

ГЕНЕРИРОВАНИЕ СУБМИКРОСКОПИЧЕСКИХ ПОР
ПРИ ДЕФОРМАЦИИ ПОЛЫХ ПОЛУПРОНИЦАЕМЫХ ВОЛОКОН
ИЗ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1 В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

Дубилир Л. Б., Ершова Л. А., Гойхман А. Ш.,
Мышко Г. К., Литвинов, В. Ф., Кириченко В. И.

Одной из актуальных проблем мембранныго разделения газов является повышение производительности мембран. Решение ее возможно различными путями, в том числе и за счет уменьшения эффективной толщины мембран путем создания субмикропористой структуры. Одним из эффективных путей создания такой структуры является деформирование полимеров, в частности деформирование их в адсорбционно-активных средах (AAC) [1]. Обнаруженный относительно недавно эффект образования крейзов при деформации в AAC [2] в настоящее время изучен весьма детально на примере целого ряда полимеров [3–7]. В ряде работ указывается на возможность улучшения характеристик проницаемости полимерных мембран за счет образования субмикропористой структуры таким способом [8, 9].

Поли-4-метилпентен-1 (ПМП) является одним из перспективных полимеров, используемых сегодня в мембранах для газоразделения в форме полых волокон. В настоящей работе была поставлена задача осуществить деформацию полых волокон из ПМП в различных средах и получить прямые доказательства образования в нем субмикроскопических пор методами малоуглового рассеяния рентгеновских лучей и адсорбции низкомолекулярных веществ из растворов.

Полое волокно с наружным диаметром 52,3 мкм и толщиной стенки 14,1 мкм из ПМП (показатель текучести расплава 26 г/10 мин при 533 К; температура формования 566±2 К) подвергали вытяжке в воздухе, в воде, в *n*-пропаноле, а также в водном растворе этанола (10 моль/л) до деформации ε=10 и 40%. Вытяжку осуществляли при комнатной температуре на лабораторном стенде со скоростью 0,167 м/с. Степень деформации определяли как отношение линейных скоростей выходного и входного вытяжных дисков.

Малоугловое рассеяние рентгеновских лучей регистрировали в щелевой камере с коллимацией первичного пучка по Кратки; излучение CuK_α, Ni-фильтр; амплитудная дискриминация, спиритуэльский детектор.

В работах [10, 11] было показано, что полимеры, деформированные в AAC, способны адсорбировать различные низкомолекулярные вещества из растворов, что служит доказательством наличия в полимерах высокоразвитых межфазных поверхностей раздела. В нашем случае изучали адсорбцию иода (эффективный диаметр молекулы 0,54 нм) из разбавленных водных растворов.

Удельную адсорбцию *A* рассчитывали по формуле

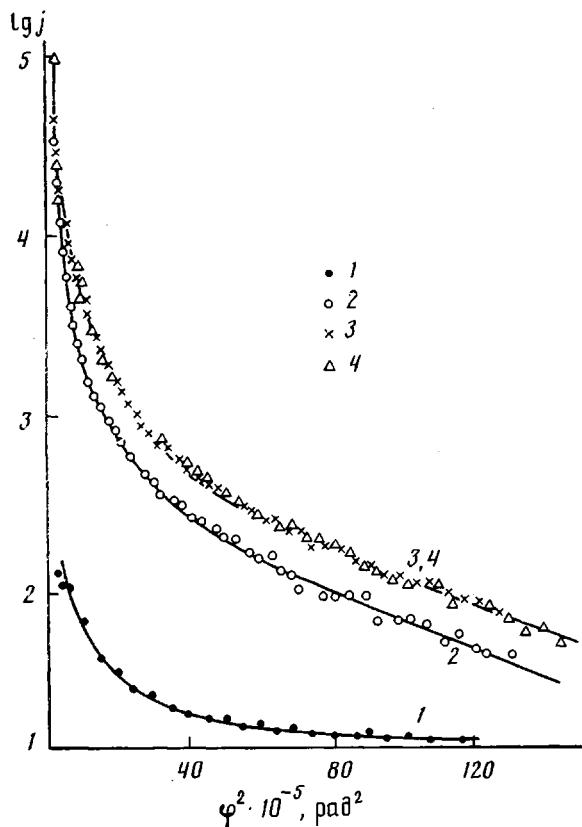
$$A = \frac{(c_0 - c) a}{1000 g},$$

где *c*₀, *c* – исходная и равновесная концентрации раствора адсорбата; *a* – объем раствора адсорбата; *g* – навеска адсорбента. Концентрацию водного раствора иода определяли по оптической плотности раствора, измеренной на спектрофотометре СФ-16 при λ=288 нм. Время достижения адсорбционного равновесия 26–28 ч.

