

Глава 3. ХАРАКТЕРИСТИКИ, МОДИФИКАЦИЯ И ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РАЗЛИЧНЫХ (СО)ПОЛИМЕРОВ В КАЧЕСТВЕ ОПТИЧЕСКИХ СРЕД

3.1. Основные оптические (со)полимеры: сравнительные характеристики

Из большого числа органических стекол в оптике чаще всего применяются термопласты — ПММА, ПС, сополимеры ММА со стиролом (МС), стирола с акрилонитрилом (САН), ПК, а также терморектопласты — полидиэтиленгликоль-*бис*-аллилкарбонат (ПДЭГБАК) и полидиаллилтерефталат (ПДАТФ) [28]. Это основные оптические (со)полимеры. Использование данных (со)полимеров в качестве оптических сред обусловлено как наиболее благоприятным комплексом их свойств, так и экономическими соображениями.

В табл. 3.1 представлены оптические свойства названных (со)полимеров [63], а в табл. 3.2 — показатели, характеризующие их физико-механические и эксплуатационные свойства наряду с соответствующими показателями оптического силикатного стекла К-8: плотность (ρ), разрушающее напряжение при растяжении и сжатии (σ_p и σ_c), модуль упругости при растяжении (E_p), показатель текучести расплава (ПТР), ударная вязкость и другие [1, 7]. Как видно из сравнения, оптические полимеры заметно уступают силикатному стеклу по твердости, преимуществами же их являются низкая плотность (в 2–3 раза меньшая, чем у стекла К-8) и ударная вязкость, существенно (в 9–40 раз) превышающая ударную вязкость названного оптического стекла.

Таблица 3.1. Оптические свойства органических стекол

Полимер	$\tau, \%^*$ ($\lambda = 400\text{--}760$ нм)	Показатель преломления			$-\frac{\partial n}{\partial T}$ $10^{-5}/^\circ\text{C}$	ν
		n_D	n_C	n_F		
ПММА	89–92 ($d = 5$ мм)	1,491	1,488	1,496	89	58
ПС	85–90 ($d = 2$ мм)	1,590	1,585	1,604	12	31
ПК	86 ($d = 3$ мм)	1,586	1,581	1,598	12–14	30
Сополимер МС	90 ($d = 3$ мм)	1,579	1,574	1,592	—	32
Сополимер САН	88 ($d = 3$ мм)	1,567	1,563	1,578	—	36
ПДЭГБАК	89–92 ($d = 3$ мм)	1,504	1,501	1,510	14	54
ПДАТФ	—	1,571	—	—	—	30

* Измерения проведены при толщине образцов (d), указанной в скобках.

Таблица 3.2. Физико-механические и эксплуатационные показатели оптических материалов

Показатель	ПММА	ПС	САН	МС	ПК	ДЭГБАК	К-8
ρ , г·см ⁻³	1,18–1,19	1,05–1,10	1,04–1,27	1,14	1,20	1,32	2,2–5,3
σ_p , МПа	70–80	40–50	60–70	50–60	55–65	35–42	79–80
σ_c , МПа	100–120	80–110	105–110	110–120	75–85	–	800–2000
E_p , МПа	2900	2800	2600	–	2000	2100	65 000
Ударная вязкость, кДж·м ⁻²	13–18	16	20	16	20	18–20	0,5–1,5
Твердость по шкале Мооса	2–3	2	2–3	2–3	2–3	–	5–7
Температурный коэффициент линейного расширения·10 ⁶ , °С ⁻¹	63–77	63–90	70–95	–	60–70	90–114	8–11
Теплостойкость, °С:							–
по Мартенсу	87–92	70–80	80–90	75–80	115–127	60–70	–
по Вика	–	95–100	105–115	105	164–166	–	–
Теплопроводность, Вт·см ⁻¹ ·°С ⁻¹	0,19–0,21	0,09–0,14	–	–	0,19	–	0,58–1,05
ПТР, г/10 мин	0,5–1,8	2,0–8,0	1,3–2,0	1,0–3,3	2,0–3,5	–	–
Водопоглощение, %	0,3	–	–	–	0,2	–	–
Максимальная температура эксплуатации деталей, °С	60–90	60–80	70–96	60–80	120–140	60–70	Не менее 200

Для получения оптических изделий также используются ПА, ПЭТФ, П-4-МП-1, полисульфоны (ПСФ), эпоксидные смолы, некоторые марки фторопластов, полифтор(мет)акрилаты другие (со)полимеры, свойства которых рассмотрены далее. Наряду с названными (со)полимерами оптического назначения в последние годы создаются новые функциональные материалы, достаточно широко востребованные в мире современной техники [97].

