

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) 33

1991

№ 7

УДК 541(64+15) : 542.952

© 1991 г. С. А. Павлов, Э. Н. Телешов

ПРИМЕНЕНИЕ РАДИАЦИОННОЙ ПРИВИВОЧНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДЛЯ СИНТЕЗА И МОДИФИКАЦИИ ГАЗОРАЗДЕЛИТЕЛЬНЫХ МЕМБРАН

Обзор

Рассмотрены синтетические возможности метода радиационной прививочной полимеризации для синтеза и модификации мембран и функционализации материалов мембранных технологий. Основное внимание уделено вопросам синтеза газоразделительных мембран. В этом плане затронуты также вопросы признания мембран гидрофильных и ионообменных свойств. Проанализирована взаимосвязь между сорбционными, диффузионными и некоторыми другими свойствами мембран, особенностями их структуры и условиями проведения синтеза.

ВВЕДЕНИЕ

Возникновение метода радиационной прививочной полимеризации (РПП) как самостоятельной отрасли полимерной химии тесно связано с интенсивным развитием ядерной энергетики и ускорительной техники в конце 50-х и начале 60-х годов. Бурное развитие мембранных технологий, происходящее в последнее время как в нашей стране, так и за рубежом, стимулировало дальнейшее развитие РПП — эффективного и универсального способа синтеза и модификации материалов мембранных технологий. Основные достоинства метода РПП, привлекшие пристальное внимание исследователей и технологов, были отмечены еще на раннем этапе его развития [1—5]. Здесь мы рассмотрим лишь те аспекты, которые имеют принципиальное значение для применения метода в целях синтеза новых и модификации существующих газоразделительных мембран (ГРМ).

Во-первых, одним из основных достоинств РПП является универсальность, позволяющая проводить прививку к широкому кругу как полимерных, так и неорганических материалов. Во-вторых, метод дает возможность модифицировать готовые изделия, такие как пленки, полые волокна, асимметричные и микропористые мембранны и т. п., не только существенно улучшая их, но и придавая им совершенно новые свойства. В-третьих, для рассматриваемых процессов модификации характерны простое аппаратурное оформление и, что сейчас особенно актуально, экологическая чистота. Кроме того, РПП следует рассматривать как уникальный метод «функционализации» химически инертных полимеров, таких, как фторопласти, полиолефины и другие подобные им материалы.

Из большого числа специфических закономерностей РПП в данном обзоре будут рассмотрены, в основном, те аспекты механизмов полимеризации, которые непосредственно сказываются на транспортных, разделятельных, сорбционных, электрических и некоторых других свойствах синтезированных материалов.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ВОЗМОЖНОСТИ РПП

Можно различить два основных пути синтеза функциональных мембран методом РПП. Первый — прививка мономеров, несущих требуемые функциональные группы и второй — прививка мономеров, способных к дальнейшей химической модификации.

Прививка функциональных мономеров. Круг таких мономеров достаточно широк. Наибольшее распространение получила прививка непредельных карбоновых кислот (акриловой и метакриловой) [6–16] и непредельных азотсодержащих оснований (винилпиридинов) [17–20]. Существенный интерес для мембранных технологий представляет прививка мономеров, несущих гидрофильные иононогенные и полярные группы: акриламида, N-винилпииролидона, глицидилметакрилата [21–31]. Прививкой этих мономеров могут быть получены обратноосмотические, ультрафильтрационные мембранные, а также мембранны медицинского назначения. Все большее применение для придания мембранным ионообменных свойств в последнее время находит прививка непредельных сульфокислот, аминоалкилакрилатов, а также непредельных фторсодержащих кислот [32–36]. Прививка последних позволяет получать мембранные с повышенной химической стойкостью, способные работать в агрессивных средах.

Дополнительные возможности в синтезе привитых сополимеров дает проведение полимеризации по ионному механизму. Этим методом можно осуществить прививку мономеров, не склонных к полимеризации по радикальному механизму (винилбутиловый эфир, α -метилстирол, изобутилен, фенил- и бутилизоцианат), а также в ряде случаев повысить степень прививки некоторых других мономеров (4-винилпиридин, триметилвинилсилан) [37].

Вместе с тем следует отметить, что метод прививки функциональных мономеров имеет определенные ограничения, связанные с большими различиями их молекулярных свойств, что в свою очередь обуславливает весьма сильный разброс в скоростях диффузии, величинах равновесной сорбции и, как следствие, в скоростях прививочной полимеризации. В ряде случаев мономеры, несущие требуемые функциональные группы, могут быть малодоступны или неактивны в РПП.

Прививка полимеров, способных к дальнейшей химической модификации. Этот путь существенно расширяет синтетические возможности РПП. С одной стороны, он позволяет использовать мономеры, наиболее удобные для прививки к данной подложке, и с другой – прививать такие функциональные группы, для которых малодоступны содержащие их мономеры, что позволяет получать привитые цепи, которые в некоторых случаях не могут быть получены прививкой соответствующих функциональных мономеров. Здесь следует в первую очередь отметить возможности, которые открывает радиационная прививочная полимеризация стирола, весьма эффективно прививающаяся к большинству практически важных полимерных подложек. Привитые цепи ПС могут быть подвергнуты ряду полимераналогичных превращений, которые, в первом приближении, протекают аналогично соответствующим реакциям для гомополимера, полученного, например, методом сус펜зионной полимеризации [38].

Среди этих многочисленных реакций здесь отметим лишь наиболее интересные для синтеза и модификации мембран. Одной из них является сульфирование привитого ПС в бензольное кольцо [39], которое, как правило, используется для получения ионообменных мембран. Для синтеза мембран, обладающих повышенной стойкостью в агрессивных средах, применяют прививку фторсодержащих производных стирола (например, трифтостирола) к фторопластам с последующим сульфированием привитого полимера [40]. В целях проведения сульфирования в менее жестких условиях реакцию осуществляют хлорсульфоновой кислотой при температурах, близких к комнатной [39], что особенно важно в случаях, когда требуется сохранить, по мере возможности, неизменной структуру исходного материала, как, в частности, при модификации асимметричных и микропористых мембран.

Хлорметилирование привитого ПС обычно проводят монохлордиметиловым эфиром в присутствии катализаторов (четыреххлористого олова [38], после чего для дальнейшего модифицирования применяют большое число реакций, позволяющих вводить в материал функциональные группы различной природы: альдегидные, карбоксильные, тиоэфирные, полиэфирные, четвертичные аммониевые, фенилфосфоновые и др. [41, 42].

Используют также реакции хлорметилирования привитого поли- α , β , β -трифторметириола. Введение аминогрупп с последующей обработкой серной кислотой, в частности, позволяет синтезировать ионообменные мембранные с повышенной окислительной стойкостью [43].

Введение функциональных групп в привитые цепи ПС может быть осуществлено через промежуточное введение в бензольное кольцо лития [38]. Дальнейшими реакциями можно ввести карбоксильные, тиольные, а также некоторые другие функциональные группы.

Для получения катионитовых мембран и мембран медицинского назначения широко применяется реакция кватернизации привитого поли-4-винилпиридина с получением четвертичного аммониевого основания [15].

Прививка полиакролеина позволяет ввести в материал реакционноспособные альдегидные группы. Реакцией привитых цепей с бисульфитом натрия можно получать привитые бисульфитные производные, а с моноэтаноламином – привитые оксимы [43, 44], которые могут быть эффективно использованы для модификации мембран медицинского назначения. Определенный интерес представляет синтез сульфонпроизводных на основе привитого к ПЭ 2,3-эпоксипропилакрилата реакцией с бисульфитом натрия [45], который позволяет получать мембранные, по мнению авторов, близкие по свойствам к нафионаовым, однако, склонные к гидролизу по эфирной связи.

Следует также отметить реакцию привитого ПАН с гидроксиламином с целью синтеза привитого амидоксима. Получаемые таким образом мембранны на основе ПЭ-пленок обладают высокими ионселективными свойствами [46]. Привитой ПВС может быть получен омылением привитого ПВА [47]. Мембранны, содержащие привитой ПВС, в настоящее время применяют для обратного осмоса и разделения жидких смесей путем испарения.

Интересные возможности для модификации мембран открывает одновременная или последовательная прививка нескольких мономеров различной природы. Привитые цепи здесь могут представлять собой или статистические, или блок-сополимеры. Такие методы модификации были, в частности, использованы для синтеза микромозаичных мембран [48, 49]. Однако, возможности этого метода изучены еще недостаточно.

СТРУКТУРА РАДИАЦИОННО-ПРИВИТЫХ МЕМБРАН

Основной особенностью строения радиационно-привитых материалов, существенно влияющей на их мембранные свойства, является их гетерогенный характер. Можно выделить два уровня гетерогенных структур: микрогетерогенность, связанную со склонностью привитых цепей к образованию собственных надмолекулярных структур и макрогетерогенность, обусловленную неравномерностью распределения привитого полимера по сечению мембранны.

Распределение привитого полимера по сечению и его влияние на свойства мембран. Можно различить два предельных случая распределения привитого полимера и соответственно два предельных режима протекания процесса прививки: поверхностный и объемный. На практике, однако, наиболее часто реализуется промежуточный случай, когда поверхностные слои мембранны обогащены привитым полимером по сравнению с его центральной частью. Следует отметить, что обнаружен также иной тип распределения, при котором привитой фазой обогащена центральная часть образца [50].

Из экспериментально исследованных систем к чисто поверхностному протеканию реакции приближаются процессы прививки к твердым неорганическим материалам, где диффузия мономера в объем подложки не происходит, и реакция протекает в адсорбционном слое [51]. Однако и в этом случае представления о строго поверхностном характере процесса носят в определенной степени условный характер, т. к. для ряда неорганических адсорбентов (таких как, например, цеолиты) различия между адсорбией и растворением в объеме условны.

Принято считать, что для реализации объемного режима протекания прививки требуется, чтобы сорбция мономера в матрице была велика и скорость диффузии существенно превышала скорость полимеризации. Однако, как будет показано ниже, природа формирования структур в привитых мембранных в достаточной степени сложна и часто не согласуется с предсказаниями, сделанными на основе подобного рода упрощенных диффузионных представлений.

О диффузионной природе возникновения макрогетерогенности привитых материалов. Представления о диффузионных задержках получили широкое распространение в литературе для объяснения причин наблюдаемой на опыте неоднородности распределения привитого полимера по сечению модифицируемого образца. Вследствие большой важности этого вопроса для практического применения методов РПП остановимся на нем более подробно.

