

# Исследование реологических свойств растворов композиций на основе полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и хлоридов четвертичных аммониевых оснований

Н. И. Полежаева, А. Ю. Радзюк, В. А. Федоров

---

Исследованы реологические свойства концентрированных растворов композиций полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и хлоридов четвертичных аммониевых оснований в бензиловом спирте в интервале температур 20 – 80°C. Рассчитаны эффективные энергии активации вязкого течения.

---

При нанесении паст на поверхность подложки методом трафаретной печати важным является знание их реологических свойств [1].

Реологические исследования паст и исходных материалов позволяют классифицировать пасты по их реологическим характеристикам, получать органические связующие для паст со строго заданной реологией, управлять технологическим процессом приготовления паст и их нанесения [2].

Органическая часть припойной пасты состоит из трех основных компонентов: флюса, связующего и растворителя. Эти три составляющие придают припойной пасте соответствующую консистенцию, позволяют хорошо расплавляться, а также обеспечивают хорошую адгезию с облучиваемой или паяемой поверхностью [3].

Цель настоящей работы — реологическое исследование растворов композиций полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и хлоридов четвертичных аммониевых оснований, используемых в рецептурах низкотемпературных припойных паст в качестве флюсов [4].

Реологические характеристики растворов полиэфирной смолы изучали на ротационном вискозиметре “Реотест-2” (Германия), с постоянными скоростями сдвига по методу коаксиальных цилиндров. Измерения проводили в интервале температур 20 – 80°C для каждой композиции при сдвигающем напря-

жении 4 – 800 Па и скорости сдвига 0,0167 – 145,8 с<sup>-1</sup>. Объем измеряемого материала 50 мл. Каждый образец перед проведением измерения термостабилизировали в течение 15 минут.

К 60 г концентрированного (75,0 масс.%) раствора полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, добавляли 8 г (11,7 масс.%) флюса хлорида тетраметиламмония (ХТМА) или хлорида тетраэтиламмония (ХТЭА) или хлорида бензилтриметиламмония (ХБТМА). Смесь тщательно перемешивали.

На рис. 1 – 4 представлены зависимости логарифма эффективной вязкости ( $\lg \eta$ ) от скорости сдвига ( $D$ ) для концентрированного раствора полиэфирной смолы и растворов композиций полиэфирной смолы и хлоридов четвертичных аммониевых оснований в интервале температур 20 – 80°C.

На всех реологических зависимостях наблюдается возрастание величины начальной вязкости, а затем кривые течения выходят на ньютоновскую прямую [5]. Это объясняется формированием флуктуационной сетки зацеплений, что сказывается на динамических свойствах концентрированных растворов полимеров, сначала вязкость возрастает из-за молекулярных зацеплений, а затем выходит на режим установившегося течения (рис. 1 – 4) [6].

На рис. 2 – 4 приведены кривые течения концентрированных растворов полиэфирной смолы в присутствии ХТМА, ХТЭА и ХБТМА, соответственно.

