

## Экспериментальная часть

Полимеризацию проводили при перемешивании в реакторе, изолированном от влаги воздуха. По окончании процесса смесь разбавляли диоксаном, нейтрализовали и фильтровали. Полимер переосаждали из раствора в диоксане эфиром и сушили в вакууме.

Гидролиз поли-(6-винил-1,2-3,5-диметилен-*d*-глюкозы) с молекулярным весом (средним) 1800—2100 проводили в спирто-воднодиоксановой среде при перемешивании. К раствору 0,5 г полимера в 5 мл диоксана постепенно прибавляли 1,75 г  $H_2SO_4$  ( $d = 1,84$ ) в 20 мл этанола. Процесс длился 40 час. при 70—90°. Смесь нейтрализовали, фильтровали и высушивали в вакууме. Остаток был растворен в диоксане, и продукты гидролиза осаждали эфиром; выход 0,2 г (40%), т. разл. 108°.

Найдено, %: C 49,28; H 6,42.  $(C_{19}H_{14}O_6)_n$ . Вычислено, %: C 49,54, H 6,37.

### Выводы

1. Получены полимеры на основе 6-винил-1,2-3,5-диметилен-*d*-глюкозы.
2. В результате частичного гидролиза поли-(6-винил-1,2-3,5-диметилен-*d*-глюкозы) синтезирована поли-(6-винил-1,2-метилен-*d*-глюкоза), растворимая в водноспиртовой смеси.

Воронежский государственный университет  
им. Ленинского комсомола

Поступила в редакцию  
27 I 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. США 2157347, 1939; Chem. Abstrs, 33, 6342, 1939.
2. В. Л. Лапенко, Сб. научных работ аспирантов Воронежского государственного университета, 1959, стр. 23.
3. W. Black, Chem. a. Ind., 36, 1624, 1962.
4. W. Black, J. Chem. Soc., 1963, 4433.
5. I. Whistler, J Organ. Chem., 27, 2961, 1962.
6. Б. И. Михантьев, В. Л. Лапенко, Э. Ю. Пономаренко, Труды Воронежского государственного университета, Мономеры и высокомолекулярные соединения, 73, вып. 2, Изд-во ВГУ, 1969, стр. 10.
7. В. Л. Лапенко, З. Ю. Пономаренко, А. И. Сливкин, Там же, стр. 27.
8. S. Kimura, M. Imoto, Makromolek. Chem., 50, 155, 1961.
9. В. Л. Лапенко, В. Е. Сопина, Труды Воронежского государственного университета, Мономеры и высокомолекулярные соединения, 73, вып. 2, Изд-во ВГУ, 1969, стр. 16.

УДК 668.317:53

## К ВОПРОСУ О СТРУКТУРЕ СТУДНЕЙ ЖЕЛАТИНЫ

*Г. Л. Слонимский, В. Б. Толстогузов, Д. Б. Изюмов*

Представления о надмолекулярных структурах полимеров, впервые отчетливо развитые в [1], были экспериментально подтверждены при изучении аморфных и кристаллических полимеров, а также их растворов и расплавов [2]. Показано, в частности, что уже в весьма разбавленных растворах высокополимеров (концентрация 0,1%) существуют различные надмолекулярные структуры той или иной степени упорядоченности.

Студни — пространственно структурированные растворы полимеров — представляют собой упругие твердые тела и образуются уже при концентрациях порядка 1% и ниже. В таких системах при значительном межмолекулярном взаимодействии существенную роль должно играть развитие процессов образования надмолекулярных структур различной

сложности, последующее взаимодействие которых и приводит к организации пространственной сетки студня. Таким образом, для понимания природы и свойств студней представления о надмолекулярных структурах весьма существенны. Надмолекулярные образования были обнаружены в студнях полистирола [3], агара [4] и эфиров целлюлозы [5].

Присутствие крупных агрегатов макромолекул в растворах и студнях желатины было показано при исследовании светорассеяния [6] и реооптических свойств [7] этих систем, а также прямым наблюдением в электронном микроскопе [8, 9].

Нами исследовалась податливость студней желатины в достаточно широком интервале температур. В исходный раствор желатины вводили альгинат натрия. После охлаждения раствора, при диффузии ионов кальция в возникший желатиновый студень, в нем образуется редкая термостабильная сетка альгината кальция. Введение термостабильной пространственной сетки полисахарида в студень желатины позволяет значительно расширить температурный интервал исследования термомеханических свойств. Такие смешанные студни желатины и альгината кальция исследовали термомеханическим методом, который широко применяется для изучения свойств и строения полимерных материалов [10].