Обычно предполагают, что причиной неоднородности является падение концентрации мономера в пленке вследствие диффузионных задержек, причем распределение накапливающегося в ходе прививки полимера определенным образом повторяет концентрационный профиль мономера [5]. Анализ ситуации проводится в рамках решения линейного диффузионно-кинетического уравнения типа

$$\frac{\partial \sigma(x, t)}{\partial t} = D \nabla^2 \sigma(x, t) - f(\sigma), \quad (1)$$

где $f(\sigma)$ — эффективная скорость реакции, σ — текущая концентрация адсорбированного мономера. Границные и начальные условия имеют следующий вид:

$$\sigma(x, 0) = \sigma^*, \quad \sigma(0, t) = \sigma^*, \quad [\partial \sigma / \partial x]_{x=L/2} = 0 \quad (2)$$

Здесь σ^* — равновесная концентрация (сорбция) мономера, L — толщина пленки. В общем случае кинетика реакции соответствует n -му порядку, так что

$$f(\sigma) = k\sigma^n \quad (3)$$

Далее, как правило, делается предположение об установлении стационарного потока мономера в системе, что позволяет значительно упростить расчеты. Однако вопрос о стационарном или нестационарном протекании диффузии, по-видимому, является открытым в каждом индивидуальном случае. При условии постоянства D и σ^* уравнение (1) можно переписать в виде

$$D \nabla^2 \sigma = k\sigma^n \quad (4)$$

Ситуация, описываемая данным уравнением, была детально рассмотрена в известных работах [52–55]. Для описания РПП эти результаты были адаптированы в работах [56, 57]. Согласно этим представлениям, уравнение (4) целесообразно представить в безразмерном виде путем подстановки безразмерной координаты

$$\xi = x \sqrt{\frac{k\sigma^{n-1}}{D}}, \quad (5)$$

в связи с чем полезно также ввести параметр

$$\psi = \sqrt{\frac{k\sigma^{n-1}}{D}} \quad (6)$$

Связанную с ним величину

$$\alpha = L\psi \quad (7)$$

в литературе по химической кинетике принято называть «модулем Тиле». Видно, что в формулах (5) и (6) под знаком квадратного корня стоит отношение скорости химической реакции к скорости диффузии. Принимая во внимание хорошо известное выражение для стационарной скоро-

сти полимеризации в случае квадратичного

$$v_{\text{кв}} = k_p \sqrt{\frac{v_a}{k_0}} \sigma \quad (8)$$

и линейного механизма обрыва кинетических цепей

$$v_{\text{лин}} = k_p \frac{v_a}{k_0} \sigma \quad (9)$$

можно получить (по аналогии) выражения для параметров

$$\alpha_{\text{кв}} = L\psi = L \left[k_p \sqrt{\frac{v_a}{k_0 D}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10)$$

$$\alpha_{\text{лин}} = L\psi = L \left[k \frac{v_a}{k_0 D} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (11)$$

Соответственно решение стационарного уравнения (4) при граничном условии (2), описывающее профиль распределения концентрации мономера в пленке, имеет вид

$$\sigma(x) = \sigma^* \frac{\operatorname{ch} \psi x}{\operatorname{ch} \psi L} = \sigma^* \frac{\operatorname{ch} \psi x}{\operatorname{ch} \alpha} \quad (12)$$

Пользуясь этим выражением и значением параметра α , можно легко оценить величину средней концентрации мономера в образце и, следовательно, степень падения наблюдаемой скорости реакции за счет диффузионных задержек.

Таким образом, одним из основных следствий рассматриваемых представлений является возникновение стационарного профиля распределения привитой фазы с эффективной глубиной проникновения

$$\delta \sim \frac{1}{\psi} = \sqrt{\frac{D}{k \sigma^{n-1}}} \quad (13)$$

не зависящей от времени, а в случае реакции первого порядка по мономеру и от концентрации

$$\delta \sim \sqrt{D/k} \quad (14)$$

Прициональным обстоятельством является также то, что сам профиль распределения носит вогнутый характер. Здесь мы не приводим расчетные профили распределения, соответствующие решению уравнения (4), их можно найти в работах [5, 58].

Далее рассмотрим соответствие выводов приведенной элементарной теории с экспериментальными данными по изучению макроструктуры привитых мембран. Наибольший интерес в этом плане представляют результаты, полученные методами рентгеновского микроанализа (РМА). Этот метод тесно сопряжен с методикой растровой электронной микроскопии и позволяет регистрировать профиль распределения с пространственным разрешением около 1 мкм [59–62]. Привитую фазу контрастируют ионным обменом с ионами Ca^{2+} , Ag^{2+} , Pb^{2+} или другими, обладающими характеристическим рентгеновским спектром испускания [63–68]. Возможен также и другой вариант метода РМА, когда определяется концентрация не привитых цепей, а цепей матрицы, которая уменьшается в ходе прививки за счет «разбавления» привитой фазой. Так в работе [69] методом РМА определяли профили распределения ПАН, полиакролина и полиэтилакрилата, привитых к мембранам из поливинилтриметилсилана (ПВТМС) путем определения содержания Si в модифицируемой матрице.

Некоторые типичные результаты приведены на рис. 1–3. Общим моментом в поведении этих систем является наличие резкой границы между областями, охваченными прививкой, и центральной части образца, не затронутой реакцией. По мере протекания реакции границы от поверх-

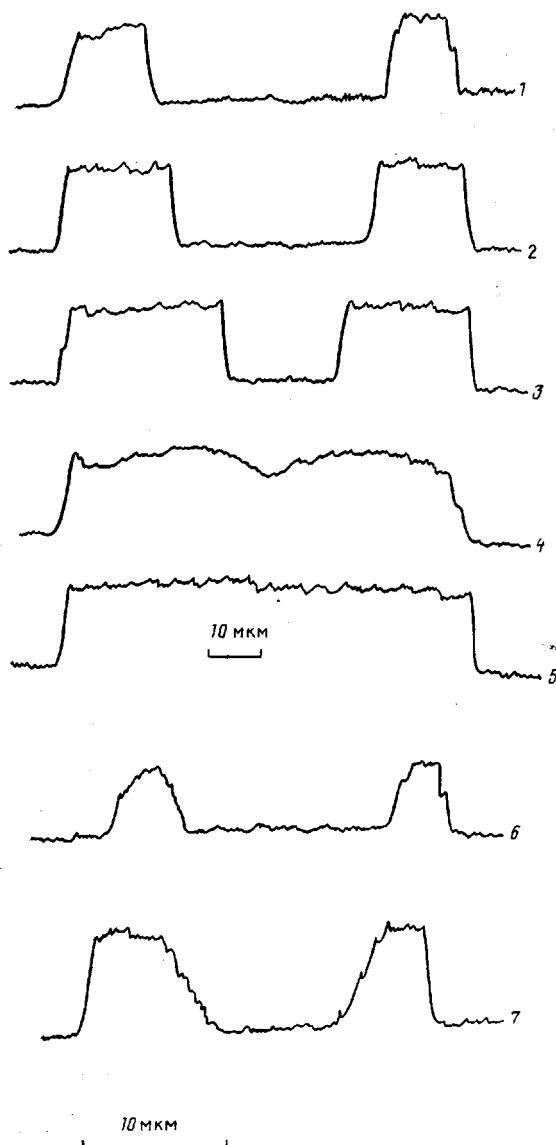


Рис. 1. Профили распределения полиакриловой кислоты, привитой к мембране из сополимера винилиденфторида и тетрафторэтилена, полученные методом РМА [137]. 1–5 – полимеризация из 40%-ного водного раствора мономера (концентрация соли Мора 80 мкмоль/л); 6, 7 – полимеризация из газовой фазы. Выход привитого полимера 13 (1), 27 (2), 42 (3), 54 (4), 73 (5), 28 (6) и 55% (7). Толщина исходной пленки 55 (1–5) и 20 мкм (6, 7). Температура полимеризации 25°. Доза предварительного облучения 1 (1–5) и 5 Мрад (6, 7)

ности образца продвигаются в глубь пленки, причем концентрация привитого полимера в слоях возрастает незначительно. На определенной стадии реакции слои смыкаются в центре пленки, после чего скорость реакции прививки, как правило, падает.

Аналогичное поведение характерно и для некоторых других привитых систем. В работе [70] изучали пострадиационную прививку акриламида к ПП-пленкам, облученным в вакууме. Продвижение фронта привитых слоев в пленке наблюдали непосредственно в оптическом микроскопе. Применение методов сравнения ИК- и МНПВО-спектров в сочетании с оптической микроскопией позволили оценить усредненную степень прививки в привитых слоях, которая оказалась близкой к предельной.

Возникновение резких фронтов наблюдали также при прививке стирола к полиолефинам (ПО) [71]. Авторы полагают, что характер при-

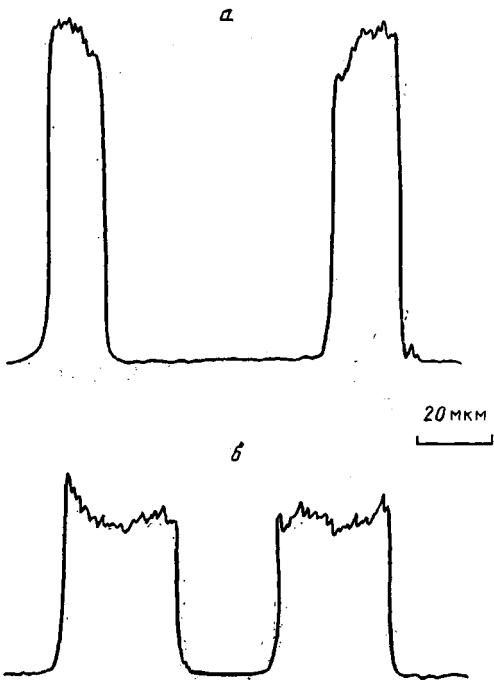


Рис. 2. Профили распределения полиакриловой кислоты по сечению пленки из ПЭ, полученные методом РМА [66]. Прививка проведена из 60%-ного водного раствора мономера. Доза предварительного облучения 1 Мрад. Выход привитого полимера: 40% – без добавления в раствор ингибитора (а), 33,1% в присутствии соли Мора в концентрации 4 ммоль/л (б)

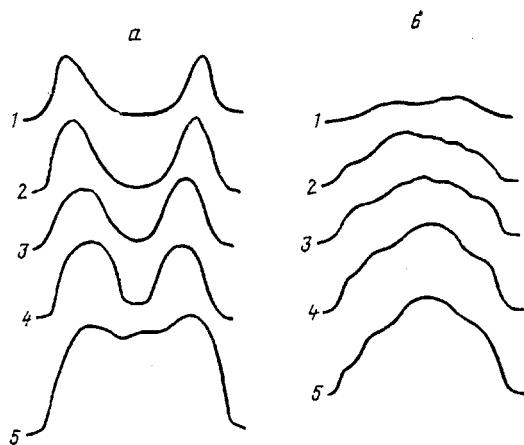


Рис. 3. Профили распределения привитой фазы при прививке α,β,β -трифторакрилата к ПЭ-пленке полученные методом РМА [50]. Прививку проводили из жидкой фазы методом постэффекта в массе мономера (а) и из раствора мономера во фреоне-113 (б). Выход привитого полимера а: 18,8 (1), 25,1 (2), 31,7 (3); 45,9 (4), 78,5 (5); б: 18,6 (1), 25,4 (2), 31,6 (3), 44,1 (4) и 56,1% (5). Доза предварительного облучения 1 Мрад

вивки в значительной мере определяется напряжениями, возникающими в матрице при ее набухании в мономере и последующей полимеризации.

Важно отметить, что установленный характер протекания реакции находится в определенном противоречии с рассмотренными выше элементарными диффузионными представлениями. Так, сам факт зависимости толщины привитого слоя δ от времени указывает на нестационарный характер процесса и соответственно на невыполнимость уравнения (4), что в свою очередь ставит под сомнение правомерность применения кри-

терия α для анализа диффузионной кинетики в данных системах. Тем не менее можно предположить, что причиной наблюдаемой нестационарности является процесс установления диффузионного потока согласно уравнению (1). Действительно, время установления стационарного потока $\tau \sim L^2/6D$ при характерных значениях коэффициента диффузии $D \approx 10^{-9} - 10^{-3}$ см²/с и толщинах мембран $L \approx 10 - 50$ мкм по порядку величины составляет от нескольких минут до 1 ч, что в принципе сопоставимо с временем протекания реакции. Однако вогнутый характер профиля распределения, предсказываемый уравнением (12), также находится в качественном противоречии с наблюдаемым на опыте сильно выпуклым, практически прямогоугольным фронтом.

Таким образом, отмеченные обстоятельства дают основания полагать, что схема анализа диффузионной кинетики, основанная на выражениях (4) – (12) имеет весьма ограниченную область применения. В связи с этим, в частности, следует отметить, что определение параметров диффузионного процесса привитой полимеризации, проведенное в работах [72, 73], нельзя признать в достаточной степени корректным без дополнительной информации об установлении стационарного состояния, а также о деталях характера профиля распределения.

