

УДК 541.64.532.72

МАССОПЕРЕНОС В СМЕСЕВЫХ СИСТЕМАХ ГИБКОЦЕПНОЙ ОЛИГОУРЕТАНМЕТАКРИЛАТ-ДИМЕТАКРИЛОВЫЕ МОНОМЕРЫ¹

© 2002 г. А. В. Котова*, Н. П. Андреева**,
Г. М. Цейтлин**, Б. И. Западинский*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
119991 Москва, ул. Косягина, 4

**Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева
125047 Москва, Миусская пл., 9

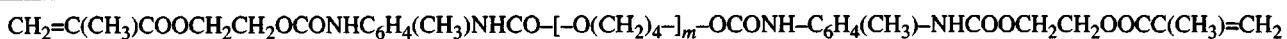
Поступила в редакцию 19.06.2001 г.
Принята в печать 27.11.2001 г.

Методом оптического клина исследованы фазовое состояние и взаимодиффузия в смесях гибкоцепного олигоуретанметакрилата с гомологическими рядами диметакриловых мономеров. Показано, что при $T \geq 20^\circ\text{C}$ все исследованные смеси характеризуются неограниченной совместимостью компонентов. Диффузионное поведение рассмотренных систем подчиняется закономерностям, общим для большинства бинарных смесей низкомолекулярных веществ и систем типа полимер–низкомолекулярное вещество. Замена метакриловой группы на акриловую сопровождается ускорением диффузионных процессов. Зависимость коэффициентов взаимодиффузии от ММ диметакриловых мономеров удовлетворительно описывается уравнением $D_V = K[M]^{-b}$, параметры которого K и b меняются при варьировании температуры и концентрации компонентов.

Настоящая работа является составной частью цикла работ, посвященных исследованию фазового равновесия и скорости его установления в смесях гибкоцепных олигоэфир- и олигоуретан(мет)акрилатов с (мет)акриловыми мономерами [1–5]. Фотоинициированную полимеризацию такого рода систем широко используют в процессах формирования полимерных изделий. Информация

о термодинамических и кинетических закономерностях процесса смешения исходных компонентов представляется необходимой для эффективного прогнозирования режимов переработки фотополимеризующихся композиций и свойств материалов на их основе.

Основными объектами исследования служили олигоуретанметакрилат (**ОУМ**)



и диметакриловые эфиры гомологических рядов *n*-оксиэтиленгликолов (**ДМОЭ-*n***)



(где $n = 1–4$)

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 01-03-32991).

E-mail: kотова@polymer.chcp.ras.ru (Котова Алла Васильевна).

и *n*-олигоэтилендиолов (**ДМЭ-*n***)



(где $n = 1–3$ и 5).

В работе использовали также некоторые акриловые аналоги указанных соединений (**ДАОЭ** – для оксиэтиленовых производных).

Цель настоящей работы – исследование зависимости коэффициентов взаимодиффузии D_V от концентрации компонентов бинарной смеси оли-

Характеристики диффузантов

Диметакриловый эфир	<i>n</i>	Молекулярная масса	Плотность ρ_4^{25} , кг/м ³	Вязкость $\eta^{25} \times 10^3$, Па с	Показатель преломления n_D^{25}
ДМОЭ- <i>n</i>	1	198	1.045	2.69	1.4540
$\text{MetO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n\text{Met}^*$	2	242	1.062	4.95	1.4578
	3	286	1.087	7.76	1.4605
	4	330	1.099	10.96	1.4620
	5	310	0.968	8.91	1.4615
ДМЭ- <i>n</i>	1	198	1.045	2.69	1.4540
$\text{MetO}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_n\text{OMet}$	2	226	1.023	4.26	1.4570
	3	254	1.005	5.25	1.4596
	5	310	0.968	8.91	1.4615

* Met $\equiv \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})$.

гомер-мономер и температуры смешения, а также от молекулярных характеристик и вязкости диметакриловых диффузантов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использованный в работе частично кристаллический ОУМ был предварительно аморфизован (термостатирование при 60–70°C в течение 30 мин) и имел следующие характеристики: $M \sim 1.6 \times 10^3$, $M_w/M_n \sim 1.2$. $d_4^{20} = 1.086$ кг/м³, $n_D^{20} = 1.5095$. Его получение и анализ описаны в работе [5].

Диметакриловые эфиры гомологических рядов ДМОЭ-*n* и ДМЭ-*n*, выбранные в качестве диффузантов, синтезировали по методике [6]. По данным ГПХ, все они являлись практически индивидуальными веществами (содержание основного продукта не менее 97%, примеси – олигомеры гомологии). Их характеристики представлены в таблице.

Взаимодиффузию изучали методом оптического клина (интерференционный микрометод) при 20–80°C. Методики проведения эксперимента, обработки данных и расчета коэффициентов взаимодиффузии не отличались от использованных ранее [1–5].

