ЛИТЕРАТУРА

1. *Dyer E.* // J. Polymer Sci. A. 1968. V. 16. № 4. P. 729.
2. *Бюллер К. У.* // Тепло- и термостойкие полимеры. М., 1984. С. 556.
3. *Кригер А. Г., Грачев В. П., Смирнов Г. Р., Фрончек Э. В., Морозов В. А., Королев Г. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 3. С. 231.
4. *Weeker S. M.* // J. Mater Sci. 1972. V. 7. P. 1249.
5. *Скрышевский А. Ф.* // Структурный анализ жидкостей и аморфных тел. 2-е изд., перераб. и доп. М., 1980. С. 100.
6. *Васин И. О., Гладышева Г. И.* // Кристаллография. 1983. Т. 28. № 3. С. 446.
7. *Китайгородский А. И., Зоркий П. М., Бельский В. К.* // Строение органического вещества. М., 1980. С. 422.
8. *Марихин В. А., Мясникова Л. П.* // Надмолекулярная структура полимеров. Л., 1977. С. 22.
9. *Островский В. А.* // Журн. орг. хим. 1979. Т. 15. № 4. С. 844.
10. *Харатян В. Г., Гавамян В. Б.* // Арм. хим. журн. 1985. Т. 38. № 12. С. 751.

Кемеровский государственный университет

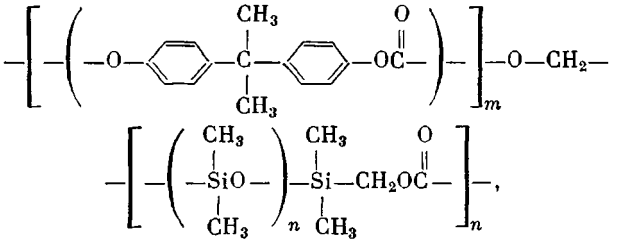
Поступила в редакцию 9.VIII.1987

УДК 541.64 : 533.7

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИКАРБОНАТСИЛОКСАНОВОГО БЛОК-СОПОЛИМЕРА

Ежов В. К., Ерганов С. А., Костин А. И.

К полимерным мембранам, применяемым для разделения газовых смесей [1], предъявляется требование высокой удельной производительности, селективности и механической прочности. Полые волокна, изготовленные из поли(4-метилпентен-1), обладают невысокой удельной производительностью. Плоская асимметричная мембрана из поливинилтриметилсилана (**ПВТМС**) обладает большой удельной производительностью, однако ее использование затруднено из-за повышенной хрупкости и горючести. Поликарбонатсилоксановый (**ПКС**) блок-сополимер [2] удовлетворяет требованиям прочности и производительности и может быть переработан как в полое волокно, так и в плоскую мембрану. Был синтезирован блок-сополимер ПКС для медицинских целей [3], гидролитически устойчивый в нейтральной среде. Дальнейшее развитие этих работ — создание блок-сополимера типа А—В на основе поликарбонат-полисилоксана [4]



где m и n — количество звеньев мономера в блоках.

В отличие от полимера «Карбосил» [3] в новом полимере в силоксановом блоке заменены группы $-CH_2O-(CH_2)_2-$ и $-CH_2O-C_6H_4-$ на $-CH_2O-$, что значительно упрощает получение гидролитически более устойчивого полимера и расширяет сырьевую базу.

В данной работе изучена зависимость газопроницаемости ПКС от соотношения блоков и их величин. Коэффициенты проницаемости Q газов O_2, N_2, CO_2, CO, Ar, He, CH_4, C_3H_8 определяли хроматографическим методом [5] с точностью до 5%. Содер-

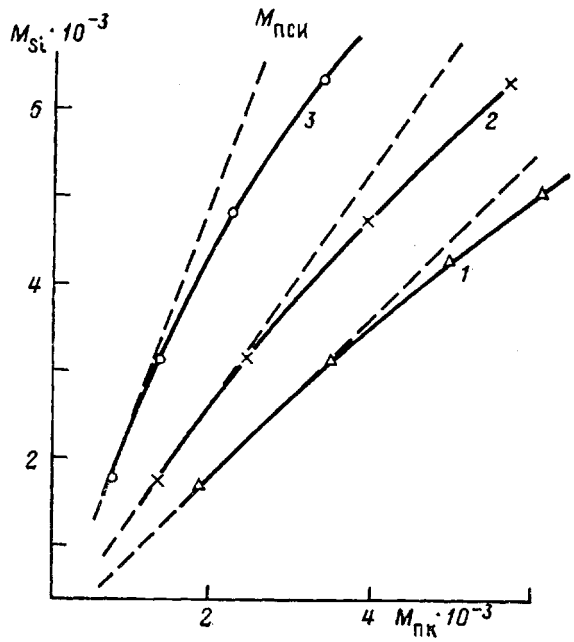
Значения коэффициентов проницаемости газов через ПКС при 293 К и перепаде давления на мембране 0,2 МПа

