

УДК 541.64:532.5

## ИЗУЧЕНИЕ ТРАНСПОРТНЫХ СВОЙСТВ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ ДЕНДРИМЕРОВ ПРИ КОМНАТНЫХ И НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

© 1996 г. Е. А. Синевич, И. В. Быкова, Н. Ф. Бакеев

Государственный научный центр Российской Федерации

“Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова”  
103064 Москва, ул. Воронцово поле, 10

Поступила в редакцию 20.11.95 г.

В интервале температур  $-50 \dots +22^\circ\text{C}$  измерена газопроницаемость квазижидких мембран с кремнийорганическими заполнителями линейной и дендритной структуры. Различия в свойствах мембран определялись исключительно свойствами жидких заполнителей. Проницаемость двух дендритных заполнителей – силоксанового и карбосиланового, имевших сходную структуру с одинаковой оболочкой из силоксановых групп и разным составом внутренней части, оказалась в 5–10 раз меньшей, чем у линейного олигодиметилсилоксана. Контакт дендритных заполнителей с  $\text{CO}_2$  не приводил к пластификации, которая наблюдалась у линейного силоксана. Полученные данные позволяют предположить, что в транспорте газов участвуют и оболочка, и внутренняя часть дендритной молекулы.

Измерение проницаемости полимерных мембран проводят не только для характеристики их способности к пропусканию и разделению пенетрантов, для выяснения механизмов этих процессов и т.п. Подобные измерения позволяют получить также сведения о макроструктуре материала – о наличии в мемbrane сквозных каналов, их размере, форме и внутренней структуре. Это оказалось весьма полезным [1, 2] при анализе строения таких специфических микропористых систем, как крейзованные полимеры. Результаты многочисленных экспериментов [3] показывают, что измерение проницаемости полимеров является эффективным инструментом для получения сведений о строении и свойствах макромолекул, хотя транспортные характеристики полимерных мембран сильно зависят от надмолекулярной структуры полимера. В нашей работе использовали проницаемость для изучения полимеров с шаровидными дендритными макромолекулами.

Дендритные полимеры являются перспективными материалами с широкой областью возможных применений [4, 5]. Они могут стать коммерчески доступными уже к 2000 году [6], но пока еще синтезируются в ограниченных количествах. Изучаемые нами дендримеры сохранили жидкое состояние даже при  $-80^\circ\text{C}$ , так что приготовить из них обычную пленочную мембрану было невозможно. Поэтому мы заполняли ими сквозные каналы тонких микропористых подложек, а затем исследовали проницаемость таких квазижидких мембран.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Оба изученных дендритных олигомера имели сходную трехмерную структуру (рис. 1) с тремя разветвлениями в центральном ядре R, соответствовавшем формуле  $\text{Si}-\text{Me}$ , и с двумя – в ячейках разветвления  $R_1$ . Однаковыми были и их концевые группы  $R_2$ , образующие внешнюю оболочку дендритной молекулы, которые имели формулу  $-\text{OSi}(\text{Et})_3$ . Однако ячейки разветвления  $R_1$  дендритных олигомеров были разными. Первый олигомер – дендритный силоксан (ДС) с  $M = 4435$  и плотностью  $\rho = 0.9438 \text{ г}/\text{см}^3$  – содержал силоксановые звенья как в наружной оболочке, так и во внутренней части; ячейка разветвления ДС  $R_1$  имела формулу  $-\text{O}-\text{Si}(\text{Me})-$ . Его синтезировали методом послойного наращивания [4, 5], позволяющим получать узкое ММР и молекулы одинакового размера, с одинаковым числом слоев-генераций G. Второй олигомер имел ячейку разветвления  $R_1$  с другой формулой:  $-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}(\text{Me})-$ , т.е.

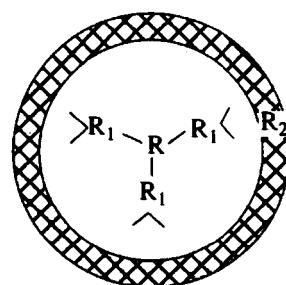


Рис. 1. Схематическое изображение трехмерной структуры дендритных олигомеров ДС и ДКС на плоскости.