Вязкость диффузантов определяли по стандартной методике с помощью вискозиметра типа Уббелоде.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ранее было показано [5], что при 20–80°C фазовое состояние смесей ОУМ с гомологическим рядом метакрилатов одноатомных спиртов зависит от их состава и числа повторяющихся метиленовых групп в молекуле алкилметакрилата (АМА). В том же температурном интервале исследованные в настоящей работе диметакрилаты гомологических рядов ДМОЭ ($M = 198$ –330) и ДМЭ ($M = 198$ –310) и ОУМ образуют однофазные растворы при любых концентрациях компонентов. Можно полагать, что возрастание термодинамического сродства компонентов в этих системах реализуется благодаря наличию второй концевой метакриловой группы, что обеспечивает увеличение полярности и симметричности строения молекул ДМОЭ и ДМЭ по сравнению с АМА.

Диффузионное поведение систем ОУМ–ДМОЭ и ОУМ–ДМЭ является характерным для систем с неограниченной совместимостью компонентов и в целом подчиняется закономерностям, общим для большинства бинарных олигомерных смесевых систем [1–4, 7]. На рис. 1 на примере смеси ОУМ–ДМОЭ-2 приведены зависимости коэффициентов взаимодиффузии D_V от состава смеси, типичные для всех исследованных систем. Видно, что по мере увеличения объемной доли диффузанта ϕ_1 скорость взаимодиффузии монотонно возрастает. В широкой области составов (при содержании ДМОЭ и ДМЭ $\phi_1 \leq 0.5$ –0.7 в зависимости от температуры) $\lg D_V$ меняется практически пропорционально объемной доле диффузанта, что указы-

вает на молекулярный тип смешения. При варьировании температуры смешения, концентрации и ММ диффузанта значения D_V изменяются в пределах 10^{-9} – 10^{-12} м²/с, что в целом близко к определяемым в ранее изученных системах ОУМ–АМА [4]. Таким образом, введение второй концевой метакриловой группы в молекулы диффузантов, несмотря на некоторое увеличение их ММ, практически не сказывается на скоростях установления термодинамического равновесия в смесевых системах, по-видимому, благодаря неизменности размеров максимального поперечного сечения дифундирующих молекул.

Уменьшение размеров максимального поперечного сечения молекул диффузантов при замене метакриловой концевой группы на менее объемную акриловую приводит к заметному ускорению диффузионных процессов (рис. 1, кривые I' – $4'$). Аналогичный эффект проявляется при замене концевой метакриловой группы на акриловую в молекулах диффузионной среды (рис. 1, кривая I''). Одновременно возрастает термодинамическое сродство компонентов смеси [5]. Свидетельством тому является расширение до $\phi_1 \leq 0.8$ –0.9 области молекулярного смешения, где зависимость $\lg D_V$ от ϕ_1 меняется практически пропорционально объемной доле акриловых диффузантов.

Высокое термодинамическое сродство компонентов в системах, содержащих диметакриловые диффузанты, обеспечивает более эффективное (по сравнению с монометакриловыми мономерами) ослабление системы межмолекулярных взаимодействий в диффузионной среде (физической сетки в ОУМ [4]). В результате при $T \leq 25^\circ\text{C}$, т.е. в условиях, обеспечивающих наибольшую прочность и густоту физической сетки, а также степень упорядоченности в расположении молекул исходного ОУМ [5], максимальный диапазон изменения D_V при варьировании концентрации диффузантов сужается до ~1 десятичного порядка. С ростом температуры смешения по мере разрушения физической сетки ОУМ диапазон изменения D_V от ϕ_1 уменьшается и при 80°C составляет не более ~0.5 порядка, при этом S-образный характер концентрационных зависимостей D_V постепенно вырождается. Диапазон изменения D_V при варьировании температуры смешения в пределах 20–80°C не превышает двух десятичных порядков, а при варьировании ММ диффузантов составляет ~0.5 порядка и остается неизменным во всем исследованном интервале температур.

Для систем ОУМ–ДМОЭ и ОУМ–ДМЭ, а также смесей их акриловых аналогов, в интервале 20–80°C справедливо уравнение Аррениуса $D_V =$

