

УДК 541.64:532.72

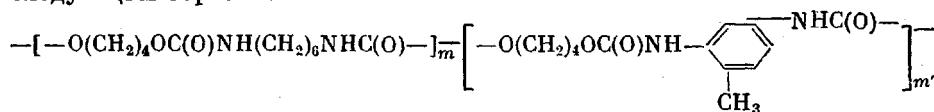
## ДИФФУЗИЯ ПАРОВ ВОДЫ В ЛИНЕЙНЫХ ПОЛИУРЕТАНАХ

*Липатников Н. А., Гриценко Т. М., Макаревич И. П.,  
Усков И. А., Мужев В. В.*

Из экспериментальных данных по диффузии паров воды в линейные полиуретаны с использованием теории свободного объема Фуджиты выполнен расчет свободного объема. При интерпретации результатов исследования были также использованы значения коэффициентов плотности упаковки, температуры стеклования и некоторые термодинамические параметры системы. Показано, что диффузионные свойства полимеров определяются их гетерогенностью и химическим составом звеньев.

Определению влияния различных факторов на диффузию низкомолекулярных веществ в полимерах посвящено много работ [1–4]. Среди этих работ наблюдается стремление к извлечению более полной информации о структуре и структурных превращениях при влагопоглощении в полимерах, отличающихся природой и составом блоков [4, 5–7], степенью спшивания [8, 9], гетерогенностью состава [1, 10] и т. п., что объясняется практической значимостью и особенностями прохождения этих процессов. Несомненно, исследование диффузии воды в полимерах, отличающихся химической природой или составом звеньев в макроцепях, представляет большой интерес. С этой целью осуществлен синтез и проведено исследование диффузии паров воды в сополиуретанах, отличающихся составом диизоцианатной компоненты.

Исследовали образцы полиуретанов (ПУ), полученных из бутандиола-1, 4 (БД) и смеси гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) с 2,4-толуилендиизоцианатом (ТДИ). Общую формулу этих полимеров можно представить следующим образом:



Синтез полиуретанов проводили в 20%-ном растворе компонентов в ДМФ (4 ч, 100°) в присутствии 0,03% октаата олова. Полученные полимеры многократно пересаждали ацетоном и высушивали до постоянного веса в вакууме при 50°. Соотношение смеси ТДИ с ГМДИ изменяли через 0,1 моля, что и определило нумерацию образцов: ПУ-0 – 1,0 : 0; ПУ-1 – 0,9 : 0,1; ПУ-2 – 0,8 : 0,2 и т. д. Характеристическая вязкость полимеров 0,6–0,8 дL/g (*m*-крезол, 25°).

Пленки толщиной 0,08–0,1 мм получали прессованием порошкообразных образцов полимеров на тефлоновой подложке. Слой порошка подвергали давлению ~2 атм при температуре на 10–15° выше  $T_g$  полимеров, расплав охлаждали при комнатной температуре и атмосферном давлении.

Характеристики исследуемых образцов полиуретанов представлены в табл. 1. В работе [11] было показано, что полиуретаны представляют собой статистические сополимеры, кристаллизация которых обусловлена упорядочением только одного типа звеньев (ГМДИ+БД). В то же время введение добавок ТДИ, приводя к аморфизации полимера, не изменяет способа упаковки цепей.

Диффузию паров воды изучали сорбционным методом по интервальной методике [12]. Изменение веса образца в процессе сорбции определяли на весах Мак-Бэна с вольфрамовыми спиральными чувствительностью 0,4–0,5 мг/мм. Температуру в сорб-

ционной ячейке (снабженной рубашкой по принципу холодильника Либиха и присоединенной к термостату) поддерживали с точностью  $\pm 0,1^\circ$ . Для всех исследованных ПУ процесс сорбции формально описывается законом Фика [13], поэтому коэффициенты

