

Л. Э. Старанникова, В. В. Тепляков, И. Н. Кожухова,

[С. Г. Дургарьян]

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКОЙ АКРОЛЕИНА

Исследована возможность модификации гомогенных и асимметричных мембран из поливинилтритиметилсилана методом радиационной прививочной полимеризации акролеина. Модифицированные мембранны обладают повышенной устойчивостью к воздействию углеводородов. Коэффициенты диффузии и проницаемости всех исследуемых газов для образцов, содержащих полиакролеин ниже, чем для исходного полимера. Введение полиакролеина приводит к возрастанию селективности проницаемости таких пар газов, как $\text{He} - \text{CH}_4$, $\text{He} - \text{N}_2$, $\text{He} - \text{CO}_2$, $\text{H}_2 - \text{CH}_4$ и $\text{O}_2 - \text{N}_2$. В изученной системе существует взаимосвязь коэффициента диффузии с эффективным сечением газовых молекул и коэффициента растворимости с их характеристическими силовыми постоянными потенциала Леннард-Джонса.

Ранее было показано [1], что мембранны на основе поливинилтритиметилсилана (ПВТМС), модифицированного радиационной прививкой акрилонитрила, характеризуются повышенной устойчивостью к воздействию углеводородных растворителей и обладают повышенной селективностью газоразделения по сравнению с исходными мембранными из ПВТМС.

В данной работе изучали газоразделительные свойства асимметричных и гомогенных мембран из ПВТМС, модифицированных радиационной прививкой акролеина. Модификацию мембран из ПВТМС проводили методом совместного облучения (^{60}Co , 600–700 рад/с) гомогенных пленок (толщина 80–160 мкм) или асимметричных мембран (толщина активного слоя 0,2 мкм при общей толщине 200–250 мкм) и акролеина из паровой фазы в атмосфере Ar. Поскольку облучение мембран из ПВТМС дозой до 5 Мрад практически не оказывается на производительности и селективности мембраны [1], радиационную прививочную полимеризацию ПВТМС и акролеина проводили в интервале доз облучения 0,5–4 Мрад, что позволяло защищить деструктирующий полимер-подложку от разрушения за счет сшивок между цепями привитого полимера [2].

Увеличение веса мембрани ΔW за счет прививки полиакролеина (ПАЛ) является суммарной величиной, включающей наряду с привитым полимером некоторое количество гомополимера (1–5 % от ΔW), которое определяли путем обработки мембранны селективным растворителем для ПАЛ – ацетоном после исследования характеристик газопереноса. Измерения параметров газопроницаемости осуществляли на хроматографической установке с помощью ячеек дифференциального типа при перепаде парциальных давлений исследуемых газов 1 ат [3]. При изучении газопроницаемости в работе использовали мембранны с ΔW до 30 %, так как мембранны с более высоким содержанием полярного компонента, как правило, были сильно деформированными и хрупкими. Для определения растворимости в углеводородных растворителях мембранны выдерживали в гептане (при 23°) до прекращения потери веса. Величину растворимости оценивали в виде процентного отношения золь-фракции к начальному весу образца.

На рис. 1 приведены кинетические кривые накопления ПАЛ в асимметричных и гомогенных мембранных из ПВТМС. Видно, что содержание прививки в образцах с увеличением продолжительности облучения возрастает, причем в асимметричных и гомогенных мембранных скорость прививки практически одинакова. Этот факт свидетельствует о том, что скорость реакции не определяется скоростью диффузии молекул акролеина к активным центрам цепи, генерируемым в объеме подложки. Подтверждают это данные по растворимости модифицированных образцов в гептане (рис. 2), из которых следует, что растворимость модифицированных пленок и мембранны не зависит от толщины образца. Следовательно, распределение привитого ПАЛ по толщине асимметричных и гомогенных мембранны можно считать одинаковым [4].

Таблица 1

**Проницаемость гелия и азота через асимметричные мембранны
на основе ПВТМС – привитой ПАЛ**

Доза облучения, Мрад	ΔW , вес. %	Q/Q_0		Доза облучения, Мрад	ΔW , вес. %	Q/Q_0	
		He	N ₂			He	N ₂
1,0	3,5	0,88	0,84	2,0	6,6	0,40	0,35
	4,0	0,88	0,88		11,1	0,33	0,28
	11,2	0,60	0,48		15,5	0,30	0,25
	14,0	0,59	0,50		17,5	0,32	0,20
	12,2	0,50	0,30		25,3	0,18	0,05
	15,2	0,48	0,38		28,5	0,08	0,03
	18,4	0,43	0,19		32,1	0,05	0,05
	20,5	0,40	0,34				
	24,9	0,35	0,19				