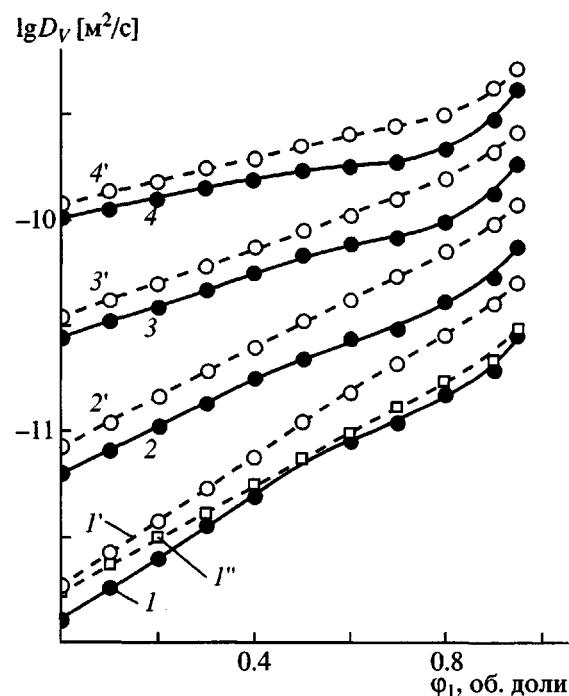


Рис. 1. Зависимость коэффициента взаимодиффузии $\lg D_V$ от объемной доли диффузанта ϕ_1 в системах ОУМ–ДМОЭ-2 (1 – 4), ОУМ–диакрилат дистилленгликоля ($1'$ – $4'$) и олигоуретанакрилат (ОУА)–ДМОЭ-2 ($1''$) при 20 (1 , $1'$, $1''$), 40 (2 , $2'$), 60 (3 , $3'$), 80°C (4 , $4'$).

$= D_0 \exp(-E_V/RT)$: значения $\lg D_V$ поникаются пропорционально обратной температуре. Рассчитанный с использованием приведенных данных температурный коэффициент взаимодиффузии E_V является монотонной убывающей функцией объемной доли диффузантов (рис. 2а, 2б), что указывает на отсутствие каких-либо признаков термодинамической неидеальности растворов во всем диапазоне составов [4]. При этом между параметрами уравнения Аррениуса D_0 и E_V существуют линейные корреляции (рис. 2в, 2г). Ранее этот компенсационный эффект был зафиксирован в смесях гибкоцепного олигоокситетраметиленди-метакрилата (ОТМ) с мономерами гомологического ряда АМА [3], а также в системах ОУМ–АМА в температурно-концентрационных областях молекулярного смешения компонентов.

Отметим, что энергетические характеристики взаимодиффузии в системах ОУМ–ДМОЭ и ОУМ–ДМЭ слабо зависят от химической природы диметакриловых диффузантов и ММ в исследованном диапазоне. В первом приближении с учетом интервалов допустимой экспериментальной погрешности определения значений D_V и расчета E_V данные, представленные на рис. 2, можно

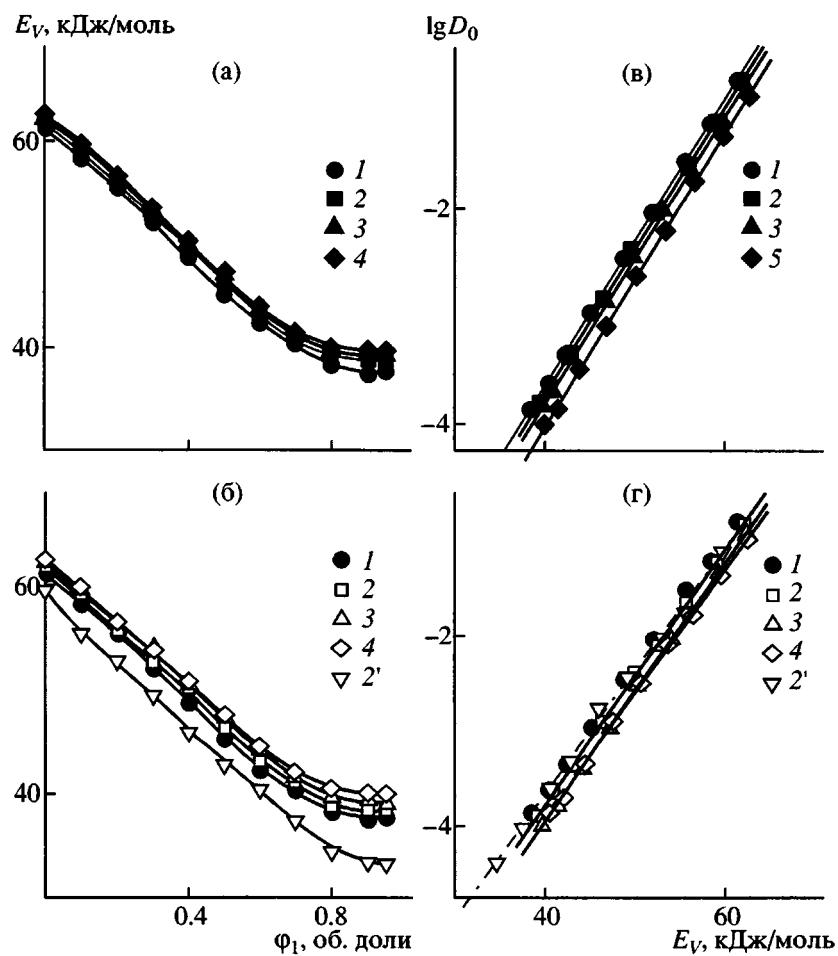


Рис. 2. Зависимость температурного коэффициента взаимодиффузии E_V в системах ОУМ–ДМЭ (а) и ОУМ–ДМОЭ (б) от объемной доли диффузанта ϕ_1 , а также соотношения между E_V и предэкспонентой в уравнении Аррениуса $\lg D_0$ в системах ОУМ–ДМЭ (в) и ОУМ–ДМОЭ (г). Номера точек соответствуют числу повторяющихся звеньев в молекуле диффузанта; зависимости 2' на рисунках б и г – система ОУМ–диакрилат диэтилгликоля.