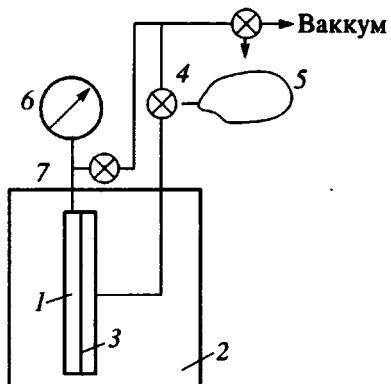


Рис. 2. Схема установки для измерения проницаемости.

представлял собой сверхразветвленный дендритный карбосилен (ДКС) с силоксановой оболочкой. Его синтезировали в саморегулируемом процессе [5], дающем довольно большой разброс молекул по размерам. ДКС имел плотность  $\rho = 0.897 \text{ г/см}^3$ , а ММ большинства его молекул попадала в интервал  $(1.5-2.0) \times 10^4$ .

Мы исследовали также проницаемость квазижидких мембран, заполнителем которых служил линейный силоксан (ЛС) – олигодиметилсилоксановая жидкость ПМС-100 с вязкостью  $100 \text{ мм}^2/\text{с}$  и  $M_w \approx 7000$  [7]. Это позволило не только сопоставить свойства дендритных и линейных силоксанов, но и получить поправочные коэффициенты для расчета свойств заполнителей по данным о проницаемости соответствующих квазижидких мембран.

В качестве микропористых подложек для квазижидких мембран мы использовали крейзованные полимеры, полученные при вытяжке в жидких средах. Для низкотемпературных экспериментов наиболее удобными оказались крейзованные подложки из ПП. Варьируя условия вытяжки, можно создавать в ПП систему взаимосвязанных мелких крейзов (специфических микротрешин), стенками которых служат в основном кристаллиты ПП, и(или) множество относительно крупных щелевидных крейзов, проходящих через все поперечное сечение мембранны [8]. Предварительные эксперименты показали, что сухие ПП-подложки со щелевидными крейзами обладают более высокой пористостью и проницаемостью.

Для изготовления подложек такого типа мы использовали неориентированные пленки ПП толщиной 130 мкм с минимальной степенью кристалличности  $\chi \approx 40\%$ . Образцы размером  $45 \times 80 \text{ мм}$  растягивали до деформации  $\epsilon = 100\%$  со скоростью 50 мм/мин в  $\text{n}$ -пропаноле и отжигали в  $\text{n}$ -пропаноле 1 ч при  $80^\circ\text{C}$ . После изометрической сушки получали микропористый материал с по-

ристостью 40–45% и проницаемостью по кислороду  $P(\text{O}_2) = 2.4 \times 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с см рт. ст.}$  Пропитку микропористых подложек проводили в плоских пакетиках из ПЭ-пленки, сваренных по размеру мембранны. При этом для приготовления одной квазижидкой мембранны требовалось менее 0.25 мл жидкости-заполнителя. Для ЛС время равновесной пропитки не превышало 5 мин, тогда как для более вязких ДКС и ДС оно составляло около двух суток.

Проницаемость квазижидких мембран по отношению к  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  определяли на установке, регистрирующей изменение давления в замкнутом вакуумированном объеме при натекании газа через мембрану. Чтобы устраниТЬ утечки, связанные с потерей эластичности герметизирующих прокладок при низких температурах, мы промазывали их густой силиконовой смазкой. Измерительную ячейку 1 (рис. 2) закрепляли на штативе, а термостатирующий сосуд 2 с охлаждающей смесью надвигали на нее снизу. Плавящаяся смесь жидкого и замороженного хладоагента (вода для  $0^\circ\text{C}$  или водные растворы пропанола для более низких температур) поддерживала заданную температуру ячейки в течение всего эксперимента с точностью  $\pm 1^\circ\text{C}$ . Перед охлаждением участок системы до мембранны 3 через двухходовой кран 4 промывали исследуемым газом. Для этого несколько раз откачивали систему и напускали газ из резервуара 5, которым служила полунасаденная волейбольная камера.