Таблица 1

Характеристика полимеров

Образец	Соотношение ТДИ : ГМДИ, моли	Плотность при $25^\circ$ , г/см $^3$	$T_{\text{пл}}^\circ$ (ДТА)	$T_c$ (ДТА)	Степень кристалличности (рентген), %
ПУ-0	1,0 : 0,0	1,134	72	31	—
ПУ-1	0,9 : 0,1	1,204	69	24	—
ПУ-2	0,8 : 0,2	1,185	66	36	—
ПУ-3	0,7 : 0,3	1,168	61	33	—
ПУ-4	0,6 : 0,4	1,170	103	49	—
ПУ-5	0,5 : 0,5	1,182	96	33	—
ПУ-6	0,4 : 0,6	1,180	135	40	5
ПУ-7	0,3 : 0,7	1,201	156	38	7
ПУ-8	0,2 : 0,8	1,212	166	41	12
ПУ-9	0,1 : 0,9	1,220	182	32	22
ПУ-10	0,0 : 1,0	1,262	188	29	30

коэффициенты взаимодиффузии  $D_v$  воды рассчитывали по начальным  $D_n$  и конечным  $D_k$  участкам ( $D_v = (D_n + D_k)/2$ ) [2] кривой сорбции по уравнению

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{l} \left( \frac{D_n t}{\pi} \right)^{1/2} \quad (1)$$

и

$$\ln \left( 1 - \frac{M_t}{M_\infty} \right) = \ln \left( \frac{8}{\pi^2} \right) - \frac{D_k \pi^2}{l^2} \cdot t, \quad (2)$$

где  $M_t$  и  $M_\infty$  — количество воды, сорбированное пленкой полимера толщиной  $l$  к моменту времени  $t$  и в состоянии сорбционного равновесия соответственно.

Коэффициенты самодиффузии  $D^*$ , характеризующие индивидуальную подвижность молекул растворителя в матрице полимера, рассчитывали по уравнению [13]

$$D_v = D^* \left( \frac{d \ln a_1}{d \ln \varphi_1} \right), \quad (3)$$

где  $a_1$  — активность растворителя, равная относительному давлению паров воды в сорбционной ячейке;  $\varphi_1$  — объемная доля воды в образце.

Измерения выполняли в интервале температур  $17$ – $67^\circ$  и в области концентраций  $0,01$ – $0,15$   $\varphi_1$ .

Для всех исследованных полимеров независимо от фазового состояния общий характер изменения зависимости  $\ln D_v(\varphi_1)$  одинаков (кривые монотонны),  $D_v$  возрастает с увеличением содержания воды. Найдено, что существует прямая связь между составом сополимеров, их степенью кристалличности и кривизной графической зависимости  $\ln D_v(\varphi_1)$ . Для частично-кристаллических полимеров изменения коэффициента диффузии с водопоглощением на два-три десятичных порядка больше, чем для полностью аморфных полимеров и примерно на столько же ниже их абсолютные значения. С повышением температуры кривые  $\ln D_v(\varphi_1)$  смещаются в область более высоких значений  $D_v$ , но их характер и последовательность в расположении не изменяются (рис. 1). На рис. 2 представлена зависимость  $\ln D_v(1/T)$ . За исключением кривых для ПУ-9 и ПУ-10, имеющих линейный характер, на всех остальных наблюдается излом, положение которого совпадает с  $T_c$  диффузионной среды. Рассчитанные из этой зависимости кажущиеся энергии активации диффузии  $E_v$  представлены в табл. 2. При  $T < T_c$  величины  $E_v$  для ПУ-0 – ПУ-5 изменяются мало (5,2–6,8 ккал/моль), а при появлении кристалличности в образцах ПУ-6 – ПУ-8 (5,7 и 12% соответственно) более значительно (7,3–10,0 ккал/моль). Хорошо видно, что препятствия микрогетерогенного характера в аморфных

образцах преодолеваются легче диффундирующими молекулами воды, чем при наличии кристаллических образований. Из значений  $E_D$  при  $T > T_c$  видно, что они возрастают от ПУ-0 до ПУ-10. Это свидетельствует о том, что наряду с преодолением геометрических препятствий прирост  $E_D$  происходит за счет разрыва водородных связей. Для обработки экспериментальных данных по концентрационной зависимости коэффициентов диффузии было использовано уравнение Фуджиты [14]

$$\lg \frac{D^*}{D^*(0)} = \frac{B}{2,3f_2} \cdot \frac{\beta\varphi_1}{f_2 + \beta\varphi_1}, \quad (4)$$

