

УДК 666.1.054.1

ИЗУЧЕНИЕ КОНЕЧНЫХ СТАДИЙ ОТВЕРДЕНИЯ КЛЕЕВ

*Л. В. Сергеев, Г. Ф. Пищук, Е. Н. Прокофьев,
О. Е. Ольховик*

Общепринятые приемы изучения кинетики полимеризации мономеров предусматривают исследование процесса, протекающего в объеме, когда пристенный эффект проявляется слабо, только по образующей емкости. Кинетика полимеризации мономеров изучается дилатометрически [1], по изменению плотности [2] показателя преломления [3], а также по изменению плотности и удельной рефракции одновременно. Например, было показано, что при сополимеризации винильных мономеров с непредельными полизэфирными смолами n и ρ изменяются идентично, и потому использовавшиеся два метода взаимозаменяемы [4]. Эти методы или не позволяют вовсе (дилатометрически), или достаточно четко (по измерению плотности) следить за реакцией на ее последних стадиях [5]. Таким образом, нельзя судить о конечных стадиях полимеризации и в склеивающем слое — по результатам, полученным в объеме.

Для исследования процессов, протекающих в тонких слоях отвердевающих полимеров, предложены методы, основанные на изучении напряжений, возникающих в подложках. Измеряется, например, величина изгиба эластичной пластины, на которую нанесена отвердевающая пленка. Этим путем определяются появляющиеся напряжения [6]. Обстоятельные работы выполнены с применением для измерения напряжений поляризационно-оптического метода [7], наглядно показывающего картину распределения напряжений в исследуемых деталях, в частности, в пластинах из силикатного стекла, на одну из граней которых наносился отвердевающий слой. Экспериментальные исследования были поставлены так, что позволили сделать ряд интересных выводов о закономерностях, связанных с нанесением открытых лаковых и полимерных пленок [8].

Качество склеивания синтетическими полимеризующимися kleями во многом зависит от режима склеивания. Скорость изменения температуры, ее величина, длительность температурного режима решительным образом влияют на процесс отвердения выбранного клея. Для выбора оптимального режима склеивания оптических деталей необходимо детально изучить кинетику полимеризации применяемого клея и ее конечные стадии. Как правило, склеивающий слой имеет очень малую толщину — от 7 до 25 μm . В первый момент склеивания это предполимер, обладающий вязкостью 0,2—0,3 $\text{n}\cdot\text{сек}/\text{м}^2$. Оба его внешних слоя непосредственно прилегают к поверхности подложек, в частности к поверхностям оптического стекла. В таком случае большую роль при отвердении оптического клея будет играть пристенный эффект весьма активной поверхности силикатного стекла.

Мы поставили перед собой задачу изучения конечных стадий отвердения оптических kleев в слоях, толщиной порядка 20 μm , расположенных между плоскими образцами силикатного стекла. При исследованиях при-

меняли поляризационно-оптический метод исследования напряжений. Для изменения напряжений использовались координационно-синхронный поляриметр и слюдяной компенсатор. Первоначально на пластинах из силикатного стекла формировали открытые слои клея толщиной в 10 мк . В таком состоянии они полимеризовались. Результаты, полученные при определении внутренних напряжений, были аналогичны данным наших предшественников [8]. При этом существенно искались условия конечной стадии полимеризации клея, так как внешний слой предполимера граничил с воздухом. Дальнейшие исследования вели на пластинах размером $20 \times 40 \times 6$ или $20 \times 20 \times 6 \text{ мм}$, полированных по всем граням и склеенных попарно узкими гранями. Напряжения измерялись в стекле при помощи поляризованного луча света, направленного параллельно склеивающему слою. Специальными опытами было установлено, что измерять напряжения в течение всего процесса отвердения полимера только в одной паре склеенных пластин не удается. Ввиду малой оптической активности стекол возникают слишком малые разности хода светового луча. Повышать контрастность участков просветления и гашения света в поляризованном свете, применив пластины большой толщины, недопустимо. При этом преобладающее значение приобретает объемное напряженное состояние, когда нельзя применять выбранную методику. Поэтому осуществлялось измерение напряжений в нескольких последовательно расположенных парах склеенных пластин. Проверка показала, что порядок пластин в пачке и число попарно склеенных пластин заметно не отражаются на результатах, приводимых к одной паре пластин. Пластины изготавливали из стекла, не имеющего начальных напряжений. Границы, подлежащие склеиванию, имели поверхности, близкие к плоским. Суммарное отклонение не превышало четырех интерференционных полос, т. е. одного мк ; оптические клеи наносили между гранями при комнатной температуре или при нагревании (в зависимости от природы применяемого клея). Напряженное состояние склеенных пластин измеряли при разных температурах в процессе отвердения клея и на его конечных стадиях. Точность измеряемого напряжения составляла от 0,3 до $0,5 \text{ кГ/см}^2$ (в зависимости от величины получаемого результата). Склейивание проводили тремя клеями. Изучались конечные стадии полимеризации клеев на основе диметилвинилэтилкарбинола («карбинольного клея») и эпоксидной смолы (эпоксидного клея). Для сравнения полимеризующихся клеев с термопластичными была использована пихтовая смола («бальзам»).

Исследования осуществлялись двумя сериями опытов.

В одной серии опытов склеивали пластины из стекла одной марки. Это обеспечивало сохранение у обеих пластин одного и того же коэффициента теплового расширения α . При склеивании принимали тщательные меры по устранению в массе стекла температурного градиента. В заданных условиях напряженное состояние стекла может возникать только за счет перехода клея из одного агрегатного состояния в другое с изменением объема. Кривые, характеризующие напряженное состояние стекла при указанных температурах в точках пластин вблизи от склеивающего слоя и равно удаленных от краев приведены на рис. 1, а (кривые 1—3). Пластины были склеены бальзамом при 120° , карбинольным клеем при 60° и эпоксидным клеем при 20° . Напряженное состояние стекла при 20° , склеенного бальзамом при 120° , свидетельствует, что метод позволяет количественно оценить напряжения, вызванные уменьшением объема клея. Образцы, склеенные бальзамом, нагревали до 80° . При этой температуре наступает его размягчение и наблюдавшиеся напряжения релаксируют (кривая 1). Пластины, склеенные карбинольным клеем, при 20° имели максимальные касательные напряжения порядка $0,7 \text{ кГ/см}^2$, эпоксидным — 3 кГ/см^2 . При нагревании до 140° карбинольный клей, считающийся адгезивом, образующим сетчатую структуру, с 80° проявляет склонность к частичной релаксации. У пластин, склеенных эпоксидным клеем, как и следовало ожидать, явно появилась

тенденция отвердевать до конца в присутствии аминов только при нагревании с образованием пространственной спиральной структуры полимера. Это видно по возрастанию напряженного состояния стекла с повышением температуры (рис. 2).

Первая серия опытов позволила определять величины напряжений, вызываемых уменьшением объема при переходе склеивающего слоя из жидкого состояния в полимерное, а также устанавливать время и температуру, необходимые для завершения перехода в новое агрегатное состояние. При этом напряжения τ_{\max} оказались небольшими — 2—5 кг/см².

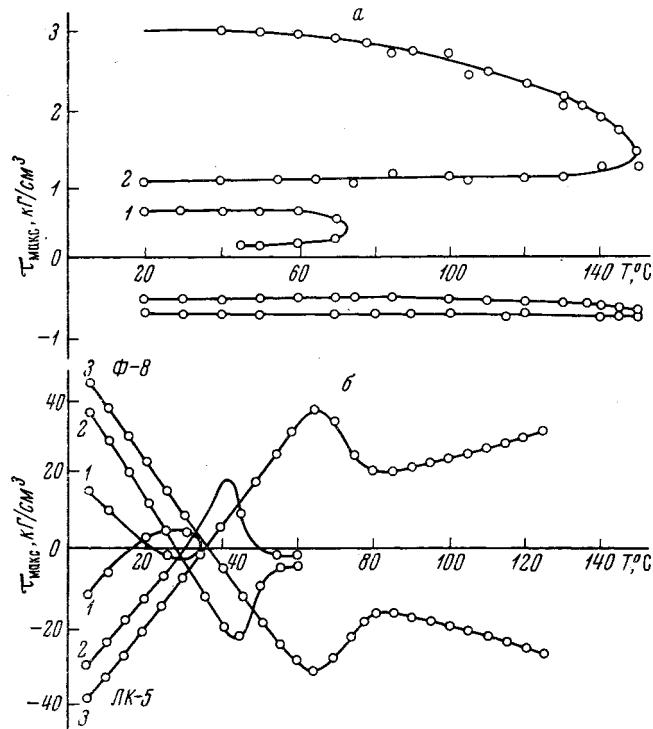


Рис. 1. Кривые, характеризующие напряженное состояние:

a — в одной из пластин $20 \times 40 \times 5$ мм, склеенных торцами (обе пластины из стекла одной марки, $\Delta\alpha = 0$); *b* — в пластинах из стекла ЛК-5 и Ф-8, $\Delta\alpha = 64 \cdot 10^{-7}$. Напряжения после склеивания: 1 — бальзамом; 2 — карбинольным kleem; 3 — эпоксидным kleem

В последней серии опытов склеивали пластины, изготовленные из стекол с $\Delta\alpha = 64 \cdot 10^{-7}$. Изменение температуры приводит к неодинаковому приращению линейных размеров склеенных стекол. Если между ними находится жидкий клей, то нагреваемые изделия изменяют свои размеры соответственно их коэффициентам теплового расширения. При этом поверхности деталей будут свободно скользить друг относительно друга и напряжений в стеклах не возникнет. С переходом жидкого клея в высокоэластичное состояние напряжения в стеклах будут возникать за счет увеличения сопротивления склеивающего слоя разному удлинению пластин. В начальный период напряжения будут нарастать не пропорционально увеличению разницы линейных размеров склеенных пластин, а с некоторым запозданием. Задержка нарастания напряжений постепенно, по мере увеличения прочности клея, исчезает и кривая асимптотически приближается к прямой. Это будет указывать на момент перехода склеивающего слоя в стеклообразное состояние. Угол наклона прямой к оси «температура» определится величиной $\Delta\alpha$. (Здесь и ниже под «стеклообразным состоянием склеивающего

слоя» подразумевается совокупность свойств тонкого слоя полимера, находящегося между двумя подложками, в условиях пристенного эффекта и способного длительное время противостоять тангенциальным усилиям со стороны подложек без сдвига.) Релаксация напряжения при нагревании пластины до более высоких температур показывает на переход склеивающего слоя из стеклообразного состояния в высокоэластичное. Появляется возможность количественной оценки конечной стадии отвердения kleев.

Опыты со стеклами, у которых $\Delta\alpha = 64 \cdot 10^{-7}$, проводили как с прямоугольными пластинами, так и с пластинами, имеющими радиусные закругления.

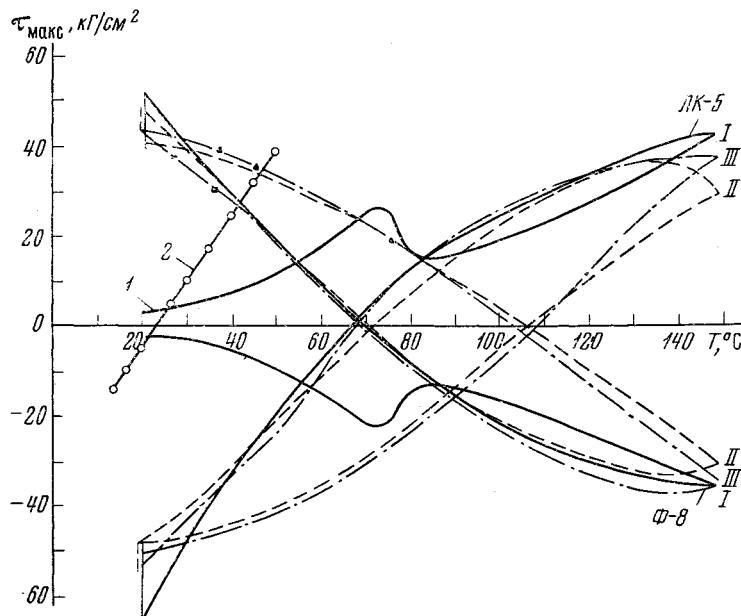


Рис. 2. Кривые, характеризующие напряженное состояние пары пластин после склеивания эпоксидным kleем в процессе нагревания и охлаждения:

1 — от 20 до 150° (циклы I, II, III); 2 — от 20 до 55°

ления по плоскости склеивания. В обоих случаях результаты оказались весьма близкими. Бальзам наносили на склеиваемые поверхности при 120°. В пластинах, остывших до комнатной температуры, возникало напряженное состояние. Если бы склеиваемые пластины имели одинаковый модуль упругости (E), то кривые напряжений для любой точки первой пластины являлись бы зеркальным отражением соответствующих точек второй. Фактически наблюдалась отклонения из-за того, что $E_1 \neq E_2$. Длительное сохранение напряжений при 20° указывает на стеклообразное состояние склеивающего слоя при этой температуре. Слой, находящийся под постоянным воздействием усилий со стороны склеенных пластин, достаточно прочен и не допускает взаимного их сползания относительно друг друга.

Склейенные пластины нагревали и измеряли изменение напряженного состояния стекол. Результаты приведены на рис. 1, б (кривая I). Размягчение смолы в условиях малой толщины склеивающего слоя при существенном воздействии пристенного эффекта хорошо фиксируется релаксацией напряжений. Выдержка склеенных деталей при температуре начала релаксации напряжений приводит, как это видно на рис. 1, б, к снятию всех напряжений. Измерение напряженного состояния стекла при понижении температуры позволяет определить скорость охлаждения, исключающую появление напряжений в стеклах. Другими словами, становится возможным определить режим отжига стекол, склеенных термопластичными смолами.

Карбинольным kleem пластины склеивали при 60° . При 20° пластины оказались в напряженном состоянии, так как склеивающий слой отвердел у нагретых пластин, задержав их свободное перемещение при охлаждении. Если бы карбинольный клей находился при 60° уже в стеклообразном состоянии, то нагревание пластин от 20 до 60° привело бы к линейному изменению напряжений: понижению до нуля и последующему нарастанию с обратным знаком. Фактическое изменение напряжений приведено на рис. 2, б (кривая 2). В начале нагревания напряжения не меняются, при 70° напряжения начинают релаксировать. Релаксация, не доходя до нуля, продолжается до 100 — 120° , после чего величина напряжения стабилизируется. Медленное охлаждение, порядка 1° в минуту, не увеличивает значений напряжения. Таким образом было установлено, что полимер, образующийся в процессе склеивания при 60° , продолжает структурироваться при охлаждении и при комнатной температуре. Кроме того, выяснилось, что структурируется карбинольный клей частично, не теряя способности к размягчению. В интервале 20 — 120° карбинольный клей не имеет стеклообразного состояния. В процессе повторного нагревания у него не наблюдается дополнительных стадий отвердения и появления сетчатой структуры. Размягчение склеивающего слоя наступает при температурах, вызывающих частичную деструкцию, которой сопутствует окраска kleя в оранжево-буровый цвет.

Пластины склеивали эпоксидным kleem при комнатной температуре, при которой клей и отвердевал. Небольшие напряжения, фиксируемые в стеклах, вызываются переходом kleя в твердое состояние с уменьшением объема. Нагревание пластин от 20 до 60° приводит к росту напряжений в обеих пластинах, почти пропорциональному изменению разницы линейных размеров. Таким образом, в этом интервале температур kleй близок к стеклообразному состоянию. Нагревание до 65° приводит к началу релаксации напряжений. Другими словами, склеивающий слой эпоксидного kleя, находящийся в интервале температур от 20 до 65° в стеклообразном состоянии, при 65° претерпевает размягчение. Оно сопровождается структурированием с образованием пространственной сетки, завершающимся в предложенном режиме (1° в минуту) при 85° . Склейвающий слой вновь переходил в стеклообразное состояние. Охлаждение пластин, склеенных эпоксидным kleem, ведет к линейному уменьшению напряжений до нуля при 70° . Дальнейшее охлаждение сопровождается увеличением напряжений с обратным знаком. При 20° напряжения достигают больших величин — до 50 — 60 кГ/см^2 . Повторные нагревания (см. рис. 2, кривая 3) вызывают почти линейное изменение напряжения без минимума кривой, так же как и охлаждение, и довольно точно воспроизводят предшествовавшие кривые, свидетельствуя об окончании процесса отвердения. Если свежесклейенные пластины нагревали до 50° , т. е. до температуры, не достигающей того значения, при котором klej начинает переходить в высокоэластичное состояние (см. рис. 2, кривая 2), то следующее за этим охлаждение до 20° приводило величину напряжения к прежнему значению.

Таким образом, наибольшая информация о кинетике полимеризации была получена со стеклами, имеющими достаточно большую $\Delta\alpha$. Применяемый метод позволил установить сроки конечного отвердения склеивающих слоев и определить интервалы температур обратимого изменения напряжений, показать, что напряжения, возникающие от усадки kleев при отвердении составляют 10% от напряжений в склеенных образцах с $\Delta\alpha = 64 \cdot 10^{-7}$.

Выводы

1. Поляризационно-оптический метод исследования напряжений удобен для изучения конечных стадий отвердения оптических kleев в тонких слоях между стеклами разных марок. Чем больше разница $\Delta\alpha$ склеиваемых стекол, тем выразительнее получаемая картина.

2. Исследования на образцах, склеенных из стекол разных марок, позволяют находить оптимальные температуры и сроки отвердения kleев и судить об агрегатном состоянии склеивающего слоя на последних стадиях отвердения.

3. Исследования на образцах, склеенных из стекла одной марки, позволяют находить оптимальные температуры, при которых возникает наименьшее напряженное состояние, вызываемое самим kleем.

Поступила в редакцию
25 VII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. П. С. Шанторович, С. С. Медведев, Ж. физ. химии, 21, 1163, 1946.
2. G. Goldfinger, K. E. Lauterbach, J. Polymer Sci., 3, 145, 1948.
2. G. N. Schulz, G. Harborth, Angew. Chemie, A59, 90, 1947.
3. I. G. Cohen, B. E. Ostberg, D. B. Spraggow, E. R. Polon, J. Polymer Sci., 3, 267, 1948.
4. Р. С. Норкина, С. И. Соколов, Н. А. Щеголовская, Изв. высш. учебн. завед. СССР, Химия и химич. технология, 1964, 645.
5. Н. А. Щеголовская, С. И. Соколов, Научн. докл. высшей школы, 1959, 350.
3. А. Т. Санжаровский, Докл. АН СССР, 135, 58, 1960; А. Т. Санжаровский, Г. И. Епифанов, Докл. АН СССР, 142, 403, 1962; Высокомолек. соед., 3, 1641, 1961.
7. Г. Ф. Пищик, Оптический метод исследования напряжений, изд. Ленинградского ин-та точной механики и оптики, 1963; Поляризационно-оптический метод исследования напряжений, под ред. Н. И. Пригоровского, изд-во «Наука», 1965.
8. С. А. Шрейнер, П. И. Зубов, Колloidн. ж., 29, 631, 1957; Высокомолек. соед., 4, 1714, 1962; Докл. АН СССР, 124, 1102, 1959; А. Т. Санжаровский, Высокомолек. соед., 2, 1698, 1960; А. Т. Санжаровский, Г. И. Епифанов, Высокомолек. соед., 2, 170, 1704, 1960.

STUDY OF FINAL STAGES OF GLUES SETTING

L. V. Sergeev, G. F. Pishchik, E. N. Prokof'ev, O. E. Ol'khovik

Summary

It has been proposed to use polarization optical method of stresses determination for studying the final stages of glues setting. Some features related to the way of casting and kinetics of internal stresses of glue films at thermal polymerization has been elucidated.