С. Пудов, М. Б. Нейман, Нефтехимия, 3, 750, 1963.
8. Ж. Д. Павлова, С. С. Лещенко, З. С. Егорова, В. Л. Карпов, Высокомолек. соед., A16, 111, 1974.
9. Р. П. Брагинский, Э. Э. Финкель, С. С. Лещенко, Стабилизация радиационно-модифицированных полиолефинов, «Химия», 1973.
10. R. V. Lindsey, Пат. США № 2439214, 1948.
11. N. L. Zutty, Пат. США № 3163940, 1965.
12. С. М. Самойлов, Р. А. Тертерян, А. П. Голосов, Е. В. Кузнецов, В. Н. Монастырский, Симпозиум: Синтез, модификация и переработка полиолефинов, Баку, 1967, стр. 9.
13. Р. А. Тертерян, Высокомолек. соед., A11, 1798, 1969.
14. Р. А. Тертерян, Л. Н. Шапкина, Высокомолек. соед., A13, 1612, 1971.
15. С. М. Самойлов, Л. С. Семенова, Л. Б. Ициксон, Т. З. Цацкина, В. Н. Монастырский, Высокомолек. соед., A16, 1873, 1974.
16. Д. Пурделла, Р. Вильчану, Химия органических соединений фосфора, «Химия», 1972.
17. Е. М. Попов, М. И. Кабачник, Л. О. Маянц, Успехи химии, 30, 846, 1961.
18. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963.