

Это подтверждается резким уменьшением текучести связующего в препреге. Так, при пропитке стеклоткани со скоростью 0,35 м/мин при 140 °С текучесть связующего при использовании МП составляет 22,70 %, смеси МП + толуол — 24,27 %, а системы МП + ацетон — 3,52 %.

Качество препрегов существенно улучшается при замене МП диоксаном. Невысокая температура кипения этого растворителя (101 °С) позволяет проводить пропитку стеклоткани при 130—140 °С, при этом содержание летучих не превышает 0,48—0,79 % (см. таблицу, образцы № 10 — № 12). При более низкой температуре пропитки эффективность удаления диоксана недостаточно высока, что снижает τ_s фольгированного диэлектрика (образец № 13). Максимальная величина τ_s фольгированных диэлектриков (> 120 с) достигается при пропитке со скоростью 0,35 м/мин при температуре 130 °С. При температуре пропитки 140 °С получается излишне сухой препрег, который плохо прессуется. Двухсторонние диэлектрики из такого препрега имеют достаточно высокое значение τ_s (90 с), но низкую межслоевую прочность, которая возрастает только после дополнительной термообработки образцов.

Для устранения этого недостатка в связующее вводили модификатор — соединение, содержащее реакционноспособные группы. Модификатор взаимодействует с полиимидом на стадии прессования препрега, а в процессе пропитки выполняет роль активного разбавителя, снижающего температуру плавления связующего и, следовательно, повышающего его текучесть. При введении в связующее 35 % модификатора получают препрег с содержанием летучих 0,49 % и текучестью 24,33 % (образец № 14), из которого изготавливают двухсторонние фольгированные диэлектрики с высокой межслоевой прочностью после прессования. Значения τ_g связующего после пропитки свидетельствуют о меньшей скорости полимеризации полиимида в диоксане, чем в МП (образцы № 4, № 10 и № 14), вследствие чего увеличивается жизнеспособность препрега.

Таким образом, оптимальными условиями получения препрега на основе полиимида марки ПАИС-104 являются: растворитель — диоксан, скорость пропитки — 0,35 м/мин; температура в шахте — 130—140 °С.

УДК 678.743.45:536.6

Объемное расширение фторсополимеров Ф-4МБ и Ф-26

Л. И. ТРУСКОВА, А. И. ЛОГВИНОВ,
А. И. БЕЛЬШИНА, Ю. П. ЛОЖЕЧКО,
И. А. РОЗОВ, Л. А. КВАЧЕВА

Для создания разделительных и уплотнительных деталей сложной конфигурации, использующихся в различных приборах и устройствах и работающих в агрессивных средах, необходимы полимеры с комплексом свойств, позволяющих обеспечить длительность эксплуатации таких приборов. Этими свойствами обладают фторсополимеры Ф-26 и Ф-4МБ, которые отличаются высокой химической стойкостью и достаточной механической прочностью; кроме того, они практически непроницаемы для газов и жидкостей вследствие их малой пористости [1]. Однако высокая вязкость расплава этих сополимеров и особенности их структуры не позволяют получать тонкие детали сложной формы литьем под давлением [2]. Поэтому изделия из них целесообразно формировать штамповкой листовых заготовок и пресс-литьем, но применительно к фторполимерам такая технология в литературе не описана.

Разработка и внедрение этих методов экономически выгодны при мелкосерийном производстве, в частности изделий из фторполимеров, поскольку они отличаются высокой стоимостью и дефицитностью.

Основными параметрами переработки полимеров данными методами являются температура и давление. Термоформование листовых заготовок фторполимеров при получении изделий простой формы обычно осуществляется при температуре несколько ниже температуры плавления полимера, когда достаточная «податливость» материала обеспечивает необходимую деформацию.

При получении разнотолщинных деталей сложной конфигурации с большей кратностью вытяжки материала температура при штамповке и пресс-литье должна находиться в области перехода полимера в вязкотекучее состояние. Давление при получении изделий обоими методами зависит от таких факторов, как температура и объем материала, конструкция формы и конфигурация изделий и др.