Изменение давления в откаченном объеме за мембраной регистрировали образцовым вакуумметром 6 с ценой деления  $4 \times 10^{-3} \text{ атм}$ . Чувствительность установки позволяла уверенно измерять потоки газов порядка  $2 \times 10^{-5} \text{ см}^3/\text{с}$  и получать воспроизводимые результаты для мембранных материалов с коэффициентами проницаемости  $P \geq 6 \times 10^{-10} \text{ см}^2/\text{с см рт. ст.}$  Так как внутренний объем нетермостатируемого вакуумметра ( $52.5 \text{ см}^3$ ) намного превышал объем измерительной системы от мембранны до запорного крана 7 ( $4 \text{ см}^3$ ), то изменения атмосферного давления  $p_a$  и температуры вакуумметра  $T_a$  могли существенно влиять на результаты низкотемпературных экспериментов, когда проницаемость квазижидких мембран для газов была невысокой. Комбинируя формулу для расчета потока газа через мембрану с уравнением Клапейрона, мы получили выражение для расчета проницаемости мембранны с поправкой на изменение атмосферных условий

$$P_j = \frac{\Delta p_{sj} IV_s}{(p_{aj} - p_{sj}) \Delta t RT_a S} = \\ = \frac{2[t_e(x_j - x_i) - (x_e - x_0)(t_j - t_i)]IV_s}{t_e(x_j + x_i)(t_j - t_i)RT_a S}$$

Здесь  $x_i$ ,  $x_j$  – показания вакуумметра в моменты времени  $t_i$  и  $t_j$ ;  $t_e$  – общая продолжительность эксперимента;  $p_s$  – давление в измерительной системе;  $R$  – газовая постоянная;  $l$  и  $S$  – толщина и площадь мембранны;  $V_s$  – объем измерительной системы. При этом допускали, что изменения  $T_a$  и  $p_a$  происходят по линейному закону, а перепад давления на мембране равен среднему значению между двумя измерениями

$$\overline{p_{aj}} - \overline{p_{sj}} = [(p_{aj} + p_{ai}) - (p_{sj} + p_{si})]/2$$

Как правило, при одной температуре испытывали по две мембранны, причем эксперимент повторяли несколько раз в разные дни. Результаты воспроизводились с точностью 10–20%, и только в самом неблагоприятном случае (проницаемость  $O_2$  через ДКС при  $-50^\circ C$ ) среднеквадратичная ошибка измерений составила 50%.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Измерения газопроницаемости показали (рис. 3), что при заполнении микропористой ПП-подложки олигодиметилсилоксаном ЛС проницаемость квазижидких мембранны оказывается в общем гораздо выше, чем при использовании жидкых дендритных заполнителей ДС и ДКС. Проницаемость мембранны изменялась и при переходе от одного дендритного заполнителя к другому, но не так существенно (рис. 4). Кроме того, влияние температуры на различия в проницаемости дендритных квазижидких мембранны оказалось примерно одинаковым для кислорода и для диоксида углерода. В этом также проявляется отличие свойств дендритных мембранны от мембранны с линейным силоксаном. Особенно заметно различаются их проницаемости по  $CO_2$  при самых низких температурах, причем отношение проницаемостей для пары ЛС–ДС оказывается меньшим, чем для пары ЛС–ДКС (рис. 3, 4). При комнатной температуре эти величины примерно совпадают. Таким образом, низкотемпературные эксперименты показали, что проницаемости мембранны с ЛС и ДС различаются в меньшей степени, чем аналогичные характеристики мембранны с ЛС и ДКС.

Отметим, что проницаемости квазижидких мембранны, как и различия между ними, определяются в основном свойствами заполнителя. При комнатной температуре сплошные мембранны из ПП имеют [3] по крайней мере в 20 раз меньшую проницаемость, чем любая из наших мембранны, и проницаемостью сплошных участков подложки можно пренебречь. Труднее было сделать аналогичный вывод для низкотемпературной области, так как соответствующие данные о проницаемости ПП отсутствовали. Но очевидно, что влияние дополнительного небольшого потока через материал подложки должно быть наиболее заметным

