

УДК 541.64:542.61:532.72

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ САМОДИФФУЗИИ РАСТВОРИТЕЛЕЙ В ПОЛИМЕРАХ

**О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, Б. А. Николаев,  
В. П. Фоканов**

Исследование коэффициентов самодиффузии низкомолекулярных веществ представляет большой интерес для выяснения многих вопросов теоретической и прикладной физико-химии полимеров. Возможность прямого измерения коэффициентов самодиффузии появилась совсем недавно в связи с развитием метода «меченых атомов» [1] и метода, в основе которого лежит явление «спинового эха» [2].

Принципиальное отличие методов измерения коэффициентов самодиффузии от методов измерения коэффициентов взаимной диффузии заключается в том, что установление равновесной концентрации в первом случае происходит в химически однородной, с точки зрения диффузии, среде. Коэффициент самодиффузии  $D$ , измеренный этими методами, является мерой истинного случайного теплового движения молекул в растворе.

Несмотря на очевидную ценность такого рода информации, число работ, посвященных изучению коэффициентов самодиффузии растворителей в полимерах, невелико [3, 4]. Метод меченых атомов не получил широкого распространения из-за своей трудоемкости. Метод спинового эха — прост, удобен и достаточно точен при измерениях и несомненно имеет большое будущее.

Данная работа является одной из попыток измерения коэффициентов самодиффузии растворителей в полимерах. Существующие отрывочные данные по коэффициентам самодиффузии бензола и гексадекана в полизобутилене [3, 4] явно недостаточны для выявления закономерностей в процессах самодиффузии низкомолекулярных веществ в полимерах. В предварительном сообщении [5] были исследованы коэффициенты самодиффузии толуола в полистироле и полиметилметакрилате, а также воды в растворах бычьего сывороточного альбумина и суспензиях полимерных латексов. Было показано, что изменение молекулярного веса ( $10^3 < M < 10^7$ ) не влияет на величину коэффициента самодиффузии толуола в полистироле.

Дальнейшие исследования процессов самодиффузии растворителей, влияние концентрации полимера, природы, величины и формы диффундирующих молекул в растворах полимеров, а также обсуждение теоретических положений процессов самодиффузии и является целью этой работы.

### Экспериментальная часть

Измерение коэффициентов самодиффузии проводили методом спинового эха с использованием постоянного градиента магнитного поля. Резонансная частота для протонов составляла 18613 ГГц; начальная неоднородность магнитного поля — не хуже 0,02 Гц/см, максимальное значение градиента магнитного поля  $\approx 2,5$  Гц/см; длительность возбуждающих импульсов  $\sim 10\text{--}20$  мксек; время между первым импульсом и сигналом эха  $2t = 60$  мксек. В работе использовали цилиндрическую ампулу

Таблица 1

## Значения характеристических параметров для растворов ПИБ

Растворитель	$f_1/B^*$	$f_1/\beta^*$	$f_1$	$B$	$B^*$	$B^*/B$	$\beta^*$	$f_1 - f_2$	$f_e$	$(B^*/B - 1) \cdot \beta^*/f_1$	$\lg D_0 / D_1$	$D_0 \cdot 10^5, \text{ см}^2/\text{сек}$
Толуол	0,20	2,20	—	—	—	—	—	—	—	—	1,83	2,30
Бензол	0,20	2,10	0,24	0,55	1,20	2,20	0,12	0,17	0,05	0,57	1,98	2,40
Циклогексан	0,10	3,20	—	—	—	—	—	—	—	—	1,98	1,70
Декалин	0,14	2,30	—	—	—	—	—	—	—	—	2,41	1,30
Гептан	0,13	2,56	0,32	0,69	2,40	3,50	0,12	0,25	0,13	0,92	2,16	3,10
Декан	0,17	2,10	0,28	0,82	1,60	2,00	0,14	0,21	0,07	0,48	2,31	1,23
Тридекан	0,30	1,47	0,26	0,91	0,66	0,95	0,18	0,19	0	0	3,03	0,64
Гексадекан*	0,22	1,55	0,21	0,99	0,95	0,94	0,14	0,14	0	0	3,60	0,36

\* По данным работы [3].