### Экспериментальная часть

В работе использовали фотожелатину, очищенную по Лебу [11], и альгинат натрия фирмы «Бритиш Драг Хаусис». Водные растворы желатины и альгината натрия соответствующих концентраций перемешивали при 40° в течение одного часа и заливали в формы, описанные ранее [12]. Смесь выдерживали в течение часа при комнатной температуре, после чего на поверхность образовавшегося студня насылаивали 1 мл 20%-ного раствора уксуснокислого кальция, и студень термостатировали при 10° в течение 7 суток в атмосфере, насыщенной парами воды. Измерение термомеханических свойств в области температур от 10 до 50° при скорости нагрева 0,3 град/мин проводили на описанных ранее модифицированных динамометрических весах [12]. Отсчеты производили через каждые два градуса при длительности действия нагрузки, равной 5 сек., и напряжении 3700 дин/см<sup>2</sup>.

Исследуемые растворы желатины готовили плавлением при соответствующих температурах студней желатины, предварительно термостатированных в течение 7 суток при 10°.

### Результаты измерений и их обсуждение

Были приготовлены смешанные студни, содержащие 10% желатины и различные количества альгината кальция (0,2; 0,5 и 1,0). Прежде всего необходимо было выяснить, возникают ли в таком смешанном студне две относительно независимые сетки или одна сложная трехмерная сетка. Оказалось, что в таком смешанном студне можно полностью или частично разрушать сетку желатины, например при его нагреве в воде выше 40°. Можно также разрушить пространственную сетку альгината кальция обработкой, например раствором NaOH. Полученные в результате такой обработки студни сохраняют свою форму и имеют соответствующие модули упругости. Таким образом, белок и полисахарид при совместном застудневании в условиях опыта образуют две взаимопроникающие пространственные сетки. Ввиду того, что модуль упругости альгинатного студня оказался значительно выше, чем желатинового студня той же концентрации, желательно, чтобы содержание альгината кальция в смешанном студне было настолько ниже концентрации желатины, чтобы упругости обеих сеток были близки по величине. В противном случае высокая жесткость альгинатной сетки может «маскировать» особенности поведения желатины в широком интервале температур. Требуемые соотношения упругостей достигаются примерно при 1% альгината кальция и 10% желатины.

Студни альгината кальция в исследуемой области температур не разрушаются и незначительно меняют свою упругость, тогда как студни желатины плавятся в интервале температур, зависящем от концентрации,

условий приготовления студня и условий эксперимента (рис. 1). Можно было предположить, что после плавления сетки желатины механические свойства смешанного студня будут соответствовать свойствам студня альгината кальция при учете изменения вязкости среды. На рис. 2 приведены температурные зависимости податливости смешанных студней, содержащих 10% желатины и соответственно 0,2, 0,5 и 1,0% альгината кальция. Во всех случаях в интервале температур 29—35° наблюдается рост податливости системы, связанный с разрушением пространственной сетки желатины (рис. 1). При более высоких температурах податливость системы убывает и выше 42—44° уже соответствует податливости студня альгината кальция соответствующей концентрации. Таким образом, имеется заметный температурный интервал 29—44°, в котором наблюдается аномально высокая податливость системы с максимумом податливости в области 34—38° в зависимости от состава ис-

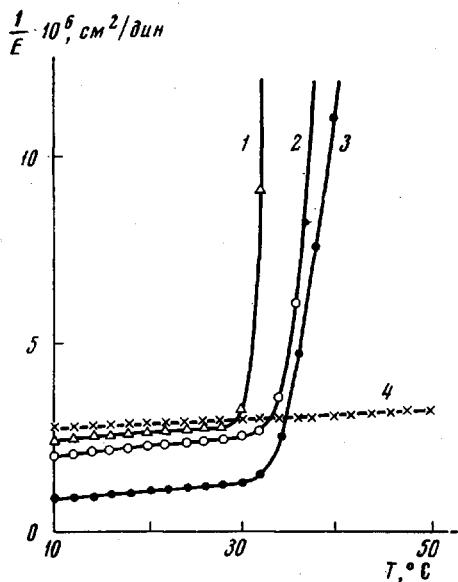


Рис. 1. Термомеханические кривые смешанного студня желатины: 1 — 10, 2 — 15, 3 — 20% и альгината кальция 4 — 1%