где  $D^*$  и  $D^*(0)$  — коэффициенты диффузии воды при  $\varphi_1 = 0$  соответственно;  $f_1$  и  $f_2$  — доли свободного объема воды и полимера;  $B$  — постоянная,

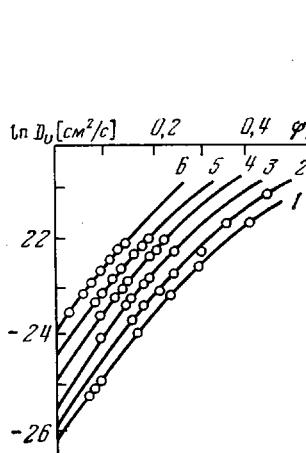


Рис. 1. Зависимость  $\ln D_0 \cdot (\varphi_1)$  от фракции воды  $\varphi_1$  для полиуретана ПУ-1 при 17 (1), 27 (2), 37 (3), 47 (4), 57 (5) и 67° (6)

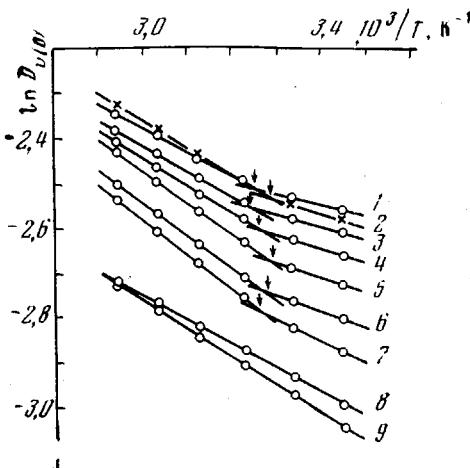


Рис. 2. Зависимость  $\ln D_0(\varphi_1=0)$  от температуры для полиуретанов ПУ-0 (1), ПУ-3 (2), ПУ-1 (3), ПУ-2 (4), ПУ-6 (5), ПУ-7 (6), ПУ-8 (7), ПУ-9 (8) и ПУ-10 (9)

характерная для данной системы полимер — вода, зависящая от локального свободного объема, который необходим для совершения элементарного акта диффузии;  $\beta = f_1 - f_2$ .

При расчете численных значений уравнения (4) частично-кристаллических полимеров использовали уравнение [15]

$$[\lg D^*/D^*(0)]^{-1} = \frac{2,3f_2(1-\varphi_k)}{B} + \frac{2,3[f_2(1-\varphi_k)]^2}{B\beta\varphi_1} \quad (5)$$

Найденные из концентрационной зависимости диффузии значения параметров уравнений (4) и (5) представлены в табл. 3. Видно, что доля свободного объема  $f_2$ , рассматриваемая как доля равновесных и неравновесных дефектов в диффузационной среде, определяется прежде всего составом звеньев макромолекул и температурой диффузии. В общем, параметры  $f_2$ ,  $B$  и  $\beta$  увеличиваются с повышением температуры. Изменение свободного объема в случае изменения состава исследованных полимеров при влагопоглощении хорошо видно по изменению  $f_c$  (доли свободного объема при температуре стеклования). Значения  $f_c$  найдены из графиков температурной зависимости  $f_2$ , представляющих собой прямые с изломом при  $T_c$ , соответствующим  $f_c$ . Отметим, что первоначальное скачкообразное увеличение  $f_c$  в случае ПУ-1 (на  $\sim 0,01$ ), по-видимому, связано с непропорциональным изменением гетерогенности, что видно по изменению плотности от 1,134 (ПУ-0) до 1,204 (ПУ-1). Для многих полимеров средняя величина  $f_c = 0,025 \pm 0,003$  [16]. Из табл. 3 следует, что найденные

нами значения  $f_c$  для аморфных полимеров ПУ-0 – ПУ-5 в ~2 раза больше этой величины. С появлением в сополимерах кристалличности доля свободного объема при  $T_c$  увеличивается от 0,0555 (ПУ-5) до 0,0643 (ПУ-10).

