

УДК 546.662 + 546.641 + 54-36

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ МАСС ПОЛИМЕРНЫХ  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ОКСИГИДРАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ю.И. СУХАРЕВ, О.А. МИНЯЕВА

E-mail: sucharev@water.tu-chel.ac.ru

Южно-Уральский государственный университет, г. Челябинск, Россия

*Введение*

Молекулярная масса и степень полидисперсности относятся к основным характеристикам высокомолекулярных соединений, так как физические и химические свойства полимеров находятся в прямой зависимости от размера молекул, выстроенных по определенному типу.

В силу влияния способа получения, а также последующей обработки степень молекулярной неоднородности может иметь различные значения. Отсюда понятна необходимость разделения исследуемого полимера на фракции, что возможно сделать методами фракционного растворения, дробного осаждения, ультрафильтрации, термодиффузии, распределения между двумя несмешивающимися жидкостями. Непосредственно для определения величины молекулярной массы полимера широко применяются осмотический метод, нефелометрия, вискозиметрия, криоскопия и эбулиоскопия [1, 2].

В настоящее время доказано полимерное строение оксигидратов тяжелых металлов [3]. Возникает проблема определения величин молекулярной массы полимеров неорганического происхождения, поскольку все перечисленные методы фракционирования и определения молекулярной массы разработаны и опробованы для органических полимеров [1,2]. В [4-6] дана оценка величин молекулярных масс неорганических полимерных оксигидратов железа (III), алюминия (III) и циркония (IV), полученных методами криоскопии и нефелометрии. В данной работе сделана попытка оценить величину молекулярной массы полимерных оксигидратов гадолиния и иттрия (оксигидратов f-элемента и d-элемента, изоморфного лантаноидам).

*Методика исследований*

Синтез оксигидратов иттрия и гадолиния (ОГГ и ОГИ) проводили методом аммиачного осаждения из нитратных растворов по методике, представленной в [7-8]. Полученные гели выдерживали в маточном растворе в течение суток, после чего отфильтровывали осадок. Затем часть осадка высушивали в изотермическом режиме в течение двух месяцев для получения ксерогеля. Другую часть осадка использовали в виде гидрогеля, содержащего 50-60 моль  $H_2O/1$  моль  $M_2O_3$ . Для определения молекулярной массы полимерных макромолекул ОГГ и ОГИ навески гидрогелей и ксерогелей оксигидратов массой 3 г приводили в контакт с 50 мл дистиллированной воды и выдерживали в течение двух месяцев. Затем фотометрировали

полученный раствор на фотоколориметре КФК-2МП при  $\lambda=340$  нм и длине поглощающего слоя 50 мм. Концентрацию ионов металла в растворе определяли комплексонометрическим методом при pH 5.2-5.4 в среде аммиачно-ацетатного буферного раствора с использованием 0.05 М ЭДТА в качестве титранта и ксиленолового оранжевого в качестве индикатора. Из имеющегося раствора получали серию растворов путем последовательного разведения аликвоты 20 мл каждого предыдущего раствора до 25 мл в мерной колбе и фотометрировали при аналогичных условиях. По данным мутности и концентрации ионов металла в полученной таким образом серии рассчитывали молекулярную массу полимерных фрагментов, находящихся в растворе. Все операции производили с использованием обеспыленной посуды.

Плотность образцов ОГГ и ОГИ определяли пикнометрическим методом. В предварительно взвешенный пикнометр емкостью 10 мл помещали такое количество оксигидрата, чтобы его объем составлял 1/3 - 1/2 часть от объема пикнометра. Затем взвешивали пикнометр с гелем, добавляли дистиллированную воду (pH 7) до метки и снова взвешивали. По результатам взвешивания вычисляли плотность образцов гидрогелей и ксерогелей ОГГ и ОГИ по формуле:

$$\rho = (m_2 - m_1) / [10 - (m_3 - m_2) / 0,917] \quad (1)$$

где:  $m_1$  — масса пикнометра;

$m_2$  — масса пикнометра с осадком оксигидрата;

$m_3$  — масса пикнометра с осадком оксигидрата и дистиллированной водой;

0.917 — плотность лабораторной дистиллированной воды.

