

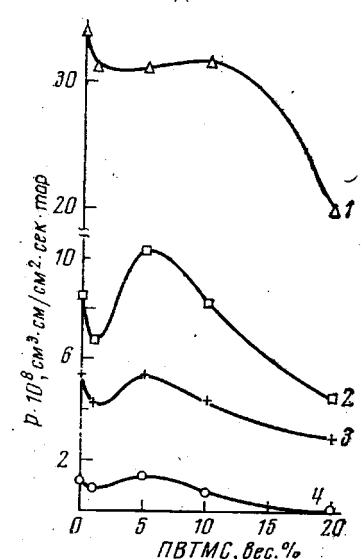
АНОМАЛЬНОЕ ИЗМЕНЕНИЕ ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТИ В ГЕТЕРОГЕННЫХ СИСТЕМАХ

**Семенов О. Б., Ярлыков Б. В., Дургарьян С. Г.,
Наметкин Н. С.**

В настоящее время интенсивно изучаются возможности создания газопроницаемых мембран на основе различных полимерных композиций. Полимерные мембранны, обладающие селективной газопроницаемостью, могут быть созданы на основе разнообразных гомополимеров и сополимеров. Одним из интересных направлений является использование двухкомпонентных гетерогенных полимерных систем.

Нами исследована полимерная двухкомпонентная система на основе смесей полидиметилсилоксана (ПДМС) с содержанием 0,5% винильных групп и $M_w = 5 \cdot 10^5$ и поливинилтриметилсилана (ПВТМС) с $M_w = 1 \cdot 10^6$. Образцы для испытания готовили путем смешения 3–4%-ных растворов исходных компонентов в толуоле. Для сохранения формостойкости образцов пленки в готовый раствор добавляли 0,5% перекиси бензоила.

Опыты на газопроницаемость по отношению к O_2 , H_2 , CH_4 и CO_2 проводили по методике, описанной в [1]. Результаты эксперимента по измерению коэффициента газопроницаемости представлены на рисунке. Согласно приведенным экспериментальным данным для всех исследованных газов в диапазоне содержания ПВТМС 1–5% наблюдается экстремальное изменение газопроницаемости. Существенно, что при исследовании газопроницаемости CH_4 при концентрации ПВТМС 5% измеренное значение превышает исходное для ПДМС. Именно при таком соотношении компонентов в гетерогенных системах могут наблюдаться явления, вызывающие отклонение от изменения свойств по аддитивному закону. Такой характер изменения свойств и характерен для приведенных экспериментальных данных.



Зависимость коэффициента газопроницаемости от содержания ПВТМС: 1 — CO_2 , 2 — CH_4 , 3 — O_2 , 4 — N_2

Отклонение некоторых характеристик разбавленных растворов многокомпонентных полимерных систем от закона аддитивности было показано и объяснено Гулем с сотр. [2]. Можно полагать, что указанные особенности при исследовании газопроницаемости обусловлены спецификой взаимодействия компонентов.

Известно, что резкого изменения физико-механических характеристик материала, его эластических и вязкостных свойств можно добиться путем введения в исходный полимер не смешивающегося с ним другого полимера. В частности, при введении более высоковязкого высокомолекулярного ПММА в ПВХ отмечено не увеличение, а понижение вязкости композиции [3]. Можно предположить, что для выбранной пары компонентов ПДМС и ПВТМС также будет характерно проявление аномальных свойств. Поэтому безусловный интерес представляло изучение характера изменения вязкости композиции на основе ПДМС и ПВТМС в диапазоне концентраций компонентов, соответствующих существенному изменению газопроницаемости.

Опыты проводили на капиллярном вискозиметре при температурах от 160 до 190°, соответствовавших вязкотекучему состоянию обоих компонентов. Вязкость гетерогенной системы для всего интервала концентраций рассчитывали по уравнениям Кулезнева и Такаянаги [4]. Оба уравнения предполагают аддитивное изменение вязкости с увеличением или уменьшением концентрации одного из компонентов. Полученные экспериментальные данные не описываются ни одним из названных уравнений. Уменьшение вязкости относительно исходной величины и последующее экстремальное возрастание соответствуют тем же концентрациям ПВТМС, что и в случае определения газопроницаемости.

Таким образом, для смесей ПДМС и ПВТМС обнаружен эффект аномального изменения газопроницаемости при малых концентрациях ПВТМС. Аналогичное отклонение вязкостных свойств от закона аддитивности также наблюдалось в диапазоне концентраций ПВТМС 1–5 %. Природа и специфичность обнаруженного явления подробно исследуются.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
6 XII 1976

Институт нефтехимического
синтеза АН СССР им. А. В. Топчиева

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Pasternak, J. F. Schimshimer, J. Heller, *J. Polymer Sci.*, 8, A-2, 467, 1970.
2. B. E. Гуль, Е. А. Пенская, В. Н. Кулезнев, С. Г. Арутюнова, Докл. АН СССР, 160, 155, 1965.
3. K. Bohme, *Angew. Makromolek. Chem.*, 47, 243, 1975.
4. Р. Ф. Голд, В кн. Многокомпонентные полимерные системы, «Химия», 1974, стр. 45.

УДК 541.64:539.2:547.313

ДИЛАТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РЕЛАКСАЦИОННЫХ ПЕРЕХОДОВ В СОПОЛИМЕРАХ ЭТИЛЕНА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ

Кириллов В. Н., Тертерян Р. А., Абелиов Я. А.

Изучению множественных релаксационных переходов различными методами (диэлектрических потерь; радиотермолюминесценции; рефрактометрии; динамическими методами на частотах $\nu=0,2-10$ Гц и т. д.) в статистических сополимерах этилена с полярными мономерами, в частности с винилацетатом, посвящено значительное количество экспериментальных работ [1–7]. Наилучшего выявления областей релаксационных явлений добиваются низкочастотными методами, поэтому в настоящей работе впервые предпринята попытка обнаружения зон переходов в сополимере этилена с винилацетатом (Э–ВА) в зависимости от состава компонентов по изменению тепловых свойств полимеров, в частности термического коэффициента линейного расширения (ТКЛР).

В качестве объектов исследования взяты сополимеры Э–ВА, содержащие 0–42 вес.% сомономера, синтезированные путем сополимеризации при давлении 1000 кГ/см² и температуре 140° в присутствии в качестве инициатора перекиси третичного бутила [8]. Сополимеры представляют собой композиционно однородные вещества и характеризуются статистическим распределением мономерных звеньев; степень кристалличности и их монотонно снижается по мере увеличения содержания звеньев ВА и при 45 вес.% становится равной нулю [9].

Определение ТКЛР сополимеров проводили на оптическом дилатометре в интервале температур от –160° до температуры плавления полимера. Образец размером 70×14×2 мм помещали горизонтально в термостат, обеспечивающий высокую равномерность температурного поля в образце и позволяющий осуществлять нагревание и охлаждение системы по заданной программе. Предварительное охлаждение образцов проводили со скоростью 5 град/мин. Измерение осуществляли в режиме линейного разогрева системы со скоростью 3 град/мин. Регистрацию перемещения концов образца производили при помощи микроскопа МГ-1 в параллельном пучке света. Температуру образца измеряли медь-константовой термопарой.