

УДК 678.744.422: 665.935.5

О.М. Касперович, ассистент; Н.Д. Горщарик, науч. сотрудник; С.С. Песецкий, профессор, зав. лабораторией ИММС НАНБ

РАЗРАБОТКА РЕЦЕПТУРЫ КЛЕЕВ-РАСПЛАВОВ ДЛЯ ОПТИЧЕСКОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

In paper the problems of updating of a polymeric basis by synthetic gums are reviewed with the purpose of usage receivable adhesives in an optical industry.

Производство клеев-расплавов с заданным комплексом свойств на основе СЭВА является актуальной и весьма перспективной задачей. На современном этапе оптическая промышленность остро нуждается в адгезивах для закрепления оптических деталей, в состав которых не входили бы дефицитные, дорогостоящие и канцерогенные пеканифольные смолы.

Для получения клеев-расплавов нами использован метод направленного модифицирования полимерной основы композиционного адгезива путем последовательного приближения его свойств к свойствам, отвечающим требованиям технологии, таким, как невысокая температура плавления, низкая вязкость в расплавленном состоянии, высокая когезионная прочность. В качестве полимерной основы нами был принят сополимер этилена с винилацетатом (СЭВА). Макромолекулы СЭВА вместе с разветвленностью, степенью полимеризации, ненасыщенностью характеризуются также составом, композиционной неоднородностью, степенью чередования мономерных звеньев вдоль цепи. При этом возникает необходимость калибрования не только по молекулярной массе, но и по составу СЭВА.

При закреплении тонких оптических деталей на слои СЭВА с различным содержанием винилацетатных (ВА) групп наблюдается снижение деформации деталей по мере увеличения концентрации винилацетата в СЭВА. Зависимость работы адгезии и адгезионной прочности при сдвиге (ПАС) от содержания ВА и СЭВА носит экстремальный характер. При этом максимум адгезионной прочности при сдвиге соединения стекло-СЭВА-сталь приходится на концентрацию ВА в СЭВА, равную 20%. Уменьшение величины работы адгезии связано с избытком ВА групп, не взаимодействующих с активными центрами субстрата, и их роль сводится к образованию слабого граничного слоя. Расслаивание соединения СЭВА-сталь происходит когезионно, по слабому граничному слою, независимо от содержания ВА в сополимере [1,2].

В качестве полимерной основы для клеев-расплавов нами выбран СЭВА с содержанием 29% ВА групп, как наиболее удовлетворяющий требованиям, предъявляемым к адгезивам для закрепления оптических деталей. Однако для удовлетворения требований технологии в полном объеме необходима модификация свойств СЭВА.

Вопросы модификации СЭВА термопластичными смолами недостаточно освещены в литературе, как не определены и критерии выбора смол с целью получения необходимых свойств смеси. Высокая твердость при температуре рабочего помещения и хорошая растворимость в органических растворителях являются ценными свойствами смол в технологическом процессе обработки оптических деталей. Смолы с более низкой вязкостью и температурой начала формирования адгезионных связей обеспечат лучшее растекание смеси и снизят температуру появления липкости смеси. С другой стороны, низкие показатели адгезионной прочности клеевого шва, высокий уровень внутренних напряжений и деформирующей способности смолы могут измениться в

смесях с полимером, но только при достижении какой-то определенной концентрации в смеси одного из компонентов.

Канифоль и ее эфиры являются основными смоляными компонентами клеев-расплавов, а потребность в ней, несмотря на высокие цены, значительно опережает рост выпуска канифоли [3, 4]. Поэтому задача замены канифоли на синтетические смолы в рецептурах клеев-расплавов является актуальной.

По результатам исследований более 20 марок синтетических смол, выпускаемых промышленностью, нами были выбраны две алкилфеноламинные смолы – октофор N и октофор АК. В таблице представлены данные о свойствах этих смол и канифоли.