Таблица 2

**Коэффициенты проницаемости, энергии активации проницаемости
и коэффициенты диффузии газов, полученные для пленок из ПВТМС
с различным содержанием ПАЛ при 25°**

Газ	ПАЛ, вес. %	$P \cdot 10^8$, см ³ ·см/с·см рт. ст.	E_p , кДж/моль	$D \cdot 10^6$ см ² /с	Газ	ПАЛ, вес. %	$P \cdot 10^8$, см ³ ·см/с·см рт. ст.	E_p , кДж/моль	$D \cdot 10^6$ см ² /с
He	0	2,63	9,6	—	N ₂	0	0,12	12,5	0,24
	9,9	1,86	10,9	—		9,9	0,07	15,0	0,15
	13,0	2,25	10,0	—		13,0	0,07	19,6	0,18
	20,6	2,05	10,5	—		20,6	0,06	18,8	0,15
H ₂	0	3,02	10,5	—	Kr	0	0,21	13,0	0,10
	9,9	2,18	9,6	—		9,9	0,11	17,6	0,06
	13,0	2,45	10,5	—		13,0	0,15	13,4	0,08
	20,6	2,26	10,5	—		20,6	0,14	15,0	0,05
Ne	0	0,58	15,0	—	Xe	0	0,12	16,3	0,013
	9,9	—	—	—		9,9	0,06	25,5	0,009
	13,0	0,40	15,0	—		13,0	0,05	24,7	0,012
	20,6	0,42	13,8	—		20,6	0,08	16,7	0,006
Ar	0	0,39	10,9	0,44	CO ₂	0	1,90	3,8	0,39
	9,9	0,23	15,0	0,30		9,9	1,20	4,2	0,22
	13,0	0,24	12,5	0,38		13,0	1,11	5,0	0,25
	20,6	0,24	14,2	0,28		20,6	1,22	4,2	0,17
O ₂	0	0,50	9,6	0,62	CH ₄	0	0,22	13,8	0,11
	9,9	0,33	11,3	0,45		9,9	0,13	16,7	0,07
	13,0	0,32	11,3	0,54		13,0	—	—	—
	20,6	0,35	10,9	0,33		20,6	—	—	—

Введение в мембрану из ПВТМС фрагментов ПАЛ, как и ожидалось, повышает ее устойчивость к воздействию углеводородных растворителей. Количество золь-фракции, которая по данным элементного анализа представляет собой чистый ПВТМС, быстро уменьшается с увеличением в образце привитого полимера от 80–60% при малых степенях прививки ($\Delta W=2\text{--}4\%$) до 1–5% при $\Delta W=20\text{--}30\%$. При $\Delta W>30\%$ мембрана практически нерастворима, так как все цепи ПВТМС химически связаны с ПАЛ. Возрастание стабильности мембраны, с одной стороны, обусловлено химической природой прививаемого полимера, а с другой — протеканием процессов сшивания между цепями ПАЛ, приводящим к образованию сетчатой структуры.

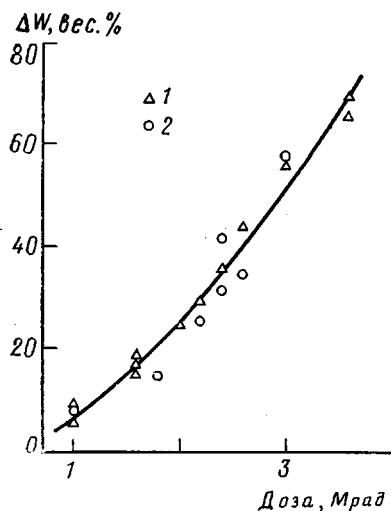


Рис. 1

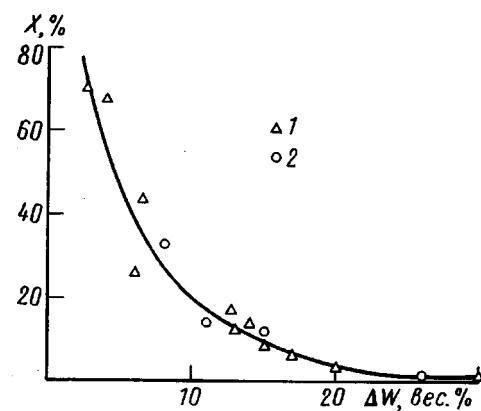


Рис. 2

Рис. 1. Накопление привитого ПАЛ в асимметричных (1) и гомогенных (2) мембранах из ПВТМС в зависимости от дозы облучения

Рис. 2. Растворимость в гептане при 23° асимметричных (1) и гомогенных мембран (2) на основе ПВТМС – привитой ПАЛ. X – содержание золь-фракции