Отсутствие качественного соответствия выводов диффузионной теории и экспериментальных данных по распределению ПАК, полиакролеина, ПАН и некоторых других при их прививке на ПЭ из газовой фазы отмечается также в работах [74, 75], где исходное диффузионно-кинетическое уравнение (1) было модифицировано путем учета изменения граничных условий по мере накопления привитого полимера, а также учета зависимости D от концентрации сорбированного мономера и привитого полимера. Как показали подробные расчеты, учет этих факторов не позволяет в полной мере объяснить возникновение ступенчатого профиля распределения в достаточно широком диапазоне изменения диффузионных и кинетических параметров системы. В связи с этим авторы также приходят к необходимости учета недиффузионных факторов, связанных с зависимостью скорости собственно прививки от изменений, происходящих в системе по мере протекания реакции, причем необходимым условием формирования ступенчатого профиля является экстремальный характер этой зависимости. Следует, однако, отметить, что путь, связанный с учетом изменения сорбционных и диффузионных параметров системы, происходящих в ходе процесса, в дифференциальном уравнении типа (1) сопряжен с большими математическими трудностями и большим объемом вычислений [74, 75]. Здесь, по-видимому, целесообразно сразу использовать нелинейное диффузионно-кинетическое уравнение гиперболического типа [76, 77]

$$\frac{\partial \sigma}{\partial \tau} = \tau_e \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \tau^2} = \operatorname{div}[D_e(\nabla^2 \sigma)^m] - f(\sigma), \quad (15)$$

где $m \leq 1$, а τ_e – эффективное время релаксации. Решение этого уравнения для интересующих нас начальных и граничных условий связано с определенными математическими трудностями. Поэтому, чтобы провести качественный анализ решения, целесообразно рассмотреть более простой случай диффузии в полуограниченное пространство [81], описываемый системой уравнений

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial \sigma}{\partial t} + \tau_e \frac{\partial^2 \sigma}{\partial t^2} = D \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} \\ t=0, \sigma(x)=0 \quad \partial \sigma / \partial t=0 \\ t \geq 0, x=0, \sigma=\sigma_0, \end{array} \right. \quad (16)$$

решение которой может быть получено в аналитической форме. Основная особенность решения – появление резкого фронта, когда для $t < x \sqrt{\tau_e/D}$, $\sigma(x, t)=0$ (рис. 4). Скорость продвижения фронта W опреде-

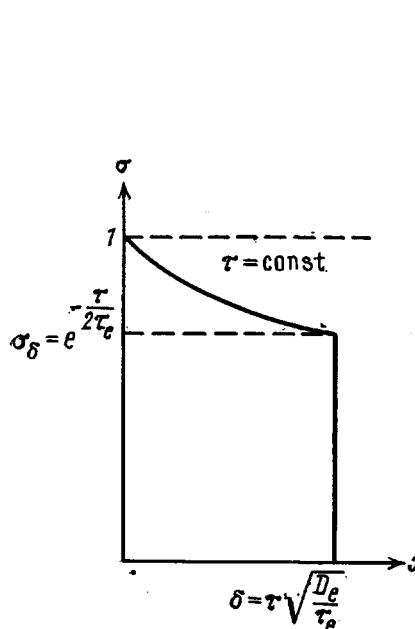


Рис. 4

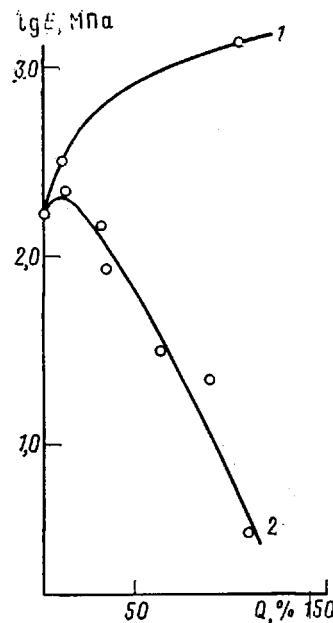


Рис. 5

Рис. 4. Профиль распределения концентрации σ в соответствии с решением уравнения (16)

Рис. 5. Зависимость модуля упругости мембраны из сополимера тетрафторэтилена и винилиденфтормида, модифицированной прививкой полиакриловой кислоты, от концентрации привитого полимера в сухом состоянии (1) и при относительной влажности 100% (2)

ляется эффективным коэффициентом диффузии и обобщенным временем релаксации

$$W \sim \sqrt{D/\tau_e}, \quad (17)$$

и соответственно глубина проникновения будет следующей:

$$\delta \sim t \sqrt{D/\tau_e}, \quad (18)$$

а концентрация на границе фронта равна

$$\sigma(\delta, t) \sim \exp(-t/2\tau_e) \quad (19)$$

Далее необходимо отметить, что приведенные уравнения вполне адекватно описывают экспериментальный профиль, однако полностью не раскрывают механизма его возникновения. Параметр τ_e носит достаточно формальный характер и в общем случае характеризует скорость изменения свойств диффузионной среды под действием диффузионного потока. В нашем конкретном случае τ_e можно, видимо, рассматривать как некое характеристическое время релаксации диффузионных свойств матрицы в ходе полимеризации. Вопрос о природе изменения свойств матрицы в ходе прививки также требует специального рассмотрения и изучен в литературе недостаточно. Одним из подходов к этому вопросу явилось возникновение представлений о так называемом «барьерном слое».

Роль «барьерного слоя» и недиффузионных факторов в формировании макрогетерогенной структуры привитых мембран. Одним из основных факторов, приводящих к обострению фронта прививки, согласно рассмотренным выше представлениям, является падение скорости полимеризации в областях, уже охваченных прививкой. В принципе можно указать две причины этого явления: ухудшение диффузионных и сорбционных свойств привитых слоев по мере накопления в них привитого полимера и влияние факторов недиффузионной природы, таких как возрастание скорости обрыва или падение скоростей инициирования или роста кине-

тических цепей в зонах, охваченных прививкой. В работах [74, 75, 78] ухудшение диффузионных характеристик пленок с привитыми ПАН и ПАК связывается с особыми барьерными свойствами привитых слоев указанных полимеров. В пользу этого предположения свидетельствует то, что усиление неравномерности распределения привитого полимера при высоких мощностях доз сопровождается, как правило, существенно более сильным падением проницаемости и коэффициентов диффузии, чем при равномерном распределении.

Вместе с тем необходимо отметить, что образование ступенчатых профилей распределения наблюдается также и в системах, где нет серьезных оснований ожидать падения проницаемости привитых слоев. Это обстоятельство позволило сделать предположения о важной роли недиффузионных факторов в формировании наблюдаемой слоистой структуры привитых мембран. Так, в работе [79] предложена модель зоны прививки, согласно которой на границе зоны с непривитым центральным участком матрицы мономер вступает в реакцию, причем рост цепи происходит в зоне прививки, а позади зоны прививки (в привитом слое) рост цепей прекращается. Протяженность зоны прививки предположительно определяется скоростью обрыва кинетических цепей, в то время как скорость ее продвижения зависит от коэффициента диффузии мономера в полимерной матрице. Реакция прививки при этом может не быть диффузионно-контролируемым процессом, так как количество мономера, диффундирующего к фронту, превышает его расход в реакции роста цепей [79].

Таким образом, падение скорости полимеризации в областях, уже охваченных прививкой, является одним из основных факторов, определяющих появление фронтов реакции, и может быть, в принципе, не связано с диффузионными задержками. Определенную роль здесь могут играть процессы фазового расслоения в привитых слоях, ускоряющиеся под действием сорбированного растворителя или мономера и приводящие к интенсификации процессов обрыва. Можно полагать, что решение этого вопроса вряд ли возможно без подробных структурных исследований.

Следовательно, проведенное выше рассмотрение показывает определенное расхождение точек зрения различных авторов на природу возникновения макрогетерогенной структуры привитых материалов. Вместе с тем основой для общего подхода, по нашему мнению, может стать рассмотрение прививки как существенно нелинейного процесса. Образование пространственных структур (т. е. в данном случае фронтов реакции) здесь является лишь частным случаем весьма общего эффекта — самоорганизации в диссилативной системе [80]. Для получения соответствующих автомодельных решений здесь, как было отмечено выше, целесообразно сразу использовать нелинейные диффузионно-кинетические уравнения, а не анализировать влияние переменных коэффициентов диффузии и зависящих от времени граничных условий на характер получаемых решений. В возникновении указанной нелинейности существенную роль играют не диффузионные, а кинетические факторы, связанные с зависимостью скоростей индивидуальных стадий прививочной полимеризации от состояния матрицы. В пользу этих представлений косвенным образом свидетельствуют данные о возможности возникновения профилей, показывающих обогащение привитой фазой не поверхностных, а центральной части мембранны, как, например, в случае прививки α,β,β -трифтакрилата к ПЭ-пленкам в присутствии фреона-113 [50] или прививки акрилонитрила, акролеина и некоторых других мономеров к матрице из ПВТМС [69]. Очевидно, что распределения такого типа не могут быть объяснены влиянием диффузии и связаны главным образом с указанными кинетическими факторами.

В заключение этого раздела кратко сформулируем экспериментальные предпосылки возникновения неравномерного распределения привитой фазы в мембранах. В ряде систем (таких как, например, акрилонитрил или стирол, привитые на ПЭ и в некоторых других) для прогнозирования характера распределения в первом приближении могут быть применены качественные соображения, основанные на сравнении скоростей

диффузии и полимеризации. В соответствии с этим факторы, повышающие скорость полимеризации (рост мощности дозы при подпучковой полимеризации или дозы предварительного облучения при использовании пострадиационного эффекта), увеличивают неравномерность макрораспределения. Прививка, проведенная на постэффекте, при прочих равных условиях приводит к более равномерному распределению, чем в подпучковой полимеризации.

Однако в целом ряде практических важных систем варьирование (в доступных пределах) экспериментальных условий синтеза принципиально не приводит к однородному распределению. Согласно развитым выше представлениям, здесь следует ориентироваться, не на соотношение скоростей полимеризации и диффузии, а на возможное изменение свойств материала в ходе прививки и степень ее влияния на процесс самой полимеризации.

Равномерного по объему распределения в таких системах можно достичь путем проведения прививки до смыкания фронтов реакции. Изменение экспериментальных условий, таких как концентрация мономера в растворе, доза облучения, температура, может определенным образом влиять на концентрацию привитого полимера в привитых слоях. На эту концентрацию также оказывают влияние природа растворителя и присутствие ингибиторов, которые обычно добавляют для подавления гомополимеризации.

Специальные методы локализации привитых слоев. Локализация привитого полимера в тонком приповерхностном слое мембранный представляет существенный практический интерес для синтеза и модификации асимметричных мембран. Вместе с тем проведение прививки на образцах, облученных γ -излучением или ускоренными электронами, как показывает наш опыт, несмотря на неравномерный характер прививки, не позволяет локализовать полимер в тонком приповерхностном слое, глубиной в доли микрометров. Минимально реализуемая толщина слоев составляет, как правило, мкроны.

Для уменьшения толщин модифицированных слоев, по-видимому, следует обратиться к другим способам создания активных центров полимеризации, чем γ - и e^- -облучение. Весьма полезной в этом плане является обработка поверхности модифицируемого материала плазмой электрического разряда [81–83]. Возникновение радикалов в данном случае обусловлено бомбардировкой поверхности электронами и положительными ионами, причем глубину проникновения в материал будет определять пробег электронов [82]. Можно ожидать, что при энергиях ~ 1 кэВ глубина такой обработки составит 1–10 нм. Проведение постполимеризации на пленках, обработанных плазмой, показало, что здесь действительно удается локализовать прививку в существенно более тонких слоях, чем в описанных выше случаях. Однако следует отметить, что привитые слои оказываются более толстыми, чем следовало бы ожидать из соображений о пробеге электронов, что, по-видимому, обусловлено возможностью миграции радикалов в глубь полимерной матрицы. Так, в частности, толщина привитого слоя ПС, полученного на поверхности пленки из фторопласта Ф-42 путем обработки его в тлеющем разряде, по данным электронной микроскопии, составила порядка 1 мкм, вместо ожидаемого 0,1 мкм.

