

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Скорогодов С. С. // Жидкокристаллические полимеры/Под ред. Платэ Н. А. М., 1988. С. 161.
2. Reck B., Ringsdorf H. // Makromolek. Chem. Rapid Commun. 1985. V. 6. № 4. P. 291.
3. Kricheldorf H. R., Pakull R., Bucher S. // Macromolecules. 1988. V. 21. № 7. P. 1929.
4. Krone V. Dissertation. Universität Mainz. 1988. S. 165.
5. Зуев В. В., Скорогодов С. С. // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 29. № 6. С. 440.

Институт высокомолекулярных соединений  
АН СССР, Санкт-Петербург

Поступила в редакцию  
08.07.91

УДК 541.64:532.72

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

### ДИФФУЗИЯ 1,6-ГЕКСАМЕТИЛЕНДИИЗОЦИАНАТА В ОЛИГОИЗОЦИАНУРАХ НА ЕГО ОСНОВЕ

Исследована диффузия 1,6-гексаметилендиизоцианата в олигоизоцианурах, полученных на его основе при поликлотримеризации в присутствии катализатора гекса-*n*-бутилдистаннумоксида. Установлено влияние температуры в интервале 293–353 К и состава систем на относительный коэффициент диффузии 1,6-гексаметилендиизоцианата для различных стадий превращения реакции по группам NCO. Показано, что подвижность диизоцианата линейно уменьшается в полулогарифмических координатах: коэффициент диффузии – степень превращения. Получено соотношение, устанавливающее взаимосвязь относительного коэффициента диффузии 1,6-гексаметилендиизоцианата в олигоизоциануратных системах при  $T=\text{const}$  с его коэффициентом самодиффузии и степенью конверсии групп NCO.

Знание закономерностей массопереноса и абсолютных значений диффузионных констант мономеров в полимеризующихся матрицах на их основе необходимы при описании процесса полимеризации на различных стадиях превращения [1, 2]. Для полимеров, получаемых на основе изоцианатов, такие сведения практически полностью отсутствуют. Нет их и для одного из важных представителей этого класса полимеров – полизоцианурата, несмотря на то, что он представляет очевидный практический интерес вследствие высокого уровня термо-, тепло-, износостойкости и т. д. [3]. В настоящей работе изучена диффузия 1,6-гексаметилендиизоцианата (ГМДИ) в олигоизоциануратах с различной степенью конверсии, полученных на основе указанного диизоцианата при его поликлотримеризации.

Образцы олигоизоциануратов получали поликлотримеризацией ГМДИ в присутствии 1,2 мас. % катализатора гекса-*n*-бутилдистаннумоксида (ГБСО) при 353 К. Компоненты для реакции готовили в соответствии с ранее описанными условиями [4]. О степени превращения реакции судили по исчезновению в ИК-спектре полосы группы NCO при  $\nu = 2285 \text{ см}^{-1}$ , которую фиксировали при помощи спектрометра UR-20 [5].

Диффузию ГМДИ изучали интерференционным микрометодом [6]. Исследования проводили в интервале температур 293–353 К с точностью