Коэффициенты теплового расширения полиуретанов  $\alpha_c$  и  $\alpha_i$  при  $T \leq T_c$  и  $T > T_c$  равны соответственно  $2-2,5 \cdot 10^{-4}$  и  $5,6-6,8 \cdot 10^{-4}$  град $^{-1}$ . Приведенный в табл. 3 фактический прирост свободного объема при температуре выше  $T_c$  равен величине  $\Delta\alpha = \alpha_i - \alpha_c$ , которая является температурным

Таблица 2

Значения коэффициентов плотности упаковки  $k$ ,  
кажущейся энергии активации диффузии  $E_D$  и энергии  
образования дырки  $E_h$

Образец	$k$	$E_D$ , ккал/моль		$E_h$ , ккал/моль
		$T < T_c$	$T > T_c$	
ПУ-0	0,6040	5,2	10,6	0,9025
ПУ-1	0,6529	6,0	11,9	1,5416
ПУ-2	0,6468	5,6	12,0	1,6170
ПУ-3	0,6432	6,2	11,9	1,6537
ПУ-4	0,6599	6,7	12,2	1,7945
ПУ-5	0,6622	6,8	12,6	1,9068
ПУ-6	0,6668	7,3	14,1	1,9884
ПУ-7	0,6845	7,8	14,6	1,7270
ПУ-8	0,6966	10,0	15,2	1,8064
ПУ-9	0,7072	–	18,0	1,8852
ПУ-10	0,7378	–	20,8	2,1662

коэффициентом доли свободного объема [17]. Для всего исследованного ряда полиуретанов  $\Delta\alpha$  уменьшается от  $4,5 \cdot 10^{-4}$  (ПУ-0) до  $1,2 \cdot 10^{-4}$  град $^{-1}$  (ПУ-10). Следует заметить, что  $\Delta\alpha$  для частично-кристаллических полимеров в ~2 раза меньше, чем в случае полностью аморфных.

Изменение  $\Delta\alpha$  и  $T_c$  приводит к соответствующему изменению величины  $k_1 = \Delta\alpha \cdot T_c$ . По определению Симха – Бойера [18] постоянство среднего значения  $k_1 = 0,113$  полностью аморфных полимеров является подтверждением наличия изо-свободного объема, как объема, отвечающего  $T_c$ . Найденные значения  $k_1$  для ПУ-0 – ПУ-5 практически равны этой величине. Естественно, что, поскольку для ПУ-6 – ПУ-10 значения  $k_1$  значительно ниже этой величины (0,097–0,036), это существенно затрудняет протекание элементарного акта диффузии в частично-кристаллическом полимере.

Выше уже упоминалось о взаимосвязи изменения коэффициентов диффузии с изменением плотности образцов полимеров. Используя инкременты объемов атомов и групп атомов, входящих в повторяющееся звено полимера из работ [19, 20], и считая, что молекулярная масса звеньев в цепи изменяется пропорционально их заданному при синтезе эквимольному составу, мы рассчитали коэффициенты плотности упаковки  $k$  сополимеров (табл. 2). На возможность такого допущения указывает характер соответственного изменения  $d$  и  $k$  с составом сополимеров, что видно из рис. 3. Оказалось, что эта зависимость  $k$  в системе полулогарифмических координат (зависимость  $\ln k$  от мольной доли ГМДИ) описывается уравнением прямой. При этом были получены две взаимно пересекающиеся прямые (первая – для ПУ-0 – ПУ-5 и вторая – для ПУ-6 – ПУ-10) с углами наклона 0,5897 и 2,4718 соответственно. Точка пересечения прямых соответствует переходу от аморфных полимеров к частично-кристаллическим.

Следовательно, хотя за изменение диффузии паров воды ответственно в основном микрофазное разделение «блоков» (кристаллизация полимеров

Таблица 3

Постоянные уравнений (4) и (5) и температурные коэффициенты расширения полиуретанов