с рабочим объемом 0,2 см<sup>3</sup>. Все измерения были выполнены при 25°. Погрешность измерений относительных коэффициентов самодиффузии 3%. Сравнительно большая точность измерений была достигнута благодаря использованию накопителя сигналов эха и специального детектора с расширенной областью линейного детектирования [6].

Полистирол (ПС), полиметилметакрилат (ПММА), полизобутилен (ПИБ) были получены блочной полимеризацией и разделены на фракции дробным осаждением. Были использованы фракции с молекулярным весом ~10<sup>5</sup>. В работе использовали в качестве растворителей бензол, толуол, циклогексан, декалин, гептан, декан, тридекан марки х.ч. с дополнительной перегонкой.

В табл. 1 приведены величины коэффициентов самодиффузии  $D_0$  изученных растворителей.

В общем случае бинарной смеси, оба компонента которой содержат резонирующие ядра, уменьшение амплитуды эха  $A(2\tau, g)$  благодаря релаксационным процессам и самодиффузии выражается соотношением

$$A(2\tau, g) = A_{01} \cdot e^{-\frac{2\tau}{T'_2}} - \frac{2}{3} \gamma^2 g^2 D_1 \tau^3 + A_{02} \cdot e^{-\frac{2\tau}{T''_2}} - \frac{2}{3} \gamma^2 g^2 D_2 \tau^3,$$

где  $T'_2$ ,  $T''_2$  — времена спин-спиновой релаксации этих компонентов,  $g$  — градиент магнитного поля,  $D_1$ ,  $D_2$  — коэффициенты самодиффузии компонентов.

Специальное исследование, предпринятое нами в растворах указанных выше полимеров, показало, что вкладом полимера в измеряемые коэффициенты самодиффузии  $D$  можно пренебречь при объемных концентрациях полимера  $\phi \leqslant 0,6$ . Во-первых, в растворителях, не содержащих протонов (CCl<sub>4</sub>) сигнал эха от протонов полимера отсутствует при максимальном усилении ( $2\tau = 0,05$  сек), т. е. время спин-спиновой релаксации протонов полимера значительно короче 0,05 сек. Во-вторых, зависимость  $\ln A(2\tau, g) / A(2\tau, 0)$  в растворах этих полимеров является линейной с точностью до 2–3%. Эти факты, однако, не дают основания утверждать, что вкладом полимера всегда можно пренебречь. Необходимо убедиться в этом для каждого конкретного случая [4].

### Результаты и их обсуждение

На рис. 1, 2 представлены зависимости отношения  $D/D_0$  от объемной доли полимера  $\phi$  ( $D$ ,  $D_0$  — измеряемые коэффициенты самодиффузии растворителя в растворе полимера и в чистом растворителе соответственно). Как видно, величина  $D \cdot D_0^{-1}$  уменьшается с ростом концентрации полимера. Проведенное исследование этой зависимости для растворов ПИБ в разных растворителях указывает на то, что такие факторы, как размеры и форма молекул растворителя, наличие двойных связей в молекулах растворителя, а также характер термодинамического взаимодействия поли-

мер — растворитель (бензол — «идеальный», циклогексан — хороший растворитель для ПИБ [7]) мало сказываются на концентрационной зависимости  $D(\phi)$ , в то время как в явлении взаимной диффузии термодинамические взаимодействия играют существенно большую роль.

Количественно концентрационная зависимость  $D(\phi)$  может быть описана с помощью дырочной теории жидкости [9]. Было показано, что кинетические свойства низкомолекулярных жидкостей (вязкость, самодиффузия) и их зависимости от давления и температуры могут быть описаны с помощью «свободного объема» [10, 11]. Аналогично описываются и температурные зависимости многих характеристик полимеров [12].

