

ионного слоя, благоприятствует поддержанию концентрации иода на требуемом уровне. В пределе при скорости потока, равной нулю, толщина диффузионного слоя стремится к межглобулярному расстоянию, а концентрация иода в растворе — к своему равновесному значению. Это также подтверждается экспериментальными результатами (рисунок, кривые 1 и 2). Если содержание иода в смоле можно считать постоянным (избыточным), то при остановке потока концентрация иода в водном растворе достигнет первоначального значения за время, необходимое для заполнения диффузионного слоя.

Таким образом, разработанная физико-математическая модель адекватно качественно и количественно описывает процессы десорбции иода из гранул сильноосновного иодсодержащего анионита, позволяет оценить концентрацию иода в растворе в любой момент времени и рассчитать скорость потока воды, необходимую для обеспечения требуемого уровня содержания иода в воде.

Список литературы

1. *Hutch L. G., Lambert L. J., Fina K. L.* // *Industr. and Engng Chem. Product. Res. and Development*. 1980. V. 19. № 2. P. 259.
2. *Воробьева Н. И., Маслюков А. П., Матюшин Г. А.* // Обзор. информ. ЦБНТИ Минмедпрома СССР. М., 1988. № 5. С. 1.
3. *Воробьева Н. И., Маслюков А. П., Гончарова Е. А., Матюшин Г. А.* // Передовой производственный опыт в медицинской промышленности, рекомендуемый для внедрения. М.: ВНИИСИНТИ Минмедрома СССР, 1990. № 6. С. 36.
4. *Полищук А. Я.* Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1984. 187 с.

Институт химической физики
им. Н. Н. Семёнова Российской Академии наук
Москва

Поступила в редакцию
06.08.91

УДК 541.64:536.7

© 1992 г. Ю. М. Михайлов, С. М. Батурина, Л. В. Ганина

ВЗАИМОДИФФУЗИЯ И ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ОЛИГОБУТАДИЕНОВ И ДИИЗОЦИАНОВ

В широком диапазоне температур и составов растворов исследованы фазовое равновесие и взаимодиффузия в бинарных системах на основе олигобутадиен- α,ω -диолов, олигобутадиена и диизоцианата 1,6-гексаметилдиизоцианата и 2,4-толуилдиизоцианата. Установлено, что все изученные системы в области температур 290–300 К совмещаются ограниченно, образуя диаграммы фазового состояния с верхней критической температурой смешения. Определены также коэффициенты взаимодиффузии для различных температур и составов растворов изученных бинарных систем олигомер – диизоцианат. При этом значение коэффициента взаимодиффузии мало зависит от содержания диффузанта в растворах, удаленных от критических точек, и уменьшается по мере приближения к области расслоения.

Изучение фазового равновесия и скорости процессов взаиморастворения является одной из актуальных задач физикохимии систем на основе олигомеров. Особое значение такие исследования приобретают в случае растворов химически взаимодействующих компонентов. Подобная информация имеет и фундаментальное, и основополагающее практическое зна-

Молекулярно-массовые характеристики и содержание гидроксильных групп в олигобутадиенах

Олигобутадиены	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	Содержание OH-групп, мас. %
ОБ	3300	3960	1,2	0
ОБД-1	6110	7370	1,2	0,51
ОБД-2	2740	2930	1,1	1,13

чение, так как необходима для прогнозирования процессов структурообразования на различных стадиях переработки, выбора целесообразного пути отверждения олигомерных систем, являясь составной частью полимерного материаловедения [1–3]. Количество публикаций, посвященных этой проблеме для растворов олигомеров, немногочисленно. Отсутствуют они и для систем на основе олигобутадиен- α,ω -диолов и наиболее распространенных дизоцианатов: 1,6-гексаметилендизоцианата (ГМДИ) и 2,4-толуилидендизоцианата (ТДИ). Анализ литературы показывает, что несмотря на имеющиеся работы в области физикохимии уретанобразующих систем подобного типа, стадия формирования растворов, предшествующая химическому взаимодействию, с отмеченных позиций не рассмотрена.