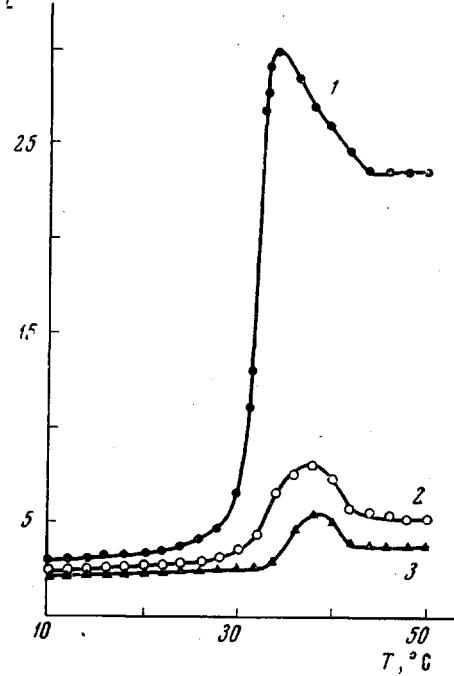


Рис. 2. Термомеханические кривые смешанных студней, содержащих 10% желатины и 0,2 (1), 0,5 (2) и 1,0% (3) альгината кальция

ходного смешанного студня. В связи с этим было интересно исследовать изменение податливости системы при последовательном нагреве и охлаждении смешанного студня. Графики температурной зависимости податливости смешанного студня, нагретого до 50° со скоростью 0,3 град/мин, а затем охлажденного со скоростью 0,2 и 0,5 град/мин соответственно, приведены на рис. 3, а. Максимум податливости системы при ее охлаждении смещается в область более низких температур и зависит от скорости охлаждения. Повторный нагрев свежеприготовленного студня (рис. 3, б) вновь приводит к плавлению сетки желатины, но при более низких температурах, после чего наблюдается область максимальной податливости системы, также при более низких температурах в сравнении с исходным смешанным студнем, который был предварительно термостатирован в течение 7 суток при 10°. Изменение модуля упругости системы при 10 и 50° при повторных испытаниях соответствует изменению свойств компонентов смешанного студня. Особый интерес представляет, однако,

даемое явление максимальной податливости системы в определенном температурном интервале при ее охлаждении и нагреве. Это явление не может быть связано с химическим взаимодействием компонентов смешанно-

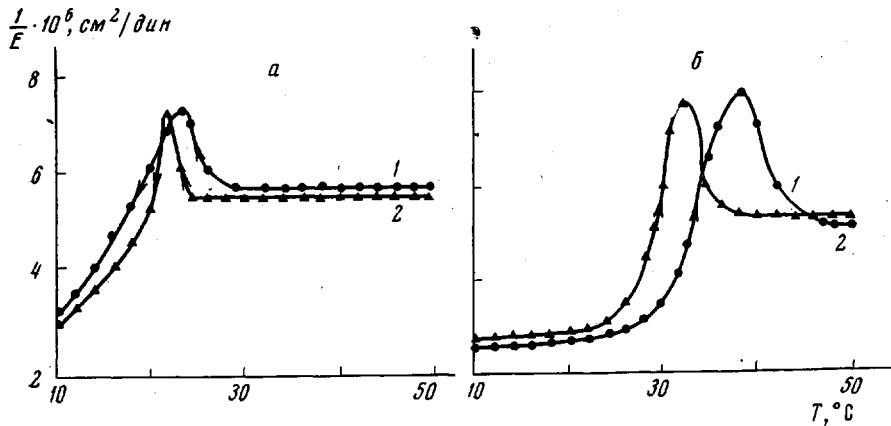


Рис. 3. Термомеханические кривые смешанных студней, содержащих 10% желатины и 0,5% альгината кальция: *а* — при скорости охлаждения 0,2 (1) и 0,5 (2)  $\text{град}/\text{мин}$ ; *б* — студень предварительно термостабилизирован при  $10^\circ$  в течение 7 суток (1); повторное измерение того же образца студня после его охлаждения и термостабилизации при  $10^\circ$  в течение 2 час. (2)

го студня в условиях эксперимента, так как последнее приводило бы к необратимым изменениям системы. Между тем явление максимальной податливости системы хорошо воспроизводится при многократном повторном нагреве и охлаждении системы и наблюдается в определенном интервале температур несколько выше температуры плавления (при нагреве смешанного студня) или температуры возникновения (при охлаждении системы) пространственной сетки студня желатины. При этом явление весьма чувствительно к скорости нагрева или охлаждения системы, т. е. носит ярко выраженный кинетический характер.