3.2. (Со)полимеры (мет)акрилатов: развитие исследований

3.2.1. ПММА: комплекс свойств

Ведущая роль среди оптических (со)полимеров принадлежит ПММА $[-CH_2-C(CH_3)COOCH_3-]_n$ и сополимерам ММА. ПММА – продукт радикальной полимеризации ММА – аморфный полимер линейной структуры, относящийся к термопластам. При комнатной температуре термопласты, как известно (см., например, работу [8]), находятся в твердом состоянии, а при нагревании размягчаются – переходят в вязкотекучее (пластическое) состояние, в котором их можно подвергать формообразованию, затвердевают при охлаждении, сохраняя способность снова переходить в вязкотекучее состояние.

Первым и основным полимером, используемым в оптике, ПММА является благодаря удачной совокупности свойств. Этот полимер превосходит большинство пластмасс исключительной прозрачностью, отличаясь светопропусканием в широком диапазоне, включающем УФ, видимую и часть ближней ИК области спектра (см. рис. 2.1 разд. 2.1.1) [5]. В интервале длин волн $\lambda = 360\text{--}2000$ нм светопропускание ПММА может быть практически идеальным — 92%, как и у силикатного стекла. По светопрозрачности в видимой области спектра он уступает лишь кварцевому стеклу, практически пропускающему все 100% видимого света. Это обуславливает хорошую окрашиваемость ПММА во всевозможные цвета.

По способности пропускать УФ-лучи ПММА превосходит обычное силикатное стекло, несколько уступая кварцевому стеклу. Так, если кварцевое стекло пропускает 100% УФ-лучей, то ПММА — не менее 73,5%, тогда как силикатное стекло — всего до 40%.

ММА относится к числу наиболее химически чистых продуктов, выпускаемых в промышленном масштабе. Обычный ПММА поглощает излучение в области длин волн менее 300 нм. При использовании полимера, полученного в атмосфере азота, поглощение смещается до 260 нм. Сообщается [39] о специально очищенном ПММА, который поглощает УФ-лучи менее $\lambda = 250$ нм и пропускает почти все излучение свыше $\lambda = 285$ нм. Поскольку самые короткие солнечные лучи имеют длину волны $\lambda \approx 290$ нм, такой полимер является совершенно нечувствительным к действию солнечной радиации.

Среди всех прозрачных полимеров ПММА отличается уникальной атмосферостойкостью, а также стойкостью к УФ-излучению. ПММА пропускает большой процент радарного излучения, что определяет его применение при производстве радарной аппаратуры. Кроме того, он способен поглощать механические и звуковые колебания.

ПММА характеризуется высокой жесткостью (прочность при растяжении — до 80 МПа), большей, чем у других аморфных прозрачных полимеров (см. табл. 3.2), в том числе метакриловых. Это видно из сопоставления данных, представленных в таблице 3.3, которые отражают влияние этерифицирующих групп на плотность, прочность и теплостойкость ряда метакриловых полимеров [39].

Таблица 3.3. Влияние этерифицирующих групп на свойства метакриловых полимеров

Этерифицирующая группа	ρ , кг см ⁻³	σ_p , МПа	T_c , °C
Метильная	1,19	60	105
Этильная	1,11	35	65
<i>n</i> -Пропильная	1,06	30	38
<i>n</i> -Бутильная	1,05	7	33

Из данных табл. 3.3 видно, что ПММА отличается от других гомополимеров метакрилатов более высокими прочностью при растяжении и теплостойкостью. Хороший комплекс физико-механических свойств ПММА сохраняется в диапазоне температур от -50 до 80 °C.

По ударной вязкости ПММА значительно превосходит силикатное стекло, оптический ПС, несколько хуже ударопрочного ПС и уступает по этому показателю сополимеру САН и ПК (табл. 3.2).

Судя по данным табл. 3.4, ПММА инертен по отношению ко многим химическим реагентам: к щелочи, водным растворам неорганических солей, слабым кислотам, спиртам, воде, маслам и жирам, в том числе, к автомобильному топливу [39].