Согласно теории самодиффузии [11], молекулярное движение в

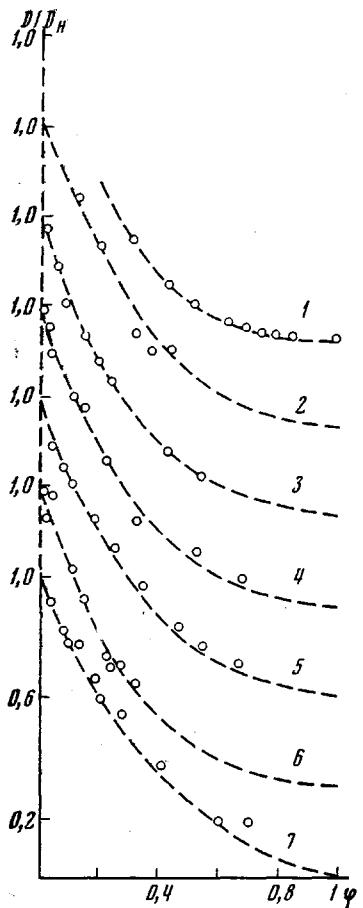


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость отношения коэффициентов самодиффузии  $D / D_0$  растворителя от объемной концентрации ПИБ:

1 — гексадекан, 2 — тридекан, 3 — циклогексан, 4 — декан, 5 — гептан, 6 — декалин, 7 — бензол. Пунктирные кривые теоретические

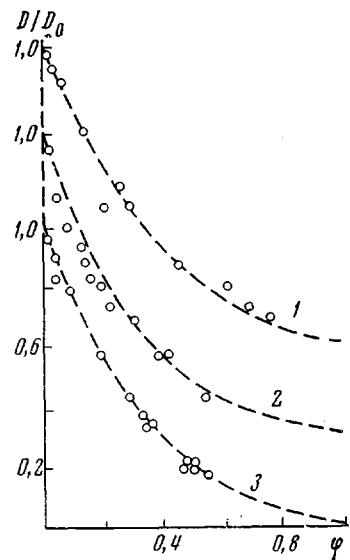


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость отношения коэффициентов самодиффузии  $D / D_0$  толуола от объемной концентрации полимеров:

1 — ПИБ, 2 — ПММА, 3 — ПС. Пунктирные кривые — теоретические

жидкости происходит тогда, когда размер дырки больше некоторой критической величины  $V^*$ . Тогда для коэффициента самодиффузии выполняется соотношение

$$D_0 = A e^{-V^*/V_f} = A e^{-BV_0/V_f} = A e^{-B/f}; \quad (1)$$

где  $A$  — коэффициент, зависящий от размеров диффундирующущей молекулы,  $V_0$  — объем при  $0^\circ\text{K}$  [10], а  $f = V_f/V_0$  — доля свободного объема.  $V_f$  — свободный объем в жидкости, равный

$$V_f = V - V_0, \quad (2)$$

где  $V$  — объем жидкости при данной температуре. Обычно [10, 12] со-

бодный объем вычисляется из данных по температурной зависимости плотности.

Предполагая, что диффузионное движение молекул растворителя в растворах полимеров можно описать долей свободного объема  $f$  (которая является суммой долей свободных объемов растворителя  $f_1$  и полимера  $f_2$ ), можно получить [13] выражение для концентрационной зависимости коэффициента самодиффузии

$$\ln D/D_1 = \frac{B\beta(1-\varphi)}{f_2(f_1 - \beta\varphi)}, \quad (3)$$

где  $D_1$  — коэффициент самодиффузии молекул растворителя в полимере ( $\varphi = 1$ ), а величина  $\beta$  определяется, как

$$\beta = f_1 - f_2. \quad (4)$$

Таким образом, диффузионный процесс определяется параметрами  $B$ ,  $f_1$ ,  $f_2$ ,  $\beta$ . Так как из самого диффузионного эксперимента можно определить только отношения  $B/f_1$  и  $f_1/\beta$ , то для проверки соотношений (3), (4) необходимо независимое определение  $f_1$  и  $f_2$ .

В исследованиях самодиффузии методом спинового эха характерно определение отношения  $D/D_0$ . Аналогично можно связать  $D/D_0$  с параметрами  $\beta$ ,  $B$ ,  $f_1$ ,  $f_2$

$$\ln D_0/D = \frac{B^*\beta^*\varphi}{f_1(f_1 - \beta^*\varphi)}, \quad (5)$$

где  $B^*$ ,  $\beta^*$  — экспериментально определяемые параметры, которые могут быть и отличными от  $B$  и  $\beta$  (см. соотношения (1), (4)).