Таблица

Характеристика смол

Свойства	Смола		
	Канифоль сосновая	Октофор N	Октофор АК
Температура, К:			
размягчения	363	378	358
стеклования	307	310	297
максимального значения АП при нормальном отрыве от стали	328	329	329
Параметр растекания при 413К за 180 с			
по стали	3,22	1,68	1,84
по стеклу	3,22	1,62	1,79
ПАС при сдвиге в системе сталь-стекло, МПа			
295 К	0,95	0,37	0,85
300 К	1,87	1,24	1,58
Коэффициент вязкости при сдвиге $\eta \cdot 10^9$, Па·с			
при 310 К	16,40	1,28	0,96

Смола октофор N близка к канифоли по температурам размягчения, стеклования. Более низкий, чем у канифоли и октофора N, уровень внутренних напряжений, меньшая величина коэффициента вязкости, узкий интервал между температурой обработки (293К) и температурой стеклования (297К) обуславливают меньшие деформации тонких оптических деталей при их закреплении на смоле АК.

Адгезионно-активными группами в канифоли являются карбоксильные и гидроксильные группы кислот канифоли [5], в смоле октофор АК кроме этих групп имеются также кислородсодержащие С-О-С и азотсодержащие группы третичного азота. В смоле октофор N носителями адгезионной активности служат гидроксильные и аминные группы. Разрушение клеевого слоя в интервале температур, соответствующем началу и максимальному значению адгезионного взаимодействия, происходит по граничному слою смола-субстрат, а выше этого интервала – когезионно по слою смолы. Необходимо отметить, что СЭВА (ВА 29%) в этих же температурных интервалах (310-330К) еще не проявляет заметной адгезионной активности.

Совмещение смол с СЭВА проводилось путем введения порций смолы в расплав СЭВА при перемешивании с постепенным снижением температуры расплава от 433 до 373К. Из расплава формировались стержни и пленки, из которых клей наносился на поверхность нагретого субстрата. В результате исследований было выяснено, что системы, содержащие равные количества СЭВА и смол, обладают максимальной прочно-

стью адгезионного соединения, причем в смесях со смолой октофор она выше, чем в смеси с канифолью, более чем в 1.5 раза (см. рис. 1).

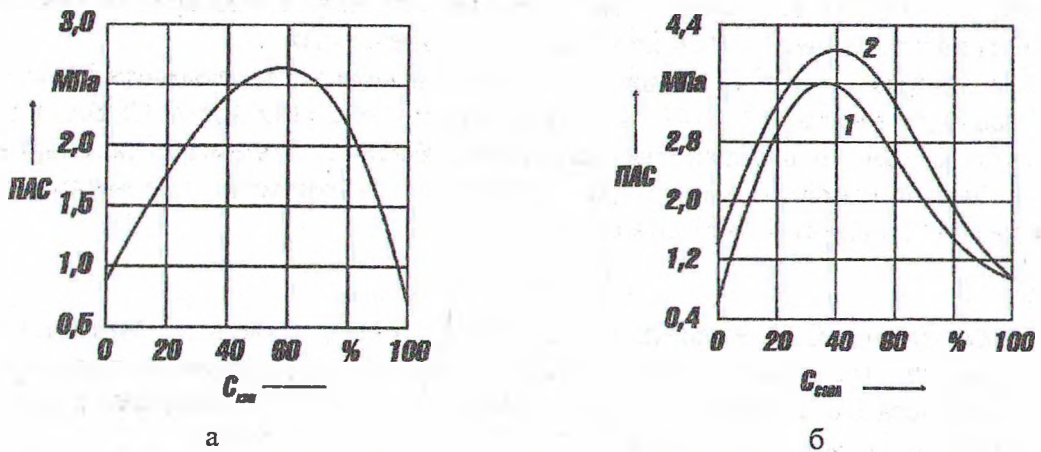


Рис. 1. Зависимость прочности адгезионного соединения сталь-адгезив-стекло от соотношения состава адгезива: а – СЭВА-сосновая канифоль; б – СЭВА-синтетическая смола: 1 – октофор N, 2 – октофор АК

В композициях СЭВА-смола высокая твердость смол сочетается с высокой эластичностью и когезионной прочностью СЭВА. В композициях СЭВА-смола улучшаются релаксационные процессы, как видно из рис. 2, что соответствует росту прочности адгезионного соединения, снижению деформаций оптических деталей. Смола октофор N имеет более высокую, чем смола октофор АК, температуру стеклования, поэтому в смесях СЭВА-октофор N релаксационные процессы затормаживаются при более высокой температуре, чем в композиции СЭВА-октофор АК, а это ведет к большей деформации деталей при их закреплении на адгезивы на основе смеси СЭВА-октофор N. Температура размягчения смолы октофор N и СЭВА близки между собой, поэтому зависимость температуры размягчения от состава смеси незначительно отличается от прямолинейной.