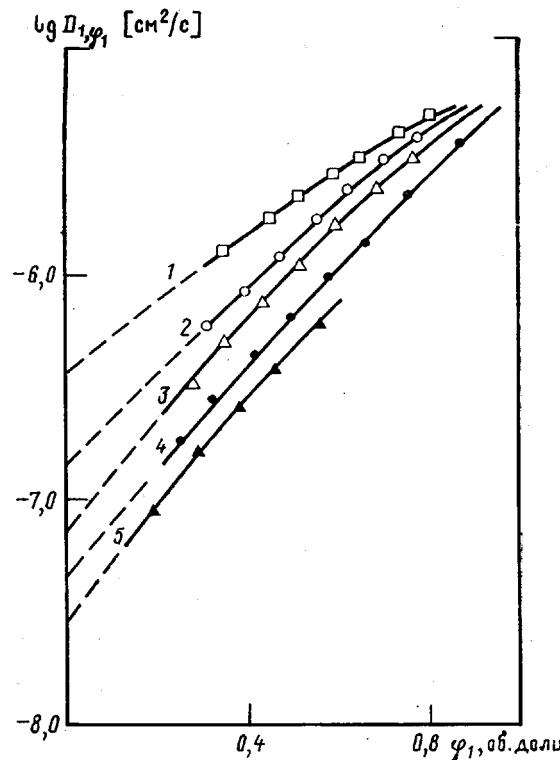


Рис. 1. Зависимость относительного коэффициента диффузии при 313 К от содержания ГМДИ в олигоизоциануратах со степенью конверсии изоцианатных групп 0,25 (1); 0,45 (2); 0,53 (3); 0,58 (4) и 0,66 (5)

термостатирования  $\pm 0,5$  К. Методики обработки интерферограмм и построения концентрационных профилей в зоне взаиморастворения не отличались от описанных в литературе [6]. Коэффициенты взаимодиффузии находили при помощи метода Матано – Больцмана [6] с точностью не хуже 9 отн. %.

О подвижности ГМДИ судили на основании зависимостей его относительных коэффициентов диффузии  $D_1$  от состава реакционной среды [7]. Данная диффузионная константа использована, поскольку она достаточно близка к парциальному коэффициенту самодиффузии низкомолекулярного компонента и характеризует его подвижность при наличии градиента химического потенциала.

Значения относительных коэффициентов диффузии  $D_{1,\Phi}$  при фиксированном содержании диффузанта  $\Phi_1$  находили по соотношению

$$D_{1,\Phi_1} = D_{v,\Phi_1} (1-\Phi_1)^{-1}, \quad (1)$$

где  $D_{v,\Phi}$  – коэффициент взаимодиффузии [8].

На рис. 1 приведены зависимости  $D_{1,\Phi_1}$  от состава олигоизоциануратных систем для различных степеней конверсии изоцианатных групп при 313 К. При их построении учитывали содержание ГМДИ в исходных олигоизоциануратах. С этой целью использовали сведения о содержании ГМДИ в реакционной среде для различных степеней конверсии [4].

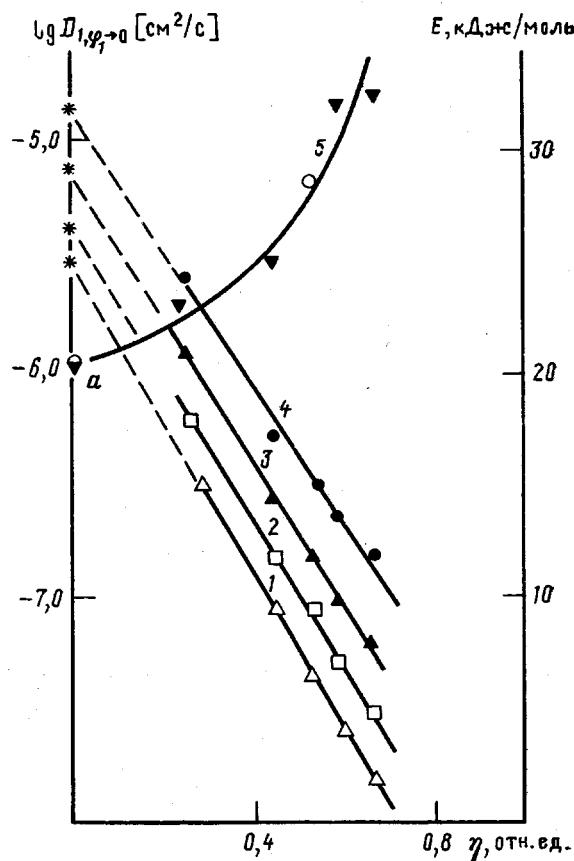


Рис. 2. Зависимость относительного коэффициента диффузии при  $\varphi_1 \rightarrow 0$  (1–4) и энергии активации  $E$  (5) от степени превращения изоцианатных групп при 293 (1), 313 (2), 323 (3) и 343 К (4). Точки на оси ординат – значения коэффициентов самодиффузии при указанной температуре  
а – значение энергии активации самодиффузии ГМДИ