#### *Результаты и обсуждение*

В силу вероятностного характера процесса полимеризации макромолекулы ОГГ и ОГИ будут различаться по молекулярным массам. Поэтому необходимо предварительное разделение неорганического полимера на фракции. В качестве метода фракционирования был выбран метод фракционного растворения. Применительно к ОГГ и ОГИ он заключался в приведении образцов гидрогелей и ксерогелей в контакт с дистиллированной водой. При длительном времени контакта в раствор переходят те фрагменты геля, которым доступен выход из матрицы. Молекулы воды, сольватируя вышедший фрагмент, не разрушают полимерные молекулы оксигидрата и не влияют, таким образом, на величину молекулярной массы.

Для оценки молекулярных масс полимерных макромолекул ОГГ и ОГИ был использован метод светорассеяния. Данный метод несложен с точки зрения техники исполнения и не требует предварительного построения калибровочной кривой с использованием фракций полимера с известной молекулярной массой, то есть является абсолютным [1]. Определение мутности растворов полимеров проводилось турбидиметрическим методом при  $\lambda=340$  нм. При данной длине волны (ближняя УФ-область) поглощение растворителя (дистиллированной воды) учитывалось путем измерения оптической плотности относительно холостого раствора; ионы минеральных кислот, интенсивно поглощающие в ближней УФ-области, в растворах отсутствуют,

исходя из условий эксперимента; катионы металлов ( $Y^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ) не поглощают при данной длине волны. Таким образом, оптическая плотность исследуемых растворов обусловлена практически исключительно рассеянием светового потока, поэтому расчет величин молекулярной массы ОГГ и ОГИ по значениям мутности, полученным турбидиметрическим методом является правомерным.

Среднее значение молекулярного веса полимера определяли по формуле:

$$HC/\tau = 1/M + 2A_2 \cdot C/RT \quad (2)$$

$$\text{где: } H = 32\pi^3 n_0^2 (\Delta n / \Delta c)^2 / 3 \lambda^4 N_a \quad (3)$$

$C$  - концентрация полимера в растворе, г/100 мл;

$n_0$  - показатель преломления воды;

$\Delta n / \Delta c$  — по литературным данным для большинства изученных полимеров находится в пределах 0.1-0.2 см<sup>3</sup>/г; для расчетов была взята величина 0.15 см<sup>3</sup>/г

$\tau$  - мутность раствора, см<sup>-1</sup>;

$N_a$  - число Авогадро;

$A_2$  - вириальный коэффициент, учитывающий отклонение свойств растворов полимера от свойств идеальных растворов.

Для системы с молярной концентрацией с учетом перевода всех единиц измерения в систему СИ уравнение (1) принимает вид:

$$HC \cdot 10^{25} / \tau = 1/M^2 + K \cdot C \quad (4)$$

Результаты метрологической обработки прямых, построенных в координатах  $HC/\tau$  —  $C$  в соответствии с уравнением (4), и рассчитанные значения молекулярных масс приведены в таблице. Поскольку для расчетов по уравнению (4) была взята концентрация ионов РЗЭ, а не концентрация полимера вследствие невозможности определения последней, и  $C_{\text{металла}} > C_{\text{полимера}}$ , то рассчитанные значения молекулярной массы будут являться нижней границей диапазона изменения молекулярных масс для данных полимеров.

Как следует из результатов, представленных в таблице, олигомеры ОГИ имеют молекулярные массы порядка 8000-9000, причем значения молекулярных масс практически совпадают для гидрогелей и ксерогелей. Для ОГГ ситуация иная: гидрогели характеризуются молекулярной массой олигомеров порядка 7000, а ксерогели - 4500. Совокупность этих экспериментальных результатов, полученных методом светорассеяния, свидетельствует о более рыхлой упаковке матрицы ксерогелей ОГИ. Сформировавшаяся более плотная упаковка матрицы ксерогелей ОГГ создает препятствия для выхода крупных макромолекул из полостей матрицы в раствор, оставляя свободу выхода относительно низкомолекулярным фрагментам (олигомерам) с поверхности. Согласно [9] полимерные гидроксокомплексы тяжелых металлов могут содержать до 100 атомов металла в полимерной цепи. Предварительные расчеты для ОГИ и ОГГ показывают, что олигомерные структурные единицы содержат не менее 30-35 атомов  $Y$  и не менее 12-17 атомов  $Gd$ , что не противоречит литературным данным [4, 9].