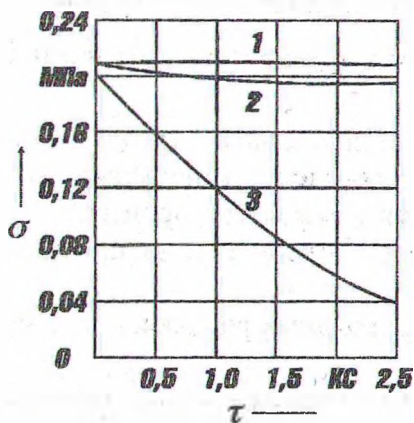


Рис. 2. Релаксация напряжений в соединениях стекло-адгезив-сталь.

Состав адгезива: 50% канифоли и 50% СЭВА (ВА 29,2%).

Температура измерений: 1 - 293К; 2 - 303К; 3 - 313К

Исследования зависимости прочности адгезионного соединения от состава адгезива и температуры нагрева стали и стекла показали, что основное влияние на ПАС оказывает состав смеси, тогда как температура нагрева субстратов в исследуемом диапазоне меньше влияет на ПАС. При температуре стального субстрата 393К и темпера-

туре стекла 323К при постоянном составе смеси наблюдается максимум у зависимости состав смеси . ПАС, что может быть связано как с улучшением растекания расплава при небольшом подогреве детали, так и незначительном развитии кристаллизационных и деструктивных процессов в смолах при этих температурах.

Таким образом, модификация СЭВА смолами позволила увеличить ПАС в системе металл-адгезив-стекло, снизить деформирующую способность СЭВА, улучшить растекание СЭВА по поверхности нагретого субстрата и повысить растворимость в ацетоне. Замена канифоли на модифицированные синтетические смолы привела к повышению ПАС и снижению стоимости адгезивов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Озолиньш Ю.Л., Калнинь М.М., Сирмач А.И., Дзенис М.Я. Макромолекулярные изменения в граничных слоях при адгезионном взаимодействии сополимера этилена с винилацетатом со сталью // Адгезионные соединения в машиностроении: Тез. докл. II Всесоюзн. межотрасл. конф. / РПИ. – Рига, 1983. –С. 53-54.
2. Калнинь М.М., Озолиньш Ю.Л. Макромолекулярные превращения в граничных слоях полиолефинов при адгезионном взаимодействии с металлами в условиях контактного окисления // Механика композитных материалов. –1984. –№2. –С. 201-206.
3. Бронникова Г.В. Клей-расплавы и канифольные смолы для их производства // Гидролизная и лесохимическая промышленность. –1989. –№8. –С.6.
4. Нестерова Е.Т., Старостина Е.Б. Производство и применение для адгезивов клейких смол на основе терпеновых углеводов // Гидролизная и лесохимическая промышленность. –1989. –№4. –С. 11-12.
5. Локуциевский В.А., Исаев Б.П., Крылатов Ю.А. ИК-спектроскопическое исследование канифоли и клеевых осадков на ее основе // Журнал прикладной химии. – 1990. Т.53. Вып. 6. –С.1418-1421.

УДК 539.124

В.В. Яценко, доцент; А.Я. Маркина, доцент; Н.Д. Горшарик, науч.сотрудник

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО КОМПОЗИТА

With the help of spectroscopy method the influence of peroxide radicals over fillers of polymer composites has been discovered.

Исследование свойств композитов на основе полиолефинов требует объяснения усиления прочностных характеристик наполненной химически модифицированной полимерной системы. Получить достоверные сведения о характере процессов, происходящих в химически модифицированной наполненной системе, можно при проведении спектроскопических исследований.

Целью работы являлось изучение влияния пероксидных радикалов на наполнители при помощи спектров ЭПР.

В качестве наполнителей использованы лигнин, древесная мука, угольная пыль, кероген различных модификаций.

Пероксид дикумила осаждали из спиртового раствора на поверхности наполнителей. Обработанные пероксидом наполнители сушили на воздухе, а затем подвергали воздействию температуры, давления и времени, соответствующих условиям изготовления образцов.