

жается к двум. При низких мольных отношениях Mg—R : TiCl₄, когда получаемые катализаторы активны только в присутствии алюминийорганического сокатализатора, средняя степень окисления ионов титана равна трем. Исследованные нами системы относятся, возможно, к тому же типу, что и изученный ранее двуххлористый титан. Увеличение активности титанмагниевых катализаторов по сравнению с двуххлористым титаном связано с резким увеличением числа активных центров [9].

ЛИТЕРАТУРА

1. Matlack A. S., Breslow D. S. J. Polymer Sci. A, 1965, v. 3, № 8, p. 2853.
2. Weber F. X., Benning C. I., Wszolek W. R., Ashby G. E. J. Polymer Sci. A-1, 1968, v. 6, № 4, p. 743.
3. Букатов Г. Д., Захаров В. А., Ермаков Ю. И. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, № 2, с. 505.
4. Захаров В. А., Букатов Г. Д., Дудченко В. К., Ермаков Ю. И. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, № 2, с. 417.
5. Махтарулин С. И., Захаров В. А., Ермаков Ю. И. А. с. 677187 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1981, № 1, с. 241.
6. Bryce-Smith D., Cox G. F. J. Chem. Soc., 1961, № 3, p. 1175.
7. Smith W. N. J. Organomet. Chem., 1974, v. 64, № 1, p. 25.
8. Stamicarbon N. W. Pat 1304746 (Brit).—Printed in Chem. Abstrs., 1971, v. 74, 64593f.
9. Bukatov G. D., Shepelev S. N., Zakharov V. A., Sergeev S. A., Yermakov Yu. I., Makromolek. Chem., 1982, v. 183, p. 2657.

Институт катализа СО АН СССР

Поступила в редакцию
8.VI.1982

УДК 541.64 : 536.4

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ПОЛИ- α -ФТОРАКРИЛАТОВ

Горелов Ю. П., Богуславская Л. С., Буловякова А. Б.,
Царева Л. А.

Ранее было показано [1–3], что при термораспаде полифторалкилакрилатов (ПФА) разрушение сложноэфирной группы происходит в значительно меньшей степени, чем при распаде их углеводородных аналогов. Преобладающим направлением распада ПФА является образование олигомеров в результате реакций разрыва цепи и передачи α -водородного атома с последующим β -распадом третичных макрорадикалов.

Представляло интерес выяснить, какое влияние на термораспад поликарилатов оказывает замена их α -водородного атома на атом фтора, тем более, что в литературе отсутствуют сведения о распаде подобных полимеров. С этой целью были получены полиметил- α -фторакрилат (ПМФА) и поли-1,1,5-тригидрооктафторамил- α -фторакрилат (ПФАФА), исследованы кинетика и состав продуктов их термораспада.

Условия получения полимеров, методы исследования кинетики и состава продуктов распада аналогичны описанным в работах [1, 2].

ПМФА и ПФАФА представляли собой нерастворимые бесцветные полимеры с температурой стеклования соответственно 383 и 341 К. При их синтезе использовали мономеры метил- α -фторакрилат (n_D^{20} 1,3895, d_4^{20} 1,112), 1,1,5-тригидрооктафторамил- α -фторакрилат (n_D^{20} 1,3448, d_4^{20} 1,558). Количество фтористого водорода, образующегося при распаде, определяли следующим образом: отросток ампулы, в которой проводили распад, находившийся в жидким азоте, не размораживая отрезали и помещали в определенное количество воды. Раствор титровали 0,025 N Th(NO₃)₄ [4].

По данным термоволюметрического анализа, термораспад исследуемых полимеров протекает одностадийно. Максимальная скорость распада наблюдается для ПМФА при 658, для ПФАФА при 668 К. Для расчета эффективной энергии актива-

ции E термораспада полимеров были использованы значения скоростей потери веса при глубине распада 10% w_{10} в изотермическом режиме в интервале температур 573–623 К. Точность определения величины E составляла ± 10 кДж/моль.

В табл. 1 приведены данные по кинетике распада ПМФА, ПФАФА и α -водородных аналогов — полиметилакрилата (ПМА) и поли-1,1,5-тригидрооктафторамилакрилата (ПФАА), характеристики которых описаны в работе [1].