При изучении малоуглового рассеяния рентгеновских лучей в ПМП дискретный максимум малоуглового рассеяния не регистрируется, что связано с близкими значениями электронных плотностей его аморфной и кристаллической фаз. Тем не менее данный полимер имеет характерную для ориентированных кристаллизующихся систем большепериодную структуру, которая проявляется только при высоких температурах [12]. В связи с этим уровни малоуглового рассеяния недеформированного ПМП являются чрезвычайно низкими. Однако уже при незначительной деформации (10–40%) в любой среде (на воздухе, в воде, *n*-пропаноле, этаноле) кар-

тина рассеяния резко изменяется — уровни малоуглового рассеяния возрастают на 2–2,5 десятичных порядка в стартовых точках кривых рассеяния. Препарат становится «мутным» в рентгеновских лучах, что, несомненно, свидетельствует о появлении субмикроскопических неоднородностей. Это иллюстрирует рисунок, где кривые рассеяния представлены в координатах Гинье (ϕ — угол рассеяния). Волокно, не подвергавшееся деформации (кривая 1), не обнаруживает существенного наклона в «хвостовой» части кривой, что свидетельствует об отсутствии неоднородностей субмикроскопического размера (~ 1 нм).

Для оценки линейных характеристик субмикропористой структуры использовали два варианта обработки малоугловых кривых рассеяния. Осущ-



Кривые рассеяния рентгеновских лучей полыми волокнами из ПМП в координатах Гинье: 1 — недеформированное волокно; 2 — деформация в воде, $\epsilon = 10\%$; 3 — деформация в *n*-пропаноле, $\epsilon = 40\%$; 4 — деформация в растворе этанола, $\epsilon = 40\%$

ществляли определение минимальных диаметров пор по уравнению Гинье

$$j(\phi) = j(0) \exp \left\{ -4\pi^2 R_i^2 S^2 / 3 \right\},$$

где $S = 2 \sin \frac{\Phi}{2} / \lambda$; λ — длина волны излучения; $j(\phi)$ — угловая функция интенсивности; j — интенсивность рассеяния, выраженная в импульсах; $j(0)$ — интенсивность рассеяния в нулевом угле; R_i — радиус инерции рассеивающей неоднородности. В предположении сферической формы неоднородностей истинный радиус R может быть вычислен как

$$R^2 = \frac{5}{3} R_i^2$$

Второй вариант обработки связан с определением корреляционной длины неоднородности l_p (по Породу); метод основан на линейном характере зависимости интенсивности в «хвостовой» части кривой от φ^{-4} [14]. Метод расчета l_p не требует никаких предварительных допущений о форме неоднородности. Если

$$j(\varphi) = K\varphi^{-4},$$

то

$$l_p = \frac{\lambda \int_{\varphi_i}^{\infty} \varphi^2 j(\varphi) d\varphi}{8\pi^2 K}$$

(K — константа, учитывающая геометрию съемки и интенсивность первичного пучка).

Результаты расчета значений $D_{\min} = 2R_{\min}$ и l_p представлены в таблице. Здесь же приведены максимальные значения адсорбции иода, полученные из кинетических кривых.

Характеристики пористой структуры полых волокон из ПМП

$\varepsilon, \%$	Среда	Размеры пор, нм		$A \cdot 10^4, \text{ г/г}$
		D_{\min}	l_p	
0	—	—	—	1,1
10	Вода	3,4	3,0	2,2
40	Раствор этанола	3,9	3,7	3,8
40	н-Пропанол	3,9	3,9	3,3

Данные таблицы показывают, что уже при $\varepsilon=10\%$ во всех изученных средах адсорбция иода возрастает по сравнению с недеформированным волокном в 2–4 раза. Вероятно примечательно также практически полное совпадение значений D_{\min} и l_p . Этот факт свидетельствует в пользу корректности допущения о сферической форме пор, сделанного при обработке малоуглового рассеяния по методу Гинье, а также о том, что распределение пор по радиусам является достаточно узким. Совпадение этих величин указывает на монодисперсность системы субмикропор по размерам.

