



Зависимость термостабильности расплава композиции от температуры.

Термостабильность определена по изменению светового выхода сцинтиллятора (1—4) и вязкости расплава (1'—4'). Номер кривой соответствует номеру композиции.

$\eta = \rho r^4 \Delta p / 8 l G$, где ρ — плотность расплава композиции при температуре экструзии, г/см³; Δp — перепад давления в капилляре мундштука, МПа; G — выход экструдата, г/с; r и l — радиус и длина капилляра соответственно, см.

Термостабильность композиций оценивали по времени выдержки при данной температуре, в течение которого вязкость расплава композиции и световой выход сцинтиллятора изменяются на 15% (рисунок). Анализ зависимости термостабильности композиций от температуры показал, что наиболее термостабильными являются композиции № 1 и № 2, содержащие п-терфенил. При этом термостабильность композиции № 1 несколько ниже, чем композиции № 2, по-видимому, вследствие большего содержания в ней остаточного мономера. По термостабильности исследованные композиции располагаются в следующей последовательности: композиция № 4 → композиция № 3 → композиция № 1 → композиция № 2. Термостабильность композиций № 1 и № 2, определенная по изменению вязкости расплава и светового выхода сцинтилляторов, практически совпадает, тогда как у композиций № 3 и № 4 она существенно различается (см. рисунок).

Следует отметить, что вязкость сцинтилляционных композиций изменится неодинаково. В исследованном интервале температур вязкость композиций № 3 и № 4 снижается. Вязкость композиций № 1 и № 2 при 463 К также снижается, а при температуре выше 483 К возрастает.

При продолжительности термовоздействия 0,25 ч максимальная температура переработки композиций № 2, № 3 и № 4 составляет 560, 540 и 505 К соответственно. Разность между максимальной и минимальной температурой переработки исследованных композиций превышает 50 К, т. е. они обладают хорошими технологическими свойствами. Исследованный температурный интервал включает температуры формирования полистирольных сцинтилляторов методами экструзии, пресс-литья, литья под давлением. Полученные данные позволяют выбрать технологические параметры переработки, обеспечивающие заданные свойства сцинтилляторов.

Авторы благодарят В. Ф. Перерву и В. В. Померанцева за помощь в работе.

Литература

- Калинчев Э. Л., Саковцева М. Б. Свойства и переработка термопластов. Л., Химия, 1983.
- Симонов-Емельянов И. Д. и др. Пласт. массы, 1984, № 2, с. 26.
- Алексеев П. Г., Графова Р. И. Пласт. массы, 1985, № 5, с. 34.

4 Пластические массы № 10

УДК 678.743.4.01:532.72:546.131

Проницаемость фторопластов по отношению к соляной кислоте

Т. В. КАЗАНЦЕВА, И. Б. ГЕМУСОВА, А. Л. ШТЕРЕНЗОН, Ю. А. МУЛИН, Е. И. МАКСИМОВА

Фторопласты обладают высокой стойкостью к действию соляной кислоты. Однако защитные свойства антикоррозионных покрытий, футеровок и оболочек на их основе значительно различаются, что связано с неодинаковой диффузионной проницаемостью отдельных видов фторопластов.

Проницаемость полимерных пленок (P) может быть рассчитана по уравнению [1]: $P = (Q \cdot l) / (S \cdot \tau)$, где Q — количество вещества, продиффундировавшего через пленку толщиной l и площадью S за время τ . Константу проницаемости (P'), которая не зависит от концентрации агрессивной среды, характеризующейся парциальным давлением (p) паров электролита и воды, определяют по формуле: $P' = P/p$.

Соляная кислота диффундирует в гидрофобных полимерах в молекулярной форме в виде двух сравнительно независимых потоков хлористого водорода и воды с парциальным давлением p_{HCl} и p_{H_2O} [1].

Методика одновременного определения значений полимерной пленки для воды и кислоты [2] заключается в следующем. Герметично сваренные конверты из пленок размером 5×5 см, заполненные навеской чешуйчатого едкого кали, выдерживают в течение разного времени в соляной кислоте. Проникшие через пленку вещества поглощаются щелочью, по изменению массы которой вычисляют суммарный поток воды и кислоты. Затем путем химического анализа на ион хлора определяют количество продиффундировавшего хлористого водорода и по разности вычисляют поток воды. Далее с учетом парциальных давлений воды и хлористого водорода над соляной кислотой по приведенным формулам рассчитывают P'_{HCl} и P'_{H_2O} .