Сравнивая стабильность ПМФА и ПФАФА с их аналогами, можно видеть, что ПМФА во всем исследованном температурном интервале рас-

Таблица 1

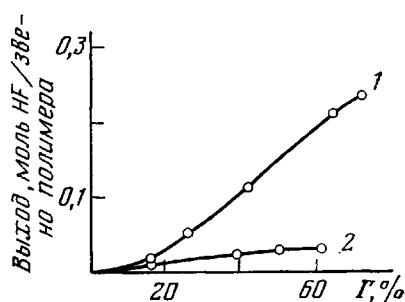
Кинетические данные термораспада полимеров

Полимер	$w_{10} \cdot 10^2 (\% \cdot \text{с}^{-1})$ при температуре, К						E , кДж/моль
	573	583	593	603	615	623	
ПМА	0,11	0,15	0,31	0,83	1,52	3,18	190
ПМФА	0,07	0,13	0,17	0,34	0,64	1,29	210
ПФАА	0,05	0,12	0,17	0,40	0,59	1,05	120
ПФАФА	0,06	0,12	0,26	0,46	0,83	1,46	185

падается с меньшей скоростью, чем ПМА. ПФАФА и ПФАА при 573–583 К обладают примерной одинаковой стабильностью, а с повышением температуры ПФАА распадается с меньшей скоростью, о чем свидетельствуют полученные значения E . Существенное различие в величинах E свидетельствует о разном характере протекающих при распаде реакций. Состав продуктов распада ПМА и ПФАА исследован достаточно детально [1, 2, 5]. У обоих полимеров основную часть продуктов (70–90 и 90–95% соответственно) составляют фрагменты цепи — олигомеры. У ПМА в большей степени, чем у ПФАА, наблюдается распад сложно-эфирной группы с образованием CO_2 и метанола.

При распаде поли- α -фторакрилатов в первую очередь следовало ожидать образования фтористого водорода, что характерно для распада виниловых полимеров, имеющих в основной цепи одновременно атомы фтора и водорода [6]. На рисунке показана зависимость выхода HF от глубины Г процесса термораспада полимеров. К интерпретации полученных данных следует относиться осторожно, так как распад полимеров проводился в стеклянной ампуле, что не исключало возможности образования SiF_4 , а степень его гидролиза с образованием фторид-иона при растворении продуктов распада в воде в данных условиях неизвестна. Однако тот факт, что реакция дегидрофторирования при распаде ПМФА и ПФАФА имеет место и протекает с разной скоростью, не вызывает сомнений. Как показывает баланс по продуктам распада (табл. 2), найденное количество HF, образовавшегося при распаде ПФАФА, не может быть заниженным. ИК-спектры исходного и распавшегося ПФАФА практически идентичны, а в случае ПМФА в процессе распада наблюдается смещение максимума карбонильного поглощения с 1765 до 1730 cm^{-1} , т. е. до частоты, характерной для полиалкилакрилатов. При этом интенсивность поглощения практически не меняется.

В табл. 2 приведен состав продуктов распада обоих полимеров. Если у ПФАФА имеется полный баланс по продуктам распада, то при распаде



Зависимость выхода HF от глубины Г процесса термораспада ПМФА (1) и ПФАФА (2) при 603 К

ПМФА с увеличением глубины распада количество неидентифицированных продуктов достигает ~30%. Это, вероятно, связано с тем, что, во-первых, при проведении распада ПМФА наблюдается появление нерастворимого осадка на частях ампулы, находящихся при комнатной температуре, который может представлять собой повторно заполимеризованный мономер. Во-вторых, в составе газообразной фракции наряду с HF может присутствовать CO₂, хотя, как отмечалось, данные ИК-спектроскопии не свидетельствуют о значительной степени разрушения сложноэфирных групп.

Выход мономера при распаде ПМФА понижается с увеличением глубины распада от 85 до 65% (максимально возможные значения с учетом повторной полимеризации) при одновременном возрастании выхода HF (до

Таблица 2

Состав продуктов распада поли- α -фторакрилатов
(Вакуум 133,32·10⁻⁴ Па, 603 К)

Продукт распада	Содержание продуктов распада, %							
	ПМФА				ПФАФА			
	Потеря веса, %							
	11,5	27,0	43,0	67,0	16,1	38,5	52,1	70,4
Мономер	82,7	66,5	46,2	35,8	94,1	93,6	94,0	94,0
Олигомеры	7,6	10,5	21,4	25,9	3,8	3,5	3,4	3,1
Спирт	0,7	1,3	1,4	1,0	1,1	1,9	2,1	2,6
Прочие жидкие продукты	0,6	1,1	0,5	0,2	—	—	—	—
HF	3,2	4,1	5,7	6,5	0,9	0,8	0,7	0,6
Сумма продуктов	94,8	83,5	75,2	69,4	99,9	99,8	100,2	100,3

25% от теоретически возможного при глубине распада 67%) и олигомеров. Близкий к количественному выходу мономера при распаде ПФАФА может быть объяснен повышением резонансной стабилизации деполимеризующегося макрорадикала под влиянием фторалкильной группы, которое отмечалось ранее при исследовании сополимеризации 1,1,5-тригидрооктафторамилакрилата [7, 8]. Вместо почти количественного образования олигомеров при распаде ПФАА происходит практически полная деполимеризация ПФАФА.

При термораспаде исследуемых полимеров образуются небольшие количества соответствующих спиртов. Так, при распаде ПМФА выход метанола не превышает 1,5% по сравнению с 3–15% в случае ПМА, что является подтверждением предложенного ранее механизма образования спирта при распаде полиакрилатов, предполагающего участие в этой реакции третичного макрорадикала [5].

