

9. Сидорович А. В., Милевская И. С., Баклагина Ю. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1390.
10. Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Баклагина Ю. Г., Котон М. М., Гусинская В. А., Батракова Т. В., Ромашкова К. А. // Высокомолек. соед. А. 1979. Т. 21. № 1. С. 172.
11. Дашевский В. Г. Конформационный анализ макромолекул. М., 1987. С. 79.
12. Гусинская В. А., Баклагина Ю. Г., Ромашкова К. А., Батракова Т. В., Кузнецова Н. П., Котон М. М., Сидорович А. В., Михайлова Н. В., Наследов Д. М. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 6. С. 1316.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
23.06.89

УДК 541.64:539 (2+3)

© 1990 г. Г. И. Листвойб, И. М. Райгородский, Э. Ш. Гольдберг,
В. В. Киреев, В. М. Копылов, Е. В. Бредина

НЕОДНОРОДНОСТЬ ПО СОСТАВУ И ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА КОНДЕНСАЦИОННЫХ ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИСИЛОКСАНОВ

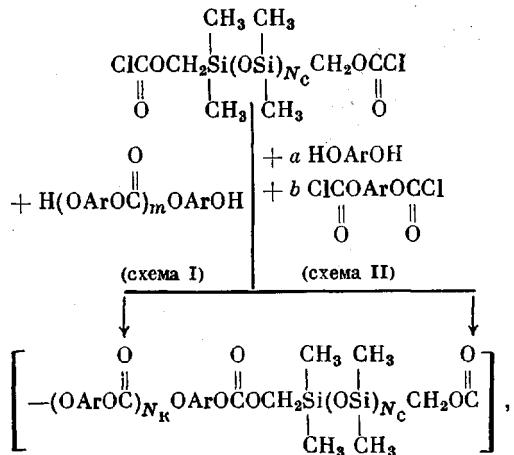
Методом двухдетекторной ГПХ количественно охарактеризована неоднородность по составу двух типов полиблочных поликарбонат-полисилоксанов. Влияние побочных процессов синтеза этих полимеров отражается на увеличении параметров неоднородности по составу. Не обнаружено взаимосвязь параметров неоднородности по составу и ММР, а также однозначной зависимости между изменением неоднородности по составу и прочностными свойствами блок-сополимеров. Однако с ростом микросегрегации и уменьшением неоднородности по составу наблюдается закономерное повышение прочностных характеристик блок-сополимеров.

Интерес к анализу причин возникновения композиционной неоднородности сополимеров усилился в связи с появлением подхода к количественному описанию неоднородности по составу (НС) и установленному значительному влиянию ее на свойства сополимера [1]. Однако, как подчеркивают авторы [1], интерпретация влияния НС на свойства блок-сополимеров гораздо сложнее и неоднозначнее, чем в случае сополимера. Известно [2], что специфика свойств силоксан-содержащих блок-сополимеров обусловлена методами синтеза и структурными фактограмми, связанными с химической природой, длиной блоков и гетерогенностью системы. Однако количественных параметров НС и причин ее возникновения для таких блок-сополимеров в литературе не приведено. Было лишь высказано предположение [3], что неоднородность распределения по длинам блоков, например, в поликарбонат-полисилоксанах (ПК-ПДМС) может сказываться на некоторых свойствах этих блок-сополимеров.

Цель настоящей работы — выявление количественных параметров молекулярной и композиционной неоднородности указанных ПК-ПДМС и соотнесение их с прочностными свойствами блок-сополимеров.

Исследовали две пары ПК — ПДМС с разным распределением по длинам ПК-блоков. Сополимеры синтезированы методом гетерофазной низкотемпературной поли-

конденсации в системе органический растворитель – водная щелочь по схемам [4, 5]



где $\text{Ar} = -\text{C}_6\text{H}_4\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_4-$, N_c – число силоксановых звеньев, N_k – число карбонатных.

По схеме I получают для одного и того же брутто-состава блок-сополимер с ПК-блоком постоянной длины ($N_k = m$), а по схеме II – переменной длины ($N_k = a+b-1$).

Для определения ММР блок-сополимеров использовали гель-проникающий хроматограф «Waters-150C» с набором колонок «Ультрастриагель» 10^5 , 10^4 , 10^3 и 500 \AA . Растворитель – ТГФ, скорость элюирования 1 ml/min , температура 30° , детектор – рефрактометр. Калибровку гель-хроматографической системы осуществляли с помощью стандартных образцов ПС фирмы «Waters» с использованием универсальной калибровки Бенуа [6]. Для определения молекулярной массы ПК – ПДМС использовали известные константы K и α [7].

