

УДК 541(15+64):547.245

© 1991 г. Л. Э. Стараникова, В. В. Тепляков

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛТРИМЕТИЛСИЛАНА РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВКОЙ АКРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

Изучены кинетические закономерности процесса радиационной прививочной полимеризации акрилонитрила, акролеина и этилакрилата на асимметричных мембранных и гомогенных пленках из поливинилтритильтисилана. Найдено, что прививка акрилонитрила и этилакрилата на пленках из поливинилтритильтисилана (мощность дозы облучения 400–800 рад/с) протекает в диффузионно-контролируемой области, в то время как прививка акролеина не лимитируется диффузией мономера к активным центрам, генерируемым в объеме полимера-подложки. Исследована проницаемость и диффузия ряда газов через пленки из поливинилтритильтисилана, содержащие до 40 вес.% привитого компонента. Полученные результаты обсуждены в рамках моделей газопроницаемости двухфазных систем.

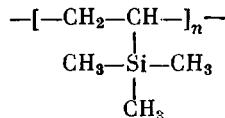
Поливинилтритильтисилан (ПВТМС) известен как полимер, обладающий высокой селективной газопроницаемостью [1]. Сверхтонкие асимметричные мембранны на его основе применяют в различных процессах мембранныго газоразделения (например, выделение H_2 из газовой смеси с N_2 или CH_4 [2], обогащение воздуха кислородом [3]). К настоящему времени в СССР и за рубежом накоплен определенный опыт в науке о полимерных материалах для газоразделительных мембран [4, 5].

Дальнейшее развитие и распространение мембранныго газоразделения требует улучшения характеристик разделительных мембран, прежде всего их селективности, а также стабильности при разделении газовых смесей, содержащих компоненты, взаимодействующие с материалом мембранны.

Одним из перспективных современных методов модификации полимерных материалов является радиационная прививочная полимеризация. Этот метод позволяет модифицировать уже готовые полимерные изделия (пленки, волокна, мембранны) и получать устойчивые полимерные композиции с требуемым набором физико-химических свойств. Варьирование природы прививаемых макроцепей, их числа и распределения в матрице полимера-подложки позволяет в широких пределах изменять диффузионные характеристики привитых сополимеров, их термическую и химическую стабильность, деформационно-прочностные свойства. К сожалению, метод радиационной прививочной полимеризации не нашел широкого применения для получения селективных газоразделительных мембран, так как технология мембранныго газоразделения использует в основном уже имеющийся набор полимерных материалов (гомо- и сополимеры) с известными газоразделительными свойствами.

Газоразделительные мембранны из ПВТМС не обладают стабильностью при разделении газовых смесей, содержащих повышенные концентрации паров углеводородных растворителей. Исследование возможности радиационно-прививочной модификации мембранных материалов, а также реальных газоразделительных мембран позволило бы расширить спектр применения мембранный технологии в процессах нефтехимии и нефтепереработки.

Исследовали асимметричные мембранные и гомогенные пленки из ПВТМС, структурная формула которого имеет следующий вид:



ПВТМС представляет собой аморфный полимер с температурой стеклования $170-180^\circ$ (по последним данным T_c ПВТМС оценивается в 120° [6]). В работе был использован ПВТМС с $M \sim 10^6$ и плотностью $0,885 \text{ г}/\text{cm}^3$.

Гомогенные пленки (толщина 10–200 мкм) получали поливом на целлофан 5%-ного раствора ПВТМС в толуоле при комнатной температуре с последующим вакуумированием до постоянного веса. Асимметричные мембранные, производимые НПО «Пластмассы», имели толщину активного слоя ~0,2 мкм при общей толщине 150–200 мкм.

В качестве прививаемых мономеров использовали свежеперегнанные акрилонитрил (АН), акролеин (Акр) и этилакрилат (ЭА), стабилизированные гидрохиноном (0,5–2 вес. %).