Определение величин  $B^*/f_1$  и  $\beta^*/f_1$  очень чувствительно к методу обработки экспериментальных данных [14]. Поэтому обработку экспериментальных данных и вычисления величин  $B^*/f_1$  и  $\beta^*/f_1$  мы вели, пользуясь соотношениями (6) — (9), так как каждое из этих соотношений применимо только в ограниченной области концентраций

$$\lg D_0/D = \frac{B^*\beta^*}{2,3f_1^2}\varphi + O(\varphi^2) \quad (6)$$

$$\frac{1}{\lg D_0/D} = \frac{2,3f_1^2}{B^*\beta^*} \frac{1}{\varphi} - \frac{2,3f_1}{B^*} \quad (7)$$

$$\frac{\varphi}{\lg D_0/D} = \frac{2,3f_1^2}{B^*\beta^*} - \frac{2,3f_1}{B^*}\varphi \quad (8)$$

$$\lg \frac{D_0}{D} = -\frac{B^*}{2,3f_1} + \frac{f_1}{\beta^*} \frac{\lg D_0/D}{\varphi} \quad (9)$$

В более ранних работах [3, 4, 5, 13] использовались только соотношения (7), (8). Использование четырех способов построения экспериментальных данных и усреднений значений  $B^*/f_1$  и  $\beta^*/f_1$  позволяет свести к минимуму ошибки, связанные с обработкой экспериментальных данных.

На рис. 3 приведены типичные построения по формулам (7), (9). В табл. 2 приведены значения  $f_1^2/B^*\beta^*$  и  $f_1/B^*$ , полученные различными способами. Средняя погрешность в определении этих коэффициентов составляет 5—20%.

В табл. 1 приведены усредненные величины коэффициентов  $f_1/B^*$  и  $f_1/\beta^*$  для ПИБ в разных растворителях. В этой же таблице приведены значения  $f_1$  и  $B$ , взятые из работ [10]. Там же даны рассчитанные значения  $B^*$  и  $\beta^*$ .

В табл. 3 приведены значения  $B^*$  и  $\beta^*$  для молекул толуола в разных полимерах: ПС, ПММА и ПИБ. Следует заметить, что ПС и ПММА при 25° находятся в стеклообразном состоянии, в то время как ПИБ — в высоко-

эластическом. В табл. 3 приведены значения  $j_2$  для этих полимеров, вычисленные по формуле [12]:

$$f_2 = f_c + \alpha(T - T_c),$$

где  $f_c$  — доля свободного объема при температуре стеклования  $T_c$ ;  $\alpha$  — термический коэффициент.

На рис. 1, 2 пунктиром приведены теоретические зависимости  $D(\phi)$ , вычисленные по соотношению (5). Сопоставление экспериментальных и теоретических зависимостей  $D = D(\phi)$  позволяет прийти к выводу, что

Таблица 2

Значения  $f_1^2/B^* \beta^*$  и  $f_1/B^*$  в растворах ПИБ

Растворитель	$f_1^2/B^* \beta^*$ (вычислено по $\phi$ )	$f_1/B^*$ (вычислено по $\phi$ )
Толуол	0,40 0,46 0,46 0,45	0,17 0,24 0,19
Бензол	0,42 0,5 0,37 0,40	0,22 0,23 0,13
Циклогексан	0,31 0,32 0,33 0,33	0,08 0,11 0,11
Декалин	0,29 0,32 0,34 0,35	0,08 0,15 0,19
Гептан	0,33 0,39 0,31 0,37	0,15 0,12 0,12
Декан	0,33 0,37 0,37 0,39	0,17 0,17 0,16
Тридекан	0,41 0,41 0,41 0,5	0,26 0,35 0,30

в пределах погрешности опыта соотношение (5) описывает реальную концентрационную зависимость коэффициентов самодиффузии молекул растворителей в растворах полимеров.

Для количественной проверки соотношения (5) необходимо совпадение между величинами  $B$  и  $\beta$  (уравнения (1), (3)), определяемых из независимого эксперимента, и величинами  $B^*$  и  $\beta^*$ , определяемых непосредственно из диффузионных экспериментов. Сопоставление результатов, приведенных в табл. 1 и 3, позволяет прийти к двум выводам.

