

6. А. Вайсбергер, Э. Проскауэр, Дж. Риддик, Э. Туппс, *Органические растворители*, Изд-во иностр. лит., 1955.
7. В. В. Налимов, *Применение математической статистики при анализе вещества*, Физматгиз, 1960.
8. R. W. Martin, *Analyt. Chem.*, 21, 921, 1949.
9. А. Н. Крешков, Л. Н. Балятинская, Я. И. Турьян, *Пласт. массы*, 1963, № 2, 52.
10. Г. А. Штрайхман, А. А. Ваншейдт, Г. А. Петрова, *Ж. физ. химии*, 32, 512, 1958.
11. L. J. Young, *J. Polymer Sci.*, 54, 411, 1961.
12. Т. Цурута, *Реакции получения синтетических полимеров*, Госхимиздат, 1963.
13. J. Furukawa, T. Tsuruta, *J. Polymer Sci.*, 36, 275, 1959.
14. M. Levy, M. Szwarc, *J. Amer. Chem. Soc.*, 77, 1949, 1955.

УДК 678.01:53:678.743

ПРОНИКНОВЕНИЕ АЗОТНОЙ КИСЛОТЫ ЧЕРЕЗ ПЛЕНКИ ФТОРСОПОЛИМЕРОВ

*Н. С. Гилинская, С. А. Рейтлингер, Ф. А. Галил-Оглы,
А. С. Новиков*

Сополимеры на основе фторолефинов отличаются исключительно высокой химической стойкостью к концентрированной азотной кислоте [1, 2], что позволяет широко использовать эти полимеры при изготовлении различного рода разделительных мембран и защитных покрытий. Одновременно с высокой химической стойкостью фторсополимеры обладают способностью пропускать пары азотной кислоты и набухать в ее растворах [2].

Механизм проницаемости азотной кислоты в аморфные фторполимеры обусловлен диффузией недиссоциированных негидратированных молекул HNO_3 [3] в полимере. Проницаемость пропорциональна активности азотной кислоты в водном растворе, в связи с чем скорость переноса азотной кислоты через фторполимеры быстро увеличивается с возрастанием ее концентрации [3].

Исследования газопроницаемости [4] позволили установить, что аморфные фторполимеры характеризуются относительно малой скоростью диффузии и высокой растворимостью газов. Кристаллизация приводит к значительному понижению газопроницаемости фторполимеров [4].

Представляло интерес выяснить, как изменяются защитные свойства фторполимеров по отношению к концентрированной азотной кислоте в зависимости от одновременного изменения их состава и физического состояния.

Методика эксперимента и исходные материалы

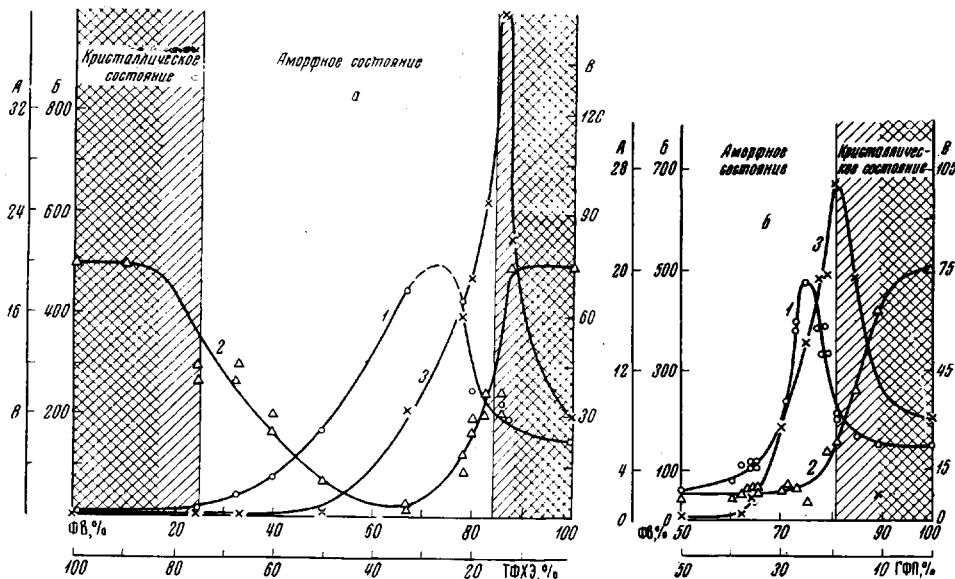
В качестве объектов исследования использованы полученные эмульсионной полимеризацией сополимеры фторвинилдидена (ФВ) с трифторхлорэтиленом (ТФХЭ) (с содержанием 0—100 мол. % ФВ) и гексафторпропиленом (ГФП) (с содержанием 50—100 мол. % ФВ).

Пленки, толщиной около 200 мк, готовили путем прессования при 150°. Для определения скорости переноса HNO_3 использовали методику, описанную в [5]. В одну из ячеек вливали концентрированную (х.ч.) азотную кислоту (плотность 1,522 (15°)), в другую — бидистиллированную воду. Количество протиффундировавшей через пленку азотной кислоты определяли по градуировочным кривым, полученным путем измерения электропроводности растворов с известной концентрацией кислоты. Прибор термостатировали с точностью $\pm 0,5^\circ$. Для вычисления скорости переноса использовали данные, полученные на участке кривой количество протиффундировавшей кислоты — время, сразу же после установления стационарного потока, так как в дальнейшем

процесс переноса кислоты усложняется за счет осмотического набухания полимера [6]. Одновременно со скоростью переноса определяли величины равновесного набухания в азотной кислоте (при 20°) и прочность при разрыве фторсополимеров.

Экспериментальная часть

С увеличением числа звеньев ФВ в фторсополимерах свыше 15—20 мол. % наблюдается постепенная аморфизация, заканчивающаяся получением полностью аморфных каучукоподобных сополимеров. В дальнейшем при повышении содержания звеньев ФВ свыше 80—85 мол. % вновь получают кристаллические продукты [7]. Наблюдаемые изменения фа-



Зависимость: А — набухания в азотной кислоте, % (1), В — прочности при разрыве, $\kappa\Gamma/\text{см}^2$ (2) и В — скорости переноса азотной кислоты, $\text{г}\cdot\text{см}/\text{см}^2\cdot\text{час}\cdot 10^5$ (3) при 50° от состава сополимеров ФВ с ТФХЭ (а) и с ГФП (б)

зового состояния полимеров хорошо прослеживаются на кривой изменения прочности пленок при разрыве.

Зависимость скорости переноса азотной кислоты от состава сополимеров характеризуется наличием резкого пика, приходящегося приблизительно в области, отвечающей содержанию 80—85 мол. % ФВ. Наличие пиков на кривых зависимости скорости переноса, а также и зависимости набухания от состава проявляется в одинаковой степени как для сополимера ФВ с ТФХЭ (рисунок, а), так и с ГФП (рисунок, б). Интересно отметить, что максимум на кривой набухания достигается в обеих исследованных системах при несколько меньшем содержании ФВ, чем максимум на кривых переноса.

Причиной возникновения максимумов на рассматриваемых кривых состав — свойство может являться наложение зависимостей свойств от химического состава и фазового состояния фторсополимеров. Обогащение состава сополимеров группами $-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$ при введении звеньев ФВ приводит к повышению гибкости цепных молекул, что способствует увеличению коэффициента диффузии. Однако при повышенном содержании этих звеньев сополимер начинает кристаллизоваться, что, в свою очередь, влияет на понижение значений коэффициентов диффузии. Наложение этих процессов и обуславливает появление максимума.

В области, отвечающей сополимерам с высоким содержанием ФВ (90—100 мол. %), находящимся в кристаллическом состоянии, наблюдает-

ся значительный разброс значений скоростей переноса. Можно предполагать, что в случае крупносферолитного строения сополимеров возможно наличие микротрещин, механизм переноса по которым обусловлен возникновением поверхностного или фазового потока [8]. Возможность переноса азотной кислоты через микротрещины в кристаллических фторполимерах отмечается также в работах [9, 10].

Выводы

1. Установлено, что скорость переноса концентрированной азотной кислоты через пленки сополимеров фторвинилидена с трифторхлорэтиленом и гексафторпропиленом характеризуется наличием максимума, соответствующего содержанию 80—85 мол. % фторвинилидена.

2. Наличие данного максимума обусловлено наложением зависимостей коэффициента диффузии от состава (увеличение гибкости цепных молекул) и фазового состояния сополимеров (развитие кристаллизации).

Научно-исследовательский институт
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
20 III 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. С. Гилинская, Г. А. Губай, А. С. Новиков, Ф. А. Галил-Оглы, Каучук и резина, 1964, № 12, 7.
2. Ф. А. Галил-Оглы, А. С. Новиков, З. Н. Нудельман, Фторкаучуки и резины на их основе, изд-во «Химия», 1966.
3. А. Л. Штерензон, Ю. Е. Лобанов, С. Ф. Коновалова, Высокомолек. соед., 6, 1668, 1964.
4. A. W. Meyers, V. Tammela, V. Stannett, M. Szwarc, Mod. Plast., 37, 139, 1960.
5. А. Ф. Постовская, А. С. Кузьминский, Г. Н. Михайлова, Каучук и резина, 1958, № 7, 11.
6. Ю. Е. Лобанов, А. Л. Штерензон, Лакокрасочные материалы и их применение, 1966, № 5, 42.
7. С. С. Лещенко, В. Л. Карпов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 5, 953, 1963.
8. З. П. Косовова, С. А. Рейтлингер, Высокомолек. соед., А9, 415, 1967.
9. F. H. Garner, S. R. Ellis, J. C. Gill, J. Appl. Chem., 6, 407, 1956.
10. Д. Д. Чегодаев, З. К. Наумова, Ц. С. Дунаевская, Фторопласты, Госхимиздат, 1960.

УДК 66.095.26

ИССЛЕДОВАНИЕ ТРЕХКОМПОНЕНТНЫХ ИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ

*И. М. Альшиц, Н. Г. Афанасьева, Н. М. Град,
М. А. Коршунов*

Несмотря на расширяющееся применение разработанных в СССР сополимеров олигоэфирмалеинатов с олигоэфиракрилатами для получения стеклопластиков холодного отверждения, лакокрасочных покрытий и других полимерных материалов [1, 2], литературные данные об особенностях отверждения этих систем весьма скудны.

Нами экспериментально установлено, что с целью уменьшения времени гелеобразования сополимеров олигоэфирмалеинатов с олигоэфиракрилатом ТГМ-3 при иницировании реакции системой гидроперекись кумола + нафтенат кобальта в качестве соускорителей отверждения могут быть использованы аминоалкиловые эфиры метакриловой кислоты, содержащие двойные связи, благодаря чему они также способны вступать в реакцию сополимеризации с полиэфирами [3].

Проведенные экспериментальные исследования показали, что не все испытанные аминоэфирные способны играть роль такого рода соускорителей, поэтому нами было