Вывод о более плотной упаковке матрицы ОГГ подтверждается результатами исследования плотности образцов :  $\rho_{\text{ОГГ}} = 2.71 \text{ г/см}^3$ ,  $\rho_{\text{ОГИ}} = 2.39 \text{ г/см}^3$ .

Таблица

*Результаты метрологической обработки зависимостей  $HC/\tau=f(C)$*

*и рассчитанные значения молекулярных масс гелей ОГГ и ОГИ*

метрологические характеристики ( $y=a+bx$ )	образцы ОГГ		образцы ОГИ	
	гидрогель	ксерогель	гидрогель	ксерогель
$\rho$	0.883	0.958	0.995	0.911
$S^2$	$7.3806 \cdot 10^{-20}$	$2.6653 \cdot 10^{-18}$	$5.8438 \cdot 10^{-20}$	$8.7069 \cdot 10^{-20}$
$b$	$1.1410 \cdot 10^{-6}$	$-9.0134 \cdot 10^{-7}$	$4.6413 \cdot 10^{-6}$	$-2.4155 \cdot 10^{-7}$
$S_b$	$4.2979 \cdot 10^{-7}$	$1.5562 \cdot 10^{-7}$	$4.7695 \cdot 10^{-7}$	$6.2989 \cdot 10^{-8}$
$a$	$1.8987 \cdot 10^{-8}$	$4.6156 \cdot 10^{-8}$	$1.2790 \cdot 10^{-8}$	$1.5798 \cdot 10^{-8}$
$S_a$	$4.9947 \cdot 10^{-10}$	$6.3667 \cdot 10^{-10}$	$6.0580 \cdot 10^{-10}$	$4.4357 \cdot 10^{-10}$
$M$	7200	4650	8800	7900
$\Delta M$	$\pm 100$	$\pm 30$	$\pm 200$	$\pm 100$

#### *Заключение*

Показана применимость метода фракционного растворения и метода светорассеяния для разделения неорганических полимеров (оксигидратов иттрия и гадолиния) на фракции и определения среднего значения молекулярного веса.

Дана статистическая оценка величины молекулярной массы полимерных макромолекул оксигидратов иттрия и гадолиния. Полученные значения молекулярной массы и числа атомов металла в полимерной цепи не противоречат литературным данным.

#### *Литература*

1. Рафигов С.Р., Павлова С.А., Твердохлебова И.И. - Методы определения молекулярных весов и полидисперсности высокомолекулярных соединений. М.:Изд-во АН СССР. 1963. - 334 с.
2. Шатеништейн А.И., Вырский Ю.П., Правикова Н.А. и др. - Определение молекулярных весов полимеров. М.-Л.:Химия. 1964. - 250 с.
3. Сухарев Ю.И. - Синтез и свойства специфических оксигидратных сорбентов. М.:Энергоатомиздат. 1987. - 118 с.
4. Макурин Ю.Н., Плетнев Р.Н., Клецев Д.Г., Желонкин Н.А. - Промежуточный комплекс в химических реакциях. Свердловск. 1990. - 196 с.
5. Каракчиев Л.Г., Ляхов Н.З. - Структурообразование в высокодисперсном гидратированном оксиде алюминия // Ж. неорган. химии. 1995. т.40. №2. С.234-237.

6. *Каракчиев Л.Г., Ляхов Н.З.* - Золь-гель-состояние гидратированного диоксида циркония // Ж. неорганической химии. 1995. т.40. №2. С.238-241.
7. *Сухарев Ю.И., Миняева О.А.* - Автоволновый характер образования и существования полимерных гелевых систем на основе оксигидрата гадолиния // Деп. в ВИНТИ. 30.05.96. №1774. В96.
8. *Сухарев Ю.И., Миняева О.А.* - Изучение структурообразования гелей оксигидрата иттрия // Деп. в ВИНТИ. 14.03.97. №783. В97.
9. *Троицкий С.Ю., Чувиллин А.Л., Кочубей Д.И., Новгородов Б.Н., Коломийчук В.Н., Лихолобов В.А.* - Структура полиядерных гидроксокомплексов солей палладия (II), образующихся при щелочном гидролизе его хлоридных комплексов // Изв. АН. Сер. хим. 1995. №10. С.1901-1905.