

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА РАДИОТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ
К ОЦЕНКЕ СТРУКТУРЫ БЛОК-СОПОЛИМЕРОВ**

***В. Г. Никольский, Л. Ю. Златкевич, В. А. Кроль,
Г. Н. Петров***

В последнее время в химии полимеров большое внимание уделяется синтезу термоэластопластов. Молекулы этих соединений содержат блоки полимеров с низкой и высокой температурой размягчения. Поэтому у термоэластопластов существует определенный температурный интервал в котором одни блоки обеспечивают высокоэластические свойства вещества, в то время как другие образуют стеклообразную фазу, предотвращающую пластическую деформацию вещества. Термоэластопласти представляют собой высокопрочные эластичные «резины», которые не требуют вулканизации при помощи серы или других спивающих агентов.

Очевидно, что оптимальные свойства термоэластопластов могут быть достигнуты лишь при определенном соотношении блоков обоих типов, причем особое значение приобретает размер отдельных блоков. Так, например, малые блоки не смогут образовать в веществе отдельных застеклованных участков и полимер останется «незавулканизированным». Поэтому у вновь синтезируемых термоэластопластов прежде всего необходимо исследовать их однородность по фазе.

Существенный интерес должны представлять в связи с этим результаты, полученные нами при исследовании блок-сополимеров бутадиена с изопреном и бутадиена со стиролом методом радиотермолюминесценции. В последнее время этот метод широко применяется при изучении смесей высокомолекулярных соединений [1, 2]. Как следует из результатов настоящей работы, метод радиотермолюминесценции может также применяться при анализе однородности блок-сополимеров, позволяя в каждом конкретном случае определять ту минимальную величину блока, начиная с которой в веществе происходит образование участков с индивидуальными физическими свойствами.

Метод радиотермолюминесценции основан на анализе формы кривых высыпивания облученных органических веществ [3, 4]. Облученные γ -лучами или электронами при низких температурах образцы большинства полимеров ярко светятся, причем размягчение облученного образца во время его разогрева, как правило, сопровождается вспышкой свечения. Наблюдая термолюминесценцию, удается определить температуру стеклования (T_c), энергию активации процессов молекулярного движения и т. д. Ранее было показано, что на кривой высыпивания смеси термодинамически несовместимых полимеров всегда проявляются два последовательных максимума, расположенных в температурной области стеклования каждого из компонентов [1, 2]. Это определяется гетерогенностью таких систем, которые целиком состоят из микрообъемов различных исходных соединений.

Исследуемые образцы облучали до дозы 10^6 рад быстрыми электронами с энергией 1,6 МэВ при 77°K . Затем эти образцы разогревали со скоростью $10-12\text{ град}/\text{мин}$. Обнаружено, что кривые высыпивания механических смесей СКД со стиролом и СКД со СКИ-3 представляют сумму кривых высыпивания исходных компонентов смесей, что свидетельствует об их гетерогенности. С другой стороны, блок-сополимеры бутадиена со стиролом и бутадиена с изопреном, молекулы которых состоят из трех, пяти или семи блоков, имеют на кривых высыпивания только один максимум, если молекулярный вес отдельных блоков не превышает 30 000—50 000. Таким образом, эти блок-сополимеры однородны по фазе, так же как, например, статистические сополимеры. На кривой высыпивания их максимумы располагаются по температуре между T_c исходных полимеров (рисунок, *a* и *b*, кривая 1).

Иной вид имеет кривая высвечивания у СКИДа — сополимера бутадиена с изопреном, молекулы которого состоят из двух блоков равного молекулярного веса — $\sim 100\,000$. В этом случае наблюдаются 2 максимума, положение которых (176 и 206°К) несколько смещено по сравнению с

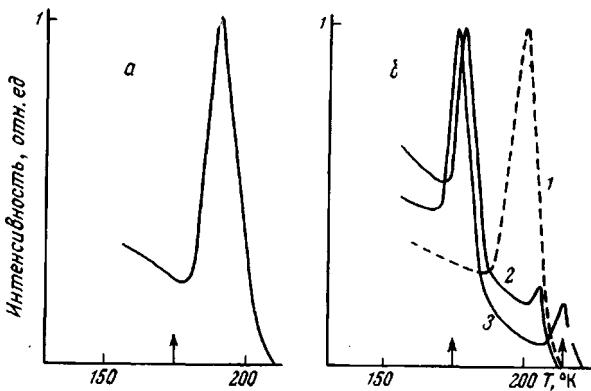


Рис. Кривая высвечивания блок-сополимера:

a — бутадиена со стиролом, состоящего из одного бутадиенового и двух стирольных блоков; мол. вес каждого из блоков — 50 000. Стрелка соответствует T_c полибутадиена; *b* — бутадиена с изопреном: 1 — двух изопреновых и одного бутадиенового блоков; мол. вес каждого из блоков 50 000; 2 — одного изопренового и одного бутадиенового блоков; мол. вес каждого из блоков 100 000; 3 — одного изопренового и одного бутадиенового блоков; мол. вес каждого из блоков 125 000—150 000.