Весьма тонкие модифицирующие слои могут быть получены полимеризацией в плазме и последующим осаждением на поверхность мембран, однако эти процессы протекают по существенно иным механизмам, чем прививочная полимеризация, и их рассмотрение выходит за рамки настоящего обзора [83].

Согласно литературным данным, поверхностный характер носит прививка, инициируемая УФ-излучением [84, 85], но, к сожалению, в работах по фотопрививке отсутствуют достаточно надежные данные по характеру локализации привитого полимера.

Микрогетерогенная структура привитых мембран. Такая структура была обнаружена практически для всех привитых систем [72]. Склонность привитого полимера к образованию собственной микрофазы приня-

то связывать с термодинамической несовместимостью привитых цепей с матрицей. Кроме этой могут, видимо, существовать и кинетические причины, обусловленные возможной неоднородностью исходной матрицы, которая может приводить к существованию областей, характеризующихся преимущественным протеканием прививки (микрополости и другие дефекты в аморфной фазе). Здесь следует отметить твердо установленный экспериментальный факт локализации привитой фазы в аморфной составляющей исходной матрицы. Характеристический размер неоднородностей, оцениваемый по данным малоугловой рентгенографии, составляет 10 нм. Можно, однако, полагать, что какая-то доля привитого полимера образует более крупные структуры, не рассеивающие в малых углах. Эти структуры, по-видимому, представляют собой агрегаты более мелких элементов. Анализ данных рентгенографии в больших углах показывает, что степень кристалличности исходной матрицы в процессе прививки практически не изменяется. Таким образом, радиационно-привитой полимер представляет собой довольно сложную гетерогенную структуру, содержащую микрофазу собственно привитого полимера, внедренного в аморфную компоненту исходной матрицы, а также не затронутую прививкой ее кристаллическую фазу.

Следует также отметить склонность привитых слоев в ряде случаев к спонтанной ориентации цепей в ходе реакции, что проявляется в возникновении оптической анизотропии в привитых слоях. Оптическую анизотропию проявляют, в частности, привитые слои в системе привитой ПС – ПП, причем анизотропия обусловлена ориентацией цепей матрицы, а не привитого ПС [71]. В работе [16] методами поляризационной микроскопии наблюдали анизотропию в привитых слоях ПАК к фторопласту Ф-42. Наблюдаемые эффекты следует связывать с общими особенностями деформации слойстых структур [86].

Гетерогенная структура привитых материалов на всех уровнях существенно влияет на свойства привитых материалов. Влияние гетерогенности на механические свойства подробно рассмотрено в работе [8], однако ее влияние на транспортные свойства мембран изучено менее детально и будет по мере возможности рассмотрено в последующих разделах.

ГАЗО- И ПАРОПРОНИЦАЕМОСТЬ ПРИВИТЫХ МЕМБРАН

Модификация полимерных мембран методами РПП существенно влияет на их газопроницаемость. Вместе с тем систематическое исследование этого вопроса до настоящего времени практически не проводилось. Данные по коэффициентам проницаемости, диффузии, величинам равновесной сорбции и растворимости газов в радиационно-привитых материалах, представленные в различных работах, характеризуются сильным разбросом. Однако, несмотря на это обстоятельство, представляется возможным проследить некоторые основные закономерности влияния модификации на процессы паро-газопереноса в привитых мембранах.

Проницаемость постоянных газов. Прививка полимеров, повышающих жесткость исходной матрицы, как правило, понижает газопроницаемость материала. Эта закономерность, в частности, вполне определенно прослеживается при модификации полиолефинов прививкой ПАН [87]. Прививка небольших количеств ПАН к ПЭ-пленкам существенно уменьшает газопроницаемость по N_2 , O_2 , CO_2 . Интересно отметить, что дальнейшее увеличение концентрации привитого ПАН приводит к некоторому возрастанию газопроницаемости. Аналогично на газопроницаемость по указанным газам привитых пленок ПЭ влияет прививка ПС [88, 89]. Падение газопроницаемости при малых степенях прививки связывается авторами с увеличением плотности аморфной составляющей и уменьшением подвижности цепей в ходе полимеризации. При этом предполагается, что привитая фаза локализуется в первую очередь вблизи дефектов в упаковке цепей, в микропорах и других структурных дефектах, играющих важную роль в процессах газопереноса. При этом дальнейшее повышение кон-

центрации привитых цепей приводит к разрыхлению аморфной составляющей и возрастанию свободного объема привитой системы, а также к некоторому падению кристалличности ПЭ-матрицы, с чем и связано отмеченное увеличение проницаемости [90]. Растворимость указанных газов в процессе прививки меняется незначительно, что позволяет в свою очередь предположить, что наблюдаемые изменения проницаемости связаны с изменением именно диффузионных характеристик аморфной фазы модифицируемой матрицы. Интересно также отметить, что прививка ПС и ПАН к ПО, как правило, способствует пропорциональному падению проницаемости по постоянным газам, что в общем не вызывает заметного возрастания эффективности разделения.

Экстремальный характер зависимости проницаемости от концентрации привитой фазы позволяет провести определенные аналогии между привитыми и наполненными полимерными системами, для которых подобные зависимости в достаточной степени характерны [91]. Такая аналогия имеет под собой весьма серьезные основания, связанные с микрогетерогенной структурой привитых материалов. Привитая фаза может играть роль практически непроницаемого наполнителя, но также может участвовать в процессе газопереноса. Так, изучение температурной зависимости проницаемости ПЭ с привитым ПС показало, что энергия активации этого процесса E с увеличением степени прививки уменьшается и лежит между значениями E , характерными для ПЭ и ПС, из чего авторы делают вывод о том, что привитой ПС является проводящей фазой [89, 90]. К падению проницаемости по N_2 и CH_4 приводят прививка акрилонитрила и стирола на сополимер тетрафторэтилена и винилфторида. Падение проницаемости в этом случае обусловлено падением коэффициента диффузии D , так как растворимость N_2 и CH_4 с повышением концентрации привитого полимера несколько возрастает. Селективность проницаемости пары N_2/CH_4 при этом изменяется незначительно.

Влияние структуры привитой системы ПС – ПЭВП на растворимость и диффузию газов He, O₂, CO₂, Ar, N₂ изучали в работе [92, 93]. Коэффициенты растворимости указанных газов несколько возрастают с увеличением объемной доли привитого ПС, однако коэффициенты диффузии падают. Авторы отмечают, что прививка ПС не изменяет общую степень кристалличности ПЭ-матрицы, а вызывает уменьшение размеров кристаллитов.

Важную роль в процессе газопереноса через привитые мембранны играют локальное состояние привитых цепей. В работе [94] изучено влияние длины привитых цепей и их конформации на параметры газопереноса в системе полизопрен – ПММА. Авторы сравнили мембранны, полученные радиационной прививкой MMA к полизопрену в среде гексана, когда цепи матрицы находятся в набухшем состоянии, а привитые цепи ПММА свернуты в глобулы, а также мембранны, полученные в среде ацетона, где цепи матрицы свернуты, а цепи ПММА – растянуты. В первом случае наблюдается существенно более резкое падение проницаемости по Ar и N₂, чем во втором. Установлено, что коэффициент растворимости газов практически не изменяется с прививкой, а падение проницаемости связано с падением коэффициентов диффузии. В этой системе было также изучено влияние длины привитых цепей ПММА, которая варьировалась путем подбора соответствующих экспериментальных условий. Установлено, что более сильное падение проницаемости наблюдается для системы с короткими цепями, что обусловлено возможностью более плотной упаковки коротких цепей и соответственно более сильным уменьшением свободного объема.

Большой практический интерес представляет модификация методами РПП мембран из ПВТМС. Было установлено [95, 96], что прививка к этим мембранам ПАН, полиакролеина и полиэтилакрилата существенно уменьшает проницаемость по He, N₂, O₂, CO₂ и Ar, причем величина этого падения оказывается различной для разных газов, что приводит к возрастанию эффективности разделения для некоторых пар газов. В частности, увеличение содержания привитого ПАН до 40% позволяет повысить

селективность по паре He/N_2 от 16 для немодифицированной мембраны до 44 для модифицированной.

Введение в мембрану из ПВТМС фрагментов цепей полиакролеина повышает ее устойчивость к воздействию углеводородных растворителей, что весьма важно для ее практического применения. Доля золь-фракции, которая представляет собой практически чистый ПВТМС, быстро уменьшается с увеличением в образце привитого полимера от 80–60% при малых степенях прививки q (2–4%) до 1–5% при $q \approx 20$ –30%. При $q > 30\%$ мембрана становится нерастворимой в углеводородах [95, 96].

Результаты по газопроницаемости привитых мембран были обработаны авторами с помощью корреляционных соотношений, выведенных в работе [97, 98], что позволило сделать вывод о том, что предложенный ранее корреляционный подход [98] можно использовать для прогнозирования газопроницаемости не только гомо- и блок-сополимеров, но и привитых композиций.

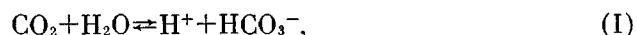
Применение методов РПП для синтеза «псевдожидких» ГРМ. В последнее время для разделения смесей газов основного или кислого характера получило распространение применение так называемых «псевдожидких» мембран. В общем случае под псевдожидкими (или квазижидкими) мембранами понимают системы, в которых жидкий агент активного переноса иммобилизован в полимерной матрице. Полимерной матрицей могут служить как пористая полимерная основа, пропитанная соответствующим растворителем, так и гомогенные мембранны, эффективно в нем набухающие. В частности, было установлено, что весьма высокую эффективность в процессах выделения углекислого газа имеют ионитовые мембранны, находящиеся в набухшем состоянии в воде или водных растворах некоторых активирующих добавок [99–101].

Радиационная прививочная полимеризация является одним из перспективных и универсальных методов синтеза таких мембран. Общие аспекты применения РПП для синтеза ионообменных мембран будут рассмотрены далее, в данном разделе рассмотрим лишь те работы, которые непосредственно касаются вопросов газоразделения.

Было установлено, что повышенная проницаемость подобного типа мембран по CO_2 существенно зависит от содержания в них сорбированной влаги. Так, для мембран, полученных сульфированием ПС, привитого к ПО, проницаемость по CO_2 растет практически симбатно ходу изотерм сорбции воды [102–104]. В работе [16] была установлена корреляция между сорбией воды, газопроницаемостью и электропроводностью при изменении содержания привитой ПАК в мембранах на основе модифицированного фторопласта Ф-42. Все три указанные характеристики симбатно возрастили при увеличении q до 60–80%, причем при больших степенях прививки ПАК наблюдали их одновременное запределивание.

Сопоставление результатов по изучению газопроницаемости ионитовых мембран различной природы и, в частности, на основе сульфированного ПС, привитого к ПО [102–104], ПАК, привитой к фторопластам [16], сульфированного ПС, привитого к фторопластам, а также фторопластовых мембран на основе бисульфитных производных привитого полиакролеина, показало, что в достаточной степени сходные результаты по проницаемости по CO_2 могут быть достигнуты при близком содержании в них сорбированной воды, практически независимо от природы привитых ионогенных групп.

Таким образом, имеющиеся данные указывают на то, что возникновение повышенной проницаемости в ионитовых мембранах в первую очередь связано с особой ролью сорбированной воды, которую та играет в процессе массопереноса углекислого газа. В ряде работ предполагается, что при транспорте CO_2 в квазижидкой мембране протекают следующие обратимые реакции [99, 100, 105, 106]



При наличии градиента концентрации CO_2 по обе стороны мембраны преимущественное образование ионов HCO_3^- происходит со стороны с большим парциальным давлением CO_2 , причем со стороны с низким парциальным давлением происходит выделение CO_2 . Транспорт CO_2 , согласно этим представлениям, происходит главным образом в виде анионов HCO_3^- , причем лимитирующей стадией процесса являются реакции (II) и (III). В пользу этих представлений свидетельствует сильное ускорение процесса при введении в систему катализаторов гидратации CO_2 , в качестве которых часто выступают анионы слабых кислот [105, 106], некоторые ферменты (карбоксиангидраза) [106], карбонаты щелочных металлов, а также некоторые амины [105].

