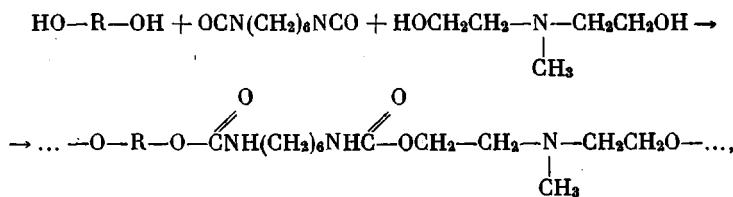


**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ  
В СИСТЕМЕ ПОЛИУРЕТАН – ДИМЕТИЛФОРМАМИД**

**Ф. А. Агоштон, Ж. Фекете, Г. И. Плотникова,  
Р. М. Васенин**

На скорость диффузии растворителей в полимере влияют многие факторы и, в частности, строение макромолекул полимера. Цель данной работы — исследование влияния типа связей в основной цепи на подвижность макромолекул, для чего проведено сравнительное изучение диффузии диметилформамида (ДМФА) в полиуретанах (ПУ) с одинарными, двойными и тройными связями.

Насыщенные и ненасыщенные ПУ получали по реакции сополимеризации гексаметилендиизоцианата и смеси гликолей



где  $\text{R}=-(\text{CH}_2)_4-$ ;  $-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ;  $-\text{H}_2\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-$ .

В качестве исходных мономеров использовали свежеперегнанные N-метилдиэтаноламин, бутандиол-1,4 (бутендиол-1,4 или бутиндилол-1,4) и гексаметилендиизоцианат.

Смесь исходных мономеров нагревали до температуры реакции при интенсивном перемешивании в токе азота в четырехкратном количестве хлорбензола. По истечении времени реакции хлорбензол сливали, полимеры очищали экстрагированием гомополимеров и переосаждением из раствора.

Синтезированные ПУ растворялись при нагревании в этаноле, ДМФА, уксусной кислоте, циклогексаноне, циклогексаноле.

Условия реакции, соотношения мономеров и молекулярная масса синтезированных ПУ приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Характеристика полиуретанов

Соотношения исходных веществ, моли					Условия реакции		$M$	Шифр полиуретана
N-метил-диэтанол-амин	бутан-диол-1,4	бутен-диол-1,4	бутиндилол-1,4	гексаметилендиизоцианат	температура, °C	продолжительность, часы		
3	1	—	—	4	133–135	3,0	9800	ПУ (О)
3	—	1	—	4	115–120	3,5	7560	ПУ (Д)
3	—	—	1	4	105–110	3,0–3,5	6500	ПУ (Т)

Диффузию исследовали интерференционным микрометодом [1] при 20, 30 и 40°. На основе полученных интерферограмм строили кривые распределения концентрации по расстоянию, по которым методом Матано – Больцмана рассчитывали коэффициенты взаимодиффузии  $D$  для различных концентраций.

Часть полученных результатов приведена на рис. 1. Общий характер изменения  $D$  в зависимости от состава в исследованных системах одинаков и не отличается от других систем, исследованных ранее [2–5]. При одинаковом составе сополимеров и температуре коэффициенты взаимодиффузии наибольшие для ПУ с тройными связями и наименьшие с одинарными. Относительные коэффициенты диффузии ДМФА, рассчитанные по уравнению

$$D_1 = D / (1 - \varphi_1) \quad (1)$$

( $\varphi_1$  — объемная доля растворителя) монотонно растут по мере увеличения содержания растворителя в системе. В отличие от ранее исследованных систем относительные коэффициенты диффузии при  $\varphi_1 \rightarrow 1$  экстраполируются к величинам более высоким, чем коэффициенты самодиффузии чистого ДМФА. Это объясняется тем, что молекулярная масса синтезированных

