Выводы

1. Осуществлен синтез растворимых полиимидов методом высокотемпературной поликонденсации в растворе в одну стадию.

2. Показано, что в случае двухстадийного процесса более высокомолекулярные полимеры получаются при циклизации полиамидокислот в растворе.

3. Исследована стабильность растворов полиимидов в некоторых органических растворителях при повышенных температурах.

Московский химико-технологический институт
им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
4 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. W. M. Edwards, A. L. Endrey, Англ. пат. 903272, 1962, Chem. Abstrs, 58, 9256, 1963.
2. G. M. Bower, L. M. Frost, J. Polymer Sci., A1, 3135, 1963.
3. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, А. И. Павлов, Изв. АН СССР, серия химич., 1968, 226.
4. В. В. Коршак, Г. М. Цейтлин, В. И. Азаров, Высокомолек. соед., Б11, 225, 1969.

УДК 532.516.5 : 681.4.023.1

ГИДРОДИНАМИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ФОРМИРОВАНИЯ КЛЕЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ

И. Д. Торбин

Хотя процесс склеивания широко применяется на практике, его механизм выяснен еще недостаточно. Хорошо известно, что существенное влияние на прочность склейки оказывает толщина слоя клея, уменьшающаяся с ростом удельной нагрузки. Считается, что толщина слоя зависит также от химической природы, состава, реологических свойств и количества клея [1].

Предположим, что влияние поверхности субстрата на реологические свойства клея проявляется на расстояниях, весьма малых по сравнению с толщиной слоя клея. В таком случае этим влиянием можно пренебречь, и толщина слоя должна зависеть от геометрии склеиваемых поверхностей, нагрузки, реологических свойств клея и его количества, но не от химической природы адгезива и субстрата. Представляет интерес, используя закономерности гидродинамики вязкой жидкости, найти количественную зависимость толщины слоя клея от перечисленных факторов. Задача сводится к рассмотрению течения жидкости с переменной вязкостью в узком зазоре между сближающимися поверхностями.

Согласно гидродинамической теории смазки [2], при медленном сдавливании слоя жидкости между приблизительно параллельными поверхностями справедливо уравнение Пуассона

$$\Delta P = 12\frac{\eta}{H^3}\cdot\frac{dH}{d\tau}, \qquad (1)$$

где P — динамическое давление в слое, η — коэффициент вязкости, H — толщина слоя, τ — время и Δ — оператор Лапласа.

Рассмотрим частный случай склеивания плоских дисков диаметра D. Пусть объем клея V растекается из центра под нагрузкой W. Обозначим

радиус слоя клея через r. Тогда

$$-\frac{dH}{H^3}=\frac{2}{3\pi}\cdot\frac{W}{\eta r^4}d\tau \qquad (2)$$

При $r < D/2$

$$-\frac{dH}{H^3}=\frac{2\pi W}{3\eta V^2}d\tau \qquad (3)$$

Для интегрирования уравнений (2) и (3) необходимо знать зависимость вязкости от времени. Предположим, что она является экспоненциальной

$$\bar{\eta}=\exp\tau$$

где $\bar{\eta}=\eta/\eta_0$ и $\bar{\tau}=\tau/\tau_з$. Постоянную $\tau_з$ назовем «временем загустевания». Она равна времени, за которое вязкость возрастает в e раз.

Интегрируя (3) и переходя к пределу при $\tau\to\infty$, найдем объем клея, минимально необходимый для получения сплошной склейки

$$V_{мин}=\frac{\pi\sqrt{6\pi}}{64}D^4\left(\frac{\eta_0}{W\tau_з}\right)^{1/2}$$

При $V < V_{мин}$ гелеобразование произойдет раньше, чем клей успеет заполнить зазор между дисками.

Введем коэффициент $K=1-0{,}01\,Y$, где Y — объемная усадка после образования гелия в %. Тогда при $V=V_{мин}$ окончательная толщина

$$H_\infty^{мин}=K\lim_{\tau\to\infty}H=4KV_{мин}/\pi D^2 \qquad (4)$$

Если взять клей в большом избытке, то под нагрузкой он быстро заполнит весь зазор и начнет вытекать наружу. Примем этот момент за начало отсчета времени. Интегрируя (2) при $r=D/2$ и учитывая, что $1/H_0^2 \ll 1/H_\infty^2$, в пределе получим

$$H_\infty^{макс}=FK\left(\frac{\eta_0}{\tau_з}\cdot\frac{S}{w}\right)^{1/2}, \qquad (5)$$

где S — площадь склейки, w — удельная нагрузка и $F=\sqrt{3}/2\sqrt{\pi}\simeq 0{,}49$.