В качестве объектов исследования использовали олигобутадиен- α,ω -диолы (ОБД), олигобутадиен (ОБ) и дизоцианаты. Олигомеры синтезированы на литиевом инициаторе по способу, описанному в работе [4]. Параметры ММР олигобутадиенов определяли методом ГПХ на приборе «Waters GPS-200» в соответствии с методикой [5]. Влагосодержание в олигомерах контролировали по методу Фишера [6]. Оно не превышало в исследованных образцах 0,03 мас. %. Содержание гидроксильных групп находили при помощи ИК-спектроскопии [7]. Сведения о молекулярных характеристиках олигомеров приведены в таблице.

ГМДИ и ТДИ перед исследованием очищали перегонкой под вакуумом. Процесс взаиморастворения в системах ОБД-дизоцианат исследо-

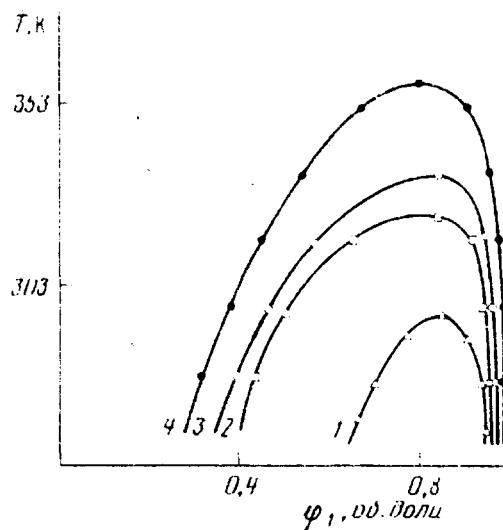


Рис. 1. Диаграммы фазового равновесия в системах ОБД-1+ТДИ (1), ОБД-2+ГМДИ (2), ОБД-1+ГМДИ (3) и ОБ+ГМДИ (4)