Таким образом, замена α -водородного атома акрилового звена на атом фтора оказывает существенное влияние на механизм термического распада полиакрилатов, что особенно отчетливо проявляется при наличии в сложноэфирной группе фторалкильного радикала.

ЛИТЕРАТУРА

- Горелов Ю. П., Хвиливицкий Р. Я., Черновская Р. П., Терман Л. М. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2256.
- Горелов Ю. П., Терман Л. М., Хвиливицкий Р. Я. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 6, с. 420.
- Горелов Ю. П., Буловатова А. Б., Хвиливицкий Р. Я., Черновская Р. П., Терман Л. М. В кн.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький, 1979, вып. 4, с. 61.

4. Губен-Вейль. Методы органической химии. М.: Химия, 1967, т. 2, с. 139.
5. Cameron G. G., Kane D. R. Makromolek. Chem., 1968, B. 113, S. 75.
6. Уолл Л. В кн.: Фторполимеры. М.: Мир, 1975, с. 329.
7. Горелов Ю. П., Терман Л. М., Хеиливичкий Р. Я. В кн.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький, 1978, вып. 3, с. 65.
8. Голубев С. В., Голованков Н. А., Семчиков Ю. Д. В кн.: Физико-химические основы синтеза и переработки полимеров: Межвуз. сб. Горький, 1979, вып. 4, с. 19.

Поступила в редакцию
14.VI.1982

УДК 541.64 : 547.96

О ВОЗМОЖНОСТИ ОБРАЗОВАНИЯ ПРОЧНЫХ, МЕДЛЕННО ДИССОЦИИРУЮЩИХ СОЕДИНЕНИЙ МАКРОИОНОВ С КАРБОКСИЛЬНЫМ КАТИОННОМ БИОКАРБ-Т

*Дубинина Н. И., Селеznева А. А., Елькин Г. Э.,
Самсонов Г. В.*

Ранее нами было показано наличие двух типов конечного распределения сорбированных белков в гранулах карбоксильного катионита Биокарб-Т — равномерного и неравномерного [1]. Для последнего характерно образование поверхности «непроницаемого» слоя (оболочки) в грануле с резкой границей между преобразованной оболочкой и непреобразованной сердцевиной зерна.

Цель данной работы — исследование особенностей сорбции белков и концентрационных профилей в гранулах карбоксильного катионита Биокарб-Т в случае различных типов конечного распределения сорбтива.

Ионит Биокарб-Т является сополимером метакриловой кислоты и гексагидро-1,3,5-триакрилоилтриазина. Сетчатый полиэлектролит данного типа, полученный в присутствии растворов уксусной кислоты определенной концентрации, характеризуется в гидратированном состоянии гетерогенной пористостью — неоднородной по плотности структурой, состоящей из уплотненных гелевых областей и разреженных негелевых пространств [2]. Размеры пор сорбента Биокарб-Т имеют порядок десятков и сотен ангстрем и превосходят размеры макромолекул большинства белков. Сорбция белков идет по развитой поверхности в разрежениях между гелевыми участками. В работе использовали ряд белков различной молекулярной массы: сывороточный альбумин (бычий) — кристаллический препарат белка фирмы Koch-Light 99 %-ной чистоты, гемоглобин человека — дialisированный препарат белка, полученный по методике [3], террилитин — препарат производственного объединения «Мосмедпрепараты», дополнительно очищенный ультрафильтрационным методом, цитохром С — препарат фирмы «Biomed Krakow» 65–75 %-ный. Физико-химические свойства белков (их ММ и емкость Q (в г/г сорбента)) и наблюдаемые типы конечного распределения сорбтива представлены в таблице.

Сорбция белков осуществляли из буферных растворов с различным значением pH в статических условиях при 5° на натриево-водородных формах сорбента. Для этого ионит предварительно уравновешивали тем же буферным раствором. При pH 5,0–8,5 использовали фосфатные буферные растворы с ионной силой 0,05. Сорбцию террилитина проводили при pH 4,2 из ацетатного буферного раствора, имеющего ионную силу 0,5. Концентрацию хромофорных белков (гемоглобина и цитохрома С) определяли по величине оптической плотности растворов при длине волн 570 и 521 нм соответственно [3, 4], а концентрацию нехромофорных — по методу Лоури [5]. Срезы зерен ионитов получали согласно методу [6]. Контрастирование зон нехромофорных белков в срезах проводили амидовым черным 10B по методике [7].

За конечное состояние при сорбции в данных системах независимо от типа распределения сорбтива принимали такое состояние, при котором концентрация белка во внешней фазе не изменяется в течение 5–6 сут. Достижение такого состояния системы подтверждалась предварительными экспериментами по кинетике сорбции.