Прививочную полимеризацию проводили методом совместного облучения (^{60}Co) полимерных мембран и мономера в паровой фазе в атмосфере Ar при мощностях дозы $I=400-800 \text{ рад}/\text{с}$. По окончании прививки пленки вакуумировали при 40° до постоянного веса. Количество образующегося акрилового гомополимера, которое определяли путем обработки модифицированных пленок (или мембран) селективным растворителем (диметилформамидом – для полиакрилонитрила (ПАН), ацетоном – для полиакролеина (ПАкр) и полиэтилакрилата (ПЭА)), в случае прививки АН и Акр составляло 2–5%, а в случае прививки ЭА – 30–40% от ΔW (ΔW – увеличение веса мембранны за счет прививки ПАН, ПАкр или ПЭА). Плотность полимерных пленок определяли на градиентной колонке по методике [7].

Определение коэффициентов диффузии и равновесных концентраций акриловых мономеров в пленках из ПВТМС проводили в условиях, при которых осуществляли радиационную прививочную полимеризацию, т. е. при температуре $\sim 25^\circ$ и давлении насыщенных паров мономеров (для Акр, АН и ЭА это составляло $\sim 290, 115$ и 38 торр соответственно). Измерения проводили сорбционным весовым методом [8]. Равновесную концентрацию сорбата в ПВТМС вычисляли из соотношения $m = m_\infty/V$, где m_∞ – равновесное количество поглощенного сорбата, моль; V – объем полимерного образца, л. Коэффициенты диффузии АН, Акр и ЭА в ПВТМС вычисляли из кинетических кривых сорбции, используя метод линеаризации [9].

Для изучения распределения привитого полимера по толщине пленки получали ноперечные срезы, напыляли их углеродом и исследовали поверхность в обратно рассеянных электронах¹. Рентгеноспектральный анализ (РСА) проводили на приборе типа «Сатевах МВХ-1», используя излучение линии $\text{Si}K_\alpha$ при токе пучка электронов $6 \cdot 10^{-9} \text{ А}$ и ускоряющем напряжении 10 кВ.

Для определения растворимости в углеводородных растворителях модифицированные пленки и мембранны выдерживали в гептане при 23° до прекращения потери массы. Величину растворимости оценивали в виде отношения массы золь-фракции к начальной массе образца.

Измерения параметров газопроницаемости осуществляли на газохроматографической установке с помощью ячейки дифференциального типа в интервале температур $20-80^\circ$ и перепаде парциальных давлений исследуемых газов¹ ат [10]. Коэффициенты диффузии газов определяли из дифференциальных кривых проницаемости по методу линеаризации, используя полную форму экспериментальной кинетической кривой. Результаты обработки с помощью ЭВМ кинетических кривых газопроницаемости показали, что диффузионный процесс может быть описан теоретическими зависимостями в соответствии с уравнением Фика с одним постоянным коэффициентом диффузии (факторы корреляции с теоретической кривой составляли 0,999). Коэффициенты растворимости газов s ($\text{см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{см рт. ст.}$) рассчитывали косвенно из выражения $s = P/D$, где P – коэффициент проницаемости газа, $\text{см}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{см рт. ст.}$; D – коэффициент диффузии газа, $\text{см}^2/\text{с}$.

При радиационной прививочной полимеризации акриловых мономеров на асимметричных и гомогенных пленках из ПВТМС количество привитого полимера возрастает с увеличением времени облучения (дозы облучения). Ранее было найдено, что если при прививке АН скорость радиационной прививочной полимеризации \bar{R}_p на асимметричных мембранных выше, чем на гомогенных пленках толщиной 80–100 мкм [11], то при прививке Акр \bar{R}_p на асимметричных мембранных и гомогенных пленках практически одинаковы [12]. Изучение кинетических закономерностей процесса прививочной полимеризации акриловых мономеров на пленках и мембранных из ПВТМС показало, что при прививке Акр при $I \sim 400-$

¹ Исследование структуры привитых композиций методом РСА выполнены в ИНХС им. А. В. Топчиева АН СССР И. А. Литвиновым.