Нетрудно убедиться в том, что $H_\infty^{макс}=\sqrt{2}\,H_\infty^{мин}$. Таким образом, избыток клея мало влияет на толщину слоя.

В случае склеивания плоских прямоугольных пластин длиной a и шириной b, используя для решения уравнения (1) вариационный метод [3], получим (5), где в первом приближении

$$F=\left[\frac{5}{12\,(a/b+b/a)}\right]^{1/2}$$

При $a=b$ (квадрат) $F=\sqrt{5/24}\simeq 0{,}46$.

Следует заметить, что формулы (4) и (5) справедливы не только при возрастании по экспоненциальному закону (рис. 1, кривая $а$). Например, они остаются в силе, если вязкость некоторое время остается постоянной, а затем происходит мгновенное гелеобразование (кривая $б$).

Экспериментальная часть

Плоские оптические стекла склеивали оптическими клеями, полимеризующимися без нагревания: карбинольным «бальзамин-м», эпоксидным ОК-72Ф, полиэфирным ОК-90 [4], а также полиэфирным клеем ПГМФ, представляющим собой раствор поли-1, 2-пропиленгликольмалеинатфталата в стироле, отверждаемый си-

стемой гидроперекись кумола — ванадиевый ускоритель. Вязкость измеряли вискозиметром Митчела. Постоянную τ_3 находили из графиков зависимости вязкости от времени.

Через 1 сутки после склеивания одно из стекол каждой склеенной пары (для снижения адгезии предварительно обработанное диметилдихлораном) отделяли, часть слоя клея удаляли лезвием бритвы и высоту полученной «ступеньки» измеряли с помощью двойного микроскопа или микроинтерферометра.

В одной серии опытов склеивали образцы размером $20 \times 20 \times 10$ *мм* при нагрузках от 0,01 до 4,5 *кГ*, в другой — диски диаметром от 20 до 120 *мм* при постоянной удельной нагрузке 4,5 *г/см*^{2}.

Обсуждение результатов

Полученные результаты представлены на рис. 2 — 4. Прямые на этих рисунках вычислены по формуле (5). Отклонения экспериментальных точек от прямых следует объяснить приближенным характером

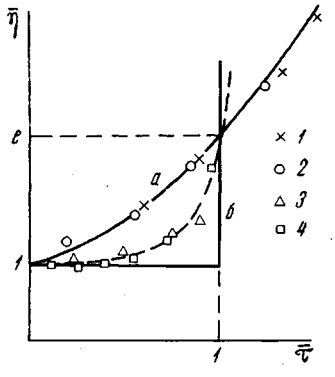

Рис. 1. Зависимость вязкости клеев от времени. Здесь и на рис. 2—4: *1* — бальзамин-м, *2* — ОК-72Ф, *3* — ОК-90, *4* — ПГМФ

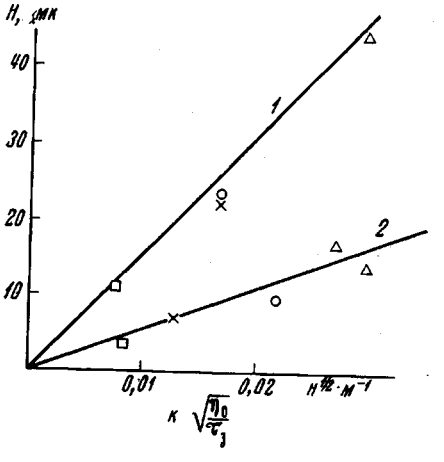

Рис. 2. Зависимость толщины слоя клея от его реологических свойств. Размер подложек: *1* — ф 68, *2* — 20×20 *мм*

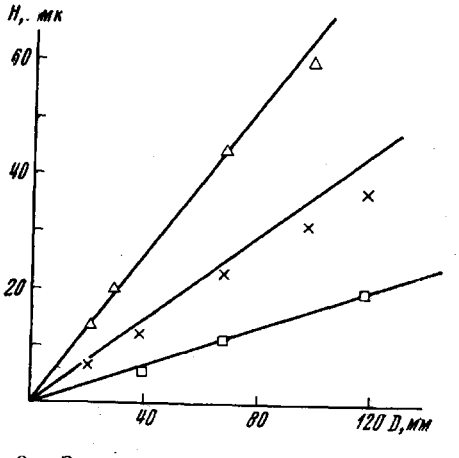

Рис. 3. Зависимость толщины слоя клея от диаметра склеенных дисков при постоянной удельной нагрузке

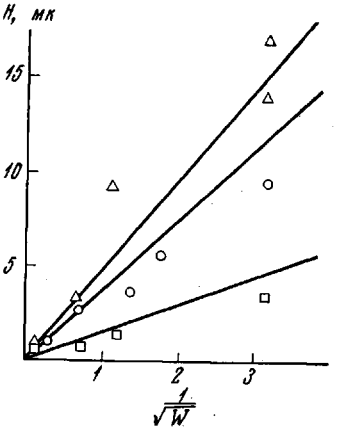

Рис. 4. Зависимость толщины слоя клея от нагрузки (подложка 20×20 *мм*)

формулы, неточностью измерения τ_3 и влиянием случайных факторов (попадание пылинок и пр.), которое усиливается при малых толщинах.

В целом результаты удовлетворительно согласуются с выведенной

формулой как для карбинольного и эпоксидного клеев, подчиняющихся экспоненциальному закону нарастания вязкости, так и для полиэфирных, у которых кривая возрастания вязкости лежит на рис. 1 между кривыми *а* и *б*. Среднее расхождение между опытными и вычисленными значениями составляет при толщинах от 10 до 60 *мк* около 15%, а при толщинах от 1 до 10 *мк* — около 25%. Таким образом, отношение η_0/τ_3 является хорошей характеристикой реологических свойств клея.

Из формулы (5) следует, что при постоянной удельной нагрузке толщина слоя клея должна зависеть от размеров склеиваемых деталей. В частности, для дисков она должна быть пропорциональной диаметру. Эксперименты подтверждают такую зависимость (рис. 3). Это явление необходимо учитывать на практике. Например, если удвоить размеры склеиваемых поверхностей, сохранив их конфигурацию, то для достижения прежней толщины слоя удельную нагрузку следует увеличить вчетверо, а полную нагрузку — в 16 раз.

В заключение автор благодарит за полезные советы Е. М. Мартынову.

Выводы

1. Процесс формирования клеевого шва рассмотрен с точки зрения гидродинамики вязкой жидкости. Выведена зависимость толщины слоя клея от его реологических свойств, размеров склеиваемых поверхностей и приложенной нагрузки.
2. Реологические свойства клея характеризуются отношением исходной вязкости к «времени загустевания» (времени возрастания вязкости в *е* раз).
3. Для карбинольного, эпоксидного и полиэфирных клеев, полимеризующихся без нагревания, получены экспериментальные данные, удовлетворительно согласующиеся с теорией.
4. Установлено, что при постоянной удельной нагрузке толщина слоя клея существенно зависит от размеров склеиваемых поверхностей.

Поступила в редакцию
4 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. А. Кардашов, Синтетические клеи, изд-во «Химия», 1968, стр. 55.
2. Н. А. Слёзкин, Динамика вязкой несжимаемой жидкости, Гостехиздат, 1955, стр. 200.
3. В. И. Смирнов, Курс высшей математики, т. IV, Гостехиздат, 1951, стр. 340.
4. Клеи оптические, ГОСТ 14887-69.

УДК 541.64:546.711

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА С ВИНИЛАЦЕТАТОМ В ПРИСУТСТВИИ ХЕЛАТНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ТРЕХВАЛЕНТНОГО МАРГАНЦА

А. Ф. Николаев, К. В. Белогородская, В. Г. Шибалович

Известно, что сополимеризация реакционноспособных мономеров, таких как стирол, метилметакрилат (ММА), алкилакрилаты, акрилонитрил и др. с винилацетатом (ВА) в присутствии обычных радикальных инициаторов (перекись бензоила (ПБ), динитрил азоизомасляной кислоты (ДАК)) затруднена и позволяет получать продукты лишь с малым содержанием ВА. При исследовании сополимеризации стирола с ВА в