

## **Kompozycje epoksydowe stosowane w procesie montażu filtrów z akustyczną falą powierzchniową**

Filtry telewizyjne z akustyczną falą powierzchniową są hermetyzowane w obudowach z tworzyw sztucznych za pomocą epoksydowej kompozycji klejącej. Obudowy te zostały omówione w artykule pt. "Obudowy z tworzyw sztucznych do filtrów z AFP" zamieszczonym w Materiałach Elektronicznych nr 4 (68) - 1989.

Kompozycja klejąca jest dwuskładnikowa i składa się z bazowej żywicy epoksydowej modyfikowanej odpowiednimi dodatkami oraz z reaktywnych związków chemicznych zwanych utwardzaczami. Zmieszanie obydwu składników w odpowiednim stosunku zapoczątkowuje reakcję chemiczną, która prowadzi do zmiany stanu ciekłego mieszaniny w ciało stałe. Utwardzacz może być właściwym katalizatorem, który inicjuje polimeryzację samej żywicy epoksydowej, lub związkiem sieciującym, który bierze bezpośredni udział w reakcji i zostaje wbudowany chemicznie pomiędzy łańcuchy cząsteczek żywicy. Wynikiem działania utwardzacza jest odmienna struktura usieciowanej makrocząsteczki po utwardzeniu, powodująca odmienne własności spoiny klejowej.

Epoksydy należą do najlepszych klejów służących do łączenia różnych materiałów, w tym tworzyw sztucznych, na zasadzie adhezji.

Adhezja jest przejawem działania różnorodnych sił (chemicznych, fizykochemicznych, elektrostatycznych) pomiędzy cząsteczkami kleju i materiału klejonego. Zależy ona od zdolności zwilżania powierzchni klejonej przez ciekły klej. Im lepsza jest zdolność zwilżania kleju, tym bliższy jest jego kontakt z elementem łączonym, co umożliwia pełniejsze wykorzystanie różnych sił adhezji. Brak zwilżalności świadczy o braku przyczepności kleju do danego materiału lub o zanieczyszczeniu jego powierzchni.

Jak adhezja jest przejawem działania sił między cząsteczkami kleju a materiałem klejonym, tak kohezja - czyli wewnętrzna spoiwość kleju - jest przejawem działania sił między cząsteczkami spoiwa. Im wyższa jest kohezja, tym lepsza jest wytrzymałość mechaniczna spoiny. Wytrzymałość ta zależy przede wszystkim od rodzaju i jakości spoiwa, chociaż duży wpływ mają tu także substancje pomocnicze oraz sam proces wiązania kleju.

Modyfikowanie substancji klejącej odbywa się przez dodawanie napełniaczy uplastyczniających lub zmieniających współczynnik rozszerzalności cieplnej, zmniejszających skurcz, zwiększających wytrzymałość mechaniczną powstałej kompozycji i polepszających niektóre właściwości użytkowe kleju (lepkość, tiksotropię). Napełniacze mogą zabarwiać kompozycję klejącą, mogą też regulować czas użytkowania przez skrócenie lub przedłużenie czasu życia kompozycji.

Zastosowanie kleju do hermetyzacji obudów do filtrów z AFP opiera się na założeniu, że spoina jest zwarta i może uszczelniać połączenie przed przedostawaniem się przez nie czynników zewnętrznych (wilgoć, zanieczyszczenia powietrza) do wnętrza obudowy.

Kompozycja hermetyzująca i klejąca charakteryzuje się dobrą adhezją do materiałów, z którymi się styka, tzn. do tworzywa obudowy, niobianu litu, na którym jest naporowana struktura filtra, i nowego srebra, z którego są wykonane wyprowadzenia obudowy. Charakteryzuje się również odpowiednią lepkością korzystną dla operacji wklejania i hermetyzacji, nieagresywnością w stosunku do naporowanego na niobianie litu aluminium i odpowiednimi parametrami użytkowymi. W obudowach TS-56 i IS-57 kompozycje są wykorzystywane do przyklejania płytki niobianu litu do azuru i do zamykania obudów. W technologii montażu filtrów z AFP w obudowach dwurzędowych TS-57 epoksydowe kompozycje klejowe są stosowane również do przyklejania zagiętego azuru do podstawki.