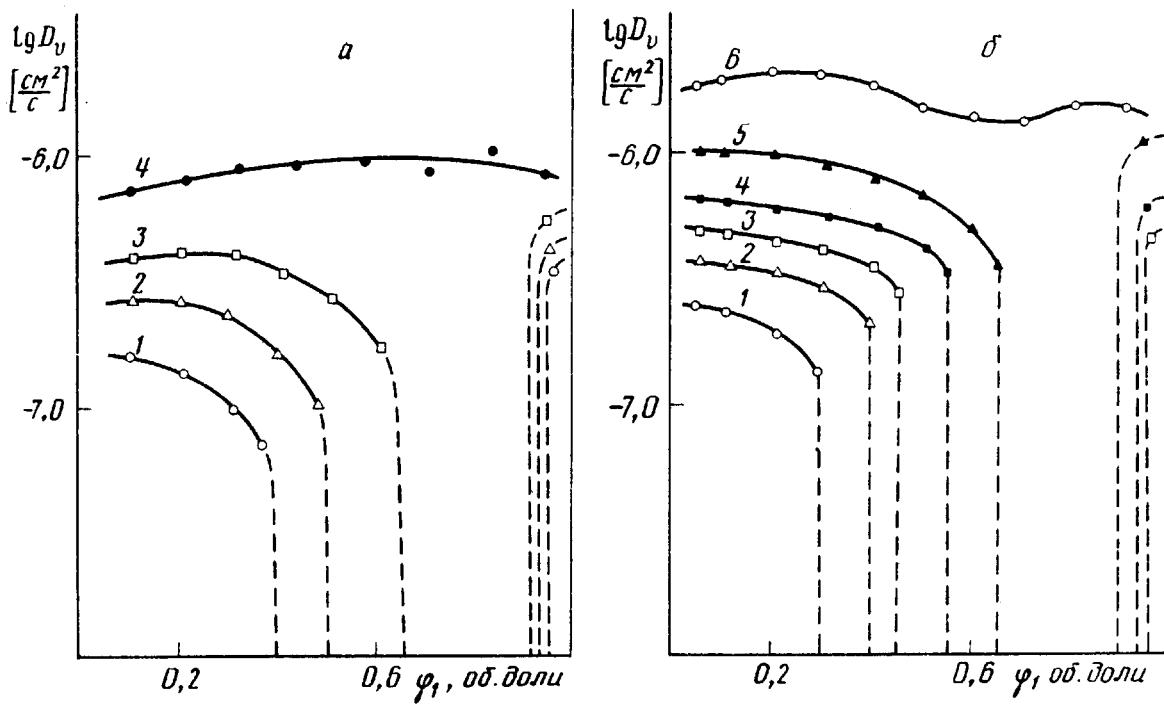


Рис. 2. Зависимость коэффициента взаимодиффузии от состава систем ОБД-2+ГМДИ (a) и ОБ+ГМДИ (б) при 293 (1), 308 (2), 323 (3), 338 (4), 353 (5) и 373 К (6)

вали при помощи интерференционного микрометода. Измерения проводили в интервале температур 293–373 К. Методика обработки интерферограмм и построения концентрационных профилей в зоне взаиморастворения не отличалась от описанной в литературе. Коэффициенты взаимодиффузии D_v рассчитывали при помощи метода Матано – Больцмана с точностью не хуже 8 отн. % [8].

Для исследования фазового равновесия использовали кинетический метод построения диаграмм состояния [8], основанный на определении в пределах диффузионной зоны граничных концентраций, устанавливающихся на фазовой границе со стороны концентрированных и разбавленных растворов полимера.

В случае взаиморастворения олигобутадиендиолов и изоцианатов получение истинной информации о фазовых диаграммах может быть усложнено из-за возможного химического взаимодействия компонентов. Этому аспекту в работе было удалено большое внимание. В частности, время формирования диффузионной зоны не превышало 5–10 мин, что с учетом данных о кинетике взаимодействия олигобутадиендиола и изоцианатов даже при повышенных температурах (343–353 К) позволяет сделать вывод об отсутствии заметного развития химических реакций [4]. С этой же целью анализировали движение изоконцентрационных плоскостей и концентрационных зависимостей D_v . При этом там, где начинало оказываться влияние химического взаимодействия компонентов, на зависимостях $x-t^{\beta}$ и $D_v-\varphi$, наблюдались отклонения, аналогичные тем, что проявлялись в полимеризующихся системах на основе полигидрооксиэфиров [9].

Полученные результаты свидетельствуют о том, что все системы олигобутадиен – диизоцианат в области температур смешения 290–300 К характеризуются ограниченным совмещением компонентов. Исследование влияния температуры на процесс взаиморастворения показало, что с ее ростом наблюдается увеличение термодинамической совместимости компонентов. Для всех изученных систем (ОБ+ГМДИ, ОБД-1+ГМДИ, ОБД-2+ГМДИ, ОБД-1+ТДИ) были получены диаграммы фазового состояния (рис. 1), которые характеризуются наличием ВКТС.

Анализируя взаимосвязь температурно-концентрационного положения бинодалей со свойствами олигомеров, необходимо в первую очередь отметить эффект влияния гидроксильных групп. Так, при близких значениях молекулярно-массовых характеристик олигомера бутадиена ОБ в паре с ГМДИ имеет ВКТС на ~30 К большую, чем в системе ОБД-2+ГМДИ. С уменьшением содержания гидроксильных групп в составе олигобутадиендиола с 1,31% до 0,51% также наблюдается незначительное возрастание ВКТС с 328 до 333 К, хотя такой эффект можно связать с одновременным повышением молекулярной массы олигомера.