аппроксимировать зависимостями, общими для всех исследованных систем. По-видимому, энергетические параметры диффузионного процесса в рассмотренных системах с небольшим диапазоном изменения ММ диффузантов определяются главным образом концевыми метакриловыми группами, имеющими наибольшее поперечное сечение и экранирующими влияние химической природы основной цепи. Замена метакриловой группы на акриловую в молекулах диффузантов приводит к закономерному снижению значений температурного коэффициента взаимодиффузии (рис. 2а, кривая 2').

Увеличение числа повторяющихся звеньев в мономерах ДМОЭ и ДМЭ сопровождается уменьшением коэффициентов взаимодиффузии. Зависимость скорости массопереноса от молекулярной

массы ДМОЭ и ДМЭ удовлетворительно описывается эмпирическим уравнением Ауэрбаха

$$D_V = K[M]^{-b}, \quad (1)$$

где K и b – эмпирические постоянные для данных диффузионной среды и гомологического ряда диффузантов [7]. ММ диффузанта выполняет роль независимого переменного, так как для простых линейных молекул гомологических рядов ДМОЭ и ДМЭ косвенно характеризует их размеры. На рис. 3 эта зависимость представлена в координатах $\lg D_V - \lg M$ при различных температурах и $\phi_1 \rightarrow 0$. Она линейна, типична для большинства случаев массопереноса в жидкких бинарных системах с неограниченной совместимостью компонентов и является единой для гомологических рядов ДМОЭ и ДМЭ. Характер зависимости $\lg D_V -$

