

<https://doi.org/10.3176/chem.1982.4.11>

УДК 677.494.675

В. КИРИЧЕНКО, Л. КУТЬИНА, А. ГОИХМАН, В. ПОЛУДЕННАЯ,
С. ДЕМЧЕНКО, О. КИРРЕТ, Айли КОГЕРМАН

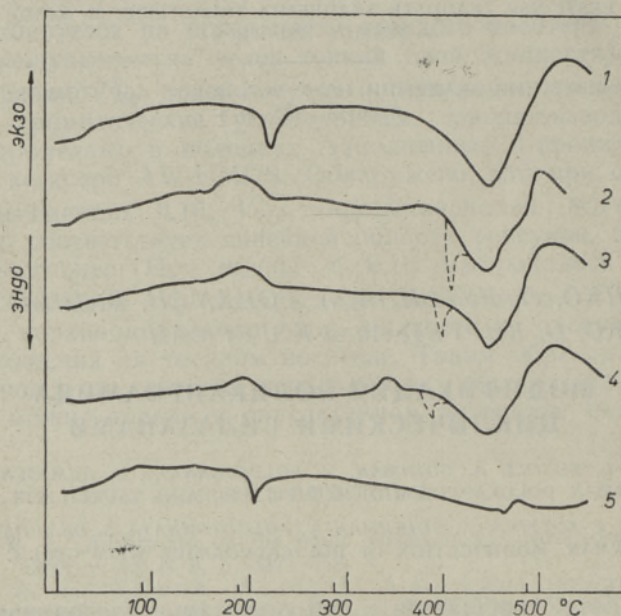
МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИКАПРОАМИДА ЦИКЛИЧЕСКИМИ СИЛАЗАНАМИ

V. KIRITSENKO, L. KUTINA, A. GOIHMAN, V. POLUDIONNAJA, S. DEMTSENKO, O. KIRRET,
Aili KOGERMAN. POLÜKAPROAMIIDI MODIFITSEERIMINE TSÜKLILISTE SILASAANIDEGA

V. KIRITCHENKO, L. KUTYINA, A. GOIKHMAN, V. POLUDYONNAYA, S. DEMCHENKO, O. KIRRET,
Aili KOGERMAN. MODIFICATION OF POLYCAPROAMIDE WITH CYCLIC SILASANES

В данной работе сообщается о результатах исследования эффективности модификации поликапроамида (ПКА) путем введения в расплав гексафенилциклотрисилазана (ГС) в количестве 0,2—1,0 масс. % с целью направленного изменения свойств полых полупроницаемых волокон как полимерных мембран наиболее перспективного типа, используемых в процессах разделения газовых смесей, в частности, для выделения аммиака из азото-водородо-аммиачной смеси в цикле синтеза аммиака.

Введение в ПКА ГС в количестве 0,2 масс. %, как показали измерения газопроницаемости полых волокон из ПКА, приведет к изменению степени проницаемости полимера: коэффициент диффузии аммиака при модификации возрастает от $16,0 \cdot 10^{-8}$ до $58,5 \cdot 10^{-8}$ ($\text{нсм}^3 \cdot \text{см}$) / ($\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$). Коэффициент газопроницаемости полых волокон определяли объемометрическим методом, поверхность полых волокон в ячейке $0,4 \text{ м}^2$ [4]. Коэффициенты проницаемости водорода $0,5 \cdot 10^{-8}$ ($\text{нсм}^3 \cdot \text{см}$) / ($\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$) и азота $0,01 \cdot 10^{-8}$ — $0,02 \cdot 10^{-8}$ ($\text{нсм}^3 \cdot \text{см}$) / ($\text{см}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{атм}$) не обнаруживают заметного изменения при модификации ПКА. Это свидетельствует о том, что введение циклических силазанов в расплав полимера при формировании полых волокон не обусловит возрастания микропористости полимерного материала. Очевидно, в основе модифицирующего действия циклических силазанов лежат процессы структурно-химической модификации, не приводящие к нарушению сплошности материала. С этой точки зрения, представляет интерес изучение влияния добавок ГС на процесс термодеструкции ПКА методами пиролитической газовой хроматографии и ДТА. Пиролиз образцов полых волокон из модифицированных ПКА был проведен при температуре 500°C . Хроматографический анализ продуктов пиролитического разложения модифицированного ПКА показывает, что введение в расплав ГС не меняет качественного состава продуктов пиролиза волокон из ПКА. На пирограммах не появляется новых компонентов, но имеет место незначительное изменение количества пиролизной воды и аммиака. Эти данные, а также результаты изучения температуры начала разложения образцов методом ПГХ показывают, что добавка до 1 % ГС заметно не влияет на термостабильность ПКА. Термограммы модифицированного ПКА (рис. 1) были получены на дериватографе системы «Паулик-Паулик-Эрдей» при скорости нагревания 6 град/мин . Данные исследования методами ДТА и ПГХ согласуются между собой. Однако сле-



Кривые ДТА образцов ПКА, модифицированного гексафенилциклотрисилазаном (ГС). 1 — ПКА; 2 — ПКА + 0,2 масс.% ГС; 3 — ПКА + 0,6 масс.% ГС; 4 — ПКА + 1,0 масс.% ГС; 5 — ГС.

дует отметить, что у образцов ПКА, содержащих уже до 0,2 масс.% ГС, при температурах плавления немодифицированного ПКА наблюдается слабый экзотермический эффект, который можно интерпретировать как результат наложения процессов высокотемпературной кристаллизации и плавления образовавшихся кристаллов. Процесс кристаллизации макромолекул ПКА возможен в рассматриваемом случае благодаря ослаблению связей и отщеплению при высоких температурах больших объемных групп атомов, химически связанных с полимерной цепью при низких температурах. Очевидно, кристаллизация проходит здесь в специфических условиях, так как отщепленные молекулы силазана в процессе кристаллизации должны вытесняться на периферию образующихся кристаллов. Это должно привести к замедлению процесса кристаллизации и к образованию термодинамически равновесной полиморфной формы ПКА (α -формы). Рассматриваемый механизм кристаллизации ПКА, модифицированного силазаном, позволяет считать, что на периферии кристаллов ПКА должны существовать области с повышенным содержанием силазана. Учитывая значительную близость молекул силазана к аммиаку, эти области по отношению к нему должны обладать повышенной растворяющей способностью. Поскольку молекулы силазана сконцентрированы в межкристаллитных аморфных прослойках, они повышают эффективность работы аморфной фазы модифицированного ПКА как полимерной мембраны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., 1974.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР
Киевский филиал ВНИИВпроекта

Поступила в редакцию
9/IV 1982