

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК ОЛИГОМЕРНЫХ
ВИНИЛАЛКИЛДИМЕТИЛСИЛАНОВ НА ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ
ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛНА**

*Евсеенко А. Л., Тепляков В. В., Дургарьян С. Г.,
Наметкин Н. С.*

Известно, что пленки из поливинилтритиметилсилана (ПВТМС) обладают высокими значениями коэффициентов газопроницаемости и в настоящее время находят практическое применение в процессах концентрирования газов [1].

В настоящей работе определены коэффициенты газопроницаемости P , диффузии D и растворимости σ аргона и ксенона в ПВТМС, в который были предварительно введены различные количества низкомолекулярных веществ — олиговинилалкилдиметилсиланов. Олиговинилтриалкилсиланы являются олигомерными аналогами исследуемого полимера и поэтому могут обладать хорошей совместимостью с ПВТМС.

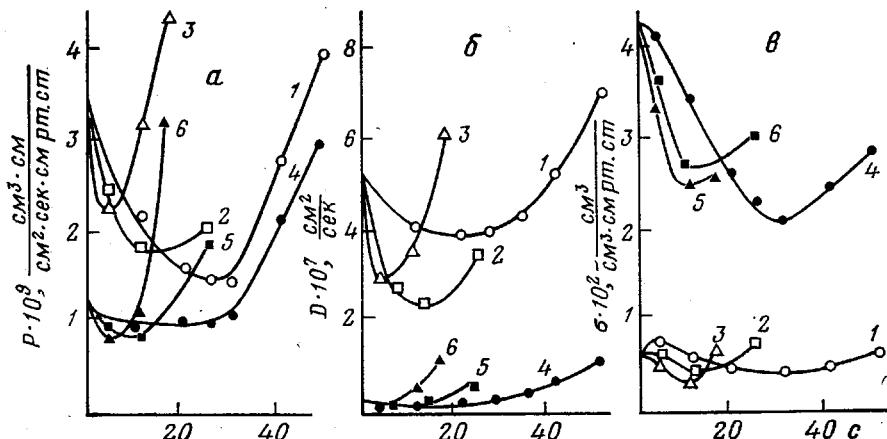


Рис. 1. Зависимости коэффициентов проницаемости (а), диффузии (б) и растворимости Ar и Xe (с) от состава полимерной композиции (c — % низкомолекулярного вещества)

Газоперенос аргона в системах: ПВТМС+ОВТМС (1); ПВТМС+ОВОДМС (2); ПВТМС+ДОС (3); газоперенос ксенона в системах: ПВТМС+ОВТМС (4), ПВТМС+ОВОДМС (5), ПВТМС+ДОС (6)

Исходный полимер ПВТМС с $T_c = 180^\circ$ имел следующие характеристики: $M_n = 400\,000$, используемые олиговинилалкилдиметилсиланы* представляют собой два олигомера: олиговинилтритиметилсилан (ОВТМС) с $M_n = 760$ и олиговинилоктилдиметилсилан (ОВОДМС) с $M_n = 810$. Для сравнения использовали также добавку диоктилсебацинат (ДОС) с $M = 427$. Специальные эксперименты установили эффект уменьшения T_c полимера с увеличением концентрации используемых добавок, что может быть связано с пластификацией исследуемых полимерных систем.

Пленки для испытаний на газопроницаемость толщиной 60–300 мкм получали из растворов компонентов на поверхности целлофана. Для удаления растворителя образцы откачивали в вакууме при 60° до постоянной массы (время вакуумирования составляло в среднем 80 час.). Коэффициенты P и D определяли по методике, описанной ранее [2]. Растворимость σ рассчитывали с помощью соотношения $\sigma = P/D$. Ошибка в определении P составляла 5%, а D – 8%. Плотность ОВТМС, ОВОДМС и ДОС определяли пикнометрически.

* Авторы благодарны А. А. Захарьян и И. Л. Парсамян за предоставление образцов олиговинилалкилдиметилсиланов.

Результаты исследования газопроницаемости испытуемых пленок представлены на рис. 1. Четко выраженный минимум для зависимости коэффициентов газопереноса от концентрации введенных добавок позволяет всю исследуемую концентрационную область разбить на два интервала. Для первого интервала характерно снижение P , D и σ в 1,5–2 раза. Во второй области дальнейшее увеличение концентрации ОВТМС, ОВОДМС и ДОС приводит к увеличению коэффициентов газопереноса, причем наиболее резкое увеличение наблюдается для ксенона – в 4–6 раз.

Полученные зависимости коэффициентов газопереноса от концентрации введенных в полимер добавок имеют форму кривой с минимумом, положение минимума для ОВОДМС и ДОС находится в области концентраций 8–15 %, а для ОВТМС – в области 30 %. Следует отметить, что исследуемые полимерные системы с ОВОДМС и ДОС прозрачны вплоть до концентраций 30 и 25 % соответственно; при более высоких концентрациях этих добавок пленки опалесцируют. Пленки на основе ПВТМС и ОВТМС были прозрачны во всем исследованном интервале концентраций.

Сдвиг минимума на кривых рис. 1 в сторону высоких концентраций добавок увеличивается в ряду ДОС – ОВОДМС – ОВТМС, что может служить дополнительным диффузионным критерием совместимости добавок с полимером (более совместимый ОВТМС показывает минимум в коэффициентах газопереноса при более высоких его содержаниях в полимерах по сравнению с другими исследованными добавками).

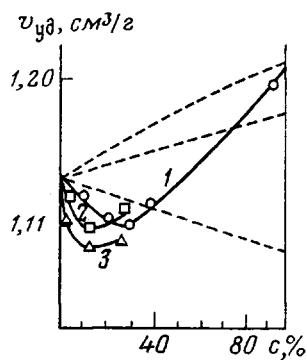
Модификация ПВТМС олиговинилтриалкилсиликатами и ДОС приводит к изменению селективности газопроницаемости. Как известно, селективность газопроницаемости для пары аргон – ксенон определяется величиной $P_{Ar}/P_{Xe} = (D_{Ar}/D_{Xe}) \cdot (\sigma_{Ar}/\sigma_{Xe})$. Для исследуемых пленок увеличение концентрации олигомерных компонентов приводит к снижению значения P_{Ar}/P_{Xe} от 3,0 до 1,3 за счет снижения в основном селективности по коэффициентам диффузии, что согласуется с выводами работы [3].

Рис. 2. Зависимость удельного объема от состава полимерной композиции: $v_{уд}$ композиции ПВТМС+ОВТМС (1), ПВТМС+ +ОВОДМС (2), ПВТМС + +ДОС (3)

селективности газопроницаемости. Как известно, селективность газопроницаемости для пары аргон – ксенон определяется величиной $P_{Ar}/P_{Xe} = (D_{Ar}/D_{Xe}) \cdot (\sigma_{Ar}/\sigma_{Xe})$. Для исследуемых пленок увеличение концентрации олигомерных компонентов приводит к снижению значения P_{Ar}/P_{Xe} от 3,0 до 1,3 за счет снижения в основном селективности по коэффициентам диффузии, что согласуется с выводами работы [3].

Введение в ПВТМС добавок ОВТМС, ОВОДМС и ДОС приводит к изменению плотности ρ системы и, следовательно, изменению ее удельного объема $v_{уд} = 1/\rho$ (рис. 2). Как видно из сопоставления рис. 1 и 2, удельный объем и коэффициенты газопереноса изменяются симбатно и достигают минимума при одних и тех же концентрациях олигомерных компонентов.

Как известно [4], процесс диффузии молекул низкомолекулярных веществ в полимерах может быть обусловлен определенной долей свободного объема полимерной системы, величину которой можно оценить разностью $f = v_{уд} - v_0$, где v_0 – удельный объем кристалла полимера при 0° К. Согласно данным работы [5], доля свободного объема стеклообразного полимера может быть представлена двумя составляющими: $f = f_v + f_r$, где f_v – доля неравновесного свободного объема, f_r – доля равновесного свободного объема. Введение в ПВТМС исследуемых олигомерных добавок уменьшает температуру стеклования полимера, что, вероятно, связано с уменьшением жесткости системы (снижением потенциальных барьеров вращения звеньев полимерной цепи). В этом случае неравновесная составляющая доли свободного объема полимера должна уменьшиться, а равновесная составляющая, обусловленная в основном тепловой подвижностью на уровне мономерного звена, – увеличиться. В результате суммарная доля свободного объема полимерной системы может проходить через минимум. Таким образом, наблюдаемый в работе эффект изменения коэффициентов газопереноса



носа с увеличением концентрации добавок ОВТМС, ОВОДМС и ДОС в ПВТМС связан, по-видимому, с симбатным изменением доли свободного объема исследуемых полимерных систем.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева

Поступила в редакцию
23 VIII 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Л. Евсеенко, Сб. Новые аспекты нефтехимического синтеза, ИНХС АН ССР, 1978, стр. 121.
2. В. В. Тепляков, А. Л. Евсеенко, Э. Г. Новицкий, С. Г. Дургарьян, Пласт. массы, 1978, № 5, 49.
3. J. E. Lundström, R. J. Bearman, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 12, 97, 1974.
4. С. А. Рейтлингер, Проницаемость полимерных материалов, «Химия», 1974, стр. 22.
5. А. Е. Чалых, С. А. Ненахов, В. А. Салманов, С. С. Михайлова, С. Н. Толстая, А. Н. Ходан, Высокомолек. соед., A19, 1488, 1977.

УДК 541.64:542.954

ПОЛИМЕРЫ, СОДЕРЖАЩИЕ В БОКОВОЙ ЦЕПИ МАЛЕИМИДНЫЕ ГРУППЫ

*Штильман М. И., Залукаева Т. П., Пушкина Л. И.,
Коршак В. В.*

Как известно, малеимидные группы являются специфическими реагентами на сульфогидрильные группы. В настоящей работе нами предпринята попытка получить полимеры, содержащие малеимидные группы в боковой цепи. Для этого сополимеры стирола, аллилглицидилового эфира, глицидилметакрилата и винилглицидилового эфира с малеиновым ангидридом были этерифицированы N-оксиметилмалеимидом. Наличие в полученных полимерах достаточно удаленной от основной цепи малеимидной группы и помимо нее оксиранового цикла, способного реагировать с аминогруппами, позволяло надеяться, что такие полимеры являются потенциальными реагентами по отношению к различным типам белков.

Винилглицидиловый эфир получали по методике [1]; т. кип. 133,5°. Остальные мономеры имели следующие характеристики: глицидилметакрилат – т. кип. 62°/3 тор [2]; аллилглицидиловый эфир – т. кип. 153,9° [3]; стирол – т. кип. 145° [4]; малеиновый ангидрид – т. пл. 52–53°; т. кип. 202° [4]. N-Оксиметилмалеимид получали взаимодействием малеимида с CH_2O ; т. пл. 102–104° [5]. Чистоту мономеров контролировали хроматографически, а также функциональным анализом на ангидридные и эпоксидные группы. Сополимеры малеинового ангидрида со стиролом получали в среде циклогексанона; с остальными мономерами – в метилэтилкетоне в присутствии 0,5–1 вес.% перекиси бензола в атмосфере аргона. Сополимеры выделяли осаждением в холодный сухой метanol (сополимеры со стиролом) или в сухой бензол (остальные сополимеры) и сушили в вакууме до постоянного веса. Взаимодействие сополимеров с N-оксиметилмалеимидом проводили в среде сухих диоксана (сополимеры стирола), ацетона (сополимер винилглицидилового эфира) и метилэтилкетона (остальные сополимеры) при концентрации исходного сополимера 20 вес.%. Температура реакции в этих растворителях была соответственно 90, 60 и 80°; время реакции 3 часа. Полученные полимерные оксиметилмалеимидные эфиры выделяли осаждением соответственно в изопропанол, хлороформ и бензол, отфильтровывали, промывали осадителем и сушили в вакууме. Степень замещения определяли суммарным титрованием образующихся карбоксильных и непрореагировавших ангидридных групп спиртовой KOH.