

УДК 541.64:539.217

**ПРОНИЦАЕМОСТЬ УГЛЕВОДОРОДОВ
ЧЕРЕЗ СИЛАН-СИЛОКСАНОВЫЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРЫ**

**Ямпольский Ю. П., Гладкова Н. К., Филиппова В. Г.,
Дургарьян С. Г.**

Измерены коэффициенты диффузии D и проницаемости P насыщенных и ненасыщенных углеводородов $C_1 - C_4$ в блок-сополимерах винилтриметилсилана и гексаметилциклотрисилоксана типа АБ и БАБ. С ростом содержания силоксана в блок-сополимере значения D и P быстро увеличиваются. Кривые P – состав и D – состав сопоставлены с предсказаниями различных моделей морфологии блок-сополимера. Особенности зависимостей P и D от состава блок-сополимера позволили высказать предположение о том, что перенос различных молекул углеводородов в гетерофазном блок-сополимере протекает по разным диффузионным путям.

В связи с задачами создания эффективных селективно-проницаемых мембран в последние годы большой интерес привлекают блок-сополимеры высокопроницаемых силоксанов с селективными стеклообразными полимерами [1, 2]. При создании таких материалов обычно надеются не только на благоприятное сочетание проницаемости и селективности разделения смесей, свойственное гомополимерам, но и на улучшение пленкообразующих и механических свойств мембранны. Интересными представителями этого класса являются силан-силоксановые блок-сополимеры [3, 4]. В настоящей работе приводятся данные о параметрах переноса (коэффициентах проницаемости P , коэффициентах диффузии D и т. д.) углеводородов $C_1 - C_4$ различного строения через мембранны на основе блок-сополимеров силан (А) – силоксан (Б) типа АБ и БАБ разного состава.

Блок-сополимеры типа АБ и БАБ получали методом анионной полимеризации по механизму «живущих» цепей в две стадии. Первая – получение «живущего» литья- или дилитийполивинилтриметилсилана с использованием в качестве инициатора втор-бутиллития или дилитийнафтилина для блок-сополимеров типа АБ и БАБ соответственно. На второй стадии введением гексаметилциклотрисилоксана достигался рост силоксановой цепи в присутствии промотирующего растворителя – ТГФ при 35–40°. Вероятность протекания побочных реакций передачи цепи на полимер, характерных для циклосилоксанов, в выбранных условиях чрезвычайно мала. Об этом свидетельствует отсутствие высших циклосилоксанов и примесей в блок-сополимерах силоксанового гомополимера (содержание последнего не более 1%). Таким образом были получены блок-сополимеры контролируемых ММ (общая ММ $2 \cdot 10^5 - 10^6$), композиционно однородные и практически свободные от гомополимеров.

Мембранны получали методом отливки из растворов в толуоле с последующим длительным удалением растворителя при откачке в вакууме при 60° до постоянного веса и непосредственно в ячейке для измерения проницаемости при комнатной температуре (до постоянного коэффициента проницаемости). Толщина изученных мембранны составляла 100–200 мкм. Были использованы хроматографическая и масс-спектрометрические методики измерения коэффициентов P и D [5, 6], причем последние определяли в интегральном варианте (по методу Дайнеса – Баррера) и в дифференциальном варианте при использовании программы линеаризации кинетических кривых проницаемости [7]. Кроме того, блок-сополимеры были изучены методом парамагнитного зонда. Спектры ЭПР нитроксильных радикалов были получены на спектрометре РЭ-1306¹. Измерения P и D проводили при 10–40° и давлениях меньше атмосферного до мембранны и 0,1 Па после мембранны. Выбор давления, в котором определяли P и D , зависел от природы пенетранта. Для углеводородов $C_1 - C_2$ при давлениях до 100 кПа не наблюдается зависимость P и D от давления, поэтому измере-

¹ Авторы благодарят А. М. Вассермана и Т. А. Александрову за помощь при проведении измерений и полезную дискуссию.