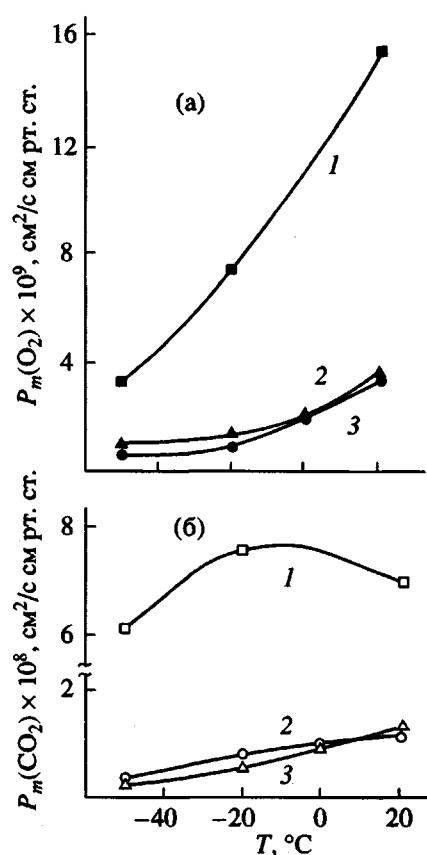


Рис. 3. Зависимость коэффициентов проницаемости по  $O_2$  (а) и по  $CO_2$  (б) от температуры для квазижидких мембранны с ЛС (1), ДС (2) и ДКС (3).

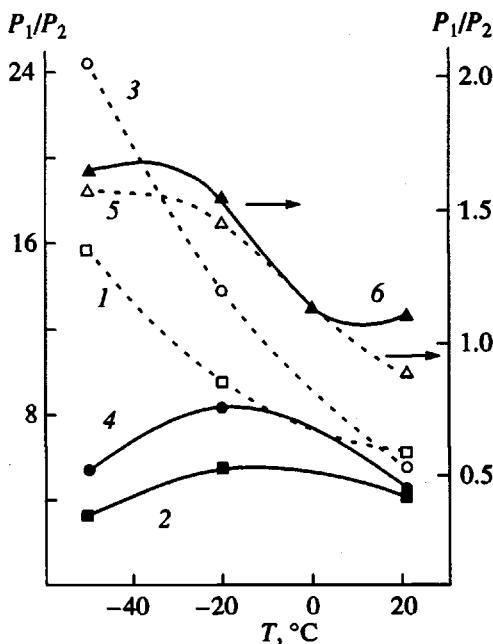


Рис. 4. Влияние температуры на отношение проницаемостей  $P_1/P_2$  по  $CO_2$  (светлые точки) и по  $O_2$  (темные точки) для ЛС/ДС (1, 2), ЛС/ДКС (3, 4) и ДС/ДКС (5, 6).

Таблица 1. Коэффициенты проницаемости заполнителей квазижидких мембран при 22°C\*

Заполнитель	$P \times 10^8$ , см <sup>2</sup> /с · см рт. ст.		
	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
ЛС	2.4 ± 0.2	5.1 ± 0.1	22.8 ± 0.4
ДС	0.54 ± 0.04	1.2 ± 0.2	3.9 ± 0.5
ДКС	0.53 ± 0.1	1.13 ± 0.04	4.4 ± 0.5

\* В расчетах использовали значение  $k = 1.56$ .

для квазижидких мембран с наименьшей проницаемостью заполнителя, т.е. для дендритных мембран. Если бы при низких температурах поток газа через сплошные участки подложки давал больший вклад в проницаемость таких квазижидких мембран, то различия в проницаемости мембран с разными дендритными заполнителями уменьшились бы при снижении температуры. Однако в действительности наблюдали обратное. Проницаемость дендритных квазижидких мембран при комнатной температуре была примерно одинакова, а при -50°C различалась более чем в 1.5 раза (кривые 5, 6 на рис. 4). Следовательно, проницаемостью через полимер подложки или через какие-либо сквозные дефекты в нем можно было пренебречь. Это значительно упрощало интерпретацию полученных результатов и позволяло судить о свойствах заполнителей непосредственно по свойствам квазижидких мембран в различных условиях. В частности, для оценки коэффициента проницаемости заполнителя можно было использовать простую формулу

$$P = k \times (P_m \times S_m / S_p),$$

где  $P_m$  и  $S_m$  – коэффициент проницаемости и площадь поверхности мембран,  $S_p$  – площадь пор с заполнителем на поверхности мембран,  $k$  – коэффициент извилистости каналов подложки. Для наших крейзированых подложек  $S_p/S_m \approx \epsilon/(1+\epsilon) = 0.5$ , т.е.  $P \approx 2P_m$ . При этом рассчитанное значение  $P$  должно быть несколько заниженным, так как не учитывается реальная форма и извилистость каналов с заполнителем в подложке квазижидкой мембранны.