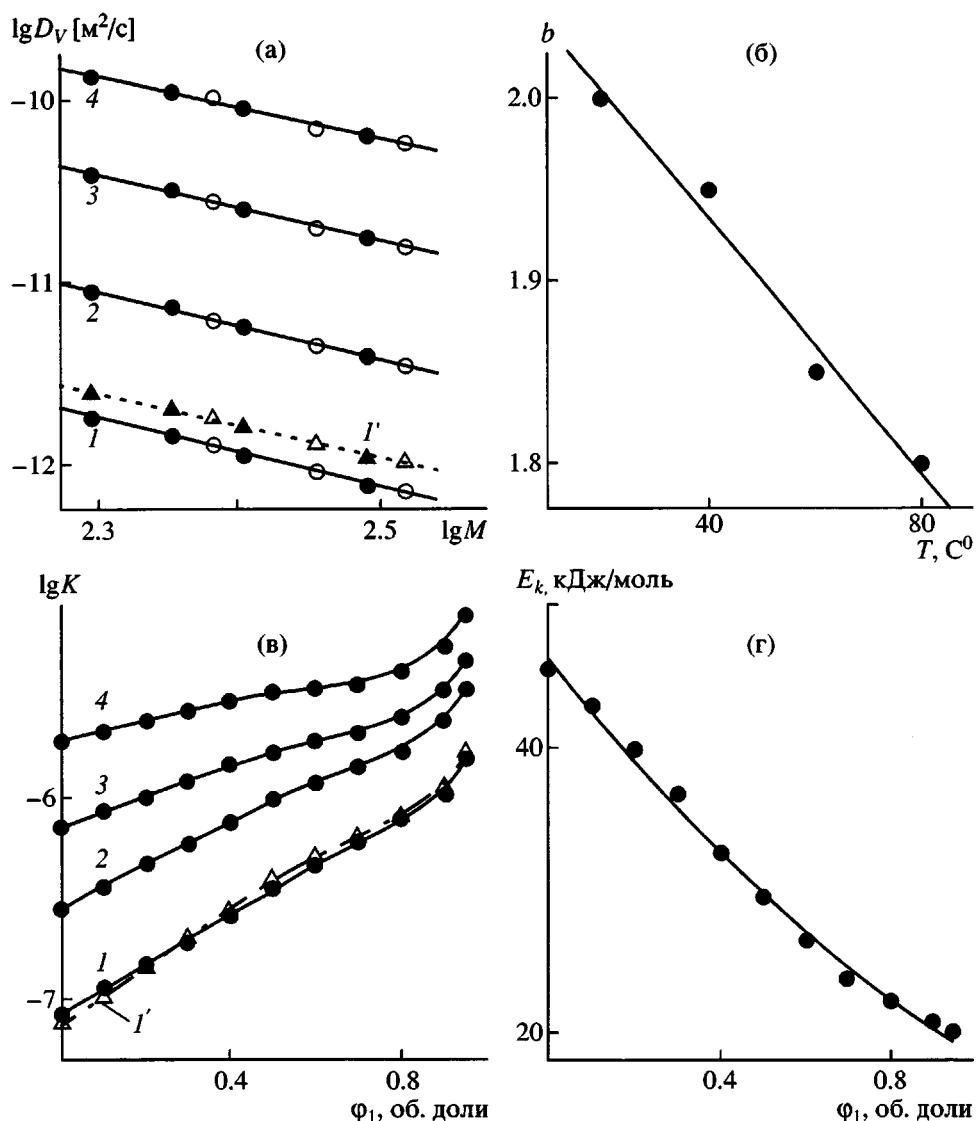


Рис. 3. Зависимости D_V от ММ (а) диффузантов ДМЭ и ДМОЭ в смесях с ОУМ (1–4) и ОУА (I') при $\phi_1 \rightarrow 0$, коэффициентов уравнения (б) b от температуры (б) и $\lg K$ от объемной доли диффузанта ϕ_1 (в), а также температурного коэффициента E_K (г) от объемной доли диффузанта ϕ_1 . а, в: $T = 20$ (1, I'), 40 (2), 60 (3) и 80°C (4).

$\lg M$ в акриловой и метакриловой диффузионных средах идентичен (рис. 3а, кривые 1, I').

Высокое термодинамическое сродство компонентов систем ОУМ–ДМОЭ и ОУМ–ДМЭ в совокупности с наличием двух объемных концевых метакриловых групп в молекулах диффузантов обусловливают эффективное разупорядочение исходной надмолекулярной структуры ОУМ во всем диапазоне составов (в отличие от смесей ОУМ–АМА [4]). Поэтому при варьировании концентраций компонентов в смеси характер зависимости $\lg D_V$ – $\lg M$ не меняется. При увеличении температуры от 20 до 80°C значения показателя

степени b в уравнении (1) снижаются от ~2.0 до ~1.8 (рис. 3б), оставаясь близкими к теоретическому ~2.0 [8]. Из равенства размеров максимального поперечного сечения дифундирующих молекул ДМОЭ и ДМЭ, очевидно, следует и равенство значений b в обоих гомологических рядах.

Разбавление ОУМ низкомолекулярными компонентами, как и увеличение температуры смешения, традиционно приводит к снижению микропривязки диффузионной среды. Соответственно коэффициент K в уравнении (1), являясь параметром, обратно пропорциональным микропривязки диффузионной среды [7], возрастает

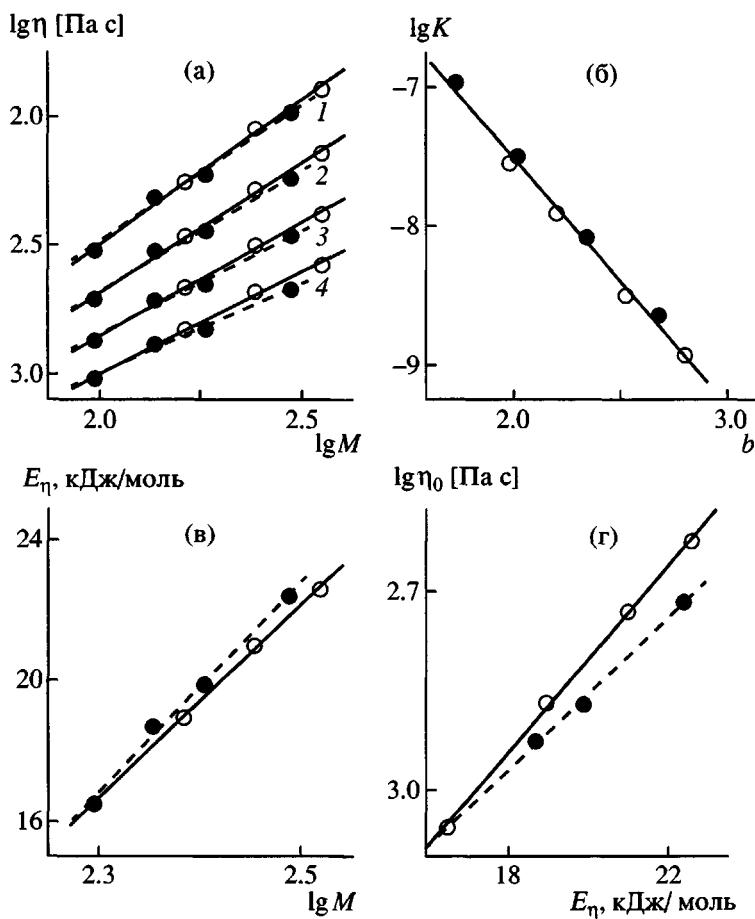


Рис. 4. Зависимость динамической вязкости η (а) диффузантов ДМОЭ и ДМЭ (1–4) при 20 (1), 40 (2), 60 (3), 80°C (4) и температурного коэффициента динамической вязкости E_η (в) ДМОЭ (1) и ДМЭ (2) от их ММ; корреляции между параметрами K и b (б) уравнения (3), а также между $\lg \eta_0$ и E_η (г) уравнения (4) в гомологических рядах ДМОЭ (1) и ДМЭ (2). Светлые точки – ДМОЭ, темные – ДМЭ.