Данные о коэффициентах взаимодиффузии как функции состава растворов приведены на рис. 2. Помимо общего для всех систем с ограниченным совмещением компонентов интенсивного уменьшения D_v по мере приближения к бинодали [10], следует отметить слабую зависимость последнего от состава в области растворов, удаленных от границы двухфазной области. Анализируя поведение D_v в указанной области составов, можно отметить также вырождение концентрационной зависимости D_v по мере роста температуры. Такое поведение можно связать с разрушением сетки межмолекулярных связей в олигобутадиендиолах, обусловленных специфическим взаимодействием макромолекул, по мере роста температуры.

При этом можно отметить, что в изотермических условиях подвижность диизоцианатов слабо зависит от молекулярной массы и содержания гидроксильных групп в олигобутадиенах в изученном диапазоне их

изменения. Вместе с тем наличие гидроксильных групп в олигомере приводит к более интенсивному уменьшению D_v по мере приближения к критическим точкам.

В заключение отметим, что сопоставление полученных результатов с данными по диффузии низкомолекулярных веществ в полибутадиенах [11], в частности нормальных углеводородов, показывает, что для них также характерна слабая зависимость D_v от состава. Кроме того, значения D_v для ГМДИ при $\varphi_1 \rightarrow 0$ удовлетворительно ложатся на зависимость коэффициента диффузии от молярного объема парафинов при $T = \text{const}$, а в случае ТДИ — на аналогичную зависимость для пластификаторов ряда фталатов. Это, по-видимому, обусловлено тем, что они имеют близкие размеры характеристических функциональных групп и строение молекул с веществами указанных гомологических рядов.

Список литературы

1. Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. Фазовое состояние растворов и смесей полимеров. Справочник. Киев, 1989. С. 186.
2. Донцов А. А., Канаузова А. А., Литвинова Т. В. Каучукоолигомерные композиции в производстве резиновых изделий. М., 1986. С. 216.
3. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. С. 224.
4. Гафурова Н. П., Лодыгина В. И., Григорьева В. А., Черный Г. И., Комратова В. В., Батурик С. М. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 4. С. 858.
5. Энгелис С. Г., Кузнецов А. И., Евреинов В. В. Реакционноспособные олигомеры. М., 1985. 304 с.
6. ГОСТ 14870-77. Реактивы. Методы определения содержания воды.
7. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М., 1976. С. 173.
8. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. С. 201.
9. Ненахов С. А., Чалых А. Е. // Сб. докл. III Всесоюз. конф. «Диффузионные явления в полимерах». Т. 1. Рига, 1977. С. 15.
10. Боровский И. Б., Гурев К. Й., Мариукова Н. Д., Угасте Ю. С. Процессы взаимной диффузии в металлах и сплавах. М., 1973. С. 359.
11. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.

Институт химической физики
в Черноголовке Российской Академии наук

Поступила в редакцию
12.08.91

УДК 541(15+64):542.943

© 1992 г. Б. А. Горелик, Л. А. Соколова, Е. М. Фискина,
Э. И. Семененко, В. Н. Кулезнев

РАДИАЦИОННО-ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ СМЕСЕЙ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА

В работе изучено изменение физико-механических свойств смесей полиэтилена и полипропилена под действием γ -излучения. Показано, что смесь с содержанием полипропилена 20–50% при дозе 70 кГр оказывается более стабильной по сравнению с чистым ПП. Возможными причинами этого являются изменение размеров сферолитов в ПП в смеси по сравнению с гомополимером, взаимодействия макромолекул ПЭ и ПП в переходном слое, а также возможность сшивки сегментов макромолекул этих полимеров на границе раздела фаз.

Полиэтилен и полипропилен широко используют при изготовлении изделий медицинского назначения, таких, как системы службы крови, одноразовые шприцы и т. д. Радиационная стерилизация, применяемая в производстве одноразовых изделий, приводит в ряде случаев к прежде-