Поправочный коэффициент  $k$  будет одинаковым для всех наших квазижидких мембран. Для сравнения свойств заполнителей его величина не имеет особого значения. Тем не менее,  $k$  можно оценить, если принять, что проницаемость жидкого олигодиметилсилоксана ЛС должна быть примерно такой же, как у ПДМС-каучуков с минимальным содержанием наполнителя, а наблюдавшее снижение обусловлено структурой каналов в квазижидких мембранах. Такая оценка коэффициента извилистости по значениям проницаемости для N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> ПДМС-мембран

[3, 9–13] и наших мембран при комнатной температуре дала среднее значение  $k \approx 1.56$ . Используя это значение, мы рассчитали коэффициенты проницаемости изученных заполнителей (табл. 1).

Известно [10], что охлаждение ПДМС приводит к скачкообразному падению проницаемости в 3–4 раза в области температур -43 ... -53°C. Это связывают с кристаллизацией ПДМС. В высокомолекулярных образцах она идет достаточно быстро. При -55°C полупериод кристаллизации  $\tau_{1/2}$  равен 25 мин, а при -71.7°C укорачивается в 10 раз [11].

Олигомерные диметилсилоксаны (ОДМС) склонны к переохлаждению. Так, при -61°C ОДМС с вязкостью  $\eta_{20} = 70\text{--}200$  мм<sup>2</sup>/с и  $M_w = (5\text{--}13) \times 10^3$  могут оставаться жидкими в течение многих часов [7]. Авторы работы [14] получили при той же температуре (-60.5°C) для ОДМС с той же ММ ( $1 \times 10^4$ ) значение  $\tau_{1/2} = 13.5$  мин. Рассхождение связано скорее всего с различиями в составе и ММР, которые при невысоких значениях  $M_w$  могут сильно влиять [7, 14] на процесс кристаллизации. Использованный нами олигодиметилсилоксан ПМС-100 затвердевал при -54°C в течение 15–20 мин, но при -52°C он еще сохранял жидкое состояние. В микропорах квазижидких мембран ПМС-100 также не кристаллизовался ни при охлаждении, ни при измерении проницаемости. Об этом свидетельствует отсутствие резких скачков на графиках проницаемость-температура для квазижидких мембран с этим заполнителем (рис. 3) и постоянство потока газа через такие мембранны в течение всего эксперимента при -50°C. Некоторое снижение  $P(\text{CO}_2)$  при -50°C вызвано, видимо, повышением вязкости силоксанового заполнителя вблизи температуры застывания.

Для квазижидких мембран с таким заполнителем влияние температуры на  $P(\text{O}_2)$  и  $P(\text{CO}_2)$  оказалось различным. При переходе от +22 к -50°C величина  $P(\text{O}_2)$  монотонно и намного уменьшалась, тогда как  $P(\text{CO}_2)$  при -20°C оказалась даже выше, чем при 22°C (рис. 3б). Это значительно увеличивает коэффициент селективности  $\alpha = P(\text{CO}_2)/P(\text{O}_2)$  (рис. 5) и хорошо согласуется с данными по проницаемости высокомолекулярных ПДМС [10]. При снижении температуры проницаемость растет и для паров *n*-бутана и *n*-пентана [15, 16]. Рост проницаемости ПЭ для этина и пропана, обнаруженный в области низких температур, связывают с пластификацией полимера пенетрантами вблизи температуры их конденсации [17, 18]. CO<sub>2</sub> также способен пластифицировать многие полимеры, в результате чего снижается их  $T_c$  и изменяются механические свойства [19], облегчается проникновение других веществ в пластифицированный полимер [20, 21] или происходит кристаллизация полимера [22].