ния проводили в диапазоне 13–55 кПа. Для углеводородов C_3 – C_4 во избежание влияния концентрации пенетранта на P и D измерения проводили в диапазоне давлений до мембраны 2,7–8,0 кПа, в котором указанные величины постоянны.

Были изучены блок-сополимеры, содержание в которых силоксанового блока варьировалось в пределах 7–60%, а также гомополимеры – поливинилтремилексан (ПВТМС) с $M=5 \cdot 10^5$ и полидиметилсилоксан (ПДМС) марки RP-60 (плотность 1,18 г/см³, содержание наполнителя ~10%).

В табл. 1 и 2 приведены значения P и D углеводородов C_1 – C_4 в гомо- и блок-сополимерах разного типа. Из таблиц следует, что с увеличением содержания силоксанового блока проницаемость всех углеводородов быстро возрастает. С увеличением степени ненасыщенности углеводородов коэффициенты диффузии возрастают, как и для гомополимеров [8]; для коэффициентов проницаемости зависимость более сложная. Влияние ММ пенетранта будет рассмотрено ниже.

Изученные блок-сополимеры – гетерофазные системы. Об этом свидетельствует наличие двух температур стекловования, изменяющихся в преде-

Таблица 1

Коэффициенты проницаемости P углеводородов C_1 – C_4 через силан-силоксановые блок-сополимеры

| ПДМС, % | $P \cdot 10^{11}$, моль/см·с·Па | | | | | | | |
|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------|--------|----------------------------------|
| | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₂ | C ₃ H ₈ | аллен | пропин | n-C ₄ H ₁₀ |
| ПВТМС | | | | | | | | |
| 0 | 4,4 | 2,5 | 4,0 | 8,1 | 1,2 | 28 | 18 | 0,7 |
| Блок-сополимеры типа АБ | | | | | | | | |
| 10 | 7,4 | 3,4 | 5,0 | 12,8 | 2,0 | 40 | 29 | — |
| 25 | 10,8 | 7,7 | 15,1 | 18,8 | 3,2 | 87 | 60 | — |
| 55 | 37 | 91 | 77 | 175 | 245 | 810 | 590 | 470 |
| Блок-сополимеры типа БАБ | | | | | | | | |
| 11 | 18 | 22 | 30 | 62 | 17 | 160 | 115 | 22,5 |
| 25 | 31 | 34 | 34 | 64 | 17,5 | 200 | 165 | 20 |
| 50 | 100 | 130 | 130 | 270 | 190 | 670 | 640 | 310 |
| ПДМС | | | | | | | | |
| 100 | 300 | 820 | 670 | 870 | 1400 | 6700 | 5400 | 3700 |

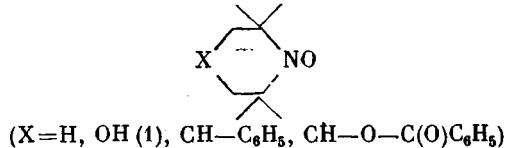
Таблица 2

Коэффициенты диффузии углеводородов C_1 – C_3 через силан-силоксановые блок-сополимеры

| ПДМС, % | $D \cdot 10^7$, см ² ·с ⁻¹ | | | | | | |
|---------------------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------|--------|
| | CH ₄ | C ₂ H ₆ | C ₂ H ₄ | C ₂ H ₂ | C ₃ H ₈ | аллен | пропин |
| ПВТМС | | | | | | | |
| 0 | 1,0 | 0,13 | 0,27 | 0,78 | 0,001 | 0,18 | 0,19 |
| Блок-сополимеры типа АБ | | | | | | | |
| 10 | 1,7 | 0,36 | 0,47 | 0,79 | — | 0,23 | 0,25 |
| 25 | 2,6 | 0,24 | 0,50 | 2,0 | 0,016 | 0,60 | 0,50 |
| 55 | 22 | 12 | 14 | 21 | 5,7 | 14 | 13 |
| Блок-сополимеры типа БАБ | | | | | | | |
| 7 | — | 0,6 | 0,8 | 2,4 | 0,04 | 0,88 | 0,85 |
| 18 | 4,0 | 1,0 | 2,4 | 3,3 | 0,15 | 1,1 | 1,5 |
| 25 | — | 1,3 | 2,2 | 4,0 | 0,60 | 1,8 | 1,7 |
| ПДМС | | | | | | | |
| 100 | 110 | 62 | 75 | 93 | 41 | 110 | 81 |