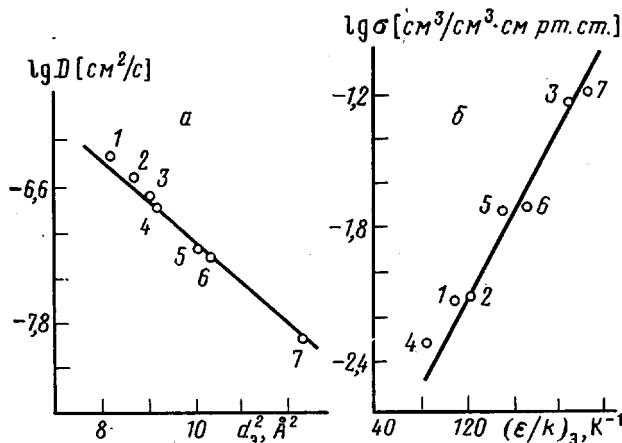


Рис. 3. Зависимость $\lg D$ от d_3^2 (а) и $\lg \sigma$ от $(\varepsilon/k)_3$ (б) для образца, содержащего 9,9 вес.% ПАЛ при 25° для O₂ (1), Ar (2), CO₂ (3), N₂ (4), CH₄ (5), Kr (6) и Xe (7)

В табл. 1 приведены данные по газопроницаемости (He, N₂) модифицированных асимметричных мембран, полученных при различных дозах и разной концентрации мономера. Производительность Q (л/м²·ч·атм) модифицированных мембран меньше Q_0 исходной мембраны из ПВТМС. Величина Q/Q_0 определяется степенью прививки и дозой облучения. Так, для мембраны ПВТМС – ПАЛ с возрастанием ΔW от 12 до 25% (доза облучения 1,5 Мрад) величина Q/Q_0 , например, гелия уменьшается от 0,5 до 0,35. Уменьшение производительности мембранны с увеличением степени прививки связано как с уменьшением коэффициента проницаемости полимера вследствие введения в матрицу ПВТМС менее проницаемых полимерных фрагментов ПАЛ, так и с увеличением диффузационного слоя мембранны за счет привитого полимера.

Обращает на себя внимание факт снижения величины Q/Q_0 с увеличением дозы облучения. Например, для мембран ПВТМС – ПАЛ с $\Delta W \sim$

$\sim 15\%$ величины Q/Q_0 для гелия составляют 0,59–0,48–0,30 (дозы 1,0–1,5–2,0 Мрад). Наблюдаемую зависимость, по-видимому, можно объяснить структурными различиями полученных привитых композиций, а именно возрастанием плотности поперечного сшивания макромолекул ПВТМС привитыми цепями ПАЛ. Увеличение частоты сшивки приводит к уменьшению газопроницаемости модифицированных мембран.

Для асимметричных мембран из ПВТМС отчетливо прослеживается тенденция к возрастанию селективности мембранны с увеличением содержания привитого полимера от $\alpha_{\text{He}-\text{N}_2}=12$ для исходного ПВТМС до $\alpha_{\text{He}-\text{N}_2}=25–35$ для мембран с $\Delta W=20–25\%$. При этом производительность мембран по гелию составляет 500–300 л/м²·ч·атм. С увеличением содержания в асимметричных мембранных привитого полимера выше 30% селективность разделения падает и при $\Delta W \geq 35\%$ становится меньше, чем $\alpha_{\text{He}-\text{N}_2}$ исходной мембранны; производительность по гелию и азоту возрастает. Причиной этого может быть появление дефектов (часто в виде макродефектов) в структуре мембран вследствие образования больших агрегатов привитого полимера.

Изучение проницаемости ряда газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe, H₂, O₂, N₂, CO₂, и CH₄) через гомогенные пленки на основе привитых сополимеров ПВТМС и ПАЛ показало, что коэффициенты проницаемости P (см³·см/ $\text{см}^2\cdot\text{с}\cdot\text{см}$ рт. ст.) и коэффициенты диффузии D (см²/с) газов для модифицированных образцов ниже, чем для исходного ПВТМС (табл. 2). Так, введение в мембранны 20,6 вес.% ПАЛ приводит к уменьшению коэффициентов диффузии CO₂, Xe и Kr более чем в 2 раза, в то время как коэффициенты проницаемости уменьшаются в среднем в 1,5 раза. Прививка ПАЛ приводит к возрастанию селективности проницаемости ряда газов. Например, селективность проницаемости пары He–N₂ возрастает в среднем на 50%, а He–CH₄, H₂–CH₄, He–CO₂ и O₂–N₂ – на 20–30%.

Температурную зависимость коэффициентов проницаемости и коэффициентов диффузии газов изучали в интервале температур 20–80°. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что в указанных системах наблюдается аррениусовская зависимость $\lg P$ и $\lg D$ от $1/T$. Стоит отметить, что энергии активации проницаемости большинства исследуемых газов для привитых сополимеров выше, чем E_p для ПВТМС (табл. 2).

Для выявления корреляционных взаимосвязей коэффициентов диффузии газов с эффективным сечением газовых молекул d_s^2 и коэффициентов растворимости газов σ с их характеристическими силовыми постоянными $(\varepsilon/k)_s$, данные по газопроницаемости радиационнопривитых сополимеров были проанализированы в координатах $\lg D_i \sim (d_s^2)_i$ и $\lg \sigma_i \sim (\varepsilon/k)_s$. Было найдено, что в исследованных полимерных системах наблюдается уменьшение D с увеличением характеристического размера газовых молекул и увеличение σ с возрастанием силовой постоянной потенциала Леннарда–Джонса. Используя корреляционные уравнения, выведенные в работе [5], определили корреляционные коэффициенты $K_1–K_4$, с помощью которых были рассчитаны D , σ и P всех газов для исследуемых систем. В качестве примера на рис. 3 приведена зависимость $\lg D$ от d_s^2 и $\lg \sigma$ от $(\varepsilon/k)_s$ для образца, содержащего 9,9 вес.% ПАЛ.

Данные по газопроницаемости ПВТМС, модифицированного радиационной прививкой акрилонитрила [6], а также полученные экспериментальные результаты для системы ПВТМС – привитой ПАЛ, позволяют сделать вывод о том, что предложенный ранее корреляционный подход можно использовать для быстрого и достоверного прогноза по параметрам газопереноса не только для гомополимеров [5] и блок-сополимеров [7], но и для сложных привитых полимерных композиций.

Таким образом, метод радиационной прививочной полимеризации может быть использован для улучшения химической стойкости и транспортных характеристик асимметричных мембран из ПВТМС.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дургарьян С. Г., Тепляков В. В., Кожухова И. Н., Странникова Л. Э. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 67.
2. Stannet V. // Radiat. Phys. Chem. 1981. V. 18. № 1/2. Р. 215.
3. Тепляков В. В., Евсеенко А. Л., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. // Пласт. массы. 1978. № 5. С. 49.
4. Odian G., Kruse R. L. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1969. № 22. Р. 691.
5. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 7. С. 1498.
6. Странникова Л. Э., Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1266.
7. Тепляков В. В., Иевлев А. Л., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 818.

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

Поступила в редакцию
20.09.88

УДК 541(64+14):537.24

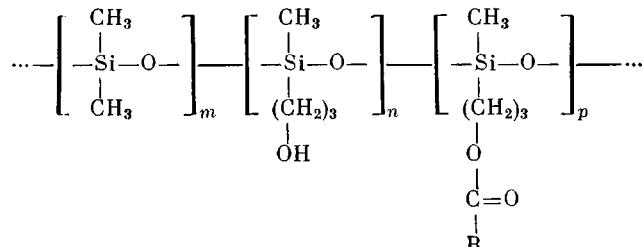
**Ю. С. Булышев, И. И. Пашкин, В. А. Тверской,
А. В. Ткачев**

ФОТОГЕНЕРАЦИЯ НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА В ПОЛИСИЛОКСАНАХ, СОДЕРЖАЩИХ НИТРОАРОМАТИЧЕСКИЕ ФРАГМЕНТЫ

Изучена фотопроводимость полисилоксанов, содержащих в качестве боковых заместителей нитропроизводные флуоренона и дибензопиранона. Эффективность переноса носителей заряда определяется строением полимерной цепи, а эффективность фотогенерации – структурой хромофорной группировки. Величина фоточувствительности зависит от количества нитрогруппы, их положения в молекуле, а также от строения ароматического ядра хромофора. По спектральному порогу фотоэффекта обнаружено возрастание энергетической щели полимеров по мере увеличения степени нитрования заместителя.

К настоящему времени имеется значительное количество работ, посвященных исследованию механизмов фотопроводимости в органических полимерах, содержащих электронодонорные фрагменты [1, 2]. В то же время аналогичных исследований электроноакцепторных полимеров почти нет.

Нами изучена фотопроводимость новых полисилоксанов, содержащих электроноакцепторные группировки (нитропроизводные флуоренона и дибензопиранона), с общей формулой



Средняя ММ всех полимеров $\sim 3 \cdot 10^4$, значения m , n и p , а также структура бокового заместителя R приведены в табл. 1.

Полимеры получены ацилированием сополимера диметилсилоксана (0,25 мол. долей) и гидропропилсилоксана (0,75 мол. долей) хлорангидридами карбоновых кислот соответствующих соединений (например, для синтеза полимера IV использовали хлорангидрид 2,5,7-тринитрофлуоренон-4-карбоновой кислоты). Подробнее о синтезе полисилоксанов с нитроароматическими боковыми заместителями описан в работе [3].