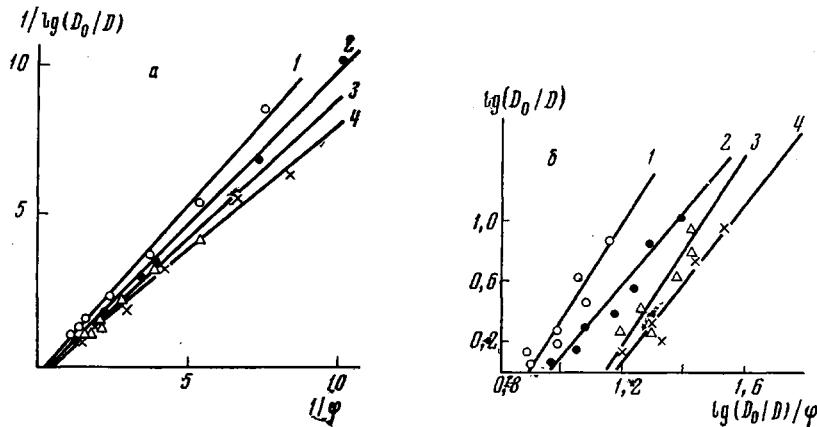


Рис. 3. Зависимость  $1/\lg(D_0/D)$  от  $1/\phi$  (а) и  $\lg(D_0/D)/\phi$  (б) для систем ПИБ + растворитель:

1 — бензол, 2 — толуол, 3 — гептан, 4 — декан

1. Величина  $B^*$ , определяемая по коэффициентам самодиффузии растворителей в растворах полимеров, отличается от значений  $B$ , определяющих диффузионное движение в чистых жидкостях. Интересно отметить, что с ростом длины диффундирующей молекулы (гептан — гексадекан) величина  $B^*$  приближается к величине  $B$  и становится ей равной. Величина  $B^*$  характеризует критическую величину флуктуации свободного объема, необходимую для диффузионного скачка. Равенство  $B^*$  и  $B$  свиде-

тельствует о близости кинетического элемента диффундирующих единиц в молекулах гексадекана и тридекана и цепей ПИБ. Большое отличие  $B^*$  и  $B(B^*/B \sim 2-3)$  для молекул бензола и гептана свидетельствует о большом различии диффундирующих кинетических единиц бензола, гептана и ПИБ. В то же время это свидетельствует о том, что критический объем дырки, необходимой для диффузии бензола и гептана в растворах ПИБ, определяется не только размерами молекул бензола и гептана, но и величиной диффундирующей единицы цепей ПИБ, т. е. процесс самодиффузии молекул растворителя осуществляется не в виде скачка отдельной молекулы.

Таблица 3  
Характеристические параметры для систем толуол + ПС, ПММА, ПИБ

Полимер	$f_1/B^*$	$f_1/\beta^*$	$B^*$	$\beta^*$	$f_1 - f_2$	$f_2$	$\lg D_0/D_1$	$\frac{f_1 - f_2 - \beta^*}{= f_e}$
ПС	0,15	2,6	1,54	0,09	0,21	0,02	1,85	0,12
ПММА	0,13	2,8	1,81	0,08	0,21	0,02	1,89	0,13
ПИБ	0,20	2,2	1,15	0,11	0,16	0,07	1,81	0,05

Примечание. Значение  $f_1$  для толуола взято 0,23 (то же, что для бензола).

лы, а трансляции некоторого числа молекул, куда входят и кинетические единицы цепей ПИБ.

2. Второй важный вывод касается изменения доли свободного объема с изменением концентрации полимера. Согласно теории Фуджиты должно выполняться равенство  $f_1 - \beta = f_2$ . Как видно из данных, приведенных в табл. 1 и 3, это соотношение выполняется только для систем ПИБ + + гексадекан и ПИБ + тридекан, т. е. для тех систем, в которых диффузионные кинетические элементы разнородных веществ одинаковы. Различие между  $f_2$  и  $f_1 - \beta^*$  может быть велико ( $(f_1 - \beta^*)/f_2 \sim 2-3$ ) для систем, в которых наблюдается различие кинетических единиц разных веществ (гептан, декан).