Образец	$f_2$ при температуре, °C						$T_c$ , K	$\alpha_c \cdot 10^4$	$\alpha_l \cdot 10^4$	$\Delta\alpha \cdot 10^4$	$f_c$	$k_t$
	17	27	37	47	57	67		град $^{-1}$				
ПУ-0	0,0490	0,0510	0,0538	0,0603	0,0668	0,0733	308	2,0	6,5	4,5	0,0522	0,1386
ПУ-1	0,0550	0,0575	0,0610	0,0678	0,0748	0,0814	309	2,5	6,8	4,3	0,0602	0,1329
ПУ-2	0,0555	0,0578	0,0617	0,0675	0,0740	0,0802	307	2,0	6,2	4,1	0,0590	0,1274
ПУ-3	0,0520	0,0540	0,0570	0,0629	0,0680	0,0738	305	2,0	5,6	3,6	0,0543	0,1098
ПУ-4	0,0530	0,0552	0,0528	0,0645	0,0702	0,0759	303	2,2	5,7	3,5	0,0552	0,1061
ПУ-5	0,0534	0,0558	0,0605	0,0662	0,0719	0,0776	301	2,4	5,7	3,3	0,0555	0,0993
ПУ-6	0,0536	0,0580	0,0605	0,0670	0,0768	0,0833	304	4,4	7,6	3,2	0,0597	0,0973
ПУ-7	0,0540	0,0593	0,0658	0,0732	0,0804	0,0878	305	5,3	7,3	2,0	0,0620	0,0701
ПУ-8	0,0538	0,0592	0,0651	0,0724	0,0798	0,0869	307	5,4	7,3	1,9	0,0632	0,0574
ПУ-9	0,0541	0,0600	0,0658	0,0733	0,0810	0,0887	310	5,9	7,6	1,7	0,0658	0,0434
ПУ-10	0,0535	0,0630	0,0745	0,0850	0,0859	0,1066	302	9,5	10,7	1,2	0,0643	0,0362

Образец	$B$ при температуре, °C						$\beta$ при температуре, °C					
	17	27	37	47	57	67	17	27	37	47	57	67
ПУ-0	0,7186	0,7312	0,7872	0,9246	1,3967	1,6859	0,0071	0,0394	0,0807	0,1147	0,1518	0,1944
ПУ-1	0,7265	0,7408	0,8253	1,0396	1,4244	1,8722	0,0011	0,0393	0,0735	0,1072	0,1438	0,1863
ПУ-2	0,7161	0,7448	0,8348	1,1089	1,5473	2,0496	0,0006	0,0326	0,0728	0,1075	0,1446	0,1964
ПУ-3	0,7259	0,7600	0,7382	0,9645	1,4218	1,7499	0,0041	0,0364	0,0775	0,1121	0,1506	0,1939
ПУ-4	0,7283	0,7534	0,7955	1,2596	1,4678	1,9397	0,0031	0,0352	0,0757	0,1686	0,1484	0,1918
ПУ-5	0,7293	0,7753	0,8185	1,3876	1,9397	1,9931	0,0027	0,0346	0,0740	0,1088	0,1467	0,1901
ПУ-6	0,7800	0,8131	0,9697	1,4854	1,5064	2,0167	0,0025	0,0324	0,0740	0,1080	0,1418	0,1844
ПУ-7	1,0362	1,3654	1,5151	1,5323	1,5427	2,0217	0,0021	0,0311	0,0687	0,1018	0,1382	0,1799
ПУ-8	1,1309	1,4501	1,6258	1,4808	1,8375	2,1063	0,0023	0,0312	0,0694	0,1026	0,1388	0,1808
ПУ-9	1,1313	1,6308	1,8968	2,4921	2,8546	2,2979	0,0020	0,0304	0,0687	0,1017	0,1376	0,1790
ПУ-10	1,4309	1,7573	2,0709	2,5038	2,9757	3,5808	0,0026	0,0274	0,0600	0,0900	0,1227	0,1611

связана только со звеньями, содержащими ГМДИ) в полимерах, различие в углах наклона этих прямых свидетельствует о влиянии степени обособления «блоков». В роли таких «блоков» могут выступать последовательности звеньев в компонентах, составляющих сополимер. Однако хотя коэффициент упаковки удовлетворительно отражает структурные изменения при аморфизации (уменьшается от 0,7378 до 0,6040 в ряду ПУ-0 – ПУ-10) полимера на основе ГМДИ+БД при введении добавки ТДИ, находясь в приблизительном соответствии с изменением диффузии, он все же не имеет пропорциональной взаимосвязи с изменением  $T_c$ . Последнее, по-видимому, объясняется тем, что диффузия осложняется взаимодействием воды с физической сеткой водородного связывания и гидратацией макрочепей.