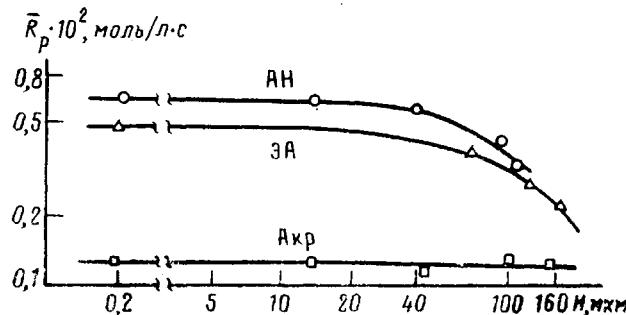


Рис. 1. Зависимость $\lg -\lg$ скорости прививочной полимеризации АН, Акр и ЭА от толщины пленки из ПВТМС

800 рад/с скорость радиационной прививки не зависит от толщины полимерного образца H , т. е. реакция протекает в кинетической области, и привитой ПАкр должен быть равномерно распределен по сечению пленки. Для систем ПВТМС – АН и ПВТМС – ЭА \bar{R}_p уменьшается с увеличением толщины пленки, следовательно, прививка является диффузионно-контролируемым процессом (т. е. скорость прививочной полимеризации лимитируется диффузией мономера к активным центрам, генерируемым в объеме полимера-подложки). Для таких систем, согласно литературным данным [13], следует ожидать неравномерное распределение привитого полимера по толщине образца (максимальное его количество локализуется у поверхности, минимальное – в центре пленки). По нашим данным, коэффициенты диффузии исследуемых мономеров в ПВТМС в условиях, при которых проводили прививку, составляют для АН, ЭА и Акр $0,16 \cdot 10^{-8}$, $0,38 \cdot 10^{-8}$ и $0,65 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно. Результаты по изучению кинетических закономерностей процесса радиационной прививочной полимеризации АН, ЭА и Акр на асимметричных мембранных и гомогенных пленках из ПВТМС различной толщины (13–160 мкм) при мощности дозы ~ 430 рад/с приведены на рис. 1 в координатах $\lg \bar{R}_p - \lg H$.

Исследование структуры привитых образцов методом РСА подтвердили наши предположения о характере распределения привитых ПАН, ПАкр и ПЭА в пленках. В качестве примера на рис. 2 приведены спектры модифицированных пленок из ПВТМС, содержащих 38,4 вес. % ПАН, 41,6 вес. % ПЭА и 48,5 вес. % ПАкр (толщина исходных пленок составляла ~ 110 , 155 и 155 мкм). Обращает на себя внимание несколько необычный характер распределения привитого ПЭА в образцах, а именно обеднение поверхностных слоев пленок привитым полимером. Аналогичную картину наблюдали и ранее, например, при прививке бутадиена на ПЭ и ПП [14], а также при прививке стирола из метанольного раствора на ПЭ [15]. Данное явление, по мнению авторов, обусловлено тем, что вследствие сложной зависимости скорости полимеризации от концентрации мономера, определяющей вязкость системы и условия обрыва цепи, профиль распределения привитого полимера может отличаться по форме от профиля распределения концентрации мономера по толщине пленки из-за того, что максимальная скорость прививки реализуется при некоторой промежуточной концентрации мономера. В результате этого максимальная концентрация привитого полимера образуется вблизи поверхности, а не на самой поверхности.

Согласно полученным экспериментальным данным, при прививке акриловых мономеров на асимметричных мембранных из ПВТМС при мощностях дозы облучения 400–800 рад/с $\bar{R}_p \sim I^{1/2}$. Скорость радиационной прививочной полимеризации ($I \sim 430$ рад/с) ЭА на асимметричных мембранных из ПВТМС в 3,6, а АН – в 5 раз выше, чем при прививке Акр. Поскольку прививочная полимеризация акриловых мономеров на асимметричных мембранных протекает в кинетической области, то при одной и той же скорости инициирования и близких значениях равновесных концентраций акриловых мономеров в ПВТМС (а по нашим оценкам они со-