Хотя пластификация и проницаемость могут контролироваться различными типами внутримолекулярной подвижности полимера (например, сегментальной подвижностью и движением боковых групп ниже  $T_g$ ) [23], для ЛС рост величин  $P(\text{CO}_2)$  при охлаждении явно связан с пластифицирующим действием  $\text{CO}_2$ .

Высокая газопроницаемость ПДМС обусловлена подвижностью боковых метильных групп и значительной гибкостью основной цепи. Энергия активации вращения группы  $\text{CH}_3$  в ПДМС, которое размораживается выше  $-175^\circ\text{C}$  [24], составляет 7.1 кДж/моль. Выше  $-50^\circ\text{C}$ , т.е. для ПДМС с расплавленными кристаллитами, с ней соизмерима и энергия активации релаксационных процессов в основной цепи (11.5 кДж/моль) [13, 24, 25]. При таких обстоятельствах ограничения подвижности основной цепи, вызванные кристаллизацией или введением твердого наполнителя, заметно снижают [10, 16] проницаемость силоксанов.

Известно [3], что коэффициент проницаемости может быть представлен в виде  $P = D \times S$ , где  $D$  – коэффициент диффузии, а  $S$  – коэффициент растворимости газа в полимере. Независимые измерения величин  $D$  и  $S$  показали, что высокая проницаемость ПДМС обусловлена большими коэффициентами диффузии. Например, растворимость газов в ПДМС и в натуральном каучуке примерно одинакова, но ПДМС имеет в 15–20 раз большие величины  $D$  и соответственно  $P$  [16]. Кристаллизация ПДМС резко уменьшает величины  $D$  для простых газов, но их растворимость снижается при этом не так сильно [15]. Известно также, что коэффициенты проницаемости, диффузии и растворимости силоксановых эластомеров экспоненциально зависят от температуры, причем  $E_P = E_D + \Delta H_S$ , где  $E_P$  – кажущаяся энергия активации проницаемости,  $E_D$  – энергия активации диффузии, а  $\Delta H_S$  – теплота растворения (сорбции). Теплота растворения многих газов в ПДМС отрицательна, т.е. при снижении температуры коэффициент растворимости возрастает. Для пластифицирующих пенетрантов (низшие алканы,  $\text{CO}_2$ ) это перекрывает снижение коэффициента диффузии, и проницаемость ПДМС для таких газов при охлаждении растет, а не падает [10, 15, 16].

Для квазижидких мембран, заполненных ОДМС, проницаемость по отношению к  $\text{CO}_2$  при охлаждении с 22 до  $-20^\circ\text{C}$  также возрастила (рис. 3б). Однако для мембран с силоксановыми или карбосилановыми дендритными заполнителями снижение температуры уменьшало проницаемость как по  $\text{O}_2$ , так и по  $\text{CO}_2$  (рис. 3). Это показывает, что контакт с  $\text{CO}_2$  не приводит к пластификации дендритных заполнителей. Такое поведение наших образцов может быть следствием ограничения внутримолекулярной подвижности в дендритной

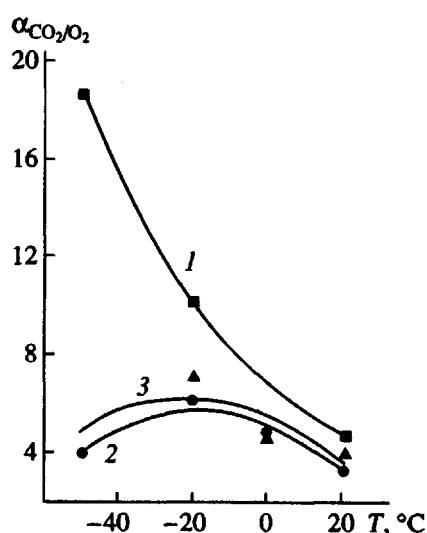


Рис. 5. Зависимость коэффициентов селективности  $\alpha_{\text{CO}_2/\text{O}_2}$  от температуры для квазижидких мембран с ЛС (1), ДС (2) и ДКС (3).

