

ной в *орт- и пара*-положении к азогруппе, с образованием стабилизированного резонансом аниона. ДМСО и ДМФ, являющиеся диполярными апротонными растворителями, как известно, способны сольватировать большие, легко поляризующиеся анионы [2]. В пользу высказанного предположения об ионизации аминогруппы свидетельствует тот факт, что в спектрах азокрасителей, полученных сочетанием диазотированного ПАФА и модельных соединений с диэтиланилином, не наблюдается заметных изменений при добавлении щелочи к растворам этих веществ в ДМСО и ДМФ по сравнению со спектрами тех же растворов в отсутствие щелочи.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
14 IV 1976

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. С. Кикоть, Л. А. Рожко, М. Г. Чайсер, М. И. Черкашин, Изв. АН СССР, серия химич., 1975, 960.
2. Х. Райхард, Растворители в органической химии, «Химия», 1973.

УДК 541.64:539.3:537.212

РАЗРУШЕНИЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ДЕЙСТВИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ И ЭЛЕКТРОЛИТА

А. Б. Власов, Е. М. Головчанский

Установлено, что при электрическом старении полимеров в определенных условиях основную роль играют частичные разряды [1]. Влияние электролитических контактов на старение нейтральных полимеров в электрическом поле в настоящее время практически не изучено. Данная работа посвящена изучению особенностей воздействия различных неорганических ионов на разрушение пленки ПЭ в переменном электрическом поле.

Объектом исследования служила полученная методом экструзии пленка из полиэтилена низкой плотности (индекс расплава 0,3) толщиной 75 мкм. Изучено влияние различных неорганических ионов на время до пробоя полимерной пленки при напряжении 1500 в с частотой 50 гц. Время до пробоя определяли как среднее логарифмическое значение по результатам 25 образцов.

В качестве электролитического контакта были выбраны водные растворы неорганических солей марки х. ч.

Полученные экспериментальные данные показывают, что наличие неорганических ионов в электролитическом контакте приводит к значительному уменьшению долговечности полимерной пленки (табл. 1). При малых концентрациях ионов в электролите двухзарядные ионы в большинстве случаев уменьшают время до пробоя пленки ПЭ больше, чем однозарядные. Среди двухзарядных ионов наибольшее влияние на уменьшение времени до пробоя оказывают ионы переходных металлов, особенно ионы никеля. Группа катионов щелочноземельных элементов в целом уменьшает время до пробоя меньше, чем группа ионов переходных элементов.

Таким образом, впервые установлено, что тип иона, находящегося в электролитическом контакте, существенно влияет на время до пробоя пленки ПЭ.

Исследование влияния действия различных анионов (хлор, иод, бром) показало, что роль анионного состава электролита менее выражена, поскольку долговечность пленки ПЭ существенно не изменяется при замене одного аниона на другой.

При увеличении концентрации ионов натрия в электролитическом контакте наблюдается уменьшение времени жизни пленки ПЭ до некоторого минимального значения. К аналогичному уменьшению долговечности приводит возрастание концентрации ионов кальция в электролите, однако минимальное значение времени до пробоя в присутствии ионов Ca достигается при меньших концентрациях (рис. 1).

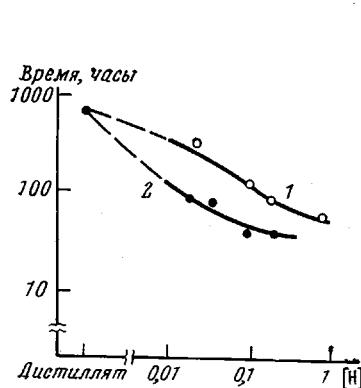


Рис. 1. Влияние концентрации электролита в растворе NaCl (1) и CaCl_2 (2) на время до пробоя пленки ПЭ

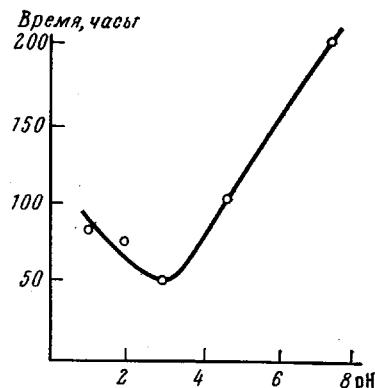


Рис. 2. Влияние величины pH раствора на время до пробоя пленки ПЭ

Следовательно, при малых концентрациях электролита (вплоть до 0,1 н. раствора) тип катиона, находящегося в электролите, по-разному влияет на уменьшение времени до пробоя пленки ПЭ, но при увеличении концентрации раствора действие различных катионов проявляется одинаково.