при увеличении температуры смешения и объемной доли диффузантов (рис. 3в). Замена концевых метакриловых групп в ОУМ на акриловые, т.е. переход от ОУМ к ОУА, практически не меняет вид зависимости $\lg K - \phi_1$ (рис. 3в, кривые 1, 1'). Этот результат указывает на то, что определяющая роль в формировании свойств олигомерного компонента, как диффузационной среды, принадлежит химической природе и ММ его олигомерного блока.

Зависимость параметра K от температуры при 20–80°C удовлетворительно спрямляется в координатах уравнения Аррениуса. Его температурный коэффициент E_K является монотонной убывающей функцией объемной доли диффузантов (рис. 3г) и, очевидно, близок к температурному коэффициенту микровязкости диффузационной среды. Видно, что характер изменения зависимости $E_K - \phi_1$ аналогичен наблюдаемому для $E_V - \phi_1$

диффузационного процесса в целом. То же самое можно сказать о зависимостях $\lg K - \phi_1$ и $\lg D_V - \phi_1$. Это дает основание полагать, что при варьировании условий смешения в случае высокого термодинамического сродства компонентов закономерности диффузационного процесса определяются главным образом закономерностями изменения микровязкости систем.

Как отмечено выше, в системах ОУМ–ДМОЭ и ОУМ–ДМЭ и в системах ОУА–ДМОЭ и ОУА–ДМЭ энергетические параметры диффузационного процесса (рис. 2) и параметры уравнения Ауэрбаха (рис. 3) практически не зависят от химической природы диффузанта. Этот результат коррелирует со слабым влиянием химической природы ДМОЭ и ДМЭ на их реологические свойства. На рис. 4а зависимость динамической вязкости мономеров–диффузантов от их ММ представлена в ло-

гарифмических координатах уравнения типа Ауэрбаха

$$\eta = K[M]^b \quad (2)$$

Можно видеть, что зависимости $\lg \eta - \lg M$ в гомологических рядах ДМОЭ и ДМЭ очень близки, и с ростом температуры влияние химической природы диффузанта практически нивелируется. При варьировании температуры эмпирические коэффициенты K и b меняются антибатно, но между ними сохраняется линейная корреляция, общая для номеров обоих рядов (рис. 4б).

В диапазоне 20–80°C вязкость диффузантов подчиняется уравнению Аррениуса $\eta = \eta_0 \exp(E_\eta/RT)$.

Как видно из рис. 4в, температурный коэффициент вязкости E_η возрастает прямо пропорционально логарифму ММ, а зависимости $E_\eta - \lg M$ в рядах ДМОЭ и ДМЭ также довольно близки. Этот результат указывает на наличие весьма однородной надмолекулярной структуры в мономерах-диффузантах [4]. Подобно компенсационному эффекту, рассмотренному выше для энергетических параметров процесса взаимодиффузии, между температурным коэффициентом вязкости E_η и предэкспонентой η_0 также наблюдаются линейные корреляции (рис. 4г). По-видимому, такой эффект является характерным признаком процессов массопереноса, протекающих в однородных системах, вне зависимости от их движущей силы (разность химических потенциалов, нагрузка, в частном случае собственный вес). Различия корреляционных зависимостей $\lg \eta_0 - E_\eta$ в гомологических рядах ДМОЭ и ДМЭ невелики и не превышают 5% от определяемой величины.

Использование вязкости мономеров-диффузантов в качестве независимого аргумента дает возможность описать диффузионные свойства смесей с учетом не только ММ, но и структурных характеристик диффундирующих молекул, а также особенностей надмолекулярной организации низкомолекулярного диффузанта [3, 4, 7]. Функциональная зависимость коэффициента взаимодиффузии от вязкости диффузанта имеет вид

$$D_V \sim K'[\eta]^{-b}, \quad (3)$$

где b – эмпирическая постоянная, K' – постоянная, слабо связанная с размерами и формой диффундирующих молекул и обратно пропорциональная микровязкости диффузионной среды [7].

Зависимости $D_V - \eta$ в смесях ОУМ-ДМОЭ и ОУМ-ДМЭ в интервале 20–80°C и $\varphi_1 \rightarrow 0$ представлены на рис. 5а в логарифмических коор-