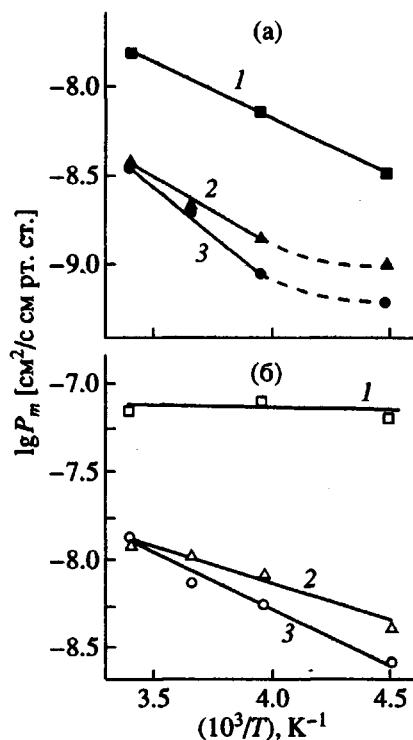


Рис. 6. Зависимость  $\lg P_m(\text{O}_2)$  (а) и  $\lg P_m(\text{CO}_2)$  (б) от  $1/T$  для ЛС (1), ДС (2) и ДКС (3).

макромолекуле, где каждая ветвь “растянута” и “закреплена” между центральным ядром и оболочкой, в которой при данном числе генераций количество концевых групп уже близко к пространственному насыщению. В аррениусских ко-

**Таблица 2.** Энергия активации проницаемости  $E_P$  для разных заполнителей квазижидких мембран

Заполнитель	$E_P$ , кДж/моль	
	O <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub>
ДС	12.3	1.2
ДС	15.4	8.8
ДКС	20.8	12.5

ординатах  $\lg P - 1/T$  графики оказались практически линейными (рис. 6), что позволило оценить величины  $E_P$  (табл. 2).

Данные табл. 2 показывают, что значения  $E_P$  для ДКС выше, чем для ДС. Кроме того, экспериментальные точки для проницаемости КМ с ДКС и ДС по отношению к O<sub>2</sub> при -50°C не ложатся на соответствующие прямые (рис. 6а), причем отклонения превышают среднеквадратичную ошибку измерений. С чем все это может быть связано?

Как отмечалось выше, молекулы дендритных заполнителей имели одинаковые концевые группы, образующие уплотненную оболочку, но разный состав повторяющегося звена во внутренней части. По-видимому, это и определяют различия в проницаемости ДС и ДКС. Известно [3, 12], что проницаемость силоксанов выше, чем у большинства других карбо- и гетероцепочных полимеров, а коэффициенты разделения соответственно ниже. С этим хорошо согласуются соотношения проницаемостей и коэффициентов селективности изучаемых олигомеров ДС и ДКС (рис. 3, 5), первый из которых содержит силоксановые группы во всем объеме молекулы, а второй – только в оболочке.

Однако различия в транспортных свойствах ДС и ДКС не очень велики. Как и отсутствие чувствительности к пластифицирующему действию CO<sub>2</sub>, это можно связать со спецификой структуры ДС и ДКС, не позволяющей реализовать высокую гибкость силоксановых связей в объеме дендритных молекул. В результате проницаемости ДС и ДКС сближаются и при этом оказываются намного меньшими, чем у ЛС.

Рисунки 3 и 6 показывают, что проницаемость ДС и ДКС при охлаждении снижается, но величины  $E_P$  остаются положительными. Поэтому трудно связывать перегиб на графиках  $\lg P - 1/T$  для O<sub>2</sub> просто с увеличением вклада от растворимости в общую проницаемость.

Более вероятной кажется гипотеза об изменении относительных вкладов двух параллельных потоков газа в общую проницаемость. Если один из них дает основной вклад при комнатной температуре, но характеризуется значительно большей величиной  $E_P$ , то снижение температуры может

сделать определяющей роль второго потока и соответственно уменьшить наклон графика  $\lg P - 1/T$ . Применяя такую модель к ДС и ДКС, можно связать первый поток с переносом газа через сравнительно крупную внутреннюю часть дендритной молекулы, где молекулярная подвижность ограничена и транспортные процессы затруднены, а второй поток – с транспортом газа по оболочке, которая имеет меньшее поперечное сечение. Однако более определенные выводы можно будет сделать при анализе независимо измеренных величин коэффициентов диффузии и растворимости, которые нам пока еще неизвестны.