лах $140-180^\circ$ (блок А) и $-100 - -125^\circ$ (блок Б) [9]. Кроме того, для мембран блок-сополимеров характерна опалесценция, отсутствующая у гомополимеров, что также рассматривается как свидетельство гетерофазности [10].

Представляет интерес вопрос, идентичны ли по своим диффузионным свойствам отдельные фазы блок-сополимеров и гомополимеры. Ответ на него применительно к стеклообразной фазе был получен с помощью метода парамагнитного зонда. Зонды — производные тетраметилпиперидиноксила общей формулы



и некоторые другие из растворов вводили в мембранны гомополимеров и блок-сополимеров типа АБ различного состава. Оказалось, что для всех изученных зондов, кроме зонда с $X=H$, значения времени корреляции τ_c для гомополимеров различаются на два порядка, а этого достаточно, чтобы различить составляющие, отвечающие отдельным фазам в сложном спектре ЭПР зонда в гетерофазном полимере [11]. Анализ спектров ЭПР зондов в блок-сополимерах с содержанием ПДМС от 10 до 50% свидетельствовал о том, что в них отсутствует компонента, соответствующая быстрому вращению радикала, т. е. радикала, локализованного в фазе ПДМС. С учетом точности анализа сложных спектров ЭПР парамагнитных зондов [11] это означает, что концентрация радикалов в фазе ПДМС во всяком случае не превышает 5%. Тот факт, что зонды различного строения обнаруживаются только в стеклообразной фазе, вообще говоря, может быть связан с диффузионными ограничениями, затрудняющими проникновение зондов в определенные области неоднородной мембранны, либо с избирательной растворимостью зондов в стеклообразной фазе. Для выяснения роли обоих факторов были изучены спектры ЭПР зондов в образцах тех же блок-сополимеров, но представлявших собой не мембранны, а порошки, для которых диффузионные ограничения должны отсутствовать. Идентичность спектров в обоих случаях свидетельствовала о том, что причиной отсутствия быстрой компоненты в спектрах ЭПР зондов является более высокая растворимость зонда в стеклообразной фазе.

Времена корреляции зонда 1 в зависимости от состава блок-сополимера типа АБ представлены ниже.

| ПДМС, % | 0 | 10 | 25 | 43 | 50 |
|-------------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\tau_c \cdot 10^9, \text{с}$ | 1,8 | 2,0 | 2,1 | 1,7 | 1,9 |

Видно, что τ_c в пределах разброса не меняется с составом блок-сополимеров и совпадает с τ_c , характерным для ПВТМС. Аналогичный результат был получен и для других зондов. Таким образом, основываясь на корреляции коэффициентов вращательной диффузии парамагнитных зондов и коэффициентов поступательной диффузии газов в полимерах [12], можно предполагать, что коэффициенты диффузии углеводородов в стеклообразной фазе блок-сополимеров с точностью до коэффициента 1,5–2 совпадают со значениями D тех же углеводородов в ПВТМС.

Анализ зависимости коэффициентов P и D газов через блок-сополимеры и смеси полимеров от их состава является одним из подходов для диагностики структуры таких сложных полимерных систем. Различные предельные модели морфологии гетерофазного полимерного материала и соответствующие выражения для его проницаемости рассмотрены в работах [10, 13–18]. В настоящей работе экспериментальные значения коэффициентов P и D блок-сополимеров были сопоставлены с предсказаниями разных моделей.