Для проведения исследования использовали неориентированные пленки толщиной 100—200 мкм, полученные методами экструзии или полива (Ф-26 и Ф-42). Пленку из фторопласта Ф-4 (ГОСТ 24222—80) срезали с прессованной заготовки.

Определяли значения P'_{HCl} и P'_{H_2O} для пленок из фторопластов, пентапласта, поливинилхлорида (ПВХ), полипропилена (ПП), сополимера этилена с пропиленом и полиэтилена высокого давления (ПЭВД), а также рассчитывали соотношение P'_{H_2O}/P'_{HCl} , характеризующее селективность полимеров по отношению к компонентам раствора соляной кислоты, диффундирующим через пленки (таблица).

Наименьшие значения P'_{HCl} и P'_{H_2O} имеют политрифторхлорэтилен (Ф-3) и его модификация (Ф-3М). Низкая величина P'_{HCl} и у других сополимеров на основе трифторхлорэтилена (Ф-30 и Ф-32Л). Это связано, очевидно, с высокой температурой стеклования (t_c) аморфных участков этих полимеров. Так, для Ф-3 и Ф-3М t_c составляет 50 и 45 °С, а для Ф-30 и Ф-32Л — 35 и 30 °С соответственно [3]. Чем выше t_c и меньше интервал $t - t_c$ (где t — температура испытания), тем меньше свободный объем полимера (Ψ), рассчитываемый по уравнению: $\Psi = 0,025 + 4,8 \times 10^{-4} (t - t_c)$, а следовательно, тем ниже коэффициент диффузии (D) и величина P' [1] в соответствии с выражением, учитывающим сорбцию диффундирующей среды полимером (σ_s): $P' = D \cdot \sigma_s$.

Пентапласт имеет низкую величину P'_{HCl} , поскольку его t_c составляет ≈ 5 °С. У других фторполимеров, а также полиолефинов с t_c в пределах от —40 до

Константа проницаемости полимерных пленок по отношению к компонентам раствора соляной кислоты

Полимер	$P'_{\text{HCl}} \cdot 10^{10}$, г/(м·ч·Па)	$P'_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 10^{10}$, г/(м·ч·Па)	$P'_{\text{H}_2\text{O}}/P'_{\text{HCl}}$
Ф-2М	1,3	86,5	67
Ф-26	7,2	248,0	34
Ф-3	0,3	0,9	3
Ф-3М	0,13	1,1	8,5
Ф-30	0,38	15,3	40
Ф-32Л	0,37	8,3	22
Ф-4	4,1	18,6	4,5
Ф-4МБ	1,8	16,0	8,9
Ф-40Б	1,3	16,1	12
Ф-40БМ	1,1	17,4	16,5
Ф-42Л	2,6	90,0	34
Ф-50	1,1	9,1	8,2
Пентапласт	0,3	12,8	43
ПВХ	50,2	327,0	8,7
ПП	19,5	47,0	2,4
Сополимер этилена с пропиленом	15,0	32,0	2,1
ПЭВД	34,5	48,0	1,4

Примечание. Температура—50 °С.

—120 °С [3] значения P'_{HCl} в несколько раз выше. Существенная проницаемость ПВХ, несмотря на его высокую t_c (≈ 70 °С), определяется, по-видимому, повышенной полярностью и сродством полимера к хлористому водороду и воде, т. е. параметром σ_s . Этим же объясняется высокая проницаемость по отношению к воде полярных фторопластов Ф-26, Ф-42 и Ф-2М. Большая проницаемость политетрафторэтилена (Ф-4) по сравнению с сополимерами на основе тетрафторэтилена (Ф-40, Ф-4МБ и особенно Ф-50) подтверждает его повышенную дефектность, связанную с высокой вязкостью расплава и затрудненностью коалесценции частиц при спекании заготовки. Разная степень кристалличности полимеров также вносит вклад в величину P' [1]. В целом практически все фторопласты менее проницаемы, чем полиолефины и ПВХ.