Энергия образования дырки  $E_h$  была вычислена из отношения [21]

$$T \cdot \alpha_h = \frac{E_h / RT}{\exp(1 - 1/r + E_h / RT)}, \quad (6)$$

где  $\alpha_h$  – доля теплового расширения, связанного с изменением концентрации дырок (расширение свободного объема). Величина  $\alpha_h$  отождествляется с экспериментально определяемым изменением коэффициента теплового расширения при  $T_c$ , т. е.  $\Delta\alpha_r = M/\rho \cdot v_h \cdot N_A$  ( $N_A$  – число Авогадро,  $M$  – молекулярная масса,  $\rho$  – плотность жидкости без дырок при абсолютном нуле,  $v_h$  – объем дырки). Для полимеров член  $1/r$  очень мал и при расчетах им пренебрегают. Величины  $E_h$  приведены в табл. 2. Их изменение в пределах ~0,9–1,9 ккал/моль для полностью аморфных сополимеров и ~2–2,2 ккал/моль для частично-кристаллических указывает на увеличение

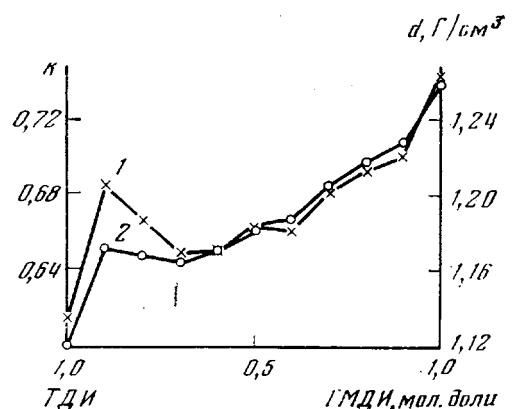


Рис. 3. Зависимость плотности  $d$  (1) и коэффициента плотности упаковки  $k$  (2) от состава полиуретанов

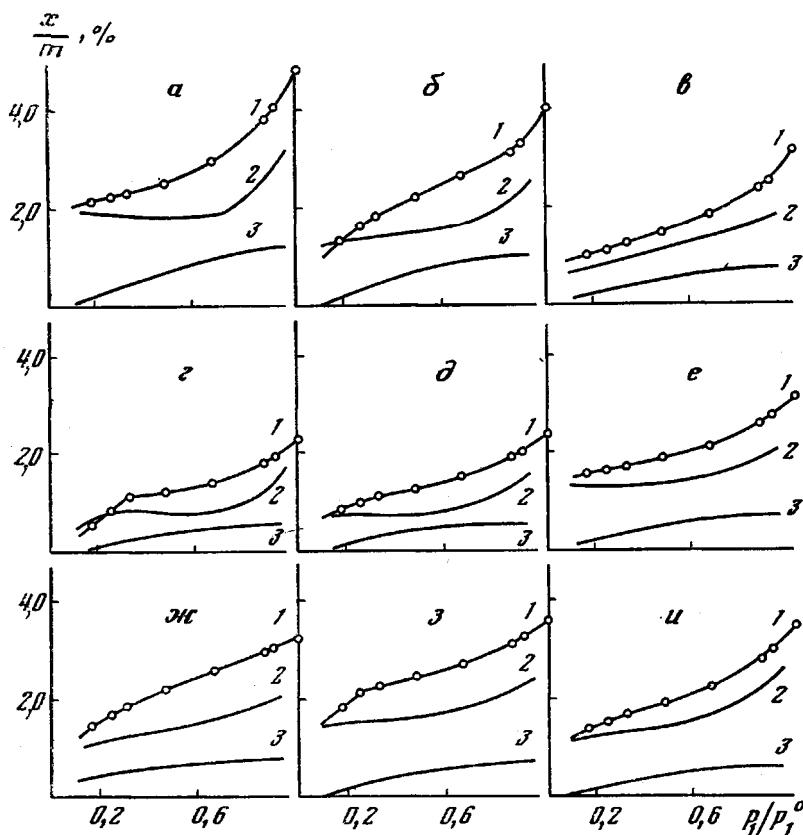


Рис. 4. Изотермы сорбции паров воды при  $27^\circ$  для ПУ-0 (a); ПУ-1 (б); ПУ-2 (в); ПУ-5 (г); ПУ-6 (д); ПУ-7 (е); ПУ-8 (ж); ПУ-9 (з); ПУ-10 (и):  
1 – экспериментальные изотермы, 2 – свободная, 3 – связанная вода

ние заторможенности внутреннего вращения вокруг единичной связи и на уменьшение молекулярной подвижности с увеличением мольной доли ГМДИ в составе сополимера.