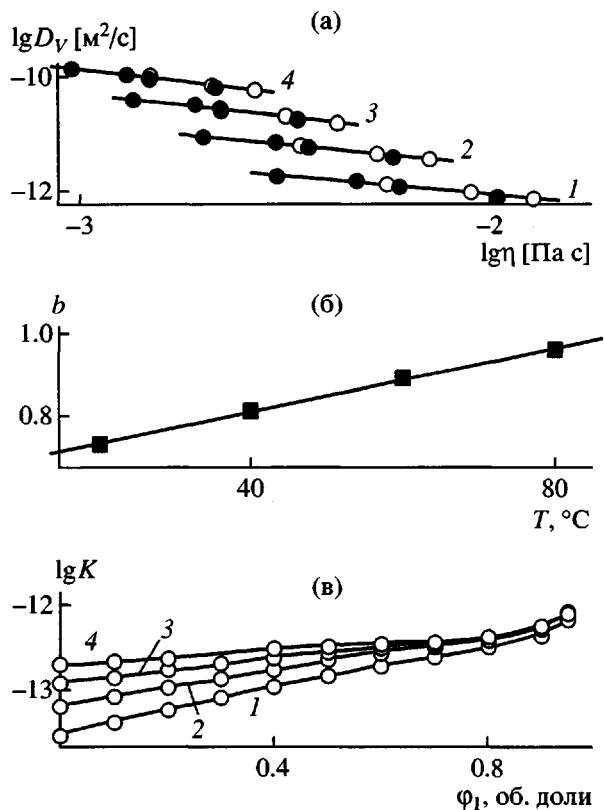


Рис. 5. Зависимости D_V от вязкости η мономеров-диффузантов в системах ОУМ-ДМЭ и ОУМ-ДМОЭ в координатах уравнения (5) при $\varphi_1 \rightarrow 0$ (а), параметров уравнения (5) b от температуры (б) и K' от объемной доли диффузанта φ_1 (в). а, в: $T = 20$ (1), 40 (2), 60 (3) и 80°C (4).

такс уравнения (3); диапазон изменения η включает все значения вязкости диметакриловых мономеров, измеренные в том же температурном интервале. Эти зависимости типичны во всем диапазоне составов. Можно видеть, что при $T = \text{const}$ по мере увеличения вязкости $\lg D_V$ понижается пропорционально $\lg \eta$. Этот результат, по-видимому, является следствием существования линейных корреляций $\lg D_V - \lg M$ и $\lg \eta - \lg M$ и аналогичен полученному ранее в системах ОТМ-АМА [3] и ОУА-АМА в температурно-концентрационных областях молекулярного смешения компонентов [4]. Из-за слабого влияния химической природы диффузантов на их реологические свойства зависимость $D_V - \eta$ является общей для смесей ОУМ-ДМОЭ и ОУМ-ДМЭ.

Показатель степени b в уравнении (3) при варьировании состава смеси остается практически постоянным, что совпадает с результатом, полученным выше при анализе диффузионных данных в зависимости от ММ диффузанта согласно

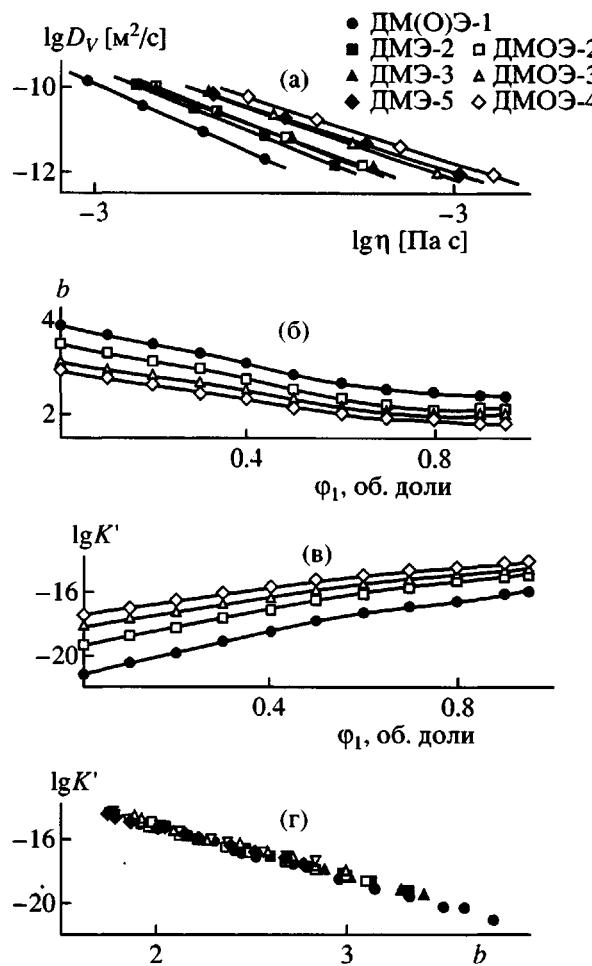


Рис. 6. Зависимости D_V от вязкости η диффузантов гомологических рядов ДМОЭ и ДМЭ в логарифмических координатах уравнения (5) при $\phi_1 \rightarrow 0$ (а), показателя степени b (б) и коэффициента K' (в) уравнения (5) от концентрации мономера-диффузанта в системах ОУМ–ДМОЭ, а также корреляция между $\lg K'$ и b , единая для всех исследованных систем при $\phi_1 = 0$ –0.8 (г).

уравнению (2), однако его значения примерно вдвое ниже и несколько увеличиваются с ростом температуры смешения (рис. 5б).