Kompozycja do hermetyzacji filtrów zastosowana równocześnie do przyklejania płytek niobianu litu opiera się na żywicy Epidian 57 lub zamiennie na żywicy Epidian 6. Epidian 57 jest żywicą powstałą przez zmodyfikowanie Epidianu 5 specjalnie dobraną nasyconą żywicą poliestrową Polimal 153 i jest produkowany przez Zakłady Chemiczne "Organika-Sarzynia" w Nowej Sarzynie. Własności obydwu żywic przedstawiono w tabelicy 1.

Tablica 1. Własności podstawowych ciekłych żywic epoksydowych

Własność	Epidian 6	Epidian 57
Średnia masa cząsteczkowa	340	-
Barwa w skali Gardnera (40% roztwór w dioksanie)	maks. 3	maks. 3
Lepkość w temperaturze 298 K (25°C), mPa·s	10 000-15 000	13 000 - 19 000
Równoważnik epoksydowy	183-192	-
Liczba epoksydowa, val/100 g	0,52-0,54	0,4

Kompozycja hermetyzująca uzyskuje odpowiednią konsystencję i barwę, zbliżoną do barwy tworzywa obudowy filtra, dzięki dodatkowi bieli tytanowej "Tytanpol RC" produkcji Zakładów Chemicznych "Police". Biel tytanowa (TiO<sub>2</sub>) jest znanym napełniaczem żywicy epoksydowej dodawanym między innymi w celu zwiększenia stałej dielektrycznej. W Pracowni Tworzyw Sztucznych Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych wykonano prace nad zastosowaniem odpowiedniego utwardzacza do kompozycji hermetyzującej, która miałaby dogodne własności użytkowe (czas życia - tj. czas stosowania kompozycji w technologii montażu - nie krótszy niż 2 godziny, czas utwardzania w temperaturze pokojowej nie dłuższy niż 24 godziny).

W początkowym etapie wdrażania filtrów z AFP do produkcji została opracowana kompozycja hermetyzująca złożona z żywicy Epidian 57, bieli tytanowej i utwardzacza UT-19K. Właściwości utwardzacza UT-19K podano w tablicy 2.

Tablica 2. Właściwości utwardzaczy stosowanych w kompozycjach epoksydowych przy montażu filtrów

Właściwości	Utwardzacz UT-19K	Utwardzacz V-214
Lepkość w temperaturze 298 K (25°C), mPa·s	6000-10 000	ok. 30
Barwa w skali Gardnera	poniżej 18	1-2
Liczba aminowa, mg KOH/g	230-250	500-530
Czas utwardzania w temperaturze 298±2 K (23±2°C), h	powyżej 24	22