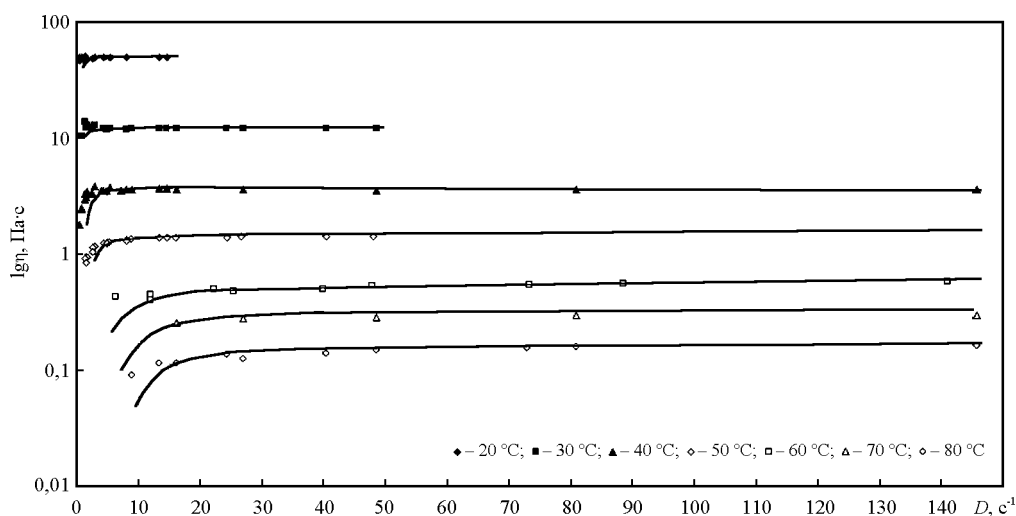


Рис. 1. Кривые течения раствора полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, концентрации 75,0 масс. % в интервале температур 20 – 80°C.

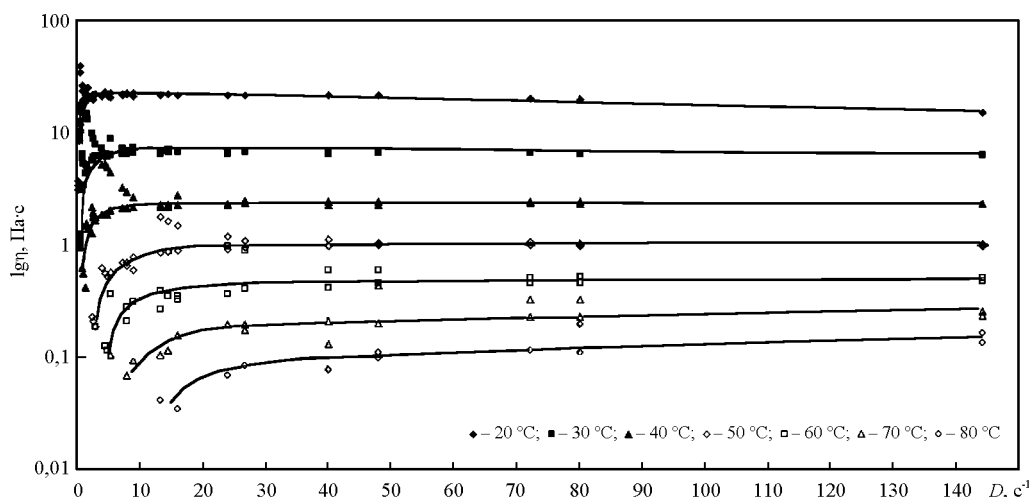


Рис. 2. Кривые течения раствора композиции полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и ХТМА в интервале температур 20 – 80°C.

Видно, что введение флюсов в раствор полиэфирной смолы не оказывает существенного влияния на ход кривых течения. На кривых течения растворов композиций (рис. 2 – 4) также не появляются аномалии вязкого течения, как и в случае концентрированного (75,0 масс.%) раствора полиэфирной смолы (рис. 1). Это означает, что введенное количество (11,7 масс.%) флюсов в раствор полиэфирной смолы практически не влияет на эффективность узлов флуктуационной сетки зацеплений.

Согласно современным представлениям, элементарный акт процесса течения состоит в том, что молекулярно-кинетическая единица преодолевает потенциальный барьер при переходе из одного положения в другое. Для этого она должна обладать

достаточной энергией, и вблизи исходного положения равновесия должно существовать свободное пространство “дырка”, которой может отвечать новое равновесное положение молекулярно-кинетической единицы [7].