Изотермы сорбции воды (рис. 4) характеризуются наличием сильного взаимодействия на участке, простирающемся от нулевого относительного давления паров воды до  $\sim 0.1$ . Это объясняется наличием большой концентрации уретановых групп в термопластах, полученных из короткоцепных сомономеров. Исследованному интервалу относительных давлений

( $\sim 0,16$ – $0,8$ ) присущ более медленный подъем кривой. Конечная часть изотермы отвечала более сильному нарастанию влагопоглощения с давлением паров, что, по-видимому, обусловлено явлением капиллярной конденсации. Кроме того, рис. 4 дает представление о физическом состоянии воды в полимерах. Последнее особенно четко можно проследить на примере найденного отношения свободной (растворной  $m_s$ ) и связанной (гидратной,  $m_h$ ) воды, т. е. по отношению  $m_s/m_h$ . Разложение изотерм

Таблица 4

Значения средней свободной энергии смешения полимеров с водой, массы сухого полимера на 1 моль гидратной воды  $m$ , отношения растворной  $m_s$  и гидратной воды  $m_h$  в полимере

№ ПУ	$m^*$	$m^{**}$	$\frac{m_s}{m_h}$	$-\Delta\bar{G}_1$	$-\Delta\bar{G}_1^s$	$-\Delta\bar{G}_1^h$	$\frac{\Delta\bar{G}_1^h}{\Delta\bar{G}_1}$
	г/моль			кал/г			
0	106	110	2,22	22,50	19,50	5,00	0,222
1	120	119	2,19	18,30	14,20	4,35	0,240
2	163	194	2,21	14,50	10,80	3,75	0,259
5	191	200	2,32	9,40	6,95	2,35	0,250
6	187	189	2,42	11,40	7,60	2,80	0,246
7	105	102	2,67	16,70	12,90	3,55	0,213
8	110	105	2,83	20,00	12,60	4,20	0,210
9	115	110	3,26	23,40	17,50	3,50	0,150
10	155	130	3,62	18,00	15,40	2,30	0,128

\* Рассчитано по уравнению БЭТ.

\*\* Рассчитано по уравнению, приведенному в работе [22].

сорбции было выполнено в соответствии с работой [22]. Отношение  $m_s/m_h$  практически мало изменяется в случае аморфных полимеров ПУ-0—ПУ-5 и составляет  $\sim 2,2$  молекулы свободной воды на одну связанную. Однако нельзя не заметить, что увеличение отношения  $m_s/m_h$  от 2,22 (ПУ-0) до 2,32 (ПУ-5) вполне коррелирует с повышением плотности упаковки и гетерогенностью образцов. С изменением доступности сорбционных центров в массе образцов, особенно с появлением кристалличности, происходит увеличение соотношения  $m_s/m_h$  до 3,62 в случае ПУ-10, т. е. уменьшается гидрофильность сополимеров.

Экспериментальные изотермы сорбции (рис. 4), а также изотермы свободной ( $m_s$ ) и связанной ( $m_h$ ) воды были использованы для расчета [23] соответствующих значений средней свободной энергии смешения, т. е.  $\Delta\bar{G}_1$  — общей величины средней свободной энергии смешения,  $\Delta\bar{G}_1^s$  — средней свободной энергии смешения свободной воды и  $\Delta\bar{G}_1^h$  — средней свободной энергии смешения гидратной воды (в кал/г сухого полимера). Значения этих величин приведены в табл. 4. Очевидно,  $\Delta\bar{G}_1 = \Delta\bar{G}_1^s + \Delta\bar{G}_1^h$ . Относительная ошибка  $\pm 10\%$  соответствует отклонениям при разложении изотерм сорбции. Отношение  $\Delta\bar{G}_1^h/\Delta\bar{G}_1$  удовлетворительно коррелирует с отношением  $m_s/m_h$ . Следовательно, изменение энергии смешения зависит от плотности упаковки, гетерогенности диффузионной среды и доступности сорбционных центров.