Для объяснения наблюдаемого явления аномалии податливости смешанного студня можно предложить несколько различных механизмов. Нам представляется наиболее вероятным, что эта аномалия обусловлена надмолекулярной природой студня желатины [9]. Сложная пространственная сетка студня при нагревании, естественно, должна распадаться прежде всего на крупные надмолекулярные образования, из которых она состоит. В зависимости от условий эксперимента эти элементы надмолекулярной структуры студня некоторое время существуют и в расплавленной желатине.

Наличие в расплаве крупных надмолекулярных образований (фрагментов сетки) должно существенно сказываться на его свойствах. Действительно, скорость студнеобразования при охлаждении до  $25 \pm 0,1^\circ$  расплава 10%-ной желатины существенно зависит от продолжительности его предварительного нагрева при  $35-45^\circ$ , что, естественно, следует из кинетического характера распада надмолекулярных образований в расплавленной желатине (рис. 4). Ступенчатый характер теп-

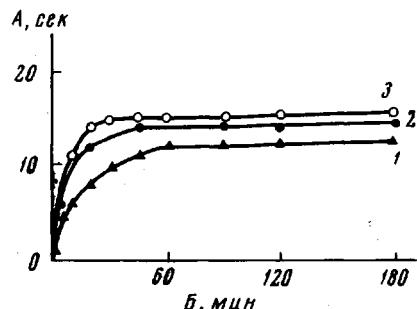


Рис. 4. Условное время студнеобразования (*A*) 10%-ного раствора желатины при  $25 \pm 0,1^\circ$ , определенное по методу [13], в зависимости от длительности прогрева (*B*) при  $35$  (1),  $40$  (2) и  $50^\circ$  (3)

лового разрушения сетки студня желатины на крупные элементы структуры с последующим их разрушением вплоть до макромолекул может, по-видимому, сопровождаться соответствующими изменениями вязкости системы, сперва резко убывающей, а затем возрастающей. Возрастание вязкости при нагревании может наблюдаться при переходе от крупных, уже подвижных надмолекулярных элементов структур, поведение которых можно уподобить поведению частиц суспензии, к большому числу сильно взаимодействующих длинных и гибких макромолекул в растворе. Этим изменением вязкости, проходящей через минимум, можно объяснить аномалию податливости смешанных студней при температурах выше температур разрушения пространственной сетки желатины.

Действительно, в исследуемых смешанных студнях выше температурной области разрушения сетки желатины равновесная податливость системы соответствует упругости равновесного студня альгината кальция. При измерении термомеханических свойств измеряется неравновесное значение податливости, соответствующее режиму измерения. Это значение существенно зависит от скорости ползучести, т. е. от вязкости упруговязкого расплава. Оно тем меньше, чем выше вязкость. Таким образом, возникновение максимума податливости, по нашему мнению, обусловлено кинетической распада надмолекулярной структуры студня, а его величина зависит от режима измерения.

При охлаждении расплавленной системы максимум податливости перемещается в область более низких температур (рис. 3, а) в связи с кинетической задержкой образования крупных элементов надмолекулярной структуры. Это смещение тем больше, чем быстрее охлаждается расплав. При еще более низких температурах образование пространственной сетки желатины приводит к образованию смешанного студня и дальнейшему резкому снижению податливости системы. Кинетический характер аномалии податливости виден также из сравнения термомеханических кривых свежеприготовленного студня и студня, выдержанного в течение 7 дней при 10° (рис. 3, б). Из кривых видно, что аномалия податливости в случае свежеприготовленного студня проявляется при более низких температурах. При этом температурный интервал проявления податливости более узкий. Следовательно, свежий студень еще не обладает совершенством и многообразием структурных элементов, характерным для более старого студня.

### Выводы

1. При исследовании термомеханических свойств смешанных студней желатины и альгината кальция обнаружено наличие двух относительно независимых пространственных сеток.
2. В области температур несколько выше температур плавления сетки студня желатины обнаружена аномалия податливости системы.
3. Высказано предположение о связи этой аномалии податливости с надмолекулярной природой пространственной сетки желатины.