Значения постоянной K' , которая, согласно работе [7], обратно пропорциональна мономерному коэффициенту трения ξ_0 и соответственно микровязкости диффузионной среды, монотонно возрастают при увеличении температуры смешения и концентрации мономеров-диффузантов (рис. 5в). При $\phi_1 \geq 0.6$ и температуре смешения выше 40°C разупорядочение диффузионной среды и разрушение в ней физической сетки оказываются столь велики, что значения K' практически не зависят от температуры. Здесь понижение микровязкости системы обусловлено главным образом уменьшением

концентрации высокомолекулярного компонента ОУМ.

Те же зависимости $D_V - \eta$ в смесях ОУМ–ДМОЭ и ОУМ–ДМЭ в интервале 20–80°C представлены на рис. 6а в логарифмических координатах уравнения (3), но для каждого мономера–диффузанта отдельно, т. е. при условии $M = \text{const}$. Можно видеть, что и в этом случае зависимости $D_V - \eta$ линейны, однако параметры b и K' в уравнении (3) приобретают, по–видимому, иной физический смысл. В рамках формального описания диффузионных характеристик смесей, согласно уравнению (3), при условии $M = \text{const}$ оказывается, что в одном и том же интервале температур значения показателя степени b выше (рис. 6б), а значения K' ниже (рис. 6в) в смесях с низкомолекулярными гомологами, возможно, за счет более узкого диапазона изменения их вязкости (рис. 4). При увеличении концентрации мономера–диффузанта в смеси значения b понижаются, а значения K' возрастают. Параметры b и K' при переходе от одного члена гомологических рядов ДМОЭ и ДМЭ к другому или при варьировании состава смесей меняются антибатно. При $\phi_1 \leq 0.8$ между ними существует единая для всех исследованных систем линейная корреляция (рис. 6г) (в пределах ошибки определения).

Из представленных выше данных следует, что эмпирические соотношения типа уравнения Ауэрбаха могут быть использованы для прогнозирования диффузионных характеристик смесей (мет)акриловых олигомеров и мономеров. Возможности прогнозирования существенно ограничиваются сложностью смесевых систем по химической природе и структурной организации. В таких системах даже при наличии молекулярного типа смешения компонентов, как в рассмотренных выше смесях ОУМ и ОУА с диметакриловыми мономерами ДМОЭ и ДМЭ, показатель степени b и коэффициенты K и K' – величины не универсальные. Как правило, b зависит от температуры, а K и K' являются функциями одновременно температуры и концентрации компонентов в смеси. Значения коэффициентов в уравнениях (2) и (3) и характер их изменения зависят также от того, какой из параметров процесса смешения (температура или ММ), выбран при анализе постоянным. Тем не менее, наличие в ряде случаев линейных корреляций между коэффициентами $K(K')$ и b позволяет скомпенсировать этот недостаток и с достаточной точностью прогнозировать в пределах гомологических рядов диффузионные харак-

теристики систем в широком диапазоне составов, температур и ММ диффузантов.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИХФ РАН Н.В. Варламовой за синтез ОУМ и В.Т. Шашковой за хроматографический анализ объектов исследования.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Котова А.В., Репина Т.Б., Цейтлин Г.М., Западинский Б.И., Межиковский С.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 2. С. 256.
2. Котова А.В., Репина Т.Б., Григорян Г.А., Цейтлин Г.М., Западинский Б.И., Межиковский С.М. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 4. С. 639.
3. Котова А.В., Андреева Н.П., Шашкова В.Т., Цейтлин Г.М., Западинский Б.И. // Лакокрасочн. материалы и их применение. 1997. № 1. С. 24.
4. Котова А.В., Андреева Н.П., Варламова Н.В., Шашкова В.Т., Цейтлин Г.М., Западинский Б.И. // Пласт. массы. 1998. № 9. С. 7.
5. Котова А.В., Андреева Н.П., Варламова Н.В., Шашкова В.Т., Западинский Б.И. // Пласт. массы. 1998. № 9. С. 12.
6. Берлин А.А., Кефели Т.Я., Королев Г.В. Полиэфиролы. М.: Наука, 1967.
7. Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах. М.: Химия, 1987.
8. Де Женн П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982.

Mass Transfer in Flexible Oligo(urethane methacrylate)–Dimethacrylic Monomer Blends

A. V. Kotova*, N. P. Andreeva**, G. M. Tseitlin**, and B. I. Zapadinskii*

*Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 119991 Russia

**Mendeleev University of Chemical Technology,
Miusskaya pl. 9, Moscow, 125047 Russia

Abstract—The phase state and interdiffusion in the blends of a flexible oligo(urethane methacrylate) and a homologous series of dimethacrylic monomers were studied by the optical wedge method. It was shown that, at $T \geq 20^\circ\text{C}$, all the tested blends are characterized by the unlimited compatibility of components. The diffusion behavior of the studied systems obeys laws common for the majority of binary blends of low-molecular-mass compounds and systems of the polymer-low-molecular-mass compound type. The substitution of a methacrylic group by an acrylic moiety is accompanied by acceleration of the diffusion processes. The relationship between interdiffusion coefficients and molecular masses of dimethacrylic monomers is satisfactorily described by the equation $D_V = K[M]^{-b}$ whose parameters K and b vary with temperature and the concentration of components.