

Напряжение в стенке трубы при заданных условиях ее эксплуатации

$$\sigma_{ст} = (1,0(110-4,2)/2 \cdot 4;2) \times 2,0 = 25 \text{ МПа.}$$

Снижение потенциального барьера разрыва химических связей механическими напряжениями

$$\gamma\sigma_{ст} = 2,2 \cdot 25 = 55 \text{ кДж/моль.}$$

Снижение энергии межцепных взаимодействий в ПВХ водой $\Delta E_{ж.ср}$ (эффект Ребиндера) равно 6 кДж/моль.

$$E^{расч} = E_d - \Delta E_{ж.ср} - \gamma\sigma_{ст} = 170 - 6 - 55 = 109 \text{ кДж/моль;}$$

$$\tau_{30} = [10^{-0,1176 \cdot 109 - 0,136} \times e^{109/(0,00831 \cdot 303)}] : 8760 = [10^{-12,95} \cdot 6,3 \cdot 10^{18}] : 8760 = 81 \text{ год.}$$

ЛИТЕРАТУРА

1. Толкач О.Я., Прокопчук Н.Р. Изменение долговечности и структуры ПЭВД в процессе теплового старения // Весці НАН Беларусі. Сер. фізіка-тэхнічных навук. – 1998. – № 4. – С.73–77.
2. Толкач О.Я., Прокопчук Н.Р., Шостак Л.М. Влияние стабилизаторов на энергию активации термоокислительной деструкции полиолефинов / Ресурсо- и энергосберегающие технологии в химической и нефтехимической промышленности: Материалы Международной научно-технич. конф.: Сб.ст./ Концерн «Белнефтехим». 1998. – С. 166–169.
3. Прокопчук Н.Р., Толкач О.Я. Влияние напряженного состояния ПЭВД на долговечность пленок на его основе / Материалы, технологии, инструмент. –1998. – № 3. – С.16–19
4. СНИП 2.01.01.-82. Строительная климатология и геофизика. –М., –1983. – 136 с.
5. Третьяков В.И., Богомолова Л.К. О долговечности поливинилхлоридных оконных и дверных профилей //Информационный бюллетень «Окна и двери». –1997. – № 5. – С. 34–35.

УДК 541.64:536.4

Э.Т. Крутько, доцент; Н.Р. Прокопчук, профессор; А.И. Глоба, студентка

ВЛИЯНИЕ ТВЕРДОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ПРОЦЕСС ФОРМИРОВАНИЯ И ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИИМИДНОЙ ПЛЕНКИ

The results of the experimental investigation of airosils influence fulfilment in the solution of polyamicacid have been described. It is spown an effectiveness of the SiO_2 on the increasing of physic-mechanical properties and dimension of the films during its imidisation.

Большинство применяемых в промышленности полимерных материалов представляет собой композиции, содержащие разнообразные по своей химической природе наполнители, очень часто оказывающие существенное влияние на различные стадии синтеза самого полимера (в частности, на формирование пространственной сетки).

Влияние твердой поверхности наполнителя на свойства наполненного полимера достаточно глубоко изучено Липатовым [1,2] и другими авторами [3]. Особое внимание в этих работах уделено рассмотрению различных аспектов синтеза полимеров из оли-

гомерных молекул. Например, в работе [4] показано существенное влияние межмолекулярных взаимодействий в граничном слое на твердой поверхности $MgCl_2$ на кинетику реакции образования линейных полимеров из полиоксипропиленгликоля с молекулярной массой 1000 и дифенилметандиизоцианата. Установлено, что при взаимодействии функциональных групп этих олигомерных реагентов с поверхностью $MgCl_2$ возникает благоприятное для протекания реакции пространственное расположение, что приводит к ускорению процесса полимерообразования.

Изучение влияния твердой поверхности на формирование и характеристики полимерных пленок также представляет несомненный интерес. Как известно, чаще всего полиимидные пленки получают путем полива раствора форполимера – полиамидокислоты (ПАК) – на подложку с последующей сушкой и термообработкой в инертной атмосфере или вакууме путем плавного подъема температуры до $300\text{--}320^\circ\text{C}$, при которой происходит переход ПАК в полиимид с образованием пятичленных имидных циклов и выделением воды.

Именно то, что формирование полулестничной структуры полиимида (ПИ) сопровождается выделением воды, определяет кинетические и технологические особенности процесса формирования пленки, в частности необходимость проведения термообработки в режиме, обеспечивающем согласование скорости выделения воды со скоростью ее диффузии из внутренних слоев даже тонкой пленки и перехода в газовую фазу. Несоблюдение этого условия приводит к резкому снижению физико-механических и других эксплуатационных характеристик пленок из-за гидролитической деструкции звеньев ПАК и ПИ. Но даже при строгом соблюдении этого условия формирование качественных пленок и покрытий толщиной более $40\text{--}50\text{ мкм}$ невозможно. Можно предположить, что решение проблем формирования толстых пленок и покрытий возможно путем введения активных наполнителей.

Цель данной работы – изучение особенностей формирования полиимидных пленок твердофазной имидизацией ПАК, содержащих в качестве наполнителя аэросил, и исследование эксплуатационных характеристик полученных пленок. В качестве форполимера использовали ПАК на основе ароматических диаминов и диангидридов ароматических тетракарбонных кислот. Выбор аэросила в качестве наполнителя обусловлен активной природой оксида кремния и его физическими характеристиками, в частности большой удельной поверхностью и близостью значения коэффициента термического расширения аналогичному параметру полимерного связующего, позволяющими прогнозировать достижение положительного эффекта при создании наполненного материала. В качестве δ_{\max} принимается та толщина пленки, при превышении которой наблюдается появление в ней внешних дефектов (растрескивание, вспучивание, образование пузырей) и падение механических характеристик.