Фторполимеры существенно различаются и селективностью по отношению к компонентам раствора соляной кислоты. Величина $P'_{\text{H}_2\text{O}}/P'_{\text{HCl}}$ таких фторопластов, как Ф-2М, Ф-30, Ф-42Л и Ф-26, а также пентапласта составляет 34—67, т. е. поток воды значительно превышает поток хлористого водорода. У фторопластов Ф-3, Ф-4, Ф-50, Ф-3М, Ф-4МБ, а также ПВХ величина $P'_{\text{H}_2\text{O}}/P'_{\text{HCl}}$ равна 3—9, а у Ф-40 и Ф-32Л — 12—16,5. Наименьшую селективность по отношению к компонентам соляной кислоты имеют полиолефины, что связано, очевидно, с близкой растворимостью воды и хлористого водорода в этих полимерах. Можно сделать вывод, что соотношение $P'_{\text{H}_2\text{O}}/P'_{\text{HCl}}$ характеризует относительное сродство полимеров к компонентам раствора соляной кислоты, т. е. оно с определенным приближением пропорционально величине $\sigma_s^{\text{H}_2\text{O}}/\sigma_s^{\text{HCl}}$.

По константе проницаемости можно выбрать тип полимера для изготовления антикоррозионных покрытий, футеровок и защитных оболочек, оценить количество кислоты, переносимой через пленку в процессе стационарной диффузии, а также определить допустимый уровень подпленочной коррозии изделия [4] в конкретных условиях эксплуатации.

Литература

1. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М., Химия, 1974.
2. Штерензон А. Л. и др. Рукопись деп. в НИИТЭХим, № 251/74.
3. Панишин Ю. А., Малкевич С. Г., Дунаевская Ц. С. Фторопласты. Л., Химия, 1978.
4. Лобанов Ю. Е., Штерензон А. Л., Пьянкова Л. В. Защита металлов, 1969, № 1, с. 31.

УДК 678.746.22:539:66.095.262

Структура и свойства ПС, содержащего дисперсные углеродные наполнители

А. Ф. БУРБАН, М. Т. БРЫК

Наличие твердой поверхности в полимерной матрице существенно влияет на свойства полимера [1]. Изменение основных характеристик термопластов в присутствии наполнителей связано с превращениями в физической структуре полимера на границе раздела полимер — твердое тело [2]. В результате адсорбционного взаимодействия полимерных молекул с твердой поверхностью наблюдается их связывание и ограничение подвижности в граничном слое. В свою очередь, изменение молекулярной подвижности влияет на температуру стеклования и деструкцию полимеров, определяющие режимы их переработки и эксплуатации [1, 3]. Кроме того, при введении дисперсных наполнителей в аморфные полимеры частицы наполнителя, связанные через прослойки полимера, образуют цепочки и сетки, усиливающие материал. Ориентационные явления вблизи поверхности частиц наполнителя способствуют усилению межмолекулярного взаимодействия и изменяют термомеханические свойства полимера [1].

Представляло интерес исследовать физико-химические и механические свойства полистирола (ПС), полученного радикальной полимеризацией стирола в присутствии дисперсных углеродных наполнителей.

Наполнителями служили алмазный порошок марки АСМ 1/0 с удельной поверхностью ($S_{\text{уд}}$) 10000 м²/кг, графит марки АРВ с $S_{\text{уд}}=5000$ м²/кг и сажа марки ТГ-10 с $S_{\text{уд}}=10000$ м²/кг, содержащие на поверхности функциональные Н-, Сl-, COOH- или NH₂-группы в количестве 11 (алмаз); 2 (графит) и 12 (сажа) мкмоль/м² [4, 5]. Полимеризацию проводили в присутствии инициаторов — динитрила, азозомасляной кислоты (ДАК) и 4,4'-азобис(4-цианвалериановой кислоты) — АЦВК, предварительно сорбированных на поверхности наполнителей [6].

Для термомеханического анализа на установке УИП-70 из полимерных композиций прессовали образцы высотой 6 мм и диаметром 5 мм при температуре 453 К и давлении 9806 кПа. Для снятия остаточных напряжений, возникающих в процессе формирования, таблетки после прессования нагревали в сушильном шкафу при медленном повышении температуры до 433 К. Исследования проводили в интервале 298—473 К при скорости нагрева образцов 2,5 град/мин. Нагрузка на образец, при которой на термомеханических кривых достаточно четко воспроизводятся все участки деформации полимера, составляла 49 кПа. Определяли термомеханические свойства образцов ПС с близкой молекулярной массой и степенью наполнения. Для оценки механических характеристик наполненного ПС полученные образцы вакуумировали в течение 5 ч при 390—410 К и прессовали при 470 К и давлении 90 МПа.