Средние ММ блок-сополимеров рассчитывали с учетом приборного уширения. Неравномерность работы системы учитывали с помощью внутреннего стандарта (толуола).

НС сополимера определяли методом двухдетекторной ГПХ [8] с той же системой колонок. При этом один из детекторов (рефрактометр) фиксировал общую концентрацию блок-сополимеров, а другой (УФ-фотометр) – концентрацию ПК-блока. В качестве растворителя использовали хлороформ, скорость элюирования 1 ml/min . Калибровку гель-хроматографа в этом случае проводили с помощью гомополимеров ПК и ПДМС с $M=3 \cdot 10^4$. На рис. 1 представлена типичная совмещенная хроматограмма блок-сополимера.

Расчет кривых распределения по составу: интегральный (ИКРС) и дифференциальный (ДКРС) проводили по данным работы [1] на основании калибровки по гомополимерам

$$\alpha_i = \frac{1}{4,8-3,2 \frac{H_p}{H_\Phi}}$$

где α_i – содержание ПК-блока в i -й фракции блок-сополимера; H_p – высота хроматограммы рефрактометра; H_Φ – высота хроматограммы фотометра.

Усреднение по числу макромолекул $\alpha(1)$, а также $\alpha(2)$, $\alpha(3)$, $\alpha(4)$ проводили по формуле [1]

$$\alpha(p) = \sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i^p / \sum_{i=1}^k \omega_i \alpha_i^{p-1},$$

где ω_i – весовая доля фракции блок-сополимера.

В качестве количественных критериев оценки неоднородности блок-сополимера использовали дисперсию D и усреднение $Y_{4,1}$ по составу

$$D = \frac{\bar{\alpha}(3) - \bar{\alpha}(2)}{\bar{\alpha}(2)}$$

$$Y_{4,1} = \frac{\bar{\alpha}(4)}{\bar{\alpha}(1)} - 1$$

Расчеты величин осуществляли с помощью ЭВМ «Искра-226».

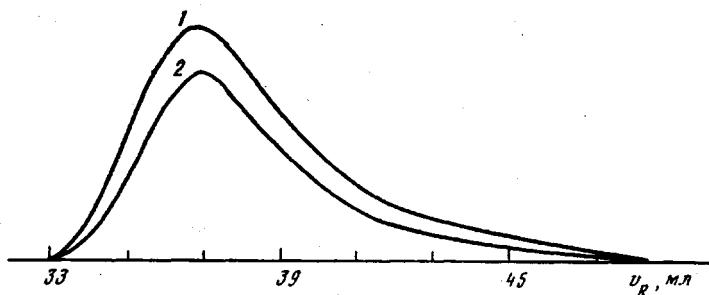


Рис. 1. Двухдетекторная гель-хроматограмма ПК - ПДМС: 1 - показания УФ-фотометра, 2 - показания рефрактометра

Как видно из таблицы, молекулярные массы ПК-ПДМС, синтезированных по схеме I, выше, чем ММ блок-сополимеров, полученных по схеме II, вне зависимости от длины силоксанового блока (при одном и том же брутто-составе). Это может быть объяснено тем, что при получении ПК-ПДМС по схеме I в побочном процессе гидролиза в водно-щелочной среде принимает участие только один бисхлорформиатосилоксан (БХФС). В случае схемы II в побочной реакции гидролиза могут принимать участие два бисхлорформиата - БХФС и бисхлорформиат дифенилолпропана (БХФД). При этом, как отмечено в работе [9], БХФД обладает повышенной по сравнению с БХФС гидролизуемостью в условиях гетерофазной поликонденсации. Кроме того, устойчивость БХФС к гидролизу увеличивается с увеличением их ММ, что находит отражение в повышении ММ блок-сополимера на основе олигомера с $N_c=30$ по сравнению с молекулярной массой ПК-ПДМС с $N_c=20$ независимо от метода их получения (при одних и тех же брутто-составах).

Все исследуемые блок-сополимеры характеризуются узким ММР (1,5–2,1) независимо от метода синтеза. Соотношение $\bar{M}_z : \bar{M}_w : \bar{M}_n = (2,1-3,0) : (1,5-2,1) : 1$ несколько меньше, чем значения, соответствующие наиболее вероятному распределению Флори (3 : 2 : 1) [10]. Наблюдаемое отклонение может быть связано с весьма характерной для поликонденсационных процессов различной реакционной способностью реагентов [11].