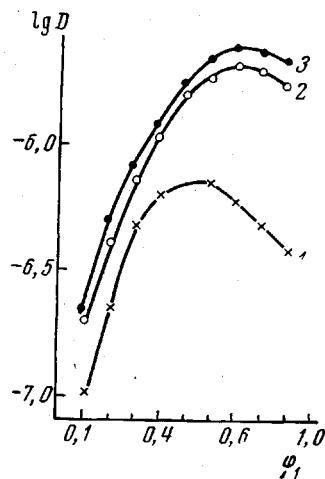


Рис. 1

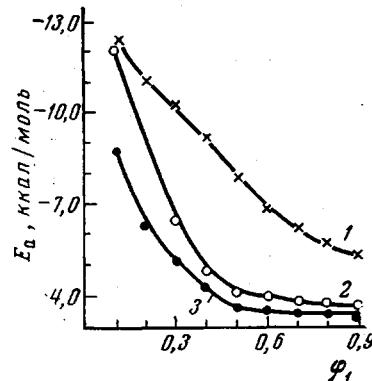


Рис. 3

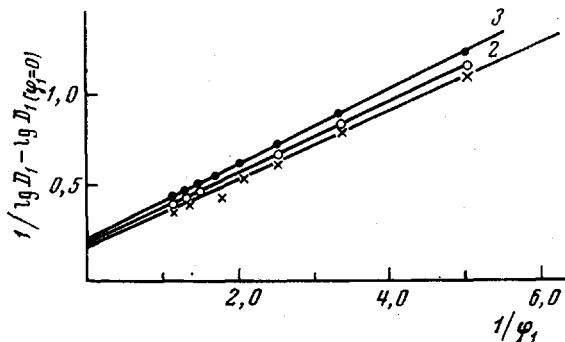


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость коэффициента взаимодиффузии от состава при 313°: 1 — ПУ (0), 2 — ПУ (Д), 3 — ПУ (Т)

Рис. 2. Определение доли свободного объема по уравнению Фуджиты при 293°: 1 — ПУ (0), 2 — ПУ (Д), 3 — ПУ (Т)

Рис. 3. Зависимость энергии активации от состава: 1 — ПУ (0), 2 — ПУ (Д), 3 — ПУ (Т)

ПУ невелика. Зависимость ДМФА от состава хорошо описывается уравнением Фуджиты [6]

$$\lg \frac{D}{D_{\varphi_1=0}} = \frac{B\beta'\varphi_1}{2,3 \{ (f(0, T)^2 + f(0, T)\beta'\varphi_1 \}}, \quad (2)$$

где  $B$  — константа, близкая к единице;  $\beta'$  — разность долей свободного объема растворителя и полимера;  $f(0, T)$  — доля свободного объема полимера.

Экспериментальные данные для одной температуры в координатах, соответствующих уравнению Фуджиты, приведены на рис. 2. Рассчитанные по этим данным доли свободного объема полимера при разных температурах приведены в табл. 2.

Изменение кажущейся энергии диффузии в зависимости от состава представлено на рис. 3. Полученные в нашей работе величины находятся в удовлетворительном согласии с данными работы [7]. Энергия ак-

Таблица 2

## Данные по уравнению Фуджиты

Полиуретаны	T, °К	B	$\beta'$	t	$\varphi_1$	$\lg D_{1/2}(\varphi_1 = 0)$
ПУ (О)	293	1,95	0,148	0,022		-7,70
	303	1,98	0,141	0,029		-7,52
	313	2,0	0,035	0,035		-7,20
ПУ (Д)	293	1,75	0,126	0,044		-7,55
	303	1,77	0,118	0,052		-7,34
	313	1,79	0,105	0,065		-7,05
ПУ (Т)	293	1,70	0,098	0,072		-7,30
	303	1,72	0,090	0,080		-7,05
	313	1,73	0,085	0,085		-6,85

тивации имеет наибольшее значение для ПУ с одинарной связью и наименьшее с тройной.

Полученные результаты могут быть интерпретированы следующим образом. Подвижность сегментов макромолекул определяется гибкостью цепей. Последняя зависит от того, насколько затруднено внутреннее вращение в цепях полимеров. Высота потенциального барьера, препятствующего вращению по связи  $-\text{C}-\text{C}-$ , зависит от взаимодействия между соседними атомными группами. Известно [8], что потенциальный барьер вращения связи по С—С по соседству с двойной и особенно тройной связью много меньше. Поэтому гибкость макромолекулы ПУ увеличивается в последовательности ПУ(О), ПУ(Д), ПУ(Т), что вызывает увеличение коэффициентов диффузии и уменьшение эффективной энергии активации процесса в той же последовательности, как и доля свободного объема полимера.

Московский технологический институт  
легкой промышленности

Поступила в редакцию  
20 VI 1973

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Труды МТИЛП, Сб. 30, 1964, стр. 202.
2. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Докл. АН СССР, 161, 1146, 1965.
3. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 7, 586, 1965.
4. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., 8, 1905, 1966.
5. С. П. Орлова, Р. М. Васенин, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., A9, 1739, 1967.
6. H. Fujita, Advances Polymer Sci., 3, 1, 1961; H. Fujita, A. Kishimoto, Trans. Faraday Soc., 56, 424, 1960.
7. Nagano Yutaka, Ohzawa Yoshiyuki, Rept. Progr. Polymer Phys. Japan, 10, 1967, 257.
8. М. В. Волькенштейн, Конформационная статистика полимерных цепей, «Наука», 1965.

УДК 541.64:547.3

## ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА СО СТАБИЛИЗИРУЮЩИМИ ВИНИЛЬНЫМИ МОНОМЕРАМИ

**М. А. Аскаров, А. С. Банк, Э. Н. Шакирова**

Эффективным методом улучшения свойств галогенсодержащих полимеров признана химическая модификация — синтез статистических, привитых и блок-сополимеров, позволяющий осуществить стабилизацию и пластификацию высокомолекулярных соединений с помощью химической