Таким образом, при исследовании диффузии паров воды в линейных полиуретанах, являющихся модельными полимерами со статистическим распределением звеньев в макромолекулярной цепи, получены результаты, которые позволяют утверждать, что их диффузионные свойства обусловлены гетерогенностью, в частности объемной долей кристаллитов и составом звеньев, который определяет их химическую природу, термодинами-

ческое сродство к воде. Без введения в состав полимеров новых веществ можно направленно регулировать их физико-химические свойства путем простого изменения мольного соотношения сомономеров во время синтеза.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ю. С. Липатов, Физическая химия полимерных композиций, «Наукова думка», 1974.
2. Ю. С. Липатов, Л. М. Сергеева, Адсорбция полимеров, «Наукова думка», 1972.
3. С. А. Рейтлингер, Газопроницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974.
4. J. Crank, G. Park, Diffusion in Polymers, London — New York, 1968.
5. Т. И. Комарова, М. А. Маркелов, С. А. Ненахов, Э. И. Семененко, А. Е. Чалых, Высокомолек. соед., A18, 264, 1976.
6. N. C. Schneider, L. V. Dusablon, L. A. Spano, H. B. Hopfenberg, F. Votta, J. Appl. Polymer Sci., 12, 527, 1968.
7. Н. А. Липатников, В. Ф. Матюшов, И. П. Макаревич, Т. М. Гриценко, В сб. Синтез и физико-химия полимеров, «Наукова думка», 1978, стр. 16.
8. Н. Б. Тростянская, А. Р. Бельник, А. М. Пойманов, П. Г. Бабаевский, Высокомолек. соед., A12, 1778, 1970.
9. В. Ф. Духота, Л. Н. Скларевская, Г. Б. Цыцарева, А. Г. Данилкович, Изв. вузов, Технол. легкой пром-ти, 1972, № 1, 40.
10. Ю. С. Липатов, Физическая химия наполненных полимеров, «Химия», 1977.
11. Т. М. Гриценко, Л. П. Гулько, Н. А. Липатников, В. В. Мужев, Докл. АН УССР, серия Б., 1978, № 6, 514.
12. Р. М. Васенин, И. В. Чернова, Высокомолек. соед., B6, 1763, 1964.
13. А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Докл. АН СССР, 161, 1146, 1965.
14. H. Fujita, Fortschr. Hochpolym.-Forsch. 3, 1, 1961.
15. Н. А. Шипачева, С. П. Орлова, А. Е. Чалых, Р. М. Васенин, Высокомолек. соед., A14, 1132, 1972.
16. G. Kanig, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, 233, 829, 1969.
17. Ю. С. Липатов, Успехи химии, 67, 332, 1978.
18. R. Simha, R. F. Boyer, J. Chem. Phys., 37, 1003, 1962.
19. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, А. И. Китайгородский, Высокомолек. соед., A12, 494, 1970.
20. R. Becker, Plaste und Kautschuk, 2, 915, 1974.
21. I. C. Sanchez, J. Appl. Phys., 45, 4204, 1974.
22. J. Guillet, G. Seytre, J. F. May, G. Vallet, Polymer J., 7, 26, 1975.
23. А. А. Тагер, Т. М. Шолохович, И. М. Шарова, Л. В. Аданова, Ю. С. Бессонов, Высокомолек. соед., A17, 2766, 1975.

Институт химии высокомолекулярных  
соединений АН УССР

Поступила в редакцию  
20.XI.1979

## DIFFUSION OF WATER VAPORS IN LINEAR POLYURETHANES

*Lipatnikov N. A., Gritsenko T. M., Makarevich I. P.,  
Uskov I. A., Muzhev V. V.*

### Summary

The free volume in linear polyurethanes has been calculated from the experimental data on the diffusion of water vapors using Fujita theory of free volume. For the interpretation of results the values of coefficients of packing density, glass transition temperatures and some thermodynamic parameters of the system are also used. The dependence of diffusional properties of polymers on their heterogeneity and chemical nature of units is shown.