Обращает на себя внимание факт, что для систем толуол + ПС, ПММА и ПИБ величина  $\beta^*$  практически одна и та же, хотя доли свободного объема этих полимеров  $f_2$  различаются более чем в 3 раза. Этот эффект может быть приписан [4, 15] дополнительному свободному объему, связанному с диффундирующей молекулой растворителя, который возникает благодаря локальному нарушению упаковки молекул полимера, окруженного молекулами растворителя.

Обозначим через  $\delta$  дополнительный свободный объем, возникающий при внедрении молекулы растворителя в полимер. Величина  $\delta$  определяется силами межмолекулярного взаимодействия полимер — растворитель, формой и размерами диффундирующей молекулы. Пусть  $\langle V_f \rangle$  — свободный объем, необходимый для диффузии данного низкомолекулярного вещества в среде. Тогда при  $\varphi = 1$  имеем

$$\langle V_f(\varphi = 1) \rangle = V_{f_2} + \delta,$$

где  $V_{f_2}$  — свободный объем полимера. Считая, что вокруг выбранной диффундирующей молекулы распределение молекул полимера и растворителя хаотическое, получаем

$$\langle V_f(\varphi) \rangle = V_{f_1} + \varphi(V_{f_2} - V_{f_1}) + \varphi\delta \quad (10)$$

Если происходит диффузионное движение  $n$  молекул, то критический размер полости, рассчитанный на одну диффундирующую молекулу, равен

$$V^* = V_{f_1}^* + \varphi \frac{n-1}{n} (V_{f_2}^* - V_{f_1}^*), \quad (11)$$

где  $V_{f_1}^*$ ,  $V_{f_2}^*$  — критические размеры полости, необходимые для диффузии

молекул растворителя и полимера в отдельности. После подстановки соотношений (10), (11), в (1), получаем

$$D(\varphi) = Ae^{-\frac{V_1^* \left[ 1 + \varphi \frac{n-1}{n} \left( \frac{V_2^*}{V_1^*} - 1 \right) \right]}{V_{f_1} + \varphi (6 + V_{f_2} - V_{f_1})}} \quad (12)$$

Для отношения коэффициентов самодиффузии  $D_0$  и  $D$  получаем соотношение, которое совпадает с соотношением (5), где

$$\beta^* = f_1 - f_2 \frac{V_{02}}{V_{01}} - f_e \quad (13)$$

$$B^* = B \left[ 1 + \frac{f_1}{\beta^*} \cdot \frac{n-1}{n} \left( \frac{V_2^*}{V_1^*} - 1 \right) \right], \quad (14)$$

где  $V_{02}$ ,  $V_{01}$  — объем полимера и растворителя при 0° К,

$$f_e = \delta / V_{01} \quad (15)$$

Полученные соотношения позволяют понять различия  $B$ ,  $\beta$  и  $B^*$ ,  $\beta^*$ . В табл. 1, 3 приведены значения  $f_e = f_1 - f_2 - \beta^*$  (принимается, что  $V_{02} = V_{01}$ ). Видно, что значение  $f_e$  велико ( $f_e \sim 0,12$ ) для систем гептан + + ПИБ, а также для полимеров, находящихся в стеклообразном состоянии (ПС, ПММА + толуол). Это говорит о сильном нарушении первоначальной упаковки молекул полимера при внедрении молекул растворителя. При переходе полимера в высокоэластическое состояние (ПС, ПММА и ПИБ)  $f_e$  уменьшается. Величина  $f_e$  также уменьшается при увеличении диффундирующих молекул растворителя (гептан и гексадекан). Эти выводы подтверждаются также данными работы [4].

В табл. 1 приведены величины  $(B^*/B - 1)\beta^*/f_1$ , равные  $(n-1)/n(V_2^*/V_1^* - 1)$  (см. соотношение (14)).

Видно, что для диффундирующих молекул бензола, гептана, декана эта величина, которая определяется кооперативностью движения — величиной  $n$ , существенно отличается от нуля. Незнание величин  $V_2^*$  не позволяет определить величину  $n$ .