Таблица 3.4. Химическая стойкость ПММА

Вещество	Стойкость*	Вещество	Стойкость*
Ацетон	Р	Хлор	Н
Ацетилен	С	Хлорид калия	С
Петролейный эфир	С	Хлорид натрия	С
Этилацетат	Р	Хлороформ	Р
Дихлорэтан	Р	Ксилол	Р
Фенол	Р	Азотная кислота (10%-я, 20 °С, 14 суток)	С
Аммиак (30%-й, 20 °С)	С	Хромовая кислота (40%-й раствор)	Р
Амилацетат	Р	Фосфорная кислота (25%-я, 20 °С, 14 суток)	С
Бензол	Р	Уксусная кислота (50%-я, 20 °С, 14 суток)	Р
Бензин	С	Едкое кали	С
Бутилацетат	Р	Сероводород	С
Диоксан	Р	Уксусный ангидрид	Р
Едкий натр	С	Машинное масло	С
Пероксид водорода (до 20%)	С	Трансформаторное масло	С
Соляная кислота (30%-я, 20–60 °С)	С	Толуол	Р
Спирты:		Фтористоводородная кислота	Н
- бутиловый	С	Царская водка	Р
- изопропиловый	Н	Цианистоводородная кислота	Р
- метиловый	Н		
- этиловый	Н		
Йод	Р		
Нефть	Н		
Нитробензол	Н		
Октан	С		

* Условные обозначения: С – стоек, Н – не стоек, Р – растворяется.

Воздействуют на него разбавленные фтористоводородные и цианистоводородные кислоты, концентрированные серная, азотная и хромовая кислоты, а также спирты. Растворителями ПММА являются хлорированные углеводороды (дихлорэтан, хлороформ), альдегиды, кетоны и сложные эфиры.

Идентификацию ПММА можно осуществить по характерным особенностям их горения (см. табл. 3.5) [39].

Наиболее распространенными оптическими изделиями из ПММА являются линзы, светофильтры, очки. ПММА также находит широкое применение в авиастроении

(как материал для остекления кабин самолетов, вертолетов, планеров, изготовления стекол для иллюминаторов, ветровиков, куполов и т. д.), в транспортном машиностроении (стекла для фар, ветровые и противосолнечные стекла и т. д.), в электро- и радиотехнике (различные элементы электро- и радиоаппаратуры), в осветительной технике (изготовление абажуров, арматуры для ламп дневного света), в строительстве и многих других областях. Развивается применение ПММА в производстве оптических полимерных волокон и оптических дисков для лазерных видеопроекторов, а также материалов лазерной оптики (см. разделы 5.2, 5.4, 5.5 и 6.6.4).

В промышленном масштабе ПММА и сополимеры ММА выпускаются в виде листового материала, гранул, бисера. Производителем ПММА и других метакриловых (со)полимеров в России является ОАО «Дзержинское оргстекло» («ДОС»), где выпускается следующий ассортимент товарной продукции, соответствующей мировому уровню качества: блочное (литое) органическое стекло авиационное и конструкционное марок СО-95, СО-120, АО-120 и техническое марок ТОСП, ТОСН, ТОСП-У, ТОСП-Н; экструзионное органическое стекло марки *Acryma*; гранулированный материал марок Дакрил (51, 61, 71, 81); суспензионный бисер марки ЛСОМ.

Разработка новых марок органических стекол на основе ММА наряду с их малотоннажным производством осуществляется в ФГУП «НИИ Полимеров» (Дзержинск Нижегородской обл.).

Таблица 3.5. Характерные особенности горения некоторых прозрачных полимеров

Полимер	Характер горения	Цвет пламени	Дым	Пепел	Запах горения
ПММА	Загорается легко, горит медленно с треском	Желто-голубой	Очень слабый	Сгорает полностью	Приятный фруктовый
Полиакрилаты	Загораются легко, горят медленно, пламя коптящее	Желтый	Черный	—	Неприятный, острый
ПС	Загорается легко, горит медленно	Желто-оранжевый	Черный	Сгорает полностью	Сладкий, цветочный
ПК	Загорается с трудом, за- тухая, обугливается	Желтый, коптит	Черный	—	Фенольный
Ацетат целлюлозы	Загорается легко, горит медленно, падающие капли продолжают гореть	Желто-зеленый, искрящийся	Черный	Коричнево-черный	Уксуса и горячей бумаги
Целлулоид	Загорается очень легко, горит интенсивно, потушить пламя трудно	Желтый, очень светлый	Не дымит	Сгорает полностью	Канифольный

3.2.2. Листовой ПММА (органическое стекло)

Листовой ПММА представляет собой прозрачные листы с идеально глянцевой поверхностью с обеих сторон. Существуют различные термины для его обозначения: «органическое стекло» или «оргстекло» (т.к. по внешнему виду и по применению оно похоже на обычное силикатное стекло, но получено из продуктов органической химии); «акрил», или «акриловое стекло» (т.к. изготавливается из производных АК); «плексиглас», или «плекс» — от немецкого слова «*Plexiglas*», что означает «пластичное,

гибкое стекло» (т.к. впервые производство листового ПММА под данным названием было организовано отделением немецкой фирмы Рем и Хаас в США в 1930–1931 гг. [98]). «Органическое стекло» и «оргстекло» — это российские термины.