Если вероятность накопления энергии, требуемой для преодоления потенциального барьера (по аналогии с химическими реакциями она называется энергией активации), равна  $P_E$ , а вероятность того, что вблизи исходного положения равновесия могут образовываться дырки, равна  $P_V$ , то общая вероятность совершения перехода — элементарного акта течения  $P$  составляет:

$$P = P_E P_V. \quad (1)$$

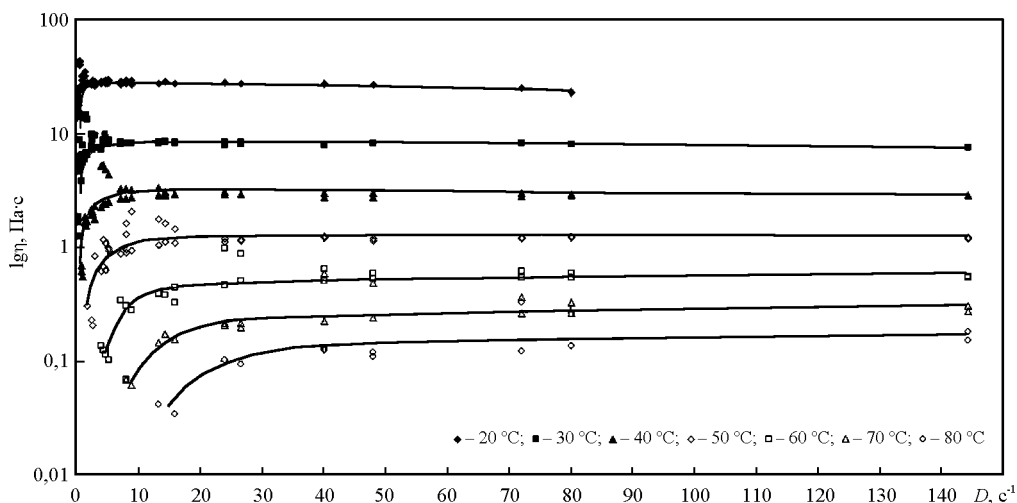


Рис. 3. Кривые течения раствора композиции полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и ХТЭА в интервале температур 20 – 80 °С.

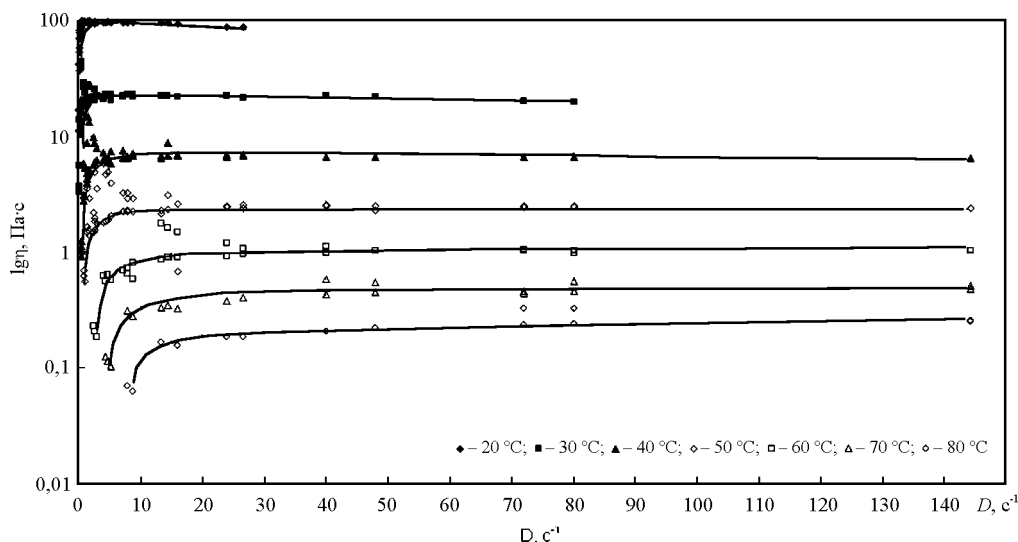


Рис. 4. Кривые течения раствора композиции полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и ХБТМА в интервале температур 20 – 80 °С.

Г. Эйринг, разработавший теорию абсолютных скоростей реакции и перенесший её основные представления на диффузионные процессы и течение жидкостей, широко пользовался понятиями свободного объема и дырок в жидкостях, но фактически за величину  $P$  в уравнении (1) он принимал величину  $P_E$  [7]. Поэтому нахождение температурной зависимости вязкости сводится к определению числа возможных переходов молекулярно-кинетических единиц через потенциальный барьер при различных температурах.