Одним из важных показателей, необходимых для расчета оснастки и определения параметров формования, является зависимость объемного расширения мате-

риала от температуры. Известно также [3], что на тепловое расширение полимеров влияют температурные переходы и релаксационные явления в них. Поэтому изучение этих явлений дает дополнительную информацию для оценки возможности переработки материалов и особенностей эксплуатации изделий из них. В связи с этим представляло интерес исследовать объемное расширение фторсополимеров Ф-4МБ и Ф-26 в широком интервале температур.

По своим механическим свойствам и структурным характеристикам Ф-4МБ и Ф-26 значительно различаются. Так, их плотность составляет $2,16 \pm 0,01$ и $1,8 \pm 0,01$ г/см³, разрушающее напряжение при растяжении — 25 ± 5 и 29 ± 5 МПа, полное относительное удлинение при разрыве — 410 ± 80 и 520 ± 60 %, остаточное относительное удлинение при разрыве — 310 ± 50 и 120 ± 40 %, степень кристалличности — 45 ± 5 и 15 ± 5 %, размер кристаллитов — ≈ 2000 и < 500 нм соответственно. Представляло интерес сравнить теплофизические свойства, объемное расширение фторсополимеров, сопоставить эти показатели с температурными режимами их переработки методами штамповки (термоформования) и пресс-литья.

Образцы для испытаний диаметром $9,5 \pm 0,1$ мм, высотой $10 \pm 0,1$ мм получали механической обработкой прессованных по стандартным режимам заготовок [1]. Зависимость объема образцов от температуры при атмосферном давлении оценивали с помощью автоматического dilatометра [4]. Скорость нагрева составляла 2—3 град/мин. Погрешность измерений не превышала 2 %.

Термический коэффициент объемного расширения полимеров (β) при различных температурах рассчитывали по формуле:

$$\beta = \frac{1}{V} \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p$$

где V — объем полимера при фиксированной температуре; величина $\left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p$ определяется графическим дифференцированием кривых зависимости объема от температуры при каждой температуре.

Для обоих фторсополимеров испытание повторяли 3 раза, полученные результаты усредняли. Исходную плотность фторсополимеров определяли гидростатическим взвешиванием, структурные характеристики — методом большуголовой рентгеновской спектроскопии [5]. Коэффициент теплопроводности (λ) Ф-26 измеряли в нестационарном режиме на приборе ИТ- λ -400

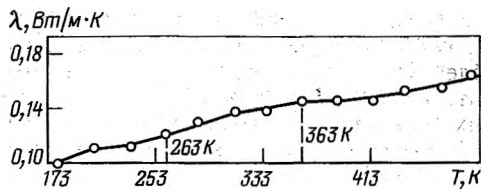


Рис. 1. Зависимость коэффициента теплопроводности фторсополимера Ф-26 от температуры.

[6]. Реологические исследования проводили на капиллярном вискозиметре постоянного давления [7]; диаметр капилляра составлял 2,035 мм, длина — 20 мм. Ввиду сравнительно большого диаметра капилляра потерями давления на входе в капилляр пренебрегали.

Величина λ Ф-26 в интервале температур от 182 К до 493 К увеличивается на 60 % (рис. 1). По данным работы [8], λ Ф-4МБ в таком же интервале температур возрастает на 54 % от 0,13 Вт/м·К при 183 К до 0,20 Вт/м·К при 493 К. Несколько более высокие значения λ Ф-4МБ по сравнению с Ф-26 обусловлены, по-видимому, его большей степенью кристалличности и большими размерами самих кристаллов. На кривой зависимости λ Ф-26 от температуры имеются 2 излома, соответствующие температурным переходам при 263 и 363 К. Переход при 263 К, обнаруженный ранее при этой же температуре резонансным методом [9], отвечает, вероятно, температуре стеклования. Переход при 363 К обусловлен релаксационными процессами в кристаллической фазе сополимера.