В соответствии с полученными результатами зависимости  $\lg D_{1,\varphi_1}$  от состава при постоянной степени конверсии выглядят в виде плавных кривых, интенсивно возрастающих при переходе от олигомера к ГМДИ. Увеличение степени превращения приводит к снижению коэффициентов диффузии во всем диапазоне составов растворов.

Для оценки сведений о подвижности ГМДИ, не осложненной термодинамическим взаимодействием компонентов, зависимости  $\lg D_{1,\varphi_1} - \varphi_1$  экстраполировали на его нулевое содержание. Значения  $\lg D_{1,\varphi_1=0}$  приведены на рис. 2 как функции степени превращения реакции при различных температурах. Можно видеть, что они линейны. Рассчитанные по теории Андраде – Хилл [9] значения коэффициентов самодиффузии для индивидуального ГМДИ при соответствующих температурах практически совпадают со значениями  $D_{1,\varphi_1}$ , полученными экстраполяцией на нулевую степень конверсии зависимостей, приведенных на рис. 2. Характерно, что наклон последних незначительно зависит от температуры. Этот факт с учетом линейной зависимости углового коэффициента изотерм  $\lg D_1 - \eta$  от температуры позволяет описать подвижность ГМДИ в олигоизоциануратных матрицах от степени превращения реакции при  $T = \text{const}$

в исследованном диапазоне температур следующим эмпирическим соотношением:

$$D_{1,\bullet\rightarrow 0} \approx D_{1,T}^* \exp \overline{0,4}(\bar{T}-303)\eta, \quad (2)$$

где  $D_{1,T}^*$  — коэффициент самодиффузии ГМДИ при температуре  $T$ .

Следует отметить, что данное соотношение может быть использовано также для оценки степени полимеризации на основании результатов диффузионных измерений.

Анализ температурной зависимости коэффициентов диффузии показывает, что энергия активации диффузии незначительно меняется в области малых степеней превращения, принимая значения, близкие к энергии активации самодиффузии ГМДИ и заметно возрастает при  $\eta \geq 0,5$ . Это связано, по всей вероятности, с переходом полимеризующейся системы через гель-точку, которая наблюдается примерно при таких значениях  $\eta$  [4].

Если учесть, что состав реакционной смеси при поликлитримеризации ГМДИ не зависит ни от температуры, ни от содержания катализатора [4], а определяется лишь степенью превращения реакции, то установленные закономерности и полученное соотношение могут быть использованы при оценке подвижности ГМДИ на различных стадиях реакции.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. 274 с.
2. Энциклопедия полимеров. Т. 2. М., 1974. С. 893.
3. Хитинкина А. К., Шибанова Н. А., Тараканов О. Г. // Успехи химии. 1985. Т. 54. № 11. С. 1866.
4. Бадамшина Э. Р., Григорьева В. А., Комратова В. В., Кузава А. И., Батурина С. М. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 6. С. 1304.
5. Смит А. Прикладная спектроскопия. М., 1982. 300 с.
6. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. С. 201.
7. Чалых А. Е. Диффузия в полимерных системах. М., 1987. 312 с.
8. Маклаков А. И., Скирда И. Д., Фаткуллин Н. Ф. Самодиффузия в растворах и расплавах полимеров. Казань, 1987. 224 с.
9. Маклаков А. И., Стежко А. Г., Маклаков А. А. // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 11. С. 2611.

Институт химической физики АН СССР,  
Черноголовка

Поступила в редакцию  
12.07.91