Стрелками обозначены T_c полибутадиена и полизопрена

максимумами СКД и СКИ-З, а следовательно, и с максимумами механической смеси. Размеры блоков СКИДа оказались достаточно велики, и это привело к образованию в веществе участков, отличающихся друг от друга своими физическими свойствами, в частности, значением T_c . Сдвиг максимумов у СКИДа по сравнению с механической смесью объясняется наличием химической связи между блоками и, следовательно, более тесным взаимодействием соседних участков.

Увеличение размеров блоков СКИДа сопровождается дальнейшей гетерогенизацией. При молекулярном весе блоков 125 000—150 000 кривая высвечивания СКИДа (рисунок, *b*, кривая 3) практически совпадает с кривой высвечивания механической смеси СКД со СКИ-З.

Учитывая все возрастающий объем исследований в области термоэластопластов как в нашей стране, так и за рубежом, следует предполагать, что описанный простой и наглядный метод, который обладает тем неоценимым в исследовательской работе преимуществом, что требует для проведения анализа всего 0,01—0,1 г полимера, получит широкое распространение.

Выходы

1. Методом радиотермолюминесценции исследованы блок-сополимеры бутадиена со стиролом и бутадиена с изопреном.
2. Показано, что в зависимости от размера блока блок-сополимеры могут быть как гомогенными, так и гетерогенными.

Институт химической физики АН СССР
Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетического каучука
им. С. В. Лебедева

Поступила в редакцию
28 IX 1967

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Докл. АН СССР, **162**, 370, 1965.
2. Н. Я. Бубен, В. И. Гольданский, Л. Ю. Златкевич, В. Г. Никольский, В. Г. Раевский, Высокомолек. соед., **A9**, 2275, 1967.
3. В. Г. Никольский, Н. Я. Бубен, Докл. АН СССР, **134**, 134, 1960.
4. М. В. Алфимов, В. Г. Никольский, Высокомолек. соед., **5**, 1388, 1963.

УДК 541.64:678.55.678.746

СИНТЕЗ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ДЕКСТРАНА И ПОЛИ-2-МЕТИЛ-5-ВИНИЛПИРИДИНА

О. П. Лалетина, А. Д. Вирник, З. А. Роговин

Полимеры, обладающие ионообменными свойствами, находят широкое применение в медицине и биологии для регулирования содержания ионов металлов в организме и для дезинтоксикации [1—3]. До настоящего времени для указанных целей использовали нерастворимые в воде полимеры, что существенно ограничивало их применение в медицине. Значительный интерес может представить использование для этих целей, содержащих различные ионогенные и комплексообразующие группы водорастворимых производных декстрана, который является одним из наиболее распространенных кровезаменителей.

Таблица 1

**Влияние условий реакции на состав привитого сополимера декстрана и ПМВП,
молекулярный вес и число привитых цепей***
(Окислительно-восстановительная система декстран — Ce⁴⁺)

Темпера- турата реакции, °C	Продолжи- тельность реакции, мин.	Концентра- ция МВП, моль/л	Концентра- ция ионов, [Ce ⁴⁺] · 10 ³ , моль/л	Состав приви- того сополи- мера, %		Мол. вес ПМВП	Число приви- тых цепей на 1 макро- молекулу декстрана
				ПМВП	дек- страни		
25	5	0,4	3,0	10,6	89,4	3700	1,60
25	10	0,4	3,0	11,2	88,8	3700	1,60
25	20	0,4	3,0	10,2	89,8	3700	1,60
25	30	0,4	3,0	10,4	89,6	3700	1,60
15	10	0,4	3,0	10,3	89,7	6450	0,88
10	10	0,4	3,0	9,0	91,0	9460	0,52
25	10	0,4	1,5	11,0	89,0	6100	1,00
25	10	0,4	4,5	10,7	89,3	2200	2,72
25	10	1,6	3,0	13,6	86,4	5200	1,51

* Концентрация декстрана 10%; концентрация HClO₄ 1,5 моль/л.

Для получения производных декстрана, содержащих анионообменные группировки, мы считали целесообразным синтезировать привитые сополимеры декстрана с поли-2-метил-5-винилпиридином (ПМВП), который, как известно, обладает анионообменными свойствами и образует комплексы с некоторыми металлами.

При использовании привитых сополимеров декстрана и ПМВП для инъекций существенную роль должен играть молекулярный вес привитого полимера, так как при слишком высоком молекулярном весе возможно его