Молекулярно-массовые характеристики, параметры усреднения по составу и прочностные свойства ПК - ПДМС

(Образцы 1–3, 7–9 получены по схеме I, образцы 4–6, 10–12 – по схеме II)

Образец, №	Число звеньев		Содержание * ПК-блока, моли %	Молекулярно-массовые характеристики				Параметры усреднения по составу		Разрушающее напряжение при растяжении, МПа
	силоксановых N_c	карбонатных N_K		$\bar{M}_w \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_n \cdot 10^{-3}$	$\bar{M}_z \cdot 10^{-3}$	$\frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$	усреднение $Y_{4,1}$	дисперсия $D \cdot 10^3$	
1	20	22	0,704/0,760	37,8	24,8	51,5	1,7	34,329	5,579	45
2	20	11	0,600/0,610	41,3	24,5	72,7	2,1	25,012	2,300	30
3	20	5	0,384/0,430	20,6	13,5	28,5	1,5	14,100	0,696	10
4	20	40	0,860/0,850	71,2	33,8	94,3	2,1	22,415	5,569	45
5	20	11	0,568/0,610	32,2	19,3	47,1	1,7	24,480	2,810	25
6	20	5	0,433/0,430	17,0	8,7	26,0	2,0	43,564	2,709	10
7	30	16	0,591/0,600	90,0	52,1	135,0	1,7	2,663	0,310	40
8	30	11	0,541/0,520	100,2	55,8	146,6	1,8	8,893	0,872	35
9	30	5	0,343/0,330	106,2	66,9	147,5	1,6	6,686	0,263	25
10	30	16	0,574/0,600	53,2	33,4	72,5	1,6	31,602	3,426	30
11	30	11	0,488/0,520	50,8	29,0	76,5	1,8	14,872	1,185	20
12	30	5	0,381/0,330	70,0	43,5	91,1	1,6	27,257	1,325	15

* В числителе – по данным ГПХ, в знаменателе – по загрузке реагентов.

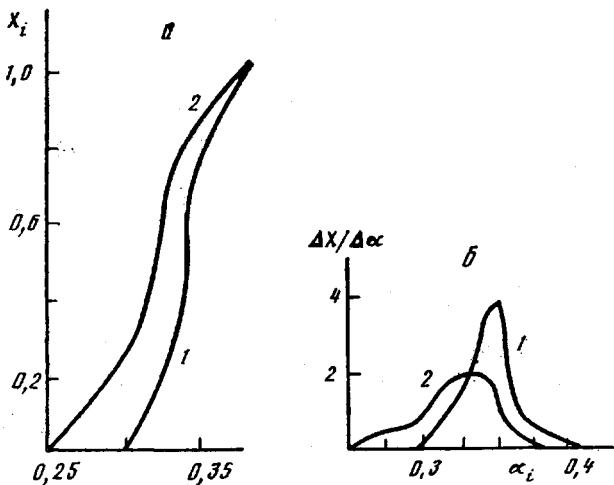


Рис. 2. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения блок-сополимеров, полученных по схемам I (1) и II (2). 1: $\alpha(1)=0,343$; $D=2,630 \cdot 10^{-4}$; $Y_{4,1}=6,686$; 2: $\alpha(1)=0,381$; $D=1,325 \cdot 10^{-3}$; $Y_{4,1}=27,287$

При исследовании НС блок-сополимеров критериями оценки ее были величины дисперсии D (независимый от состава сополимера) и усреднения $Y_{4,1}$. Хотя значение величины $Y_{4,1}$ нельзя использовать при сравнении НС для различных составов блок-сополимеров, она является весьма чувствительным параметром при сравнении ПК-ПДМС одинакового состава.

На рис. 2 представлены интегральные и дифференциальные кривые распределения по составу ПК-ПДМС близкого состава, полученных различными методами синтеза. Как видно, блок-сополимер, синтезированный по схеме II, обладает большей НС. Это хорошо коррелирует со значениями параметров усреднения (D и $Y_{4,1}$), рассчитанных для этих ПК-ПДМС.

Сравнивая параметры D и $Y_{4,1}$ для ряда блок-сополимеров (таблица), можно отметить, как правило, понижение НС для систем, полученных по схеме I. Особенно наглядно влияние метода синтеза проявляется для систем с $N_c=30$, у которых значения $D=0,3-0,8$ (схема I) по сравнению с $D=1,3-3,4$ (схема II). Это может быть связано с теми же факторами, которые приводят к увеличению ММ для этих систем (меньшая степень гидролиза бисхлорформиатов и различия в реакционной способности исходных соединений). Следует отметить, что ММР сополимеров не взаимосвязано с параметрами НС для всех исследованных образцов и, несмотря на узкое ММР, ПК-ПДМС имеют широкую НС.