В работе [16] была предпринята попытка прямого измерения ионной составляющей потока при транспорте CO_2 через фторопластовые мембранны, модифицированные прививкой ПАК и ПС с последующим сульфированием. Метод измерения состоял в приложении к мемbrane электропотенциала с помощью специальных пористых электродов, изготовленных из графитового волокна. Эти электроды позволяли создать надежный электрический контакт с поверхностью мембраны и в то же время не оказывали существенного сопротивления газовым потокам. Изучение зависимости скорости транспорта CO_2 от величины и полярности приложенного напряжения показало, что для мембран, находящихся в H^+ -форме, доля ионного потока не слишком высока и составляет $\sim 20\%$ от общего потока, причем основная масса CO_2 , по-видимому, диффундирует через мембранны в молекулярной форме. Можно предположить, что такой результат обусловлен тем обстоятельством, что равновесие в реакциях (I) и (II) в действительности может быть сильно смещено влево.

Мембранны подобного типа позволяют достичь достаточно высокой селективности по паре CO_2/N_2 (порядка 10^2-10^3), что представляет существенный практический интерес. К недостаткам, ограничивающим их применение, следует отнести сильную зависимость их свойств (в том числе механических) от концентрации сорбированной влаги. В качестве иллюстрации на рис. 5 приведена зависимость модуля упругости для гидрофильных фторопластовых мембранны на основе привитой ПАК от относительной влажности окружающей среды [16]. Значительного улучшения механических свойств можно добиться путем применения в качестве носителя для квазижидких мембранны микропористых полимерных подложек. Наиболее подходящим методом модификации микропористых материалов является радиационная прививочная полимеризация из газовой фазы. Как уже отмечалось выше, этот способ проведения прививки позволяет избежать изменения характера пористой структуры за счет накопления в порах гомополимера, неизбежного при полимеризации из раствора или массы мономера.

Сорбция и диффузия паров органических растворителей и воды в радиационно-привитых мембранных. Прививка полимеров, для которых диффузант является хорошим растворителем, как правило, увеличивает проницаемость, а полимеров, для которых диффузант является осадителем — уменьшает проницаемость модифицированных мембранны. Это простое правило находит многочисленные экспериментальные подтверждения. В качестве примера можно привести привитую систему ПАН — ПЭ. ПАН, как известно, является полимером, нерастворимым в большинстве органических растворителей, и понижает проницаемость ПЭ-пленок по парам бензола, акрилонитрила, n -гексана, ацетона и другим растворителям [1, 78, 107–109]. Интересно отметить, что прививка ПАН при этом несущественно оказывается на величине равновесной сорбции, но, как и следовало ожидать, сильно влияет на ее кинетику [78].

Прививка ПС к ПО увеличивает проницаемость пленок по бензолу и ацетону [78]. В отличие от предыдущего случая прививка полимеров, для которых диффузант является хорошим растворителем, значительно увеличивает равновесную сорбцию. Так, было обнаружено возрастание сорбции MMA на ПП с привитым ПММА [109], аналогичным образом наблюдается существенное увеличение сорбции стирола по мере прививки

ПС к фторопластам¹. Весьма наглядными в этом плане являются результаты по изучению проницаемости полиолефиновых пленок с привитым ПВА по петролейному эфиру и ацетону: проницаемость по петролейному эфиру, который является осадителем для ПВА, падает на 1–2 порядка, а по ацетону, являющемуся хорошим растворителем, возрастает на 1 порядок при концентрации привитого ПВА 60% [78].

Определенный интерес представляет изучение диффузионно-сорбционных характеристик привитых материалов методами обращенной газовой хроматографии [110–112]. Метод позволяет определять сорбционно-диффузионные характеристики полимерных материалов: константу Генри, коэффициенты диффузии, энергии активации диффузии и теплоты сорбции при 70–120°. Установлено, что в системе ПП – привитой ПАН теплоты сорбции и коэффициенты диффузии в области значений степени прививок 0–81% изменяются незначительно. В системе ПП – привитой ПС обнаружено увеличение сорбции стирола, которое происходит также без возрастания наблюдаемой теплоты сорбции. Одновременно заметно некоторое повышение коэффициента диффузии, связанное с ростом предэкспоненциального фактора. Наблюдаемые изменения свойств автор работы [112] связывает со структурными изменениями аморфной составляющей модифицируемого полимера, а также отмечает возможную важную роль микрогетерогенной структуры привитого материала в транспорте низкомолекулярных веществ.

Прививка полимеров, содержащих полярные функциональные группы, увеличивает проницаемость полимеров по парам воды. Можно полагать, что это увеличение связано главным образом с возрастанием сорбции воды в модифицированном материале. Изотермы сорбции воды на исходных немодифицированных гидрофобных полимерах, таких как полиолефины, фторопласти и т. п., имеют в общем случае вогнутый характер, а абсолютные значения равновесной сорбции достаточно низки (при $p/p_0 \approx 0,5$ порядок величины сорбции составляет 10^{-6} – 10^{-5} моль/г или 10^{-1} – 10^{-2} мас.%) [113]. В ряде случаев, например при сорбции воды на ПТФЭ, отмечается чисто поверхностный характер сорбции, практически не сопровождающийся растворением воды в объеме материала [78]. Однако, несмотря на отсутствие в таких полимерах функциональных групп, способных к специальному взаимодействию с молекулами воды, при очень малых значениях p/p_0 на изотермах часто наблюдается выпуклый начальный участок, появление которого обычно связывают с наличием некоторого неконтролируемого количества гидрофильных примесей [78, 113].

Введение в материал полярных функциональных групп путем радиационной прививки полярных, водорастворимых или ионогенных полимеров нередко приводит к появлению на изотермах начального выпуклого участка, в связи с чем изотермы в целом приобретают S-образный характер. Сорбционную емкость модифицированных мембран по воде в первом приближении можно оценить по литературным данным о средних гидратных числах различных функциональных групп. Такие данные, в частности, приведены в работе [91, с. 223]. Следует, однако, отметить, что адекватное применение этих данных предусматривает полную доступность всех функциональных групп для молекул сорбата, вместе с тем сложный микрогетерогенный характер привитых мембран указывает на необходимость использовать метод групповых вкладов с достаточной степенью осторожности.

Широкое распространение для придания гидрофильности мембранам, изготовленным на основе инертных гидрофобных полимеров, таких как фторопласти или полиолефины, получил метод радиационной прививки непредельных кислот: акриловой и метакриловой. Механизм сорбции и диффузии паров воды в подобного типа мембранах имеет целый ряд спе-

¹ Изучение изменения равновесной сорбции мономера в ходе прививочной полимеризации представляет также интерес для выяснения кинетических особенностей процесса РПП, однако детальное рассмотрение механизмов полимеризации выходит за рамки данного обзора.

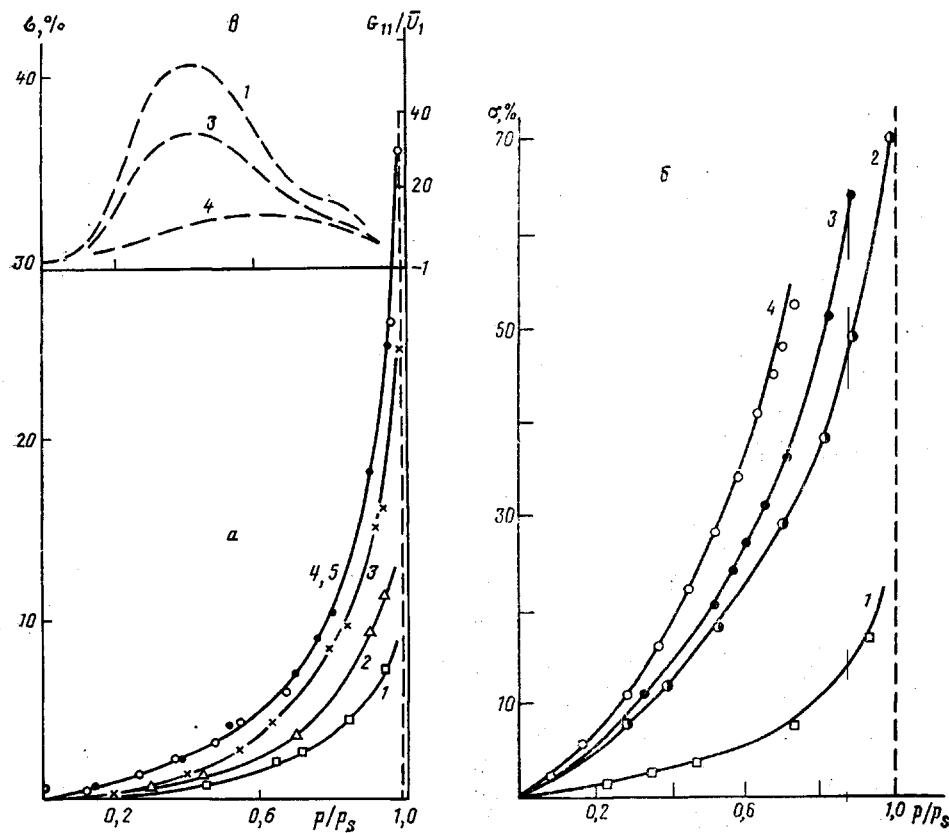


Рис. 6. Изотермы сорбции воды мембранными в H^+ - (а) и K^+ -формах (б), а также величины интеграла кластерообразования G_{11}/\bar{U}_1 (штриховые кривые) (в) для мембран из сополимера винилиденфторида и тетрафторэтоксилена, модифицированных прививкой ПАК. Концентрация привитого полимера 9 (1), 17 (2), 59 (3), 106 (4) и 235% (5)

цифических особенностей и представляет не только научный, но и практический интерес. Так, подробный анализ изотерм сорбции паров воды мембранными, полученными пострадиационной прививочной полимеризацией акриловой кислоты на фторсодержащий сополимер Ф-42, находящимся в H^+ -форме, показал, что состояние привитых цепей, полимера существенно изменяется по мере возрастания концентрации привитой фазы во фторопластовой матрице [16] вследствие изменения доступности карбоксильных групп, являющихся основными центрами сорбции воды. Можно предположить, что это связано с тем, что при высоких концентрациях привитого полимера макромолекулярные цепи образуют более плотные глобуллярные образования, чем при низких. Интересно отметить, что перевод мембранны в нейтрализованную K^+ -форму, приводящий к частичному разворачиванию цепей, увеличивает доступность карбоксильных групп.

Дальнейшие исследования показали, что частичное разворачивание цепей имеет место также и по мере возрастания концентрации сорбированной воды. Изотермы сорбции воды на модифицированных фторопластовых мембранных, находящихся в H^+ - и K^+ -формах, приведены на рис. 6.