Блок-сополимеры типа АБ. На рис. 1 показаны зависимости от состава блок-сополимера для коэффициентов проницаемости этилена, измеренные

в блок-сополимерах типа АБ, а также расчетные для различных моделей структуры сополимера. Кривые 3–6 показаны только в области составов, в которых могут существовать дисперсии сферических частиц одной из фаз, распределенные в непрерывной матрице другой. Видно, что экспериментальная зависимость P от состава блок-сополимера имеет S-образный характер. Тот же характер зависимостей от состава блок-сополимеров наблюдается для величин P и D всех изученных углеводородов. В то же время эффективный коэффициент растворимости $S_{\text{эфф}} = P/D$ в пре-

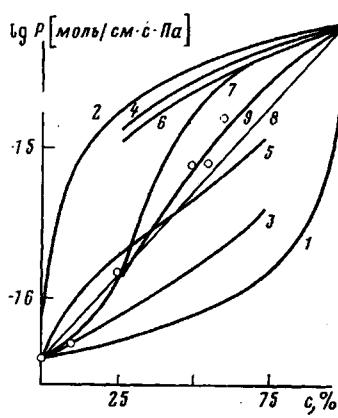


Рис. 1

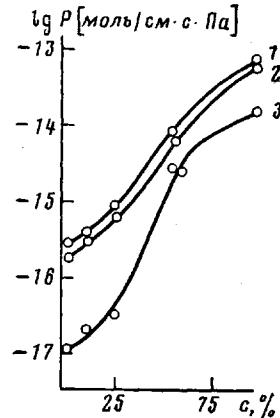


Рис. 2

Рис. 1. Зависимости расчетных (1–8) и экспериментальных (9) коэффициентов проницаемости этилена P от содержания ПДМС в блок-сополимере: 1, 2 – слоистая структура, параллельная (1) и перпендикулярная (2) поверхности мембрани; 3 – модель Максвелла, дисперсная фаза ПДМС; 4 – то же, дисперсная фаза ПВТМС; 5 – модель Хигучи, дисперсная фаза ПДМС; 6 – то же, дисперсная фаза ПВТМС; 7 – модель Бетчера; 8 – модель идеальной совместимости; 9 – экспериментальные данные для блок-сополимера типа АБ

Рис. 2. Зависимость коэффициентов проницаемости P аллена (1), пропана (2) и пропана (3) от содержания ПДМС в составе блок-сополимеров типа АБ

делах разброса не зависит от состава. Это означает, что S-образный характер кривых P – состав отражает влияние состава прежде всего на диффузионные свойства блок-сополимеров.

При содержании силоксанового блока выше 25% угол наклона экспериментальных кривых P – состав и D – состав резко увеличивается. Область составов блок-сополимера, отвечающую пересечению экспериментальных S-образных кривых с кривой 8 (совместимые системы), можно рассматривать как область обращения фаз (рис. 1). Для изученных блок-сополимеров типа АБ она приходится на содержание ПДМС 30–40%.

Сравнение экспериментальной кривой для блок-сополимера типа АБ с кривыми, отвечающими различным моделям, показывает, что наилучшее согласие наблюдается для модели Бетчера [18]. Она предсказывает тот же S-образный характер кривой, что и наблюдаемый в эксперименте, причем для составов до обращения фаз достигается и количественное согласие. Все же во всем интервале составов экспериментальную кривую P – состав единой теоретической кривой описать не удается. По-видимому, существуют два возможных объяснения этого явления. Во-первых, реальная морфология блок-сополимера определенного состава может не сводиться к предельным моделям и представляет собой наложение двух или нескольких структур, во-вторых, при изменении состава блок-сополимера тип морфологии может меняться.