Важную роль в процессе разрушения полимера при одновременном действии электрического поля играет не только ионный состав среды, но

Таблица 1

Влияние ионов электролита на время до пробоя пленки ПЭ
(Напряжение 1500 в, частота 50 гц)

Ион	Концентрация, н	τ , часы	Ион	Концентрация, н	τ , часы
Дистиллят	-	700	Ca^{2+}	0,05	100
Ni^{2+}	0,05	50	0,1	45	
	0,1	-	Ba^{2+}	0,05	120
Co^{2+}	0,05	70	0,1	-	
	0,1	-	Zn^{2+}	0,05	160
Fe^{2+}	0,05	80	0,1	100	
	0,1	80	0,05	300	
Sr^{2+}	0,05	80	Na^{+}	0,1	110
	0,1	60			

и pH электролита. Увеличение величины pH раствора при неизменной концентрации ионов кальция в растворе (рис. 2) приводит к немонотонному изменению времени жизни, и при определенном значении pH раствора время до пробоя ПЭ пленки уменьшается до минимального значения.

Таким образом, впервые установлено, что на время жизни пленки ПЭ при одновременном действии переменного напряжения и электролита влияет не только ионный состав электролита, но и величина pH раствора.

Уменьшение времени жизни полимерного материала может происходить за счет взаимодействия ионов электролита с определенными группами, находящимися в полимере [2].

Предполагая, что взаимодействие ионов электролита с полимером обусловлено процессом ионного обмена между ионом водорода, находящимся на концах карбоксильной группы, и ионом электролита, можно, согласно [3], определить величину свободной энергии, выделяющейся в результате этого обмена по выражению

$$\Delta F = 332 \left(\frac{1}{r_A + r_1} - \frac{n}{r_A + r_2} \right) - \left(\Delta F_1 - \frac{\Delta F_2}{n} \right), \text{ ккал/моль},$$

где n — валентность иона Ме; r_A , r_1 , r_2 — радиус фиксированной группы (COO^-), ионов водорода и Ме соответственно; ΔF_1 , ΔF_2 — свободная энергия гидратации иона водорода и иона Ме. Величина выделяющейся энергии зависит от типа иона электролита (табл. 2). Энергия, выделившаяся в результате ионного обмена, расходуется на локальный разогрев полимера. При приложении электрического поля подобный дополнительный разогрев будет приводить к уменьшению долговечности полимерного материала.

Таким образом, установлена качественная корреляция между значением выделяющейся энергии и влиянием катиона на уменьшение времени жизни пленки ПЭ.

Тем не менее, простая модель ионного обмена не позволяет объяснить ряд экспериментальных результатов. Так, например, активная роль ионов переходных металлов в уменьшении времени жизни пленки ПЭ, по-видимому, обусловлена не только электростатическим взаимодействием между обменными группами и ионами, но и особенностью строения их электронных оболочек [3].

Влияние концентрации ионов в электролитическом контакте на время до пробоя пленки ПЭ (рис. 1), так же как и влияние величины pH раствора (рис. 2), согласуется с данными по адсорбции неорганических ионов на ПЭ [4, 5]. Подобное влияние концентрации ионов, по-видимому, связано с ограниченным числом обменных центров в ПЭ, а также с влиянием

Таблица 2
Расчетные значения свободной энергии, выделяющейся
в процессе ионного обмена

Ион	Энергия, ккал/моль	Ион	Энергия, ккал/моль
Na^+	-99	Co^{2+}	-123
Zn^{2+}	-111	Ni^{2+}	-124
Ba^{2+}	-121	Sr^{2+}	-138
Fe^{2+}	-122	Ca^{2+}	-139

ионов на структуру воды. Отметим, что значение pH раствора, при котором достигается минимальное время жизни пленки ПЭ (рис. 2), согласуется с величиной pH раствора, при которой происходит максимальная адсорбция ионов на ПЭ [4]. Эти данные позволяют предположить, что имеется тесная взаимосвязь между адсорбционными свойствами полимера и его длительной электрической прочностью.