Анализ данных таблицы показывает, что взаимосвязь параметров НС с прочностными характеристиками ПК-ПДМС (при одинаковых брутто-составах) начинает проявляться лишь при увеличении числа гибких ПДМС-звеньев.

Так, для ПК-ПДМС с числом силоксизвеньев 30 понижение параметров НС однозначно приводит к росту значений прочности блок-сополимеров (таблица, образцы 8 и 11, 9 и 12). В то же время ПК-ПДМС с $N_c=20$ при одинаковых параметрах блок-сополимеров (независимо от способа их синтеза) имеют различные значения прочности (образцы 2 и 5) или при существенно разных НС одинаковые прочностные свойства (образцы 3 и 6).

Вероятно, возрастающее влияние параметров НС на прочность блок-сополимеров при увеличении длины силоксановых блоков обусловлено известным повышением микросегрегации в ПК-ПДМС и, как следствие

этого, более заметным влиянием НС на упорядоченность физической сетки, обусловливающей прочностные свойства ПК–ПДМС.

Таким образом, изменение параметров НС связано с условиями протекания гетерогенных побочных реакций гидролиза при синтезе ПК–ПДМС, а их величина зависит от реакционной способности реагентов и от состава блок-сополимеров, причем факторы, приводящие к повышению НС способствуют снижению молекулярной массы ПК–ПДМС. Для ПК–ПДМС с ростом длин блоков, когда микросегрегация системы увеличивается, наблюдается закономерное влияние НС на изменение прочностных свойств блок-сополимеров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мягченков В. А., Френкель С. Я. Композиционная неоднородность сополимеров. Л., 1988. 247 с.
2. Райгородский И. М., Гольдберг Э. Ш. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 11. С. 1893.
3. Райгородский И. М., Листвойб Г. И., Киреев В. В., Копылов В. М., Гольдберг Э. Ш., Бредина Е. В., Бронштейн Б. Ю., Сункович Г. В., Школьник М. И. // Высокомолек. соед. Б. 1990. Т. 32. № 4.
4. Райгородский И. М., Ковалев Г. Н., Кобзева Г. Н., Макарова Л. В., Эльцефон Б. С. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 1. С. 25.
5. Райгородский И. М., Бахаева Г. П., Савин В. А., Макарова Л. И., Андрианов К. А. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 84.
6. Венои H., Grubisic Z., Retz P., Decker D., Zilliox I. // J. chim. phys. et phys.-chim. biol. 1966. V. 63. № 11/12. Р. 1507.
7. Гурьянова В. В., Алкаева О. Ф., Нариньян Ц. А., Жданова В. В., Аршава Б. М., Павлов А. В. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 6. С. 1156.
8. Нестеров В. В., Красиков В. Д., Чубарова Е. В., Беленький Б. Г. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 6. С. 1330.
9. Гольдберг Э. Ш., Райгородский И. М. // Журн. общ. химии. 1988. Т. 58. № 10. С. 2312.
10. Рафиков С. Р., Будтов В. П., Монахов Ю. Б. Введение в физикохимию растворов полимеров. М., 1978. С. 230.
11. Соколов Л. Б. Основы синтеза полимеров методом поликонденсации. М., 1979. 263 с.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
28.06.89

УДК 541(64+127+183,12)

© 1990 г. А. Я. Полищук, Л. А. Зимина, А. Л. Иорданский,
Г. Е. Заиков, Т. Г. Ханларов, Н. С. Халирова,
Д. Г. Гамбаров

КИНЕТИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОРБЦИИ УРАНИЛ-ИОНОВ КАРБОКСИЛСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИМЕРАМИ

На основе экспериментальных данных о кинетике сорбции уранил-ионов карбоксилсодержащими сополимерами малеинового ангидрида предложена математическая модель диффузионно-сорбционного процесса. Модель учитывает перенос ионов в пограничном слое и последующую сорбцию на поверхности гранул сорбента и позволяет определить физико-химические параметры указанных стадий процесса.

Урановая промышленность — одна из основных отраслей горно-металлургической промышленности, где важнейшей стадией производственного цикла является сорбционное извлечение металла [1]. Эксплуатационные свойства применяемых в этом процессе сорбентов определяются их равновесными и кинетическими характеристиками. Исследование кинетических закономерностей процесса сорбции дает возможность выяснить его механизм, что в перспективе позволяет быстрее и эффективнее вести извле-