В настоящее время в Европе, Америке и Азии известно много производителей оргстекла, выпускающих этот материал под различными торговыми марками: *Plexiglas* (*Rhom*, Германия), *Perspex* (*ICI*, Англия), *Moden Glas* (*ICI*, Таиланд), *Altuglas* (Атоглас, Франция-Голландия), *Deglas* (Дегусса, Германия), *Clarex* (Япония), *Vikuglass* (Израиль), *Akrylon* (ПХЗ, Словакия).

В России на предприятиях «ДОС» реализуются две технологии получения листового оргстекла — блочная (в России утвердился термин «литьевая») и экструзионная, позволяющие выпускать продукцию европейского уровня качества. В соответствии с первой названной технологией литое оргстекло получают методом блочной полимеризации (полимеризации в массе) ММА при умеренных температурах в присутствии инициаторов. Реакцию осуществляют в формах, собранных из листов силикатного стекла, стали или алюминия, помещая между ними эластичные прокладки, толщина которых определяет толщину листа. Во избежание дефектов в листе, вызываемых значительной (~23%) усадкой реакционной массы, процесс, как правило, проводят следующим образом: получают т.н. форполимер (сиропобразную жидкость с необходимыми добавками), который затем заливают в формы и полимеризуют до получения твердого листового материала, который обрезается по стандартным размерам. Так изготавливают полимер, обладающий высокими значениями ММ (~1–3 млн.), что определяет механические, теплостойкие и термопластичные свойства оргстекла. Применение специальных силикатных стекол с высокой степенью чистоты обработки поверхности повышает оптические и эксплуатационные характеристики оргстекла. Диапазон толщин оргстекла составляет 1–36 мм.

Стекло органическое листовое (ГОСТ 10667-90, ТУ 6-01-1185-79), предназначенное для остекления самолетов и вертолетов, а также в качестве конструкционного материала для машино-, судо-, приборостроения и других отраслей промышленности, получают марок СО-95, СО-120 и АО-120. СО-95 представляет собой блочный ПММА, пластифицированный добавкой ДБФ, СО-120 — непластифицированный ПММА, стабилизированный добавкой ФС, АО-120 — авиационное ориентированное органическое стекло, полученное методом плоского растяжения стекла органического листового марки СО-120. Цифры 95 и 120 указывают значение температуры размягчения оргстекла.

В табл. 3.6 представлены значения показателя преломления, а также коэффициента пропускания τ в УФ, видимой и ближней ИК областях спектра основных марок прозрачного бесцветного органического стекла марок СО-95 и СО-120 [5]. Их интегральное светопропускание составляет 90–92%.

В табл. 3.7 приведены сравнительные значения физико-механических и эксплуатационных показателей органического стекла марок СО-95, СО-120 и АО-120 таких, как ρ , T_c , σ_p , разрушающее напряжение при изгибе (σ_{ii}), «серебростойкость» (т.е. стойкость к поверхностному растрескиванию по ДБФ), светостойкость (характеризуемая снижением интегрального светопропускания после облучения УФ-светом ртутной лампы ПРК-2 в течение 50 ч) и др. [5, 99].

Таблица 3.6. Оптические свойства органических стекол на основе ММА

Марка	n_D	τ (%) при λ , нм						
		300	320	340	360	400	800	1200
СО-95	1,493	11	53	76	86	89	90	61
СО-120	1,492	0	0	11	85	90	92	90

Таблица 3.7. Физико-механические и эксплуатационные показатели органических стекол на основе ММА

Показатель*	СО-95	СО-120	АО-120
ρ , г·см ⁻³	1,180	1,200	1,19
T_c , °С	95	120	118
σ_p , МПа	65,0	78,0	77,5
σ_n , МПа	99,0	126,5	—
ρ_p , %	2,5	3,0	3,5
E_p , МПа	2700	2900	3000
Ударная вязкость, кДж·м ⁻²	16	16	17
«Серебростойкость», ч, не менее	24	24	—
Светостойкость, %, не более	2,5	2,5	—

* Для листов номинальной толщины более 5 мм.

Для изготовления оптических изделий рекомендуется использовать органическое стекло марки СО-120 [7].

Стекло органическое техническое марок ТОСН и ТОСП (ГОСТ 17622-72, ТУ 2216-271-05757593-2001) производства «ДОС», представляющее собой соответственно непластифицированный и пластифицированный ПММА, применяется в машиностроении (в основном для автомобильного тюнинга) и других отраслях промышленности [99]. В состав стекла марки ТОСП-У (ТУ 2216-044-55856863-2005) входят термо- и светостабилизаторы, а в ТОСП-Н (ТУ 2216-244-05757593-99) — наполнитель белый или цветной, что обуславливает его применение для изготовления соответственно сантехники и наружной световой рекламы.

В ФГУП «НИИ Полимеров» разработано и выпускается блочное органическое стекло для авиационной техники с повышенной теплостойкостью, термостабильностью и атмосферостойкостью марок СО-120С, ВОС-1 и ВОС-2, имеющее T_c соответственно 120 °С, 133 °С и 145 °С, окрашенное органическое стекло для 12 марок светофильтров, а блочной полимеризацией ММА в присутствии ПВХ — замутненное самозатухающее оргстекло для светотехнических изделий [100].

Стекло органическое экструзионное торговой марки Асгума (ТУ 2216-256-05757593-99) изготавливается в «ДОС» из полимерных гранул. Производителем листов из ПММА методом экструзии под маркой PLEXIGLAS с 2004 г. является и российско-германское СП ООО «ДЕСТЕК» (Подольск Московской обл.).

В экструзионном методе расплав полимера выходит под давлением из так называемой щелевой головки экструдера в виде листов и проходит через несколько валков, имеющих между собой точно заданное расстояние, которое определяет тол-

пцину получаемого листового материала. Поверхность валков имеет специальный слой с высокой степенью чистоты обработки, что позволяет получать листы с высокими оптическими и эксплуатационными характеристиками. Охлаждение листового материала происходит постепенно и равномерно, чтобы исключить возникновение в изделии внутренних напряжений. В расплав полимера можно добавлять стабилизаторы, красители и другие добавки, улучшающие эксплуатационные характеристики материала. Как непрерывный процесс, экструзия требует большого количества сырья, поэтому выгодна лишь для больших партий. Из-за особенностей производства толщина экструзионного стекла ограничена диапазоном от 1,5 до 24 мм, но длина его листов больше, чем возможная длина листов литого (блочного) оргстекла.

По физико-механическим характеристикам литое и экструзионное органическое стекло мало отличаются друг от друга — оба вида имеют достаточно высокие значения прочности при разрыве, ударостойкости, теплостойкости и влагостойкости. Вместе с тем литое оргстекло обладает более высоким качеством поверхности и оптической прозрачности, более ударопрочно и термостойко, имеет лучшую химическую стойкость, лучше полируется. Кроме этого, литое оргстекло по сравнению с экструзионным оргстеклом имеет следующие особенности: более высокие температуры и более широкий температурный диапазон при термоформовании ~ примерно 150–190 °С (вместо 150–170 °С у экструзионного стекла); характеризуется изотропной реакцией на нагревание при усадке в 2% (вместо 6% у экструзионного стекла) во все направления, тогда как экструзия приводит к усадке различной степени в зависимости от толщины оргстекла и направления экструзии; меньше влияние концентраторов напряжений; меньше способность к склеиванию. Экструзионное оргстекло при повышенной температуре обладает большей пластичностью, что обуславливает более точное воспроизведение формы при сложной формовке.

ПММА в виде органического стекла можно перерабатывать вакуум- и пневмоформованием, штампованием, обрабатывать механически: резать, сверлить, полировать, фрезеровать, гравировать (в том числе осуществлять лазерную гравировку), а также, склеивать, сваривать, окрашивать.

Переработку ПММА в изделия существенно затрудняет его малая текучесть в размягченном состоянии [39, 101].

3.2.3. Разработка литевых и экструзионных материалов

Внутрицепная жесткость ПММА приводит к тому, что вязкость его расплава значительно выше (а текучесть в пластическом состоянии меньше), чем у большинства литевых полимеров при относительно высокой энергии активации вязкого течения [98, 102]. Сложность изготовления изделий из ПММА, кроме того, связана с тем, что в интервале температур, близких к температуре переработки, развивается термоокислительная деструкция данного полимера. При переработке ПММА традиционными методами (литьем под давлением и экструзией) значение его ММ должно составлять ~100 000–150 000. Этим литевые полимеры отличаются от блочного ПММА.

Разработке литевых и экструзионных полимерных материалов на основе ММА (для производства изделий соответственно методами литья под давлением и экс-