Сопоставление характера кривых P – состав для разных диффузантов обнаруживает систематическое соответствие вида кривых и диффузионных характеристик углеводорода. Молекулы, имеющие более высокий коэффи-

циент диффузии вследствие компактной или жесткой структуры (например, C_3H_8), характеризуются экспериментальными кривыми P – состав, ближе примыкающими к кривой δ для модели совместимых полимеров, чем молекулы с близкой массой, но обладающие большими сечениями или возможностью внутримолекулярного вращения массивных групп (например, C_3H_8), как это видно на рис. 2. Чтобы проверить, выполняется ли эта закономерность при широком варьировании природы диффузанта, были рассчитаны средние квадратичные отклонения δ_P и δ_D экспериментальных значений P и D от значений, рассчитанных по формулам

$$\lg P = \Phi_1 \lg P_1 + (1 - \Phi_1) \lg P_2, \quad \lg D = \Phi_1 \lg D_1 + (1 - \Phi_1) \lg D_2$$

(Φ – объемная доля, индексы 1 и 2 отвечают ПДМС и ПВТМС), справедливым для совместимых смесей полимеров. На рис. 3 показано, что для углеводородов C_1 – C_3 значения δ_P и δ_D быстро снижаются по мере роста

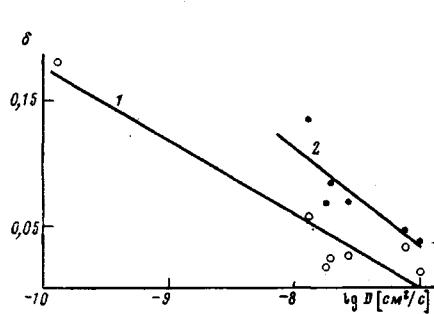


Рис. 3

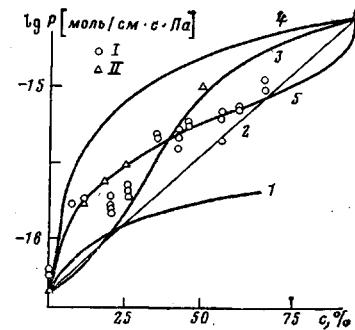


Рис. 4

Рис. 3. Корреляция параметров δ_P (1) и δ_D (2) с коэффициентом диффузии D в ПВТМС для различных углеводородов

Рис. 4. Зависимость расчетных (1–5) и экспериментальных (I, II) коэффициентов проницаемости метана P от состава блок-сополимера: 1 – модель Хигучи, дисперсная фаза ПДМС; 2 – модель идеальной совместимости; 3 – модель Бетчера; 4 – слоистая структура, перпендикулярная плоскости мембранны; 5 – модель Робсона (взаимно проникающие непрерывные фазы); I и II – данные хроматографического и масс-спектрометрического методов для блок-сополимеров типа БАБ

подвижности диффузанта, в качестве меры которой произвольно был выбран коэффициент диффузии в ПВТМС. Таким образом, характер кривых P – состав и D – состав закономерно изменяется при изменении диффузионных свойств (например, эффективного сечения) углеводорода.

Одним из интересных следствий такого влияния состава блок-сополимера на коэффициент проницаемости является неаддитивная зависимость фактора разделения $\alpha_{ij} = P_i/P_j$ от состава блок-сополимера (табл. 3).

Исчерпывающее объяснение того, что блок-сополимеры приобретают свойства, отличные от свойств образующих их гомополимеров, невозможно без дальнейших исследований. Несомненно, что наблюдаемое явление свя-

Таблица 3

Факторы разделения $\alpha_{ij} = P_i/P_j$ углеводородов в блок-сополимерах типа АБ и БАБ

| Тип сополимера | α_{ij} | | | | Тип сополимера | α_{ij} | | | |
|----------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------|----------------|---------------|-----------------|-----------------|------------------|
| | ПДМС, % | C_2H_2/C_2H_6 | аллен пропан | пропин пропан | | ПДМС, % | C_2H_2/C_2H_6 | аллен пропан | пропин пропан |
| АБ | 0 | 2,2 | 23 | 15 | БАБ | 0 | 3,2 | 23 | 15 |
| | 10 | 3,8 | 18 | 14 | | 11 | 2,1 | 9,2 | 6,7 |
| | 25 | 2,4 | 27 | 19 | | 25 | 1,9 | 11,5 | 9,4 |
| | 55 | 1,9 | 3,3 | 2,4 | | 50 | 1,0 | 3,6 | 3,4 |
| | 100 | 1,1 | 4,7 | 3,8 | | 100 | 1,1 | 4,7 | 3,8 |

зано с особенностями диффузии в сложных гетерофазных системах. Если предположить, что структура блок-сополимеров кроме фаз А и Б содержит также зоны, отвечающие частичной совместимости цепей А и Б, то чем ближе экспериментальные зависимости P — состав к линейным в полулогарифмических координатах (что отвечает случаю совместимости), тем больше роль этих областей в переносе данного диффузанта через мембрану. Иными словами, наблюдаемые закономерности можно объяснить, предположив, что диффузия разных по свойствам молекул в неоднородной среде протекает преимущественно по различным путям. Близкий вывод был недавно сделан и для переноса небольших органических молекул через мембранны полибензоилоксистилена [19]. Одно из следствий, вытекающих из приведенных выше результатов, состоит в том, что вид кривой P — состав, поскольку он зависит от природы диффузанта, не всегда может однозначно характеризовать структуру блок-сополимера.

Блок-сополимеры типа БАБ. Данные, представленные в табл. 1 и 2, показывают, что блок-сополимеры типа БАБ с малым содержанием силоксанового блока характеризуются значениями P и D , существенно более высокими, чем блок-сополимеры типа АБ того же состава. В то же время при содержании блока Б ~50% различия не столь значительны. Из рис. 4 следует, что для блок-сополимера типа БАБ характер зависимости P — состав качественно иной, чем для блок-сополимеров типа АБ. По-видимому, эти различия следует связывать с различиями структур сополимеров, а не свойств самих фаз, так как оба типа сополимеров имеют близкие температуры стеклования высокоэластической и стеклообразной фаз.

Если для блок-сополимеров типа АБ при малых содержаниях блока ПДМС характер экспериментальных зависимостей P — состав согласуется с моделями типа «дисперсная фаза — дисперсионная среда», то для блок-сополимеров типа БАБ экспериментальная кривая вполне удовлетворительно описывается моделью взаимопроникающих полимерных сеток, предложенной в работе [13]. В этой модели имеется подгоночный параметр x_b — доля данного компонента смеси полимеров или данного блока в непрерывной фазе. Согласно работе [13], $x_b=0,5$, если обращение фаз происходит при объемном содержании одного из компонентов 50%. Так как в данной работе обращение фаз для дисперсий сополимеров типа АБ наблюдалось при содержании фазы ПДМС ~35%, расчет проведен для случая $x_a=0,65$, $x_b=0,35$ (индексы a и b соответствуют ПВТМС и ПДМС). Кривая, рассчитанная для случая $x_a=x_b=0,5$, значительно хуже согласуется с результатами эксперимента.

Влияние молекулярной массы диффузанта. Известно, что свойства системы дисперсная фаза — дисперсионная среда, особенно при малых содержаниях дисперсной фазы, определяются свойствами дисперсионной среды [10]. На рис. 5 для блок-сополимеров типа АБ и БАБ показана зависимость P и D от числа атомов углерода n в молекулах n -алканов. Видно, что при малых содержаниях блока ПДМС в блок-сополимерах типа АБ характер зависимостей (угол наклона) такой же, как у ПВТМС. В области составов после обращения фаз соответствующие прямые параллельны прямым, полученными для ПДМС. Многочисленные примеры показы-