Наполненные композиции получали путем введения навески аэросила в раствор ПАК и перемешивания композиции до достижения равномерного распределения наполнителя в полимерной матрице. Количество вводимого аэросила составляло в исследованных образцах композиций 5; 10; 15; 20; 25 и 30 мас. % в пересчете на содержание ПАК в растворе. Максимальное значение содержания наполнителя обусловлено ухудшением качества пленок при его превышении. Время, необходимое для достижения равномерного распределения наполнителя в растворе полимера, составляет 2 ч.



Рис. 1. Зависимость скорости подъема температуры от содержания SiO₂ в ПАК при формировании пленок различной толщины: 1 – пленка толщиной 30 мкм; 2 – пленка толщиной 40 мкм; 3 – пленка толщиной 60 мкм

Затем композиции наносили на подложки, сушили при 80–100 °С и подвергали дегидроциклизации при плавном подъеме температуры до 320 °С в атмосфере азота. Цель этой части работы состояла в изучении влияния количества наполнителя на режим имидизации и максимально достижимую толщину полиимидной пленки. Установлено, что чем большее количество аэросила вводится в ПАК, тем с более высокой скоростью можно осуществлять подъем температуры до 320 °С с образованием прочных пленок. На рис. 1 показана зависимость скорости подъема температуры от содержания SiO₂ в ПАК при формировании пленок различной толщины. Увеличение скорости подъема температуры выше указанных значений приводит, однако, к ухудшению качества пленок.

Такая взаимосвязь скорости подъема температуры при имидизации с количеством введенного наполнителя объясняется, по-видимому, тем, что выделяющаяся при образовании имидных циклов вода адсорбируется оксидом кремния. Это, с одной стороны, затрудняет ее участие в гидролитической деструкции ПАК и, с другой стороны, препятствует слишком быстрому выделению из полимера и механическому разрушению пленки. Этим же можно объяснить и возможность повышения скорости подъема температуры при увеличении толщины пленки.

Определение максимально достижимой толщины δ_{\max} полиимидных пленок, содержащих различное количество аэросила, проводили нанесением композиций на подложку, сушкой при температуре 100 °С в течение 1,5–2 ч и термообработкой при подъеме температуры до 320 °С со скоростью 1 °С/мин в инертной атмосфере. Результаты исследования представлены на рис. 2.

Повышение максимально достижимой толщины пленки при увеличении содержания аэросила в исходной композиции связано с тем, что по мере увеличения количества наполнителя возрастает возможность адсорбирования воды, выделяющейся при циклизации во внутренних слоях полимера, на наполнителе, замедления скорости выделения за счет протекания многочисленных актов сорбции-десорбции на адсорбенте, и благодаря этому происходит уменьшение количества дефектов в пленке.

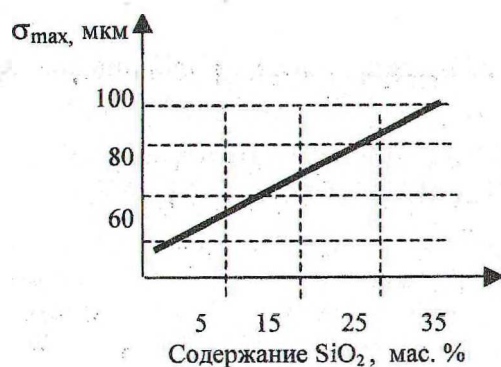


Рис. 2. Зависимость максимально достижимой толщины δ_{\max} полиимидных пленок от количества введенного аэросила

Увеличение содержания аэросила в наполненной композиции приводит также к пропорциональному увеличению прочностных характеристик пленок. Например, введение 5 мас. % аэросила увеличивает прочность на разрыв на 3%, 30 мас. % – на 20%. Очень существенным является то, что введение наполнителя снижает усадку пленки при имидизации примерно на 20 %. Увеличение прочности наполненной пленки связано с активным характером используемого наполнителя, обеспечивающим усиление межмолекулярных взаимодействий различного рода в полимерной матрице, а также снижение количества микродефектов, образующихся в пленке в результате быстрого выделения воды из ее внутренних слоев. Снижение усадки пленки, очевидно, обусловлено увеличением содержания сухого вещества в композиции, используемого для ее получения.

Таким образом, проведенное исследование показало существенное влияние твердой поверхности наполнителя как на кинетические характеристики процесса имидизации, так и на его технологические параметры и эксплуатационные характеристики получаемых материалов, перспективных для использования в качестве гибкой основы печатных плат, заливочных компаундов, защитных покрытий и др. целей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю.С. Физикохимия наполненных полимеров. – Киев: Наукова думка, 1967. 233 с.
2. Липатов Ю.С., Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров. – Киев: Наукова думка, 1972. 195 с.
3. Брык М.Т. Химия и технология полимеров. – М.: Наука, 1973. 203 с.
4. Липатова Т.Э. Влияние поверхности на процесс формирования некоторых полимеров. В кн.: Кинетика и механизм реакции образования полимеров. – Киев: Наукова думка, 1977. 154 с.