Зависимость объемного расширения от температуры (рис. 2) существенно различается для каждого материала. Для Ф-26 до 523 К наблюдается практически линейная зависимость: кривая состоит из 2 участков, соответствующих температурным интервалам 293—448 К и 448—523 К, с несколько различающимся углом наклона. Термический коэффициент объемного расширения при этом незначительно снижается с $9,35 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ при 295 К до $8,14 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ при 523 К. Дальнейшее повышение температуры до 563 К приводит к замедлению скорости увеличения объема образца фторсополимера Ф-26 и к существенному снижению β до $2,98 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹. Линейная зависимость объемного расширения от температуры позволяет достаточно легко прогнозировать изменение размеров изделий из Ф-26 в зависимости от температуры и учитывать это при монтаже из них узлов и их эксплуатации. У Ф-4МБ в интервале

температур 295—363 К наблюдается очень незначительное объемное расширение, что облегчает эксплуатацию изделий из этого материала в тех случаях, когда при умеренных температурах недопустимо существенное изменение линейных размеров изделий. Дальнейшее повышение температуры образца приводит к быстрому возрастанию его объема, при этом β увеличивается с $2,97 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при 343 К до $34,1 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ при 513 К. По-видимому, температура 513 К, соответствующая максимуму β , является температурой максимальной «активности», характеризующей состояние предплавления полимера. В интервале плавления Ф-4МБ (523—558 К) скорость роста β снижается, причем β принимает минимальное значение, равное $11,3 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, при 548 К.

Эти данные свидетельствуют о более сложном характере температурной зависимости объемного расширения для Ф-4МБ, чем для Ф-26, что может быть обусловлено большей кристалличностью Ф-4МБ и указывает на большое число релаксационных переходов в данном материале. Сравнительно слабая зависимость β от температуры для Ф-26 (вплоть до температуры 523 К) должна способствовать получению изделий с более точными размерами методами штамповки и пресс-литья в случае возможных колебаний температуры при проведении этих процессов. Опыты по получению изделий из Ф-26 указанными мето-

дами при температуре 423—453 К подтвердили это предположение. Повышение температуры переработки Ф-26 до 533—553 К нецелесообразно ввиду начинающейся термоокислительной деструкции полимера, в результате чего он темнеет. Кроме того, наблюдается повышение вязкости при 553 К по сравнению с вязкостью при 533 К. Более резко выраженная зависимость объемного расширения (см. рис. 2) и соответственно β от температуры для Ф-4МБ при температуре $> 473 \text{ K}$ связана с необходимостью переработки его методами штамповки и пресс-литья в узком интервале температур. С учетом рассчитанных значений β и результатов технологических исследований Ф-4МБ можно рекомендовать перерабатывать Ф-4МБ в интервале температур 533—553 К.

Таким образом, температурная зависимость объемного расширения и β для Ф-4МБ имеет более сложный характер, чем для Ф-26. Это связано с большей степенью кристалличности фторсополимера Ф-4МБ.

Низкая температурная зависимость β для Ф-26 позволяет перерабатывать его методами штамповки и пресс-литья в более широком температурном интервале, чем фторсополимер Ф-4МБ.

Литература

1. Фторопласты. Каталог. Черкассы, ОНИИТЭ-хим, 1983.
2. Cappel S. Masoni Neimarktt, 1983, v. 89, No 76, p. 1734.
3. Бартенев Г. М., Зеленев Ю. В. Физика и механика полимеров. М., Высшая школа, 1983.
4. Бухгалтер В. И. и др. Пласт. массы, 1983, № 3, с. 56.
5. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. Л., Химия, 1972.
6. Розов И. А. и др. Пласт. массы, 1988, № 6, с. 42.
7. Марахонов И. А. Переработка пластических масс. М., Химия, 1966.
8. Трускова Л. И. и др. Пласт. массы, 1986, № 8, с. 61.
9. Трускова Л. И. и др. Пласт. массы, 1986, № 5, с. 22.

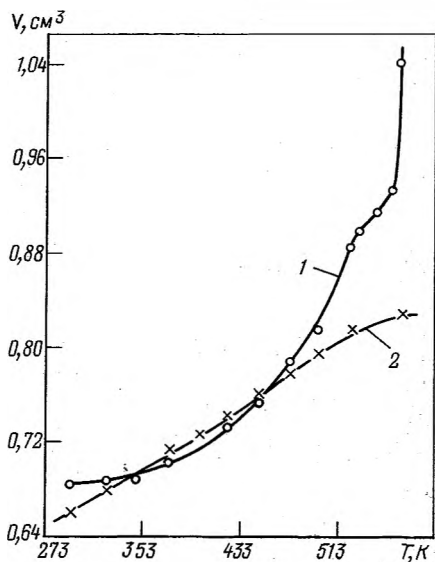


Рис. 2. Зависимость объема от температуры фторсополимеров Ф-4МБ (1) и Ф-26 (2).