Институт элементоорганических  
соединений АН СССР

Поступила в редакцию  
27 I 1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Колloidн. ж., 19, 131, 1957.
2. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
3. Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Т. А. Богаевская, Т. А. Корецкая, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 155, 1171, 1964.
4. В. А. Евтушенко, Г. В. Варфоломеева, Высокомолек. соед., 5, 1867, 1963.
5. М. М. Иовлева, С. И. Бандурян, С. П. Папков, Высокомолек. соед., 10, 166, 1968.
6. H. Boedtke, R. Doty, J. Phys. Chem., 58, 968, 1954.

7. D. Bourgois, M. Joly, Kolloid. Z., 136, 25, 1954.
8. W. Theimer, Z. Naturforsch., 15, 346, 1960.
9. Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, Е. М. Белавцева, В. Б. Толстогузов, И. И. Мальцева, Высокомолек. соед., Б10, 640, 1968.
10. Г. Л. Слонимский, Т. И. Соголова, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 389, 1961.
11. Ж. Леб, Белки и теория коллоидных явлений, Гизалегпром, 1933, стр. 52.
12. Г. Л. Слонимский, В. Ф. Алексеев, В. Я. Гринберг, Д. Б. Изюмов, В. Б. Толстогузов, Высокомолек. соед., А11, 460, 1969.
13. J. W. Janus, B. E. Tabor, R. L. R. Darlow, Kolloid-Z., 205, 134, 1965.

УДК 678.41:532.72

## ВЛИЯНИЕ РЕНТГЕНОВСКОГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА СКОРОСТЬ ДИФФУЗИИ ПОЛИИЗОПРЕНА В КАУЧУК

*Ю. Б. Владими рский, Г. М. Захарев, С. А. Рылов*

Натуральный каучук относится к полимерам, преимущественно спишающимся при облучении ионизирующим излучением в отсутствие кислорода [1], но в [2] показано, что в момент облучения проницаемость резиновой мембранны для газов увеличивается. Газопроницаемость полимера в высокоэластичном состоянии связана с флуктуациями его локальной плотности при тепловом движении отрезков цепей, т. е. определяется значением коэффициента диффузии макромолекул [3]. Изменение скорости диффузии макромолекул полимера в зависимости от дозы и условий облучения (присутствие газообразного кислорода или инертный газ) дают информацию о радиационной реакции полимера, так как спшивание и деструкция полимера в значительной степени изменяют его молекулярный вес, с которым связаны диффузионные свойства макромолекул.

Измеряли диффузию меченого синтетического полиизопрена (ПИ) с молекулярным весом  $M \approx 2 \cdot 10^4$  в натуральный каучук (НК). Образцы каучука, изготовленные по ранее описанному способу [4], перед измерением диффузии облучали на рентгеновской трубке 11БХВ3-В в герметичном приборе, позволяющем производить облучение в аргоне, кислороде или атмосфере воздуха. Напряжение на трубке составляло 40 кв, и при анодном токе 60 ма мощность экспозиционной дозы составляла  $7 \cdot 10^2$  рентген/сек. Поглощенную полимером дозу, задаваемую временем экспозиции, вычисляли по соотношениям Викторина [5], так как подавляющий вклад в дозу определялся фотоэффектом. Для облучения НК в атмосфере аргона или кислорода образцы предварительно вакуумировали в течение нескольких часов при давлении  $\sim 10^{-4}$  мм рт. ст. и выдерживали перед облучением в указанных газах в течение суток. Метод измерения и вычисления коэффициента диффузии описан в [4].

Результаты измерений приведены на рисунке. После предварительного облучения НК в атмосфере аргона в интервале доз  $R = 0 - 2,6 \cdot 10^5$  рад наблюдается монотонное уменьшение коэффициента диффузии необлученного ПИ в подвергнутые облучению образцы от  $1,8 \cdot 10^{-13}$  до  $0,6 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$ . Этот факт свидетельствует о спшивании макромолекул полимера в отсутствие кислорода. После облучения НК в воздухе в интервале доз  $R = 0 - 1,8 \cdot 10^6$  рад скорость диффузии ПИ в НК вначале возрастает до  $5 \cdot 10^{-13} \text{ см}^2/\text{сек}^{-1}$  при  $R \approx 7 \cdot 10^5$  рад, а затем уменьшается до значений ниже, чем для необлученного образца. Вероятно, в присутствии кислорода сначала протекает процесс деструкции, а затем начинает преувеличивать процесс спшивания макромолекул НК. Подавление одного конкурирующего механизма другим может быть связано с изменением концентрации кислорода в процессе облучения при его связывании в ячейках Франка — Рабиновича [6] и блокировании полимерных радикалов. Коэффи-