Авторы выражают благодарность А.М. Музрафову, Е.А. Реброву, О.Б. Горбацевич за предоставленные образцы дендритных полимеров, а А.М. Музрафову также за участие в обсуждении результатов работы.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волынский А.Л., Козлова О.В., Соснова Т.В., Ярышева Л.М., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1988. Т. 30. № 12. С. 915.
2. Синевич Е.А., Аржаков М.С., Крыкин М.А., Тимашев С.Ф., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 5. С. 969.
3. Рейтлингер С.А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974.
4. Tomalia D.A., Naylor A.M., Goddard W.A.III. // Angew. Chem. 1990. B. 102. № 2. S. 112; Int. Ed. Engl. 1990. V. 29. № 2. P. 138.
5. Музрафов А.М., Ребров Е.А., Панков В.С. // Успехи химии. 1990. Т. 60. № 7. С. 1596.
6. O'Sullivan A.D. // Chem. and Eng. News. 1993. V. 71. № 33. P. 20.
7. Олигоорганосилоксаны. Свойства, получение, применение / Под ред. Соболевского М.В. М.: Химия, 1985.
8. Ярышева Л.М., Волынский А.Л., Бакеев Н.Ф. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. № 7. С. 913.
9. Yasuda H., Rosengren K. // J. Appl. Polym. Sci. 1970. V. 14. P. 2839.
10. Russo M. // Mater Plast. ed. Elast. 1971. V. 37. № 2. P. 128.
11. Тепляков В.В., Дургарьян С.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.
12. Николаев Н.И. Диффузия в мембранах. М.: Химия, 1980.
13. Mark E. Silicon-Containing Polymers in Silicon-Based Polymer Science. Adv. in Chem. Ser. № 224. Am. Chem. Soc. Washington DC., 1990. P. 47.
14. Слонимский Г.Л., Левин В.Ю. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 11. С. 1936.
15. Barrer R.M., Chio H.T. // J. Polym. Sci. C. 1965. № 10. P. 111.
16. Barrer R.M., Barrie J.A., Roman N.K. // Polymer. 1962. V. 3. № 14. P. 595.

17. Henley E.J., Santos M.L.D. // AIChE J. 1967. V. 13. № 6. P. 1117.
18. Evnochides S.K., Henley E.J. // AIChE J. 1971. V. 17. № 4. P. 880.
19. Condo P.D., Paul D.R., Johnston K.P. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 2. P. 365.
20. Berens A.R., Huvard G.S., Korsmeyer R.W., Kunig F.W. // J. Appl. Polym. Sci. 1992. V. 46. № 2. P. 231.
21. Watkins J.J., McCarthy J. // Macromolecules. 1994. V. 27. № 17. P. 4845.
22. Chiou J.S., Barlow W., Paul D.R. // J. Appl. Polym. Sci. 1985. V. 30. № 9. P. 3911.
23. Sanders E.S. // J. Membr. Sci. 1988. T. 37. № 1. P7 63.
24. Grigoras S., Lane T.H. Conformation Analysis of Substituted Polysiloxanes Polymers. Adv. in Chem. Ser. № 224. Am. Chem. Soc. Washington DC., 1990. P. 126.
25. Литвинов В.М., Лаврухин Б.Д., Жданов А.А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 12. С. 2482.

## Transport Properties of Siloxane Dendrimers at Room and Low Temperatures

E. A. Sinevich, I. V. Bykova, and N. F. Bakeev

*Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Vorontsovo pole 10, Moscow, 103064 Russia*

**Abstract**—Gas permeability of supported liquid membranes filled with liquid siloxanes of linear and dendrite structures was studied in the temperature interval from -55 to +22°C. The difference in membrane properties was found to be controlled solely by the properties of filling liquids. Permeability of dendrite fillers (siloxane and carbosilane fillers) with the same outer shell of siloxane groups but with different core composition was shown to be 5–10 times lower than that of linear oligo(dimethyl siloxane). The contact of dendrite fillers with CO<sub>2</sub> was not accompanied by plasticization as was observed for linear siloxane. This experimental evidence suggested that both the shell and the inner part of a dendrite molecule were involved in the transport of gases.