Общие методы теории абсолютных скоростей реакции приводят к следующему выражению для вязкости жидкости:

$$\eta = B \exp\left(\frac{E}{RT}\right), \quad (2)$$

где  $E$  — энергия активации;  $B$  — постоянная.

Исходя из уравнения (2), энергию активации течения определяют как тангенс угла наклона прямой, которая представляет зависимость вязкости от температуры в координатах  $\ln \eta - T^{-1}$ . Положение осложняется, если эта зависимость не является линейной. В таком случае находят зависимость от температуры так называемой “эффективной” (кажущейся) энергии активации. Для каждого заданного

значения температуры её определяют как  $\frac{d \ln \eta}{d(T^{-1})}$ ,

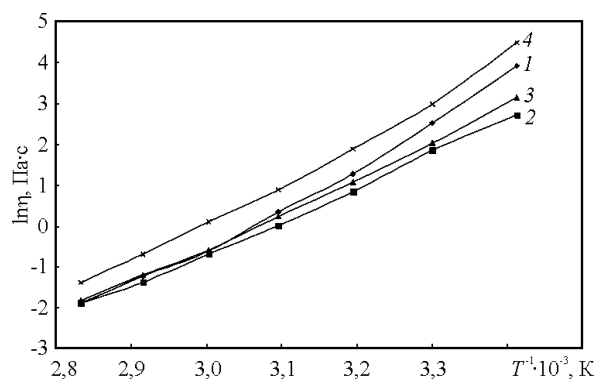


Рис. 5. Температурная зависимость сдвиговой вязкости в координатах уравнения Аррениуса для растворов: 1 – полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, концентрации 75,0 масс.%; 2 – композиции полиэфирной смолы и ХТМА; 3 – композиции полиэфирной смолы и ХТЭА; 4 – композиции полиэфирной смолы и ХБТМА.

по тангенсу угла наклона касательной к кривой, выражающей зависимость  $\eta(T)$  в координатах  $\ln \eta - T^{-1}$  [7].

Проведена оценка влияния погрешностей измеряемой вязкости на итоговую погрешность определения эффективной энергии активации вязкого течения. Полученным значениям абсолютной среднеквадратичной погрешности аппроксимации 0,811 – 1,945 Па·с, соответствует относительная погрешность аппроксимации 2,2 – 7,4%, при этом отклонения в точности определения энергии активации вязкого течения исследованных композиций составляют 2,6 – 3,8 кДж/моль. По литературным данным для концентрированных растворов полимеров энергия активации рассчитывается с погрешностью около 4 кДж/моль [7].

Энергия активации при установившемся течении концентрированного (75,0 масс.%) раствора полиэфирной смолы, раствора композиции полиэфирной смолы и ХТМА, раствора композиции полиэфирной смолы и ХТЭА и раствора композиции полиэфирной смолы и ХБТМА зависит от температуры (рис. 5) и изменяется от  $100,5 \pm 2,6$ ;  $71,4 \pm 3,6$ ;  $78,9 \pm 3,2$ ;  $99,4 \pm 3,8$  кДж/моль при  $20^\circ\text{C}$  до  $69,6 \pm 2,9$ ;  $60,6 \pm 3,4$ ;  $64,3 \pm 3,8$ ;  $71,9 \pm 3,2$  кДж/моль при  $-80^\circ\text{C}$ , соответственно.

Другой подход к теории температурной зависимости вязкости связан с концепцией свободного объема. Идея о том, что текучесть жидкостей обусловлена наличием в них свободного объема, была впервые высказана А.И. Бачинским, который предложил формулу [7]:

$$\eta^{-1} \sim \vartheta - \vartheta_0 = \vartheta_f. \quad (3)$$

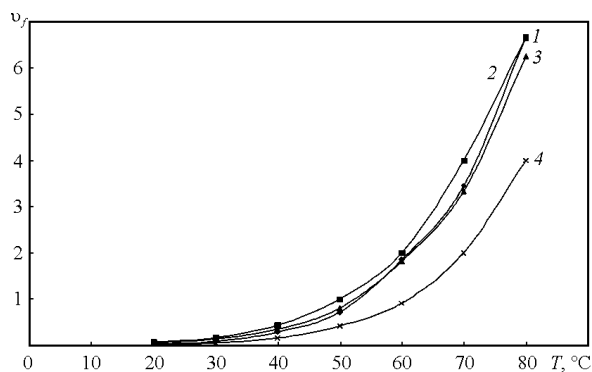


Рис. 6. Температурная зависимость изменения свободного объема для растворов: 1 – полиэфирной смолы, модифицированной канифолью концентрации, 75,0 масс.%; 2 – композиции полиэфирной смолы и ХТМА; 3 – композиции полиэфирной смолы и ХТЭА; 4 – композиции полиэфирной смолы и ХБТМА.

Следовательно, текучесть, равная  $1/\eta$ , прямо пропорциональна разности между удельным объемом жидкости  $\vartheta$  и удельным объемом  $\vartheta_0$ , занятым молекулами вещества, или вязкость обратно пропорциональна свободному объему  $\vartheta_f$ .

Изменение свободного объема в зависимости от температуры для концентрированного раствора (75,0 масс.%) полиэфирной смолы и растворов композиций полиэфирной смолы и хлоридов четвертичных аммониевых оснований (11,7 масс.%) представлены на рис. 6.

Как видно из рис. 6 на кривых имеется точка перелома при  $50^\circ\text{C}$ , эта точка принимается экспериментально за температуру стеклования (размягчения). В области температур, близких к температуре стеклования, определяющее значение имеет свободный объем и его изменение с температурой [7].

## Выводы

Установлено отсутствие аномалий вязкого течения растворов композиций полиэфирной смолы, модифицированной канифолью, и хлоридов четвертичных аммониевых оснований при скоростях сдвига  $0,0167 - 145,8 \text{ c}^{-1}$  в интервале температур  $20 - 80^\circ\text{C}$ .

Показано, что введение флюсов, хлорида тетраметиламмония или хлорида тетратиламмония в концентрированный (75,0 масс.%) раствор полиэфирной смолы практически не влияет на их реологические свойства, а введение в раствор полиэфирной смолы хлорида бензилтриметиламмония приводит к более существенному влиянию.

### **Литература**

1. Trease R.E., Dietz R.J. Rheology of Pastes in Thick Film Printing. Solid State Technology, 1972, v. 15, p. 39 – 43.
2. Довбня В.А., Волков В.И., Дегтярев В.П. Влияние органической связки на растекаемость проводниковых паст. Электронная техника. Сер.6. Материалы, 1982, вып.7 (168), с. 67 – 69.
3. Красов В.Г., Петраускас Г.Б., Чернозубов Ю.С. Толстопленочная технология в СВЧ микроэлектронике. М.: Радио и связь, 1985, 168 с.
4. Полежаева Н.И., Полежаева И.В., Левданский В.А., Федоров В.А. Термоокислительная деструкция композиции на основе полиэфирной смолы и хлорида тетраметиламмония. ЖПХ, 2006, т. 79, вып. 9, с. 1575 – 1576.
5. Цветков В.Н., Эскин В.Е., Френкель С.Я. Структура макромолекул в растворах. М.: Наука, 1964, 720 с.
6. Де Жен П. Идеи скейлинга в физике полимеров. М.: Мир, 1982, 368 с.
7. Виноградов Г.В., Малкин А.Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977. 440 с.

***Полежаева Наталья Ивановна** — Сибирский государственный технологический университет (г. Красноярск), кандидат химических наук, доцент. Специалист в области переработки растительной биомассы в ценные вещества и создание на их основе новых продуктов и материалов.*

***Радзюк Александр Юрьевич** — Политехнический институт ФГОУ ВПО “Сибирский федеральный университет” (г. Красноярск), кандидат технических наук, директор центра энергоэффективности Политехнического института. Специалист в области исследования реологических свойств конденсированных систем.*

***Федоров Владислав Андриянович** — Сибирский государственный технологический университет (г. Красноярск), доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой. Специалист в области физической химии конденсированных систем.*