Таким образом, появление субмикропор при деформации полых волокон из ПМП в различных средах доказывается независимыми методами (адсорбцией иода из растворов и рассеянием рентгеновских лучей под малыми углами). Как показано в работе [14], сочетание этих методов является достаточным для однозначного вывода о появлениях в системе субмикропор.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. Высокодисперсное ориентированное состояние полимеров. М., 1984. 192 с.
2. Kambour R. P. // J. Polymer Sci. Macromolec. Rev. 1973. V. 7. P. 1.
3. Волынский А. Л., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 7. С. 1610.
4. Синевич Е. А., Быкова И. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 9. С. 1947.
5. Olf H. G., Peterlin A. // Polymer. 1973. V. 14. № 2. P. 78.
6. Волынский А. Л., Алексеров А. Г., Гроховская Т. Е., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 9. С. 2114.
7. Волынский А. Л., Козлова О. В., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 10. С. 2169.
8. Drioli E., Nicolais L., Cifelli A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1973. V. 11. № 12. P. 3327.
9. Nicolais L., Drioli E., Magliaresi C. // J. Appl. Polymer Sci. 1975. V. 19. № 7. P. 1999.
10. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1980. Т. 22. № 12. С. 2727.

11. Волынский А. Л., Логинов В. С., Платэ Н. А., Бакеев Н. Ф. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 4. С. 805.
12. Tanigami T., Miyasaka K. // J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed. 1981. V. 19. № 12. Р. 1865.
13. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк К. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. Киев, 1982. 296 с.
14. Стадник А. М., Плавник Г. М., Эльтеков Ю. А. // Журн. физ. химии. 1977. Т. 51. № 8. С. 2096.

Киевский филиал Всесоюзного научно-исследовательского и проектного института искусственного волокна

Поступила в редакцию
27.VII.1987

УДК 541.64:537.311

**ОБ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ КОМПОЗИЦИИ НА ОСНОВЕ
ПОЛИ-Н-ЭПОКСИПРОПИЛКАРБАЗОЛА
И ИОН-РАДИКАЛЬНОЙ СОЛИ
ТРИФЕНИЛМЕТИЛФОСФОНИЙ-7,7,8,8-
ТЕТРАЦИАНХИНОНДИМЕТАН**

Ахмедов Х., Каримов Х. С., Маревцев В. С.,
Черкашин М. И.

Полимерные композиции, электропроводность которых достигает $1 \cdot 10^4$ См/м, используются в настоящее время в различных областях техники и технологии [1]. По своей структуре они являются многофазовыми гетерогенными системами, и их электропроводность зависит как от свойств отдельных компонентов, количества и характера распределения в полимере-диэлектрике проводящего наполнителя, так и от технологии получения соответствующих материалов. Исследование полимерных материалов с добавкой веществ с высокой проводимостью (металлы, графит и т. п.), влияния состава композиции на ее электропроводность посвящено достаточно большое число работ [1, 2]. В то же время представляет интерес изучение электропроводности композиционных материалов с полупроводниковыми наполнителями, сведения о которых в литературе весьма скучны.

В настоящей работе в широком интервале температур изучена электропроводность и сняты вольт-амперные характеристики композиционной системы, в которой связующим служил широко применяемый в электрофотографии поли-Н-эпоксипропилкарбазол (ПЭПК) [3], а в качестве наполнителя — квазиодномерный органический полупроводник — ион-радикальная соль трифенилметилфосфоний-тетрацианхинондиметан ($\text{Ph}_3\text{MeP}(\text{TCNQ})_2$), физико-химические свойства которой описаны в работе [4].

Образцы композиционных материалов получали в растворе толуола путем смешивания полимерной матрицы и наполнителя при определенном соотношении. Предварительно кристаллики наполнителя размельчали в ступке, а затем в течение 20 мин в шаровой мельнице. Размеры частиц составляли 3–7 мкм. Наполнитель в количестве 68 вес. ч. к 100 вес. ч. полимерного связующего вводили в 5%-ный раствор ПЭПК в толуоле, содержащий 3 вес.% (по отношению к полимеру) сенсибилизатора — 2,4,7-тринитро-9-флуоренона (ТНФ). Полученную суспензию композита тщательно перемешивали, а затем наносили на луженые медные электроды. Образцы высушивали при комнатной температуре в течение 24 ч. Измерения электропроводности в интервале температур 220–380 К проводили двухэлектродным методом в вакууме ($\sim 10^{-2}$ мм рт. ст.). Вольт-амперные характеристики снимали при комнатной температуре в вакууме и в полиэтилсиликсановой жидкости. Величину