Интересные результаты дало калориметрическое изучение тепловых эффектов сорбции воды привитыми фторопластовыми мембранными. Было обнаружено, что теплота сорбции $-\Delta H$ оказывается весьма близкой (и даже несколько меньше) к теплоте конденсации воды. В общем случае процесс сорбции можно представить состоящим из стадии конденсации низкомолекулярного компонента и последующего растворения сконденсированного компонента в полимере. Это позволяет представить тепловой эффект сорбции $-\Delta H$ как сумму теплот конденсации L и смешения $-\Delta H_c$ [91]

$$\Delta H = L + \Delta H_c$$

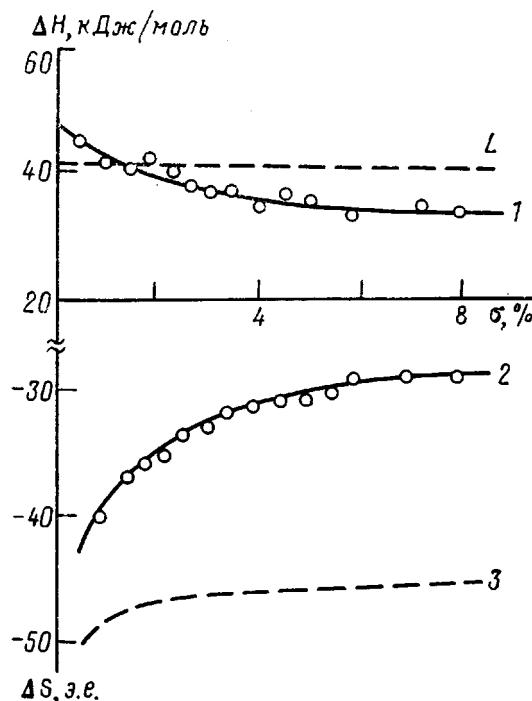


Рис. 7. Зависимость теплового эффекта ΔH (1) и энтропии ΔS (2) сорбции воды модифицированной фторопластовой мембраной от концентрации сорбированной воды. Содержание поликарболовой кислоты в H^+ -форме 185%. Кривая 3 рассчитана в предположении локализованного механизма сорбции. L — теплота конденсации воды

Согласно этому соотношению, $-\Delta H_c$ имеет небольшое отрицательное значение при малых концентрациях сорбированной воды (до 2 мас. %). При увеличении концентрации сорбированной воды $-\Delta H_c$ несколько возрастает, и процесс смешения становится слабо эндотермическим (рис. 7).

Наблюдаемые эффекты следует связывать с общими особенностями образования и разрыва водородных связей в ассоциированных карбоксильных группах привитых цепей. Способность молекул воды к образованию мостиков в гидратных структурах приводит к тому, что молекула воды может образовывать в циклическом димере ассоциированных карбоксильных групп две водородные связи с суммарной энталпийей, близкой к энталпии исходной водородной связи [114–116]. Особо следует отметить то обстоятельство, что вода, связанная в таких гидратных структурах, обладает достаточно высокой подвижностью. Это проявляется, в частности, в величинах энтропии сорбции ΔS , которая оказывается существенно меньшей, чем это следовало бы из локализованного характера сорбции [15, 16].

Резкое изменение модуля упругости мембранны в достаточно узком диапазоне значений $p/p_0 \approx 0,5$ указывает на возможность кооперативного характера конформационных изменений в привитых цепях ПАК. Отметим, что протекание процессов гидратации привитых гидрофильных мембран несколько отличается от соответствующих процессов в мембранах, полученных другими способами, и в частности в сульфо- и карбоксилодержащих нафионаевых мембранах [115, 116]. Эти отличия имеют место как в характере изотерм и тепловых эффектов сорбции, так и в спектральных проявлениях связывания воды, на которых в данной работе останавливаются не будем. Можно полагать, что эти различия обусловлены главным образом распределением функциональных групп, а также возможными различиями в их исходной степени ассоциации.

Диффузионно-сорбционные свойства радиационно-привитых мембран

зависят не только от концентрации и природы привитого полимера, но также и от характера его распределения в полимерной матрице, и в первую очередь от неоднородности распределения по сечению мембранны.

ВЛИЯНИЕ СЛОИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРИВИТЫХ МЕМБРАН НА ИХ ГАЗО- И ПАРОПРОНИЦАЕМОСТЬ

Выше было показано, что макрогетерогенная структура весьма характерна для мембран, модифицированных методами РПП. Для непористых пленок, модифицированных путем прививки, проведенной методом прямого облучения или пострадиационного эффекта, наиболее характерна трехслойная структура с достаточно резко выраженной границей между привитыми слоями и немодифицированной центральной частью мембранны. Применение специальных методов позволяет проводить одностороннюю прививку, в результате которой модифицированная мембрана имеет двухслойную структуру. Подбор экспериментальных условий позволяет в определенных пределах варьировать степень неоднородности распределения привитой фазы по сечению мембранны и в ряде случаев провести сравнение транспортных свойств образцов, характеризующихся различной степенью неоднородности.

Прежде чем приступить к анализу экспериментальных результатов, коротко рассмотрим общие закономерности процесса диффузии в многослойных системах. При этом ограничимся рассмотрением лишь случая стационарной диффузии. Это связано главным образом с тем, что выражения, описывающие нестационарную диффузию в многослойных мембранных, являются чрезвычайно громоздкими и при необходимости могут быть найдены в работах [117–123]. Уравнение стационарной диффузии в i -м слое имеет вид

$$\frac{1}{r^{v-1}} \frac{d}{dr} \left[r^{v-1} D_i \frac{d\sigma_i(r)}{dr} \right] = 0, \quad (21)$$

где $v=1, 2, 3$ для пластины, полого цилиндра и полой сферы соответственно. Поток в стационарном состоянии через i -й слой равен

$$I = -w_v r^{v-1} D_i \frac{d\sigma_i(r)}{dr}, \quad (22)$$

где $w_1=1, w_2=2, w_3=3$ для пластины, полого цилиндра и сферы. Отсюда могут быть выведены формулы, описывающие стационарную проницаемость слойстой мембранны

$$\frac{L}{P} = \sum_{i=1}^h \frac{l_i}{P_i} \quad (23)$$

$$\frac{\ln r/r_0}{P} = \sum_{i=1}^h \frac{\ln r_{i+1}/r_i}{P_i} \quad (24)$$

Выражение (23) относится к пленке, а (24) – к мемbrane в виде полого волокна. Аналогичные выражения могут быть получены и для мембран любой другой геометрии [124, 125]. Эти выражения указывают на возможность введения аддитивной схемы проницаемости в многослойной мемbrane, причем такая мембрана может рассматриваться как состоящая из независимых слоев различных полимеров [124, 125]. Суммарная проницаемость здесь может быть рассчитана независимо от направления потока. Задача расчета потоков в многослойных мембранных существенно усложняется при коэффициентах диффузии, зависящих от концентрации. Интегрирование уравнения (21) с учетом этого обстоятельства дает следующее выражение для потока [122]:

$$I = \frac{w_v \Delta \sigma_i \bar{D}_i}{I_v(r_{i-1}, r_i)} \quad (25)$$

Суммирование по всем слоям дает

$$\sum_{i=1}^n \frac{I_v(r_{i-1}, r_i)}{\bar{D}_i} = \frac{w_v}{I} \sum_{i=1}^n \Delta \sigma_i, \quad (26)$$

где

$$I_v(r_{i-1}, r_i) = \int_{r_{i-1}}^{r_i} r^{-(v-1)} dr, \quad \bar{D} = \frac{1}{\Delta \sigma_i} \int D(\sigma) d\sigma \quad (27)$$

В общем случае сумма в правой части выражения (27) зависит от порядка суммирования, т. е. от ориентации слоев относительно направления потока, что приводит к зависимости от направления потока всей многослойной мембраны в целом.

Далее рассмотрим некоторые результаты экспериментального изучения влияния характера распределения привитой фазы на свойства модифицированных мембран.

Модификация пленок из ПЭ прививкой ПАН в зависимости от условий проведения реакции позволяет получать образцы, характеризующиеся как однородным, так и неоднородным распределением привитого полимера по сечению пленки [75, 78, 126]. Было установлено, что равновесная сорбция *n*-гексана в случае равномерного распределения (рассчитанная на массовую долю ПЭ в материале) практически не зависит от степени прививки ПАН. В то же время при проведении прививки в условиях, когда происходит обогащение привитым полимером поверхностных слоев, ее величина заметно падает. Однако существенно более сильное влияние оказывает распределение привитого полимера на кинетику сорбции *n*-гексана. Время установления сорбционного равновесия в этом случае возрастает по сравнению с однородным образцом почти на порядок.

Аналогичным образом влияет характер распределения привитого ПАН на проницаемость мембраны по аргону. Прививка 20% ПАН в условиях формирования неоднородного распределения приводит к дополнительному падению проницаемости почти на порядок по сравнению с равномерно привитым образцом [78]. Авторы связывают этот эффект с процессами уплотнения структуры ПЭ за счет прививки ПАН. Для пленок, привитых в условиях, способствующих локализации ПАН в приповерхностных областях (при больших мощностях дозы), уплотнение структуры происходит на стадии формирования переходного слоя до степени прививки ~10%. Дальнейшая прививка идет уже на привитом полимере и способствует образованию поверхностного привитого слоя более рыхлой структуры вследствие глобуллизации растущих на поверхности цепей [126, 127]. На данной стадии прививки наблюдается меньшее падение проницаемости по аргону. В соответствии с этими представлениями для однородных образцов, полученных при малых мощностях дозы, указанный слой не образуется, с чем и связано меньшее падение проницаемости.

Образование подобного рода барьерных слоев отмечается также и для некоторых других привитых систем, содержащих полимеры, нерастворимые в собственном мономере и некоторых органических растворителях. К ним, в частности относятся системы, содержащие привитые полиакриловую и полиметакриловую кислоты, полиакролеин и в некоторых случаях ПС.

Интересные результаты дало изучение проницаемости пленок, подвергнутых односторонней модификации. Такая модификация может быть осуществлена, например, или путем одностороннего контакта облученной пленки с мономером или односторонней химической модификацией пленки, привитой с двух сторон. Как правило, модифицированные таким образом пленки проявляют отчетливую зависимость проницаемости от ориентации слоев относительно потока пенетранта. Так, для ПЭ-пленки, модифицированной односторонней прививкой ПАН и полиакриловой кисло-

ты [78], проницаемость по *n*-гексану минимальна при контакте с паровой фазой привитого слоя.

При обратном расположении мембранных проницаемость возрастает в несколько раз. Односторонняя прививка ПВА к ПЭ и полипропиленовым пленкам существенно повышает проницаемость по ацетону и четыреххлористому углероду (оба являются хорошими растворителями для ПВА) при соответствующей ориентации привитого слоя относительно потока. Таким образом, привитой слой может обладать барьерными свойствами или интенсифицировать процесс переноса через мембрану в зависимости от природы как самого слоя, так и растворителя.

Следует отметить, что подобного рода эффекты наблюдали и ранее в многослойных полимерных пленках [128, 129]. Аналогичным образом влияют на проницаемость и некоторые другие методы модификации поверхности полимеров, и в частности фторирование [129]. Все это позволяет заключить, что барьерные свойства привитых слоев связаны не только с какими-либо особенностями их структуры (повышенной плотностью, спшивкой, уменьшением свободного объема и т. п.), но и с общими закономерностями диффузии в слоистых мембранах. Следует также отметить, что выполнение аддитивной схемы согласно формулам (23) и (24), по-видимому, не характерно для реальных привитых систем. В ряде случаев наблюдаемые отклонения от аддитивной схемы носят более сложный характер и не могут быть объяснены зависимостью коэффициентов диффузии в слоях от концентрации диффузанта.

Изучение проницаемости по CO_2 мембран, синтезированных путем радиационной прививки поликарболовой кислоты к пленкам из фторопласта Ф-42 [15], показало, что зависимость проницаемости от толщины привитых слоев проявляет весьма существенные отклонения от аддитивной схемы. Модификация тонкого поверхностного слоя привитой кислоты приводит к значительно более сильному возрастанию проницаемости по CO_2 (практически на 2 порядка), чем этого следовало бы ожидать из выражения (23). Важно отметить, что проницаемость этой мембраны по N_2 следует в первом приближении аддитивной схеме (рис. 8). Характер наблюдаемых аномалий проницаемости указывает на возможную неравновесную природу этого явления. Подобного рода эффекты, когда модификация тонкого поверхностного слоя приводит к сильному изменению проницаемости достаточно толстой мембраны, наблюдали и ранее [130, 131]. Детальное рассмотрение условий на границе раздела фаз, имеющих смысл уравнений материального баланса, показало, что этот эффект следует рассматривать как результат зависимости констант скоростей элементарных процессов на границе от величины газового потока [130]. Эта зависимость, имея в общем неравновесную природу, может, в частности, возникать вследствие взаимного влияния сорбированных частиц в окрестности межфазной границы, которое особенно заметно при ионизации проникающих частиц. Определенную роль могут играть ангармоничность колебаний в поверхностных слоях полимера, дальнодействующие влияния молекул адсорбата на полимерную матрицу вблизи межфазной границы и тому подобные причины.