Как показывает проведенное экспериментальное и теоретическое изучение процессов самодиффузии в области концентрации  $0 \leq \varphi \leq 0,6$ , концентрационная зависимость коэффициента самодиффузии растворителей практически одна и та же для различных растворителей и полимеров, в то время как при  $\varphi \rightarrow 1$  относительные коэффициенты самодиффузии  $D/D_0$  могут различаться в 50 раз. Это говорит о том, что коэффициенты самодиффузии низкомолекулярных веществ при  $\varphi = 1$  ( $D_1$ ) являются более чувствительными к различиям межмолекулярного взаимодействия, формы и размеров диффундирующих молекул в массе полимера. Однако для получения более надежного значения экстраполяционных значений  $D$ , необходимо более точное знание параметров, определяющих диффузионное движение, т. е. повышение точности эксперимента и расширение области исследованных концентраций, так как величины  $\lg D_0/D_1$  для стеклообразных полимеров больше величин, полученных экстраполяцией в данной работе [16].

### Выводы

1. Методом спиртового эха проведено изучение коэффициентов самодиффузии  $D$  растворителей (гептан, декан, тридекан, толуол, бензол, декалин, циклогексан) в ПИБ и толуола в ПС и ПММА.

2. Показано, что в области концентраций полимера  $0 \leq \varphi \leq 0,6$  концентрационные зависимости  $D = D(\varphi)$  мало чувствительны к форме и длине диффундирующих молекул.

3. Показано, что экспериментальные зависимости  $D = D(\phi)$  хорошо описываются выражением (5).

4. Проведен учет кооперативности диффузионного движения молекул растворителя в полимерах, а также локальной разупорядоченности при внедрении молекул низкомолекулярного вещества в массу полимера. Показано, что учтенные эффекты существенны для правильного описания диффузионного движения молекул низкомолекулярных веществ в полимерах.

Ленинградский государственный  
университет им. А. А. Жданова

Поступила в редакцию  
1 XII 1969

#### ЛИТЕРАТУРА

1. H. Johnson, A. Bab, Chem. Revs., **56**, 387, 1956.
2. H. Carr, E. Purcell, Phys. Revs., **94**, 630, 1954.
3. R. Moore, J. Ferry, J. Phys. Chem., **66**, 2699, 1962.
4. B. Bass, E. Steiskall, J. Ferry, J. Phys. Chem., **71**, 1504, 1967.
5. О. Ф. Безруков, В. П. Будтов, В. П. Фоканов, Вестник ЛГУ, **22**, 1970.
6. О. Ф. Безруков, В. П. Фоканов, Сб. Ядерный магнитный резонанс, № 2, ЛГУ, 1968, стр. 111.
7. W. Krigbaum, P. Flory, J. Polymer Sci., **11**, 37, 1953.
8. К. Роджерс, Сб. Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений, изд-во «Мир», 1968.
9. Я. И. Френкель, Кинетическая теория жидкости, Изд-во АН СССР, 1945.
10. A. Doolittle, J. Appl. Phys., **22**, 1031, 1471, 1951; **23**, 236, 418, 1952.
11. M. Cohen, D. Turnbull, J. Chem. Phys., **31**, 1164, 1959.
12. Д. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963.
13. N. Fujita, A. Kishimoto, K. Matsuo, Trans. Faraday Soc., **56**, 424, 1960.
14. Ю. А. Кокотов, Ж. физ. химии, **41**, 930, 1967.
15. J. Ferry, R. Landel, Kolloid-Z., **148**, 1, 1956.
16. A. E. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., **7**, 586, 1965; **8**, 1908, 1966.

---

#### AN INVESTIGATION OF THE DIFFUSION OF SOLVENTS INTO POLYMERS

**O. F. Bezrukov, V. P. Budtov, B. A. Nikolaev, V. P. Fokanov**

#### Summary

A spin echo investigation was carried out to find the diffusion coefficient  $D$  concentration dependency of solvents in polyisobutylene-toluene, benzene-decaline, cyclohexane-heptane, decane-tridecane; polymethylmethacrylate-toluene, polystyrene-toluene systems. By comparing the parameters, which describe diffusion in the obtained systems with the literature data we concluded that solvent diffusion exists as part of the mutual movement of polymer chain segments and solvent molecules. In order to give a good quantitative description of the concentration dependency of  $D$ , it is necessary to take into account the local irregularities of polymer molecule packing during the diffusion of solvent into the polymer. These effects were taken into account in our work.