Таблица 4

Энергии активации проницаемости, диффузии и теплоты сорбции (кДж/моль)
углеводородов C_n в ПВТМС, ПДМС и блок-сополимерах типа АБ

| $C_n H_m$ | E_p | E_D | ΔH | E_p | E_D | ΔH | E_p | E_D | ΔH | E_p | E_D | ΔH |
|-----------|-------|-------|------------|------------------------|-------|------------|------------------------|-------|------------|-------|-------|------------|
| | ПВТМС | | | ПВТМС : ПДМС = 90 : 10 | | | ПВТМС : ПДМС = 50 : 50 | | | ПДМС | | |
| C_2H_6 | 20,5 | 33,0 | -12,5 | 17,1 | 22,6 | -5,4 | 2,9 | 16,7 | -19,6 | 3,3 | 10,0 | -6,7 |
| C_2H_4 | 16,7 | 27,2 | -10,5 | 6,3 | 22,6 | -16,3 | 4,2 | 30,9 | -35,1 | -0,4 | 11,3 | -11,7 |
| C_2H_2 | 11,3 | 24,2 | -13,0 | 9,6 | 20,0 | -6,3 | -3,3 | 16,3 | -43,7 | 0 | 16,7 | -16,7 |

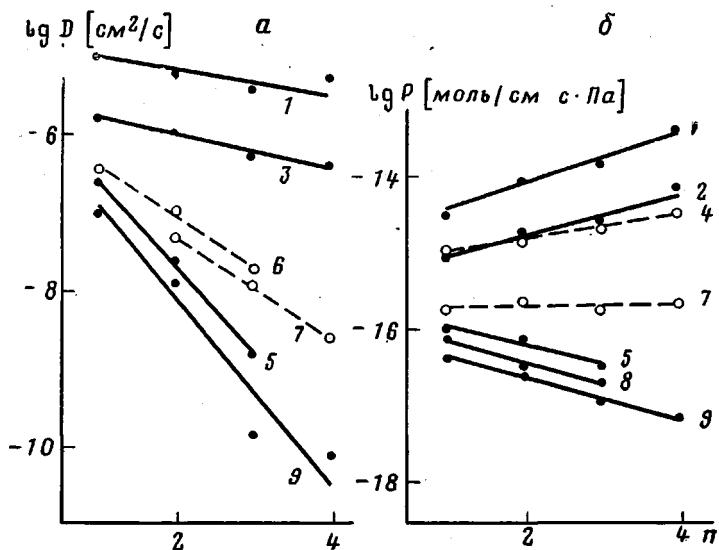


Рис. 5. Влияние числа атомов С n в молекуле n -алкана на коэффициенты диффузии D (а) и коэффициенты проницаемости P (б) в блок-сополимерах типа АБ (сплошные линии) и БАБ (штриховые линии) при содержании ПДМС 100 (1), 60 (2), 55 (3), 50 (4), 25 (5), 18 (6), 11 (7), 10 (8) и 0% (9)

вают [8], что возрастание коэффициентов проницаемости алканов с увеличением n — особенность каучуков, тогда как для полимерных стекол значения P снижаются с n .

Совершенно иной характер имеет зависимость P от n для блок-сополимеров типа БАБ. Как видно из рис. 5, коэффициенты проницаемости в этих блок-сополимерах при малом содержании силоксанового блока практически не изменяются при переходе от метана к n -бутану. Это также указывает на сложность морфологии и механизма переноса через этот тип сополимеров. Во всяком случае, к нему неприменимы представления о том, что перенос осуществляется строго по непрерывной фазе стеклообразного ПВТМС.

Параметры температурных зависимостей коэффициентов проницаемости и диффузии представлены в табл. 4. Видно, что для блок-сополимера типа АБ с содержанием 10% ПДМС значения энергии активации E_p близки к значениям, найденным для ПВТМС, тогда как блок-сополимер типа АБ, содержащий 50% ПДМС, имеет значения E_p , близкие к энергиям активации проницаемости в ПДМС.