В свете рассмотренных представлений еще раз вернемся к вопросу о природе барьерного слоя, формирующегося в ходе РПП. Можно полагать, что влияние тонких привитых слоев на проницаемость мембранных в целом в большинстве случаев описывается в рамках общих представлений о диффузии в многослойных структурах, а также о влиянии граничных условий на процесс трансмембранных переносов без привлечения не всегда физически обоснованных представлений об особых свойствах привитой фазы. Рассмотренные факторы могут также являться причиной различия результатов определения коэффициентов диффузии, полученных по проницаемости и по кинетике установления сорбционного равновесия.

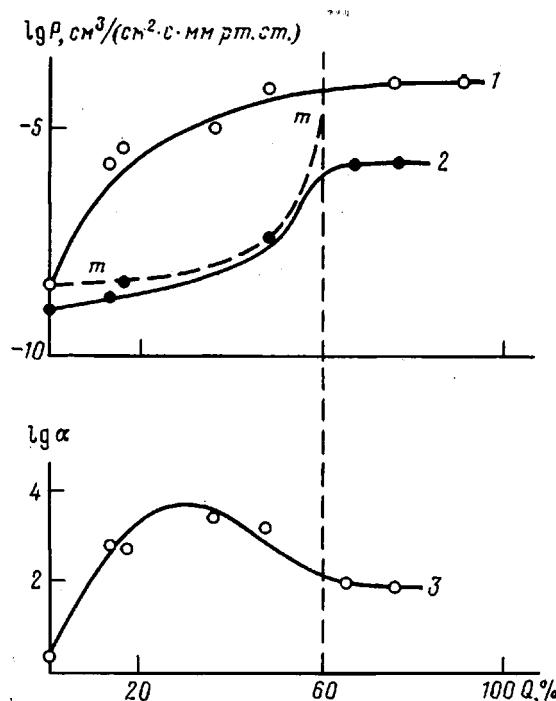


Рис. 8. Зависимости производительности фторопластовой мембраны, модифицированной радиационной прививкой полиакриловой кислоты (1, 2) по CO_2 (1) и N_2 (2), а также селективности α по этой паре газов (3) от количества привитого полимера Q . Вертикальной штриховой линией отмечена концентрация привитого полимера, при которой происходит смыкание слоев. Штриховая кривая mm рассчитана в предположении справедливости аддитивной схемы

ФИЗИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ ПРИВИТЫХ СЛОЕВ

В заключение настоящего обзора коротко рассмотрим еще один аспект модификации полимерных мембран методом РПП, связанный с возможностью изменения структуры привитых слоев. Как было показано выше, структурные особенности привитых слоев существенно влияют на диффузионные и сорбционные свойства модифицированного материала. Вместе с тем определенное влияние на структуру привитых слоев могут оказывать обработка привитого материала различными растворителями, а также воздействие температуры.

К изменению упаковки привитых цепей, по-видимому, приводит последовательная обработка растворителем и осадителем. В работах [132–136] изучали влияние на сорбционную способность ПТФЭ, модифицированного прививкой ПАН и ПС. С помощью электронной и оптической микроскопии было показано, что модифицированные пленки характеризовались четкой границей между привитыми слоями и центральной частью пленки. Модификацию привитых слоев проводили путем обработки ДМФА при 60° с последующим помещением образца в осадитель (вода, этанол) либо медленным удалением ДМФА при 20° . Авторы полагают, что при этом в первом случае формируется более рыхлая, а во втором — более плотная структуры привитого слоя. Изучение сорбции аргона на таких физически модифицированных образцах показало, что в первом случае величина сорбции заметно больше, чем во втором. Вместе с тем указанная обработка относительно слабее сказывается на величинах равновесной сорбции паров органических растворителей, что может быть связано с возможностью протекания процессов структурной релаксации в ходе сорбции. Наиболее сильные различия в сорбционных и диффузионных свойствах достигаются при сочетании указанной обработки с охлаждением в осадителе (этанол, -100°). Варьирование времени

контакта мембранны с растворителем позволяет проводить модификацию на различную глубину.

К уплотнению привитых слоев приводит также термообработка образцов при 150–200°. Термообработка образцов, содержащих привитой ПАН, вызывает необратимые изменения, связанные с химическими реакциями в ПАН, протекающими при нагревании, причем необратимые изменения заметны уже при нагревании до 100° [133]. Изучение кинетики сорбции паров органических растворителей показало, что для модифицированных образцов характерны отклонения процесса диффузии от закона Фика, которые также могут быть связаны с возможностью протекания структурных изменений в привитых слоях по ходу сорбции.

В работе [136] была изучена проницаемость по парам гептана и ацетона ПЭ-пленок с привитой ПАК, обработанных в различных средах. Как и следовало ожидать, прививка ПАК и ПЭ приводит к падению проницаемости по гептану и к возрастанию по ацетону по сравнению с исходной пленкой. Изотермы сорбции ацетона проявляют в этих системах существенный сорбционный гистерезис, что указывает на определенную нестабильность свойств привитой системы. Это в свою очередь позволяет проводить физическую модификацию привитых слоев. Действительно, обработка привитых мембран растворителями, приводящая к изменению конформационного состояния привитых цепей приводит также и к изменению проницаемости. Физическая сшивка привитых цепей путем введения комплексообразующих агентов способствует повышению стабильности привитых слоев с одновременным падением параметров массопереноса.

Можно полагать, что рассмотренные методы физического модифицирования могут быть полезны при разработке новых ГРМ и их, по-видимому, следует учитывать наряду с химическими факторами, влияющими на свойства мембран на стадии проведения РПП. Рассмотренный выше вопрос представляет также интерес и в связи с проблемой стабильности свойств мембран, полученных методами РПП при использовании их в различных средах (пары органических растворителей, повышенные температуры и т. п.). Следует отметить, что вопрос до настоящего времени открыт и требует дополнительного изучения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Берлент У., Хоффман А. Привитые и блок-сополимеры. М., 1963. 230 с.
2. Цереза Р. Блок- и привитые сополимеры. М., 1964. 288 с.
3. Баттерд Г., Трэгер Д. У. Свойства привитых и блок-сополимеров. Л., 1970. 216 с.
4. Химические реакции полимеров. Т. 2/Под ред. Феттеса Е. М., 1967. Гл. XII. С. 414.
5. Цетлин Б. Л., Власов А. В., Бабкин И. Ю. // Радиационная химия полимеров. М., 1973. С. 108.
6. Розенблюм Н. Д., Кочергинская Л. Л., Жидкова Л. Г. // Пласт. массы. 1975. № 9. С. 20.
7. Chapiro A., Goulobadi R. // Europ. Polymer J. 1975. V. 11. № 3. P. 241.
8. Hegazy S. A., Asay N., Rabie A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 3. P. 597.
9. Isigaki I., Sugo T., Senoo K. // Radiat. Phys. Chem. 1981. V. 18. № 5. P. 899.
10. Ellinghorst G., Niemoller A., Vierkotten D. // Radiat. Phys. Chem. 1983. V. 22. № 3–5. P. 635.
11. Jiro O. // Radiat. Phys. Chem. 1987. V. 26. № 6. P. 469.
12. Suko M., Isao I., Takanobu S. // Pat. 437200 USA, 1983.
13. Ging-Ho Hsine, Huang W. K. // J. Appl. Polymer Sci. 1985. V. 30. № 9. P. 1023.
14. Huang R. Y. M., Xu Y. F. // J. Membr. Sci. 1969. V. 43. № 2/3. P. 143.
15. Рагольская Е. А. Дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова. 1989. 170 с.
16. Рагольская Е. А., Павлов С. А., Телешов Э. Н. // Докл. АН СССР. 1989. Т. 306. № 5. С. 1168.
17. Dessouki A., Hegazy E. A., El-Dessouki M. // Radiat. Phys. Chem. 1985. V. 26. № 2. P. 157.
18. Hegazy E. A., Dessouki A., El-Dessouki M. // Radiat. Phys. Chem. 1985. V. 26. № 2. P. 143.
19. Omichi M., Katakai A., Okamoto J. // J. Appl. Polymer Sci. 1989. V. 37. № 8. P. 2429.
20. Chapiro A., Gordon E., Yendrychowska-Bonamour A. N. // Europ. Polymer J. 1973. V. 10. № 3. P. 975.
21. Lai J. Y., Chang T. C., Wu J. Z., Hsien T. S. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. № 4. P. 4625.

22. Hegazi E.-S. A., El-Dessouki M., Sharabasy S. A. // Radiat. Phys. Chem. 1986. V. 27. № 5. P. 323.
23. Harivy Y., Rajbenbach L. A., Jagur-Grodzinski M. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. № 4. P. 4649.
24. Harivy Y. // Polymer Bull. 1987. V. 17. № 2. P. 149.
25. Ishigaki I., Lyman D. J. // J. Membr. Sci. 1976. V. 1. № 3. P. 301.
26. Hegazy S. A. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 2. P. 493.
27. Ishigaki I., Lyman D. J. // J. Membr. Sci. 1976. V. 1. № 2. P. 301.
28. Lai I. Y., Chang T. C., Hsien T. S. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. № 11. P. 4703.
29. Niemoller A., Ellinghorst G. // Angew. Makromolek. Chemie. 1986. B. 148. № 1. S. 1.
30. Fuehrer J., Ellinghorst G. // Angew. Makromolek. Chemie. 1981. B. 93. № 2. S. 175.
31. Burillo G., Chapiro A. // Europ. Polymer J. 1986. V. 22. № 8. P. 653.
32. Mey-Maron A., Shkolnik S. // Polymers for Advanced Techniques. IUPAC Intern. Symp./Ed. by Levin M. N. Y., 1988. P. 182.
33. Takashi M., Kazuo T., Isao I., Jiro O. // J. Appl. Polymer Sci. 1989. V. 37. № 8. P. 2115.
34. Momose T., Yoshioka H., Ishigaki I., Okamoto J. // J. Appl. Polymer Sci. 1989. V. 38. № 11. P. 2091.
35. Рыжов М. Г., Вауческий Ю. П., Ларин А. М., Вельц А. А. // Пласт. массы. 1976. № 2. С. 68.
36. Паншин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская У. С. Фторопласти. Л., 1978. 232 с.
37. Kabanov K. Ya., Sidorova L. P., Aliev R. E., Kudryavtsev V. N. // Radiat. Phys. Chem. 1983. V. 22. № 3–5. P. 603.
38. Реакции на полимерных подложках в органическом синтезе. М., 1969. 416 с.
39. Джильберт Э. Е. Сульфирование органических соединений/Под ред. Ходжа П., Шерингтона Д. М., 1983. 608 с.
40. Takani M., Kazuo T. // Pat. 4605685 USA, 1985.
41. Montheard J.-P., Chatzopoulos M., Camps M. // J. Macromolec. Sci. C. 1988. V. 28. № 3/4. P. 503.
42. Camps M., Chatzopoulos M., Camps J.-M., Montheard J.-P. // J. Macromolec. Sci. C. 1987-88. V. 27. № 3/4. P. 505.
43. Momose T., Kutazumi T., Ishigaki M., Okamoto J. // J. Appl. Polymer Sci. 1990. V. 39. № 6. P. 1221.
44. Шульц Р. // Полимеризация виниловых мономеров/Под ред. Хэма Д. М., 1973. С. 179.
45. Shkolnik S., Behar D. // J. Appl. Polymer Sci. 1982. V. 27. № 9. P. 2189.
46. Saito K., Yamada S., Furusaki S. // J. Membr. Sci. 1987. V. 34. № 2. P. 307.
47. Dessouki A. M., Zahran A. H. // Radiat. Phys. Chem. 1987. V. 29. № 5. P. 359.
48. Chapiro A., Yendrychowska-Bonamour A. M., Mirrahi S. // Europ. Polymer J. 1976. V. 12. № 11. P. 773.
49. Yendrychowska-Bonamour A. M., Millequant J. // Europ. Polymer J. 1980. V. 16. № 16. P. 39.
50. Omichi H., Okamoto J. // J. Appl. Polymer Sci. 1985. V. 30. № 7. P. 1277.
51. Брук М. А. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 1. С. 148.
52. Зельдович Я. Б. // Журн. физ. химии. 1938. Т. 13. № 2. С. 163.
53. Зельдович Я. Б. Избранные труды. Химическая физика и термодинамика. М., 1984. Гл. 1. С. 54.
54. Франк-Каменецкий Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М., 1987. 502 с.
55. Tieke E. M. // Industr. and Engng Chem. 1939. V. 31. № 7. P. 916.
56. Odian G., Kruze R. L. // J. Polymer Sci. C. 1969. V. 22. № 22. P. 69.
57. Odian G., Henry R., Koenig R. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1975. V. 13. № 13. P. 623.
58. Круль Л. П. Гетерогенная структура и свойства привитых полимерных материалов. Минск, 1986. 238 с.
59. Повстугар В. И., Кодолов В. И., Михайлова С. С. Строение и свойства поверхности полимерных материалов. М., 1988. 192 с.
60. Практическая растровая электронная микроскопия/Под ред. Гоулдстейна Дж., Яковида Х. М., 1978. 656 с.
61. Рид С. Электронно-зондовый микронализ. М., 1979. 423 с.
62. Черенин В. Т., Васильев М. А. Методы и приборы для анализа поверхности материалов. Киев, 1982. 398 с.
63. Ishigaki I., Sugo T., Senoo K. // Radiat. Phys. Chem. 1981. V. 18. № 5/6. P. 899.
64. Kaji K. // J. Appl. Polymer Sci. 1986. V. 32. № 11. P. 4405.
65. Hegazy El-S. A., Ishigaki I., Rabie A. // J. Appl. Polymer. Sci. 1983. V. 28. № 11. P. 1465.
66. Hegazy El-S. A., Dessouki M., Rabie A. M., Ishigaki I. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1984. V. 22. № 12. P. 3677.
67. Hegazy El-S. A., Ishigaki I., Rabie A., Dessouki A. M., Okamoto J. // J. Appl. Polymer. Sci. 1984. V. 26. № 11. P. 3871.
68. Omichi H., Okamoto J. // J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed. 1982. V. 20. № 3. P. 521.
69. Стараникова Л. Э. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИНХС АН СССР, 1989. 140 с.
70. Праздникова И. Ю., Шифрина Р. Р., Павлов С. А., Брук М. А., Телешов Э. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 8. С. 1631.