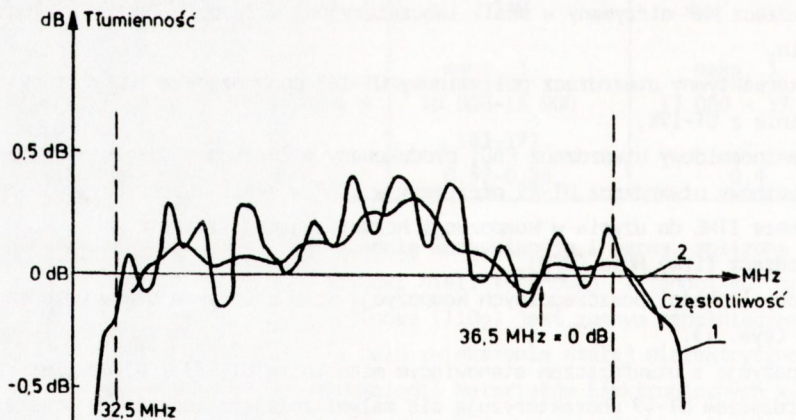
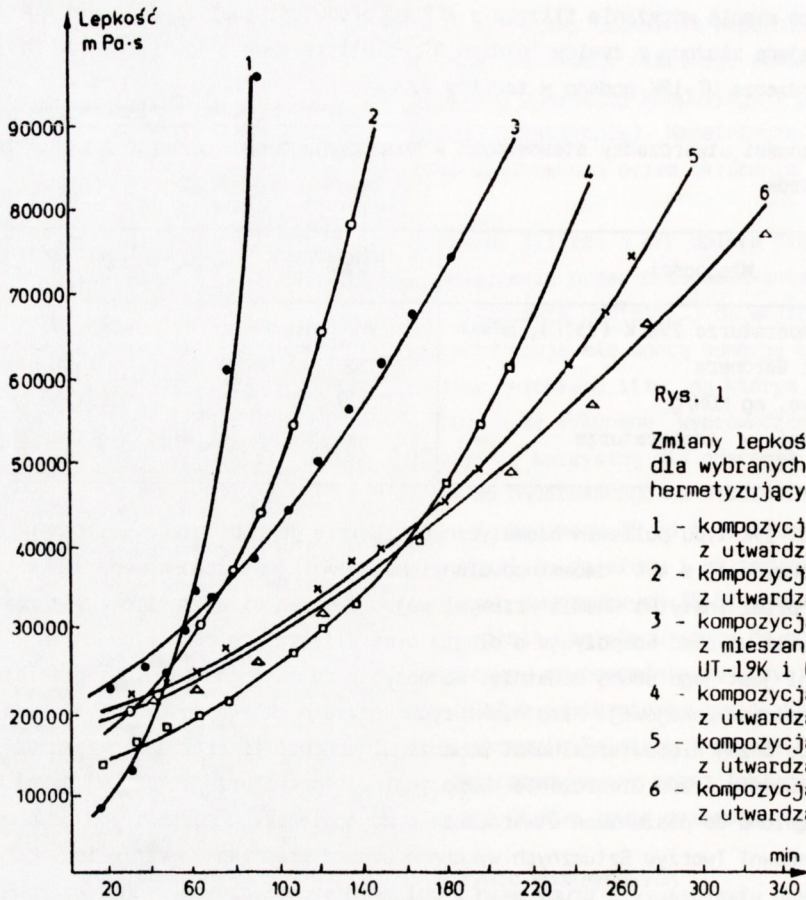
Utwardzacz UT-19K typu poliamin aromatycznych zawiera jako podstawowy składnik addukt żywicy epoksydowej z 4,4'-dwuaminodwufenylometanem i jest produkowany w skali półtechnicznej przez Instytut Chemii Przemysłowej. Jest to utwardzacz o małej reaktywności i pozwala uzyskać kompozycje o długim czasie życia, co przy stosowaniu w seryjnej produkcji jest jego cechą dodatnią. Kompozycje te mają jednak długi czas utwardzania w temperaturze pokojowej. Mimo niektórych korzystnych właściwości utwardzacza UT-19K, z powodu dużej niepowtarzalności poszczególnych partii (różne reaktywności powodujące wydłużenie czasu utwardzania kompozycji w temperaturze pokojowej nawet do 3 dób), przystąpiono do poszukiwań utwardzacza o dogodniejszych parametrach technologicznych. W Pracowni Tworzyw Sztucznych wykonano szereg prób zastosowania innych bardziej reaktywnych utwardzaczy z grupy amin i poliamin aromatycznych produkowanych w Instytucie Chemii Przemysłowej oraz dokonano przeglądu doniesień patentowych dotyczących nowych utwardzaczy do żywic epoksydowych. Do prób zastosowano m.in.:

- utwardzacz MWP otrzymany w skali laboratoryjnej w Zespole Tworzyw Sztucznych UMCS Lublin,
- wysokoreaktywny utwardzacz poliaminowy UT-167 pochodzący z IChP, który użyto w mieszaninie z UT-19K,
- poliaminoamidowy utwardzacz PAC, produkowany w Zakładach Chemicznych "Sarżyna",
- poliaminowy utwardzacz UT-49 otrzymany w IChP w skali laboratoryjnej specjalnie na zlecenie ITME do użycia w kompozycji hermetyzującej filtry z AFP,
- utwardzacz firmy Hüls (RFN).

Zmiany lepkości poszczególnych kompozycji wraz z wpływem czasu przedstawiono na wykresie (rys. 1).

Kompozycje z utwardzaczem stanowiącym mieszaninę UT-167 i UT-19K, utwardzaczem PAC i utwardzaczem UT-49 charakteryzują się małymi zmianami lepkości w czasie (krzywe 3, 4, 5) i długim czasem utwardzania w temperaturze pokojowej. Dotychczas stosowany utwardzacz UT-19K miał czas utwardzania najdłuższy (krzywa 6).

Kompozycja z utwardzaczem MWP charakteryzowała się z kolei dużymi zmianami lepkości i zbyt krótkim czasem utwardzania (krótki czas utwardzania prowadzi do skrócenia



Rys. 2. Charakterystyka amplitudowa filtra wytlumionego i nie wytlumionego  
 1 - filtr nie wytlumiony (filtr 381)  
 2 - filtr wytlumiony (kąt cięcia 70°)

czasu życia) - krzywa 1. Za czas życia kompozycji przyjmowano czas, jaki upływał od rozpoczęcia mieszania poszczególnych składników kompozycji do uzyskania lepkości 70 000 mPa·s (przy tej lepkości kompozycja traciła zdolność łatwego rozprowadzania jej w miejscu hermetyzacji). Lepkość mierzono w odstępach 15-minutowych na reowiskozymetrze Höpplera wg PN-74/C-89085 punkt 2.20. Optymalnym utwardzaczem z grupy przyjętych do badań okazał się utwardzacz V-214, który powodował utwardzenie kompozycji hermetyzującej w sposób przedstawiony krzywą 2. Jest on pochodną 2,2,4-trójmetylo-sześcimetylenodwuaminy. Właściwości utwardzacza V-214 przedstawiono w tablicy 2. V-214 jest utwardzaczem o niskiej lepkości i z tego względu koniecznym było dodanie do kompozycji hermetyzującej środka zagęszczającego - krzemionki koloidalnej. Uzyskana kompozycja charakteryzuje się czasem życia ok. 2,5 godziny i czasem całkowitego utwardzenia w temperaturze pokojowej 22 godziny.

Modyfikowane żywice epoksydowe znalazły zastosowanie również do sporządzenia kompozycji wytłumiającej fale powierzchniowe przy brzegach struktury filtrów. Kompozycja wytłumiająca powinna nie rozplýwać się w czasie utwardzania i zachowywać nadany kształt cienkiego wałeczka naniesionego na brzegi płytki z niobianu litu. Do badań nad skutecznością działania kompozycji wytłumiającej zastosowano poliactan winylu, kauczuk silikonowy RTV firmy Dow Corning, lateksy importowane (Revertex T, lateks naturalny LA i Rewultex SV), lateks LBS butadienowo-styrenowy produkowany przez Zakłady Chemiczne "Oświęcim" oraz kompozycję epoksydową: Epidian 57 zagęszczony czynnikiem tiksotropowym - krzemionką koloidalną Aerosil firmy Degüsse (RFN) z utwardzaczem UT-19K. Najbardziej prawidłową charakterystykę amplitudową uzyskał filtr przy zastosowaniu ww. kompozycji epoksydowej zarówno z utwardzaczem UT-19K, jak i utwardzