

сти авторы связывают с разрушающим действием на структуру воды противоионов двойного слоя коллоидных частиц, образованных гидролизованными макромолекулами ПМВПХ.

Ленинградский технологический
институт им. Ленсовета

Поступила в редакцию
7 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. В. В. Верхоланцев, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 70.
2. D. O. Jordan, R. Krigbaum, R. L. Darstus, Polymer, 6, 303, 1965.
3. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, Изд-во АН СССР, 1957; Сб. Состояние и роль воды в биологических объектах, изд-во «Наука», 1967, стр. 31.
4. В. М. Вдовенко, Ю. В. Гуриков, Е. К. Легин, Ж. структ. химии, 10, 576, 1969.
5. Ju i H. Wang, J. Phys. Chem., 58, 686, 1954.
6. В. Н. Тихомиров, Ж. структ. химии, 10, 521, 1969.

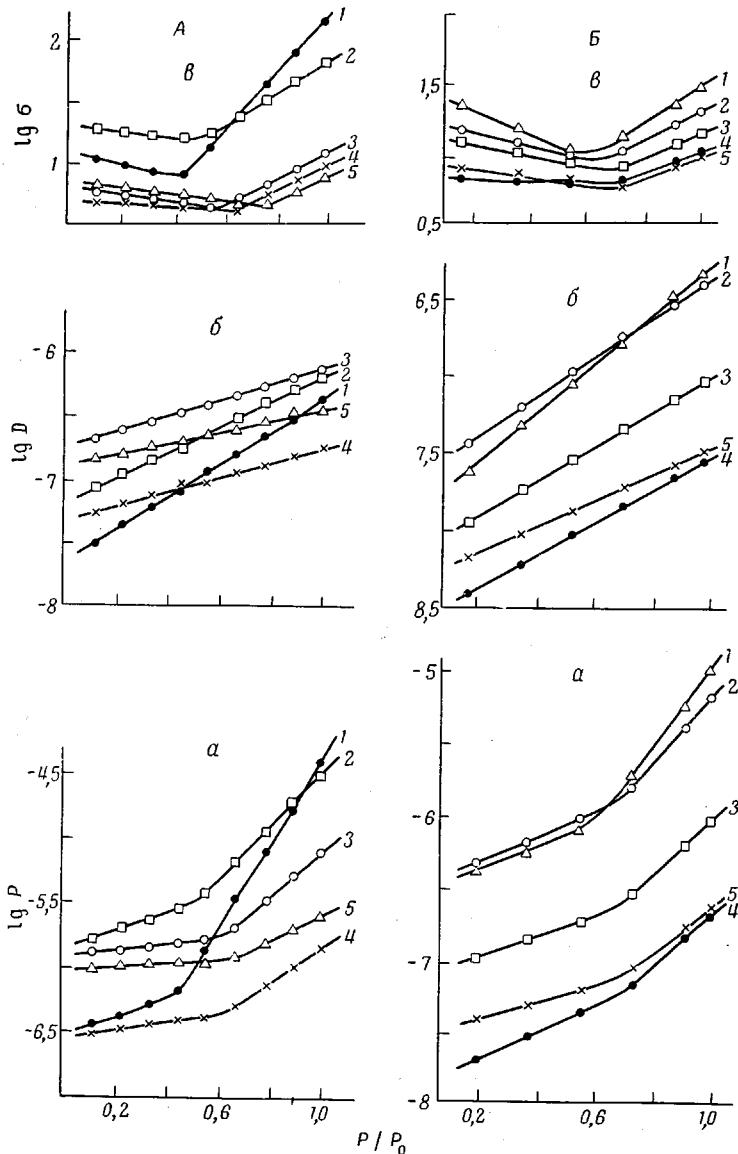
УДК 541.64 : 547.221

ФРЕОНПРОНИЦАЕМОСТЬ РЕЗИН ПРИ РАЗЛИЧНЫХ ПАРЦИАЛЬНЫХ ДАВЛЕНИЯХ ФРЕОНОВ

Э. Н. Голован, Г. М. Бартенев

Известно [1], что при переносе органических паров и жидкостей через полимерные материалы диффузионные процессы в этих системах сопровождаются набуханием полимера и характеризуются наличием зависимости коэффициентов проницаемости, диффузии и сорбции от концентрации диффундирующего вещества вследствие пластифицирующего действия малых молекул. Аналогичное явление имеет место и для систем резина — фреон. Концентрация паров в полимере находится в прямой зависимости от их парциального давления во внешней среде, поэтому, исходя из практической целесообразности, процессы переноса фреонов через резины были изучены в зависимости от внешнего давления фреонов, а не от их концентрации в резине. Кроме практической ценности, такие данные представляют интерес для установления закономерностей проникания паров через набухающие в них полимеры во всем диапазоне парциальных давлений, так как в широкой области изменения концентрации пенетранта диффузионные процессы в полимерах изучены недостаточно.

Изучали влияние давления фреонов 12 (ГОСТ 8501—57), 22 (ГОСТ 8502-57), 142 (ВТУ 10-144-62) в диапазоне от 1 ати до давления насыщенных паров при 20° на фреонпроницаемость стандартных ненаполненных резин на основе нескольких промышленных каучуков (СКМС-10, СКЭП, СКН-18, СКН-26, наирит Б). Резиновые смеси вулканизовали в оптимальных режимах. Фреоны 12, 22 и 142 при комнатной температуре являются кипящими жидкостями с давлением насыщенных паров 5,5; 8,9 и 2,5 ати соответственно. Использованные фреоны были получены в баллонах на заводах-изготовителях и дальнейшей очистке не подвергались. Диффузионную стойкость резин характеризовали коэффициентами проницаемости, диффузии и сорбции, полученными по способу совместного определения на приборе, схема и описание которого приведены в работе [2]. Коэффициенты проницаемости P рассчитывали по формуле $P = Q/tS\Delta p$, где Q — объем проникшего через резину пара фреона, приведенный к нормальным условиям, см^3 ; t — толщина образца резины, см ; S — поверхность образца, см^2 ; t — время измерения, сек; Δp — парциальное давление паров фреонов, ати. Коэффициенты диффузии D определяли по известному методу «отставания во времени» [3] и вычисляли по формуле $D = l^2/6t$, где θ — отрезок, отсекаемый на оси времени линейной частью кривой зависимости количества проникшего фреона от времени. Значения коэффициентов P и D получены как средние из трех-четырех изме-



Зависимость логарифмов коэффициентов проницаемости (P , $\text{см}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot \text{сек} \cdot \text{атм}$) (а), диффузии (D , $\text{см}^2/\text{сек}$) (б) и сорбции σ ($\text{см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{атм}$) (в) ненаполненных резин на основе различных каучуков от давления фреона 22 (А) и 12 (Б) при 20°

A: 1 — СКН-26, 2 — СКН-18, 3 — СКМС-10, 4 — наирит, 5 — СКЭП;
 Б: 1 — СКЭП, 2 — СКМС-10, 3 — СКН-18, 4 — СКН-26, 5 — наирит
 (На оси абсцисс p/p_0)

рений с погрешностью в пределах 10 %. Коэффициенты сорбции σ рассчитывали из соотношения $\sigma = P/D$ (коэффициенты P , D и σ определяли в сходных концентрационных условиях).

Экспериментальные данные в координатах $\lg P$, D , σ — p/p_s представлены на рисунке. Данные для фреона 142 имеют вид, подобный зависимостям, приведенным для фреонов 22 и 12. Полученные зависимости характеризуются идентичностью поведения всех исследованных систем. Порядок изменения значений коэффициентов P , D и σ с ростом давления фреонов различен для каждой бинарной системы резина — фреон и зависит от свойств компонентов системы.

При определении интегральных коэффициентов P , D и σ как функции давления паров фреонов для исследованного интервала получены эмпирические уравнения вида

$$P, D, \sigma = (P_0, D_0, \sigma_0) \exp [\pm (\gamma, \alpha, \beta) \cdot p/p_s],$$

где P_0 , D_0 , σ_0 — коэффициенты проницаемости, диффузии и сорбции соответственно, отнесенные к нулевому значению внешнего давления пара, p/p_s — относительное давление парообразных фреонов, $\gamma = \alpha + \beta$ — суммарный коэффициент, характеризующий изменение проницаемости с возрастанием давления фреонов, α — коэффициент, характеризующий увеличение диффузии фреона с ростом его давления, β — коэффициент, определяющий меру сродства компонентов диффузионной системы каучук — фреон.

Некоторые результаты обработки экспериментальных данных по написанному выше уравнению приведены в таблице. Как видно из данных таблицы, величина коэффициента α в ряду исследованных каучуков для каждого фреона неодинакова и растет с увеличением значения коэффициента σ , т. е. чем лучше совместимость между каучуком и фреоном, тем больше набухает каучук и тем сильнее диффузия фреона зависит от его давления. Коэффициент α характеризует пластифицирующее действие фреона и является показателем ослабления межмолекулярных связей в каучуке при насыщении их молекулами сорбируемого фреона: чем интенсивнее это ослабление, тем большее величина коэффициента α , тем сильнее диффузия фреона зависит от его давления (концентрации). Коэффициенты β дают возможность сравнивать каучуки по растворяющей способности для одного фреона: чем выше значение коэффициента β , тем больше фреон поглощается данным каучуком.

Диффузионные характеристики ненаполненных резин на основе различных каучуков по отношению к фреонам при 20°

Тип каучука	Фреон 22			Фреон 142			Фреон 12		
	α	σ	β	α	σ	β	α	σ	β
СКЭП	1,0	7,1	1,9	2,3	29,9	2,3	3,5	24,0	2,7
СКМС-40	1,3	11,0	2,2	2,3	29,6	2,1	2,9	16,5	2,2
СКН-18	2,1	52,0	3,5	3,2	40,3	2,2	2,5	11,5	1,7
Нафтит	1,2	8,1	1,7	2,0	22,5	1,8	1,9	8,1	1,4
СКН-26	2,8	100,0	4,5	3,5	51,0	2,7	2,4	8,7	1,6

Особенностью фреонопроницаемости резин являются неодинаковые скорости изменения коэффициентов проницаемости и сорбции при разных давлениях паров фреонов. Вид зависимостей коэффициентов проницаемости от относительного давления фреонов в значительной степени определяется формой сорбционных кривых. При действии небольших давлений (до 0,5 значения p/p_s) поглощенные молекулы фреона распределяются в свободном объеме каучуковой фазы по «закону случая», постепенно заполняя его. При более высоких давлениях (от 0,5 значения p/p_s и выше), когда свободный объем полимерной фазы уже заполнен, начинается образование полимолекулярных роев пенетранта, приводящих к набуханию каучука и ослаблению межмолекулярных связей в нем и однозначно способствующих быстрому росту проникания фреонов. Таким образом, в системах резина — фреон имеется перенос низкомолекулярного вещества через постепенно меняющуюся при набухании полимерную среду.

Выводы:

Изучено влияние давления фреонов в интервале от 1 ати до давления насыщенных паров на диффузионные процессы в системах резина — фреон, сопровождающиеся набуханием полимера. Изменение коэффициентов

диффузии фреонов в резинах с ростом давления происходит по экспоненциальному закону. Графические зависимости коэффициентов сорбции и проницаемости от давления фреонов в паровой фазе имеют перегиб, разделяющий кривую на два участка, каждый из которых описывается показательной функцией. Наличие двух участков обусловлено различием характера зависимости коэффициентов сорбции от давления паров фреонов на этих участках.

Ленинградский филиал
научно-исследовательского института
резиновой промышленности

Поступила в редакцию
9 VII 1970

ЛИТЕРАТУРА

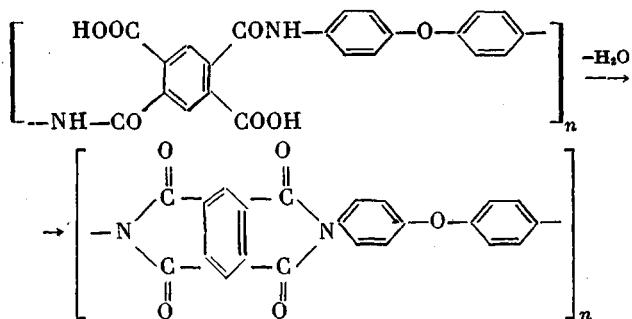
1. H. Fujita, Fortschr. Hochpol. Forsch. 3, 1, 1961.
2. Н. Г. Колядина, А. П. Езжев, Г. М. Бартенев, Э. Н. Голован, Сб. Резина — конструкционный материал современного машиностроения, изд-во «Химия», 1967, стр. 312.
3. Р. Бэррер, Диффузия в твердых телах, Изд-во иностр. лит., 1948.

УДК 541.64 : 539.221

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ЯВЛЕНИЯ В ПОЛИПИРОМЕЛЛИТИМИДНОЙ ПЛЕНКЕ

Г. А. Лущейкин, Б. С. Грингут

Промышленные полипиромеллитимидные пленки (ПМ) получают в настоящее время путем дегидроциклизации полиамидокислоты при термообработке [1]. При этом имеет место реакция



Исходная полиамидокислота обладает полярными группами, в том числе карбоксильными, которые могут быть причиной появления максимумов диэлектрических потерь на температурной или частотной зависимостях диэлектрических потерь. В результате реакции получается полимер, содержащий полярные карбонильные группы в симметричных циклических группировках, в этом случае дипольные моменты групп скомпенсированы и максимумов диэлектрических потерь обычно не наблюдается. Вследствие высокой термостойкости ПМ-пленки находят широкое применение в промышленности, и их свойства являются объектом интенсивного изучения.

Исследование диэлектрических свойств пленок ПМ производили неоднократно [2—4]. Было найдено, что в области низких температур (-60 — 10°) наблюдаются диэлектрические потери ϵ'' , энергия активации процесса релаксации составляет $15,4$ [2]; по другим данным $10,7$ ккал/моль