71. Стырикович Н. М., Кечекьян А. С., Никольский В. Г. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 2. С. 249.
72. Круль Л. П., Поликарпов А. П., Бутовская Г. Б. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 6. С. 416.
73. Круль Л. П. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 8. С. 608.
74. Babkin I. U., Buruchin S. B., Maksimov A. F. // Radiat. Phys. Chem. 1990. V. 35. № 1–3. P. 107.
75. Бурухин С. Б. Дис. ... канд. хим. наук. Обнинск: Филиал НИФХИ им. Л. Я. Карпова. 1990. 18 с.
76. Таганов И. Н. Моделирование процессов массо- и энергоперен. Л., 1979. 208 с.
77. Петрик Т. Ф., Таганов И. Н. // Кинетика-2. Материалы II Всесоюз. конф. по кинетике каталитических реакций. Т. 2. Новосибирск, 1975. С. 28.
78. Красногоров А. И. Дис. ... канд. хим. наук. Обнинск: Филиал НИФХИ им. Л. Я. Карпова. 1978. 169 с.
79. Fuehrer J. T. // Radiation Processing for Plastics and Rubber. Thesis. University of Cologne, FRG, 1980. Р. 25. 1.
80. Николис Г., Пригожин И. Самоорганизация в неравновесных системах. М., 1979. 219 с.
81. Ясуда Х. Полимеризация в плазме. М., 1988. 379 с.
82. Бугаенко Л. Т., Кузьмин М. Г., Полак Л. С. Химия высоких энергий. М., 1988. 368 с.
83. Ткачук Б. В., Колотыркин В. М. Получение тонких полимерных пленок из газовой фазы. М., 1977. 216 с.
84. Goldblatt R. D., Park J. M., White R. C. // J. Appl. Polymer Sci. 1989. V. 37. № 2. P. 335.
85. Uyama Y., Ikada Y. // J. Polymer Sci. 1988. V. 36. № 5. P. 1087.
86. Работников Н. Ю. Механика деформируемого твердого тела. М., 1983. Гл. 20. С. 683.
87. Meyers A. W., Rogers C. E., Stannet V., Szwarc M. // J. Appl. Polymer Sci. 1960. V. 4. № 11. P. 159.
88. Kanitz P. J. F., Huang R. J. M. // J. Appl. Polymer Sci. 1971. V. 15. № 1. P. 67.
89. Huang R. J. M., Kanitz P. J. F. // J. Appl. Polymer Sci. 1969. V. 13. № 4. P. 669.
90. Jamada S., Nakadaw T. // Kobunshi ronbunshi. 1977. V. 34. № 10. P. 683.
91. Чалых А. Е. Диффузия полимерных системах. М., 1987. 312 с.
92. Huang R. J. M., Kanitz P. J. F. // J. Macromolec. Sci. B. 1971. V. 5. № 1. P. 71.
93. Toi K., Igarashi K., Tokuda T. // J. Appl. Polymer. Sci. 1976. V. 20. № 3. P. 703.
94. Rogers C. E., Jamada S., Ostler M. I. // Polymer Sci. Technol. 1974. V. 6. № 11. P. 703.
95. Странникова Л. Э., Тепляков В. В., Кожухова И. Н., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 7. С. 526.
96. Странникова Л. Э., Тепляков В. В., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1986. Т. 28. № 6. С. 1266.
97. Тепляков В. В., Иевлев А. Л., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 1498.
98. Тепляков В. В., Иевлев А. Л., Дургарьян С. Г. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 4. С. 818.
99. Ward W. I., Robb W. L. // Science. 1967. V. 156. № 3781. P. 1481.
100. Way J. D., Nobl R. D., Reed D. L., Ginloy G. M. // AIChE J. 1987. V. 33. № 3. P. 480.
101. Воробьев А. Б., Крыгин М. А., Попков Ю. М., Тимашев С. Ф. // Теорет. основы хим. технологий. 1985. Т. 19. № 5. С. 675.
102. Семенов В. И., Шевлякова Н. В., Тверской В. А. // Тез. IV Всесоюз. конф. по мембранным методам разделения смесей. Т. 2. М., 1987. С. 91.
103. Тверской В. А., Шевлякова Н. В., Бузин А. В., Пебалк А. В., Пебалк Д. В., Серебряков В. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1989. Т. 31. № 9. С. 700.
104. Тверской В. А., Семенов В. И., Шевлякова Н. В., Бузин А. В., Замыслов П. А., Доброз И. В., Праведников А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 12. С. 2584.
105. Enns T. // Science. 1967. V. 6. № 3721. P. 44.
106. Sharma U. M. // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. № 2. P. 386.
107. Onda K., Kobagashi T., Nagaze P. // Intern. Chem. Engng. 1968. V. 8. № 3. P. 520.
108. Sternberg S., Rogers C. // J. Appl. Polymer. Sci. 1968. V. 12. № 5. P. 1017.
109. Плюгин Б. В., Крицкая Д. А., Пономарев А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 11. С. 2349.
110. Ермолин А. Н., Герко В. И., Тарасенко В. А., Пономарев А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 31. № 4. С. 870.
111. Ермолин А. Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР. 1989. 20 с.
112. Ермолин А. Н., Герко В. И., Тарасенко В. А. // Докл. АН СССР. Т. 304. № 5. С. 1179.
113. Комарова Т. П. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИФХ АН СССР. 1984. 206 с.
114. Цундель Г. Гидратация и межмолекулярное взаимодействие. М., 1972. 400 с.
115. Дюплесси Р., Эскоубе М., Родмак Б., Волино Ф., Роче Е., Эйзенберг А., Пинери М. // Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М., 1984. С. 456.
116. Родмак Б., Коу Дж., Эскоубе М., Роче Е., Дюплесси Р., Эйзенберг А., Пинери М. // Вода в полимерах/Под ред. Роуленда С. М., 1984. С. 456.
117. Егерев В. К. Диффузионная кинетика в неподвижных средах. М., 1970. 228 с.
118. Frish H. L., Prager S. // J. Chem. Phys. 1972. V. 54. № 4. P. 1451.
119. Frish H. L., Bazil J. B. // J. Chem. Phys. 1975. V. 62. № 12. P. 48.

120. *Ash R., Barrer R. M.* // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. № 10. P. 2260.
121. *Barie J. A., Levina J. D., Michael A. S., Wong P.* // Trans. Faraday Soc. 1963. V. 59. № 6. P. 869.
122. *Crank J., Park G. S.* Diffusion in Polymers. L.; N. Y., 1968. P. 173.
123. *Frish H. L.* // J. Phys. Chem. 1959. № 7. P. 1249.
124. *Рейтлингер С. А.* Проницаемость полимерных материалов. М., 1974. С. 179.
125. *Николаев Н. И.* Диффузия в мембранах. М., 1980. С. 77.
126. *Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Ковалев Б. А., Красногоров А. И.* // Радиационно-химическая модификация полимерных материалов. Сб. докл. Варшава, 1977. С. 633.
127. *Бабкин И. Ю., Гордеев Ю. М., Ковалев Б. А.* // Высокомолек. соед. А. 1974. Т. 16. № 9. С. 2136.
128. *Ежов В. К., Кушнарев С. В.* // Высокомолек. соед. Б. 1987. Т. 28. № 2. С. 118.
129. *Махмутов Ф. А., Назаров В. Г., Беляков В. К., Манин В. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 6. С. 287.
130. *Тимашев С. Ф.* Физико-химия мембранных процессов. М., 1988.
131. *Овчинников А. А., Тимашев С. Ф., Белый А. А.* Кинетика диффузионно-контролируемых процессов. М., 1986. С. 213.
132. *Красногоров А. И.* Автореф. дис. ... канд. хим. наук. М.: НИФХИ им. Л. Я. Карпова, 1979. 21 с.
133. *Бабкин И. Ю., Красногоров А. И., Китаев К. Н.* // Структура и свойства поверхностных слоев полимеров. Киев: 1972. С. 121.
134. *Бабкин И. Ю., Красногоров А. И., Китаев К. Н.* // Высокомолек. соед. Б. 1972. Т. 14. № 4. С. 259.
135. *Бабкин И. Ю., Красногоров А. И., Китаев К. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1975. Т. 17. № 8. С. 1835.
136. *Бабкин И. Ю., Бурухин С. Б., Красногоров А. И.* // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1703.
137. *Рагольская Е. А., Прутченко С. Г., Павлов С. А., Телешов Э. Н.* // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 3. С. 495.

Научно-исследовательский
физико-химический
институт им. Л. Я. Карпова

S. A. Pavlov, E. N. Teleshov

APPLICATION OF RADIATION-INDUCED GRAFT
POLYMERIZATION TO SYNTHESIS AND MODIFICATION
OF GAS-SEPARATING MEMBRANES

Summary

Synthetic possibilities of the radiation-induced graft polymerization method for synthesis and modification of membranes and functionalization of materials of the membrane technology are discussed. The main attention is paid to problems of synthesis of gas-separating membranes, applying them the hydrophilic and ion-exchange properties. The correlation between sorptional, diffusional and some other properties of membranes, features of their structure and conditions of synthesis is analysed.