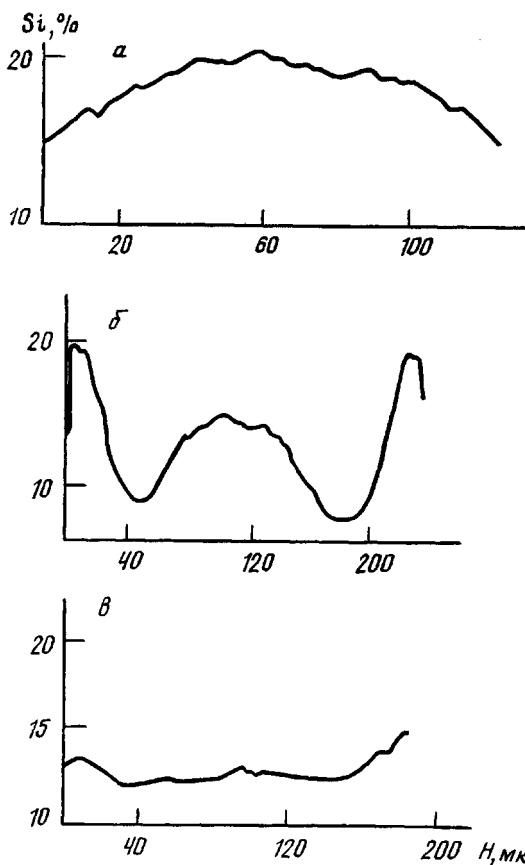


Рис. 2. РСА-спектры пленок из ПВТМС, содержащих 38,4% ПАН (а), 41,6% ПЭА (б) и 48,5% ПАкр (в)

ставляют для АН 2,93, Акр 3,14 и ЭА – 3,36 моль/л) разница в \bar{R}_p , акриловых мономеров обусловлена, скорее всего, разным соотношением констант роста и обрыва цепей.

Прививка АН, Акр и ЭА на пленки и мембранны из ПВТМС приводит к повышению устойчивости модифицированных образцов к воздействию углеводородных растворителей. Одним из факторов, объясняющим это явление, является то, что в процессе синтеза радиационно-привитых систем происходит «сшивание» макромолекул ПВТМС цепями прививаемого полимера. По мере увеличения содержания привитого полимера число «сшивок» возрастает, что приводит к уменьшению золь-фракции (которая, по данным элементного анализа, представляет собой чистый ПВТМС). Понижение растворимости привитых образцов связано также с тем, что макромолекулы ПВТМС, содержащие фрагменты привитого полимера, труднее переходят в раствор.

Для систем с привитыми ПАН и ПЭА растворимость модифицированных мембранны из ПВТМС ниже, чем модифицированных гомогенных пленок (это еще раз подтверждает тот факт, что в пленках из ПВТМС реализуется объемно-неравномерное распределение привитого полимера). Для полимерных композиций с привитым ПАкр растворимость не зависит от толщины образца, т. е. характер распределения привитого ПАкр в пленках и мембранны из ПВТМС одинаков.

Изучение газопроницаемости пленок из ПВТМС, модифицированных радиационной прививкой АН, Акр и ЭА, показало, что прививка акриловых мономеров приводит к уменьшению коэффициентов проницаемости газов. Этот эффект различен для разных газов, что изменяет газоразделятельные свойства привитых композиций. Наиболее заметно уменьшение проницаемости в случае прививки АН [16]. Так, введение в пленку из

Таблица 1

Проницаемость газов через ПВТМС, модифицированный радиационной прививкой АН, Акр и ЭА (25°)

Газ	Образец *	$P \cdot 10^6$, см ³ ·см/см ² ·с·см рт. ст.	$D \cdot 10^6$, см ² /с	$\sigma \cdot 10^3$, см ³ /см ³ ·см рт. ст.	Газ	Образец *	$P \cdot 10^6$, см ³ ·см/см ² ·с·см рт. ст.	$D \cdot 10^6$, см ² /с	$\sigma \cdot 10^3$, см ³ /см ³ ·см рт. ст.
H ₂	ПВТМС	3,02	—	—	Хе	ПВТМС	0,12	0,013	92,3
	ПВТМС : ПАН	0,98	—	—		ПВТМС : ПАН	0,05	0,011	45,5
	ПВТМС : ПАкр	2,26	—	—		ПВТМС : ПАкр	0,08	0,006	133,3
	ПВТМС : ПЭА	2,18	—	—		ПВТМС : ПЭА	0,07	0,012	58,3
He	ПВТМС	2,63	—	—	O ₂	ПВТМС	0,50	0,62	8,1
	ПВТМС : ПАН	1,26	—	—		ПВТМС : ПАН	0,13	0,30	4,3
	ПВТМС : ПАкр	2,05	—	—		ПВТМС : ПАкр	0,35	0,33	10,6
	ПВТМС : ПЭА	1,95	—	—		ПВТМС : ПЭА	0,32	0,39	8,2
Ar	ПВТМС	0,39	0,44	8,9	N ₂	ПВТМС	0,12	0,24	5,0
	ПВТМС : ПАН	0,11	0,26	4,2		ПВТМС : ПАН	0,04	0,19	2,1
	ПВТМС : ПАкр	0,24	0,28	8,6		ПВТМС : ПАкр	0,06	0,15	4,0
	ПВТМС : ПЭА	0,23	0,32	7,2		ПВТМС : ПЭА	0,06	0,13	4,6
Kr	ПВТМС	0,21	0,10	21,0	CO ₂	ПВТМС	1,90	0,39	48,7
	ПВТМС : ПАН	0,09	0,06	15,0		ПВТМС : ПАН	0,63	0,09	70,0
	ПВТМС : ПАкр	0,14	0,05	28,0		ПВТМС : ПАкр	1,22	0,17	71,8
	ПВТМС : ПЭА	0,16	0,08	20,0		ПВТМС : ПЭА	1,29	0,31	41,6
					CH ₄	ПВТМС	0,22	0,11	20,0
						ПВТМС : ПАН	0,06	0,04	15,0
						ПВТМС : ПАкр	0,13	0,07	18,6
						ПВТМС : ПЭА	0,13	0,07	18,6

* Привитые образцы содержали 22,2% ПАН, 20,6% ПАкр и 16,7% ПЭА.

ПВТМС 40 вес.% ПАН приводит к снижению P_{H_2} в 6 раз, P_{Ar} в 10 раз, P_{CO_2} — почти в 16 раз. Это изменение в коэффициентах проницаемости связано в основном с снижением коэффициентов диффузии газов, т. е. с возрастанием диффузионных затруднений в такого рода привитых композициях.

В отличие от системы ПВТМС — привитой ПАН, прививка Акр и ЭА оказывается в меньшей степени на изменении параметров газопереноса [12]. Так, введение в пленку 20,6% ПАкр приводит к уменьшению коэффициентов диффузии CO₂, Kr и Xe более чем в 2 раза, в то время как коэффициенты проницаемости этих газов уменьшаются в среднем в 1,5 раза. В табл. 1 в качестве примера приведены величины P , D и σ исследуемых газов для ПВТМС, а также образов, содержащих 22,2 вес.% ПАН, 20,6 вес.% ПАкр и 16,7 вес.% ПЭА.

Радиационная прививочная полимеризация акриловых мономеров на ПВТМС приводит к возрастанию селективности проницаемости ряда газов (табл. 2). Например, для образца с 22,2 вес.% ПАН селективность газопроницаемости (α) He/N₂ и He/CO₂ в среднем на 50%, а He/CH₄ — почти на 80% выше, чем соответствующие значения для ПВТМС. Это, по-видимому, связано с тем, что ПАН обладает высокой селективностью при разделении ряда газов (например, $\alpha_{He/N_2} \sim 3300$, $\alpha_{He/CO_2} \sim 300$ [17]), и это свойство частично реализуется в привитых системах. Поскольку α_{O_2/N_2} для ПАН невелика (~1,8), то введение фрагментов ПАН в матрицу ПВТМС приводит к уменьшению селективности при разделении пары O₂/N₂.

Повышение температуры приводит, с одной стороны, к росту значений коэффициентов проницаемости, с другой стороны — к уменьшению селективности газоразделения для всех изученных полимерных образцов.

В ходе радиационной прививочной полимеризации рост привитых цепей осуществляется на активных центрах, генерируемых в объеме поли-

Таблица 2

Селективность проницаемости ряда газов для пленок из ПВТМС, модифицированных радиационной прививкой АН, Акр и ЭА (25°)

Образец *	$\alpha_{\text{He}/\text{N}_2}$	$\alpha_{\text{He}/\text{CO}_2}$	$\alpha_{\text{He}/\text{CH}_4}$	$\alpha_{\text{H}_2/\text{CH}_4}$	$\alpha_{\text{O}_2/\text{N}_2}$
ПВТМС	22	1,4	12	14	4,2
ПВТМС : ПАН					
92,6 : 7,4	22	2,1	15	14	3,2
81,6 : 18,4	33	1,8	21	18	4,0
77,8 : 22,2	32	2,0	21	16	3,3
60,0 : 40,0	37	2,4	37	26	2,5
ПВТМС : ПАкр					
90,1 : 9,9	27	1,6	14	17	4,7
87,0 : 13,0	32	2,0	17	19	4,6
79,4 : 20,6	34	1,7	16	17	5,8
ПВТМС : ПЭА					
83,3 : 16,7	33	1,5	15	17	5,3
75,8 : 24,2	34	1,3	15	16	6,0
63,3 : 36,7	28	1,4	14	15	3,6

* Цифры — весовое соотношение ПВТМС и привитого полимера.

мера — подложки. В связи с этим следует ожидать организацию фазовой структуры полимерной системы в виде дисперсий различных типов (особенно при невысоких степенях прививки). К настоящему времени предложено много математических моделей для оценки параметров газопереноса в гетерогенных, в частности двухфазных, полимерных композициях. Примерами исследованных таким образом полимерных систем являются сополимеры (стирол-бутадиеновые [18], стирол-силиксановые [19], сульфон-силиксановые [20]) и смеси полимеров (ПЭ — полидиметилсиликсан [21], ПВХ — ПАН — ПБ [22]).

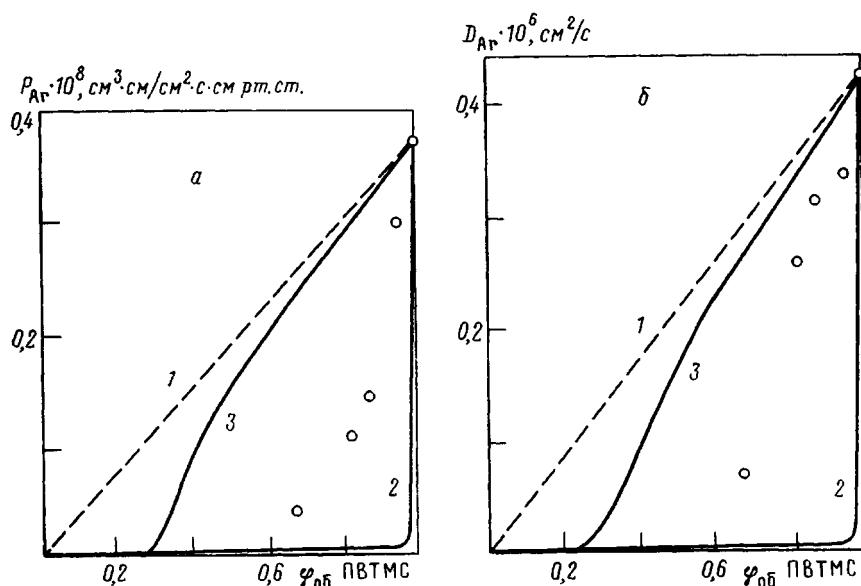


Рис. 3. Зависимость P_{Ar} (а) и D_{Ar} (б) от состава полимерной композиции ПВТМС — привитой ПАН: 1 и 2 — слоистая среда параллельна и перпендикулярна диффузионному потоку; 3 — дисперсии в виде сфер; точки — экспериментальные данные

Нами проведен анализ полученных экспериментальных данных по газопроницаемости привитых систем в рамках обобщенной модели, предложенной в работе [23]. Результаты обработки параметров газопроницаемости аргона (P , D) в исследованных композициях ПВТМС – ПАН приведены на рис. 3. Видно, что экспериментально определенные значения коэффициентов проницаемости и диффузии аргона находятся в области, ограниченной величинами, характерными для дисперсий сферических частиц ПАН в дисперсионной среде ПВТМС и бислойных композиций. Анализ данных по проницаемости и диффузии инертных и других газов, а также по селективности газопроницаемости свидетельствует о том, что по мере увеличения объемной доли привитого полимера ($\phi_{об}$) фазовая организация привитых сополимеров эволюционирует от систем, близких к равномерным дисперсиям, к системам с неравномерным распределением привитого компонента, поверхность которых обогащены ПАН [24].