Смоленский филиал
Московского энергетического
института

Поступила в редакцию
16 IV 1978

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Койков, А. Н. Цикун, Электрическое старение твердых диэлектриков, «Энергия», 1968.
 2. Е. М. Головчанский, Н. М. Тимошенко, Д. Д. Румянцев, А. Б. Власов, Тезисы докладов Всесоюзного научно-технического совещания «Новые разработки и исследования в области электрической изоляции», 1975, стр. 27.
 3. Д. Райхенберг, В кн. «Ионный обмен», под ред. Я. Маринского, «Мир», 1968.
 4. P. Beneš, M. Paulenova, Colloid and Polymer Sci., 252, 472, 1974.
 5. I. Ichikawa, T. Sato, Radiochim. acta, 12, 89, 1969.
-

УДК 541.64:539.2:533.15

ГАЗОПРОНИЦАЕМОСТЬ И СТРУКТУРА ПЛЕНОК ИЗ ПОЛИ-4-МЕТИЛПЕНТЕНА-1

B. B. Капанин, С. А. Рейтлингер

В последние годы наблюдается повышенный интерес к пленкам на основе некоторых высших полиолефинов. Ряд ценных особенностей этих полиолефинов, в частности высокая теплостойкость, низкая плотность и хорошие электрические характеристики, привлекает к этим полимерам большое внимание. Среди высших полиолефинов наиболее подробно исследован в настоящее время изотактический поли-4-метилпентен-1 (ПМП) [1—3]. Газопроницаемость пленок этого полимера изучена недостаточно. Лишь работа Чамлера с сотр. [4] позволила установить, что пленки из ПМП характеризуются относительно высокими коэффициентами переноса при одновременно низком значении эффективной энергии активации. Высокие величины переноса находятся в противоречии с другими свойствами данного полимера: степенью кристалличности (40—60%), температурой стеклования ($20—40^\circ$), температурой плавления ($235—250^\circ$) [5]. С целью установления причин этого расхождения и выявления механизма переноса газов через пленки ПМП и была поставлена данная работа.

В качестве объектов исследования были использованы пленки из ПМП, полученные в ОНПО «Пластполимер» экструзией расплава через щелевую головку. Толщина испытуемых пленок составляла $100—150 \text{ мкм}$. Использовали ПМП, имеющий следующую характеристику: $d=0,83 \text{ г/см}^3$, индекс расплава $=1,6 \text{ г/10 мин}$, $[\eta]$ раствора в декalinе $4,2$ при 135° ; содержание низкомолекулярных соединений $6,5\%$.

Определение газопроницаемости пленок производили для H_2 , He , N_2 и Ar на установке с хроматографом по методике, описанной ранее [6]. Коэффициенты диффузии вычисляли по кривой концентрация — время с учетом поправки на время промывания системы [6]. Для проведения испытаний использовали газы высокой степени чистоты из баллонов.

Полученные данные по газопроницаемости ПМП по отношению к некоторым газам приведены в табл. 1.

Таблица 1
Газопроницаемость пленок ПМП

Газ	P при 20° , $\text{нсм}^3 \cdot \text{см}/\text{см}^2 \cdot$ $\text{сек} \cdot \text{ат} \cdot 10^8$	Температурный интервал измерения, $^\circ\text{C}$	E_P , ккал/моль	Примечание
Водород	65,6	-111 — +20	2,0	Переход отсутствует
Гелий	47,9	-48 — +120	2,04	То же
Аргон	9,8	-48 — +12	1,7	Переход при 12°
»	9,8	12 — 120	5,2	То же
Азот	5,5	-65 — +12	3,6	»
»	5,5	12 — 100	6,2	»