Молекулярные массы ПК : ПСИ	$Q \cdot 10^{17}$, $\frac{м^3 \cdot м}{м^3 \cdot с \cdot Па}$								
	CO_2	CO	He	H_2	Ar	CH_4	C_3H_8	O_2	N_2
5150 : 5710	730	76	132	210	175	200	3500	150	66
1800 : 2390	638	63	111	173	140	160	2800	124	55
2100 : 4900	1176	115	210	325	270	300	6000	233	99

жание примесей в газах <1%. Измерения проводили на пленочных образцах, отлитых из раствора полимера в метиленхлориде на подложке из целлофана с последующим вакуумированием для удаления растворителя. Толщина исследованных образцов варьировалась от 10 до 500 мкм. Зависимости коэффициентов проницаемости газов от толщины образцов не обнаружено.

Состав синтезированного полимера и блоков определяли методом ЯМР с точностью до 5% в НПО «Пластмассы». ММ блоков составляли для ПК от 1640 до 8800, для полисилоксана (ПСИ) от 1500 до 7400. Содержание кремния в полимере изменялось от 13 до 26 вес.%. Образцы с [Si]<13% имеют низкие значения газопроницаемости, при [Si]>25% наблюдалось расслоение раствора ПКС, что рассматривается как несовместимость блоков.

Величины Q приведены в таблице. Зависимость Q исследованных газов от величин блоков показана на примере кислорода на рисунке. Как и ожидалось, максимальными значениями обладают образцы с большими



Значения коэффициента проницаемости Q=const, равные 6 (*1*), 13 (*2*) и $24 \cdot 10^{-16}$ $(м^3 \cdot м)/(м^2 \cdot с \cdot Па)$ (*3*) при переносе кислорода через ПКС в зависимости от длины блоков и их соотношения при 293 К и перепаде давления на мембране 0,5 МПа

ММ ПСИ-блока и с наибольшим содержанием этого блока в полимере, т. е. высоким содержанием кремния. С уменьшением этих величин Q уменьшается. Отклонение линий Q=const вправо говорит о том, что при постоянном соотношении ММ блоков образцы с большими значениями ММ силоксанового блока обладают большей проницаемостью.

Экспериментальные значения коэффициента разделения α исследованных пар компонентов от состава ПКС и величины блоков оказались

в пределах ошибки опыта постоянными, хотя в отдельных случаях наблюдалась тенденция к уменьшению α с ростом [Si] и увеличения числа звеньев ПСИ. Например, для пары газов O_2–N_2 α уменьшалось от 2,3 при [Si]=14% до 2,1 при [Si]=25%.

Коэффициенты газопроницаемости ПКС определены для образцов с соотношениями ММ блоков, соответствующими наиболее высоким значениям Q, что представляет интерес с точки зрения производительности мембраны.

Авторы благодарят сотрудников НПО «Пластмассы» и ГНИИХТЭОС за предоставленные образцы и результаты анализа ПКС.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ямаширо Х., Хирайо М., Шелл У. Дж., Нетленд К. С.* // Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1985. № 2. С. 101.
2. *Russo M.* // Plast. Elast. Materials. 1971. V. 37. № 2. С. 128.
3. *Райгородский И. М., Бахаева Г. П., Макарова Л. И., Савин В. А., Андрианов К. А.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 1. С. 84.
4. *Котов Ю. И., Шелонина И. М., Жданова В. В., Америк В. В.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2620.
5. *Рейтлингер С. А.* Проницаемость полимерных материалов. М., 1974.

Поступила в редакцию
11.VIII.1987

УДК 541.64 : 539.199

РАЗМЕРЫ ПОДВИЖНЫХ И СВЯЗАННЫХ УЧАСТКОВ МАКРОМОЛЕКУЛ В ЧАСТИЧНО КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРАХ

Григорьев В. П.

Линия поглощения ЯМР в частично кристаллических полимерах при достаточно высоких температурах становится двухкомпонентной [1]. По данным ЯМР можно определить динамическую степень кристалличности ε [2], т. е. отношение числа сегментов, которые движутся со временем корреляции, бо́льшим некоторого характеристического, к общему числу сегментов. Обнаружено, что ε постепенно уменьшается с температурой и переход занимает широкую температурную область. Причина этого заключается в увеличении с температурой числа подвижных звеньев. Согласно существующим структурным представлениям, первичным кристаллическим образованием является пластинчатый кристаллит или ламель [3, 4]. Толщина ламели существенно меньше длины одной макромолекулы. При рассмотрении температурного изменения ε естественно считать, что вдоль отрезка цепи, заключенного между кристаллитами, чередуются подвижные и малоподвижные, связанные звенья. Отношение числа связанных звеньев к общему числу звеньев в этих отрезках можно определить из соотношения

$$\mu = \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{1 - \varepsilon},$$

где ε_0 — предельное значение ε, к которому она стремится в конце перехода.

Плавность перехода от связанного состояния звеньев к подвижному напоминает переход спираль — клубок в полипептидах [5, 6]. Восполь-