Таким образом, полученные экспериментальные данные по кинетическим закономерностям процесса радиационной прививочной полимеризации акриловых мономеров на асимметричных мембранах и гомогенных пленках из ПВТМС, а также по свойствам полученных образцов (газопроницаемости, селективности, устойчивости к воздействию углеводородных растворителей) свидетельствуют о возможности целенаправленной модификации как мембранных материалов, так и газоразделительных мембран.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волков В. В. // Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС им. А. В. Топчиева АН ССР, 1979. 21 с.
2. Ямпольский Ю. П., Дургарьян С. Г. // Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 5. С. 278.
3. Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Тр. Моск. хим.-технол. ин-та им. Д. И. Менделеева. М., 1982. Вып. 122. С. 108.
4. Журн. ВХО им. Д. И. Менделеева. 1985. Т. 30. № 4. 120 с.
5. Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications/Ed. by Bungay P. M., Lonsdale H. K., de Pinho M. N. Dordrecht; Boston; Lancaster; Tokyu, 1986. 733 Р.
6. Антипов Е. М., Поликарпов В. М., Семенов О. Б., Хотимский В. С., Платэ Н. А. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 11. С. 2404.
7. Вундерлих Б. // Физика микромолекул. М., 1976. С. 441.
8. Малкин А. Я., Чалых А. Е. // Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М., 1979. С. 257.
9. Швыриев А. А., Бекман И. Н. // Вестн. МГУ. Химия. 1981. Т. 22. № 5. С. 417.
10. Тепляков В. В., Евсеенко А. Л., Новицкий Э. Г., Дургарьян С. Г. // Пласт. массы. 1978. № 5. С. 49.
11. Дургарьян С. Г., Тепляков В. В., Кожухова И. Н., Стараникова Л. Э. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 1. С. 67.
12. Стараникова Л. Э., Тепляков В. В., Кожухова И. Н., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 526.
13. Odian G., Kruse R. // J. Polymer Sci. Polymer Symp. 1969. № 22. Р. 691.
14. Furukoshi A., Kadonaga M. // J. Appl. Polymer Sci. 1966. V. 10. № 1. Р. 127.
15. Matsuo H., Iino K., Kondo M. // J. Appl. Polymer Sci. 1963. V. 7. № 5. Р. 1833.
16. Стараникова Л. Э., Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1266.
17. Allen S. M., Fujii M., Stannet V., Hopfenberg H. B., Williams J. L. // J. Membr. Sci. 1977. V. 2. № 2. Р. 153.
18. Odani H., Taira K., Nemoto N., Kurata M. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto University. 1975. V. 53. № 2. Р. 216.
19. Barrie J. A., Munday K. // J. Membr. Sci. 1983. V. 13. № 1. Р. 175.
20. Robeson L. M., Noshay A., Matzner M., Merriam C. // Angew. Makromolek. Chemie. 1973. B. 29/30. № 355. S. 47.
21. Barrie J. A., Ismail J. B. // J. Membr. Sci. 1983. V. 13. № 1. Р. 197.
22. Shur Y. J., Ranby B. // J. Appl. Polymer Sci. 1975. V. 19. № 1. Р. 1337.
23. Иевлев А. Л. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1985. 180 с.
24. Стараникова Л. Э. // Дис. ... канд. хим. наук. М.: МГУ, 1989. 163 с.

L. E. Starannikova, V. V. Teplyakov

**MODIFICATION OF POLYVINYLTRIMETHYLSILANE
WITH RADIATION-INDUCED GRAFTING OF ACRYLIC
MONOMERS**

S u m m a r y

Kinetic regularities of radiation-induced graft polymerization of acrylonitrile, acrylaldehyde and ethyl acrylate onto asymmetric membranes and homogeneous films of polyvinyltrimethylsilane have been studied. Grafting of acrylonitrile and ethyl acrylate (the dose power is equal to 400-800 rad/s) is shown to proceed in the diffusional region, while the grafting of acrylaldehyde is not limited by diffusion of a monomer to the active centres generated inside the polymer-carrier. The permeability and diffusion of some gases throughout the polyvinyltrimethylsilane films containing up to 40 weight% of the grafted component has been studied. The obtained results are discussed in the framework of the models of gas permeability of two-phase systems.