Результаты работы показывают, что блок-сополимеры винилtrimетилсилана и гексаметилциклотрисилоксана представляют определенный интерес в качестве материала для селективно-проницаемых мембран. Как видно из табл. 1 и 3, существует область составов блок-сополимеров (содержание ПДМС 10–25%), в которой увеличение проницаемости сопровождается не снижением селективности разделения, как это часто бывает [17], но даже некоторым возрастанием α_{ij} по сравнению со значениями α_{ij} , характерными для гомополимеров. Следует отметить, что из блок-сополимеров с содержанием 10–25% ПДМС могут быть получены высокопроизводительные мембранны, а сами блок-сополимеры обладают улучшенными механическими свойствами по сравнению с ПВТМС [9]. Вероятно, использование мембран на основе блок-сополимеров, изученных в настоящей работе, будет перспективно для разделения смесей углеводородов, в частности для разделения продуктов пиролиза.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ежов В. К., Поправкин Н. А. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Владимир: ВНИИСС, 1981, ч. II, с. 24.
2. Ковалев Г. Н., Райгородский И. М., Бахаева Г. П., Кобзева Г. Н., Эльцефон Ю. С., Соголовский Б. М., Коган Ю. Д. В кн.: Тез. докл. III Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Владимир: ВНИИСС, 1981, ч. II, с. 43.
3. Дургарьян С. Г., Гладкова Н. К., Наметкин Н. С., Николаева Т. Ю. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 116.
4. Наметкин Н. С., Дургарьян С. Г., Новицкий Э. Г., Филиппова В. Г., Гладкова Н. К., Тепляков В. В. А. с. 983128 (СССР).—Опубл. в Б. И., 1982, № 7.
5. Ямпольский Ю. П., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Завод. лаб., 1980, т. 46, № 3, 256.
6. Тепляков В. В., Евсеенко А. Л., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. Пласт. массы, 1978, № 5, с. 49.
7. Швыряев А. А., Бекман И. Н. Вест. МГУ. Сер. 2, Химия, 1981, т. 22, № 5, с. 517.
8. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 8, с. 616.
9. Гладкова Н. К., Дургарьян С. Г., Яновский Ю. Г., Наметкин Н. С. Пласт. массы, 1982, № 3, с. 27.
10. Hopfenberg H. B., Paul D. R. In: Polymer Blends/Ed. by Paul D. R., Newman S. N. Y.: Acad. Press, 1978, v. 2, p. 445.
11. Анициферова Л. И., Вассерман А. М., Иванова А. Н., Лившиц В. А., Наземец Н. С. Атлас спектров ЭПР спиновых зондов и меток. М.: Наука, 1977. 159 с.
12. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 3, с. 708.
13. Robeson L. M., Noshay A., Matzner M., Merriam C. N. Angew. Makromolek. Chemie, 1973, B. 29/30, № 1, S. 47.
14. Higuchi W. I., Higuchi T. J. Amer. Pharmac. Assoc. Sci. Ed., 1960, v. 49, № 9, p. 598.
15. Barrie J. A., Ismail J. B. J. Membrane Sci., 1983, v. 13, № 2, p. 197.
16. Shur Y., Ranby B. J. Appl. Polymer Sci., 1975, v. 19, № 5, p. 1337.
17. Crank J. Mathematics of Diffusion. Oxford: Clarendon Press, 1956.
18. Botcher C. J. F. Recueil. trav chim., 1945, v. 64, № 1, p. 47.
19. Uragami T., Sagara T., Sugihara M. Makromolek. Chem. Rapid. Commun., 1982, № 3, p. 147.

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

Поступила в редакцию
7.II.1984

PERMEABILITY OF SILANE-SILOXANE BLOCK COPOLYMERS FOR HYDROCARBONS

*Yampol'skii Yu. P., Gladkova N. K., Filippova V. G.,
Durgar'yan S. G.*

Summary

Diffusion (D) and permeability (P) coefficients of saturated and unsaturated C_1-C_4 hydrocarbons through AB- and BAB-type block copolymers of vinyltrimethylsilane and hexamethylcyclotrisiloxane have been measured. The D and P values are rapidly increased with increasing of siloxane content. The dependences of P and D on the composition are compared with the prediction of various models of copolymers morphology. The features of these dependences permit to assume the various diffusion paths for the transport of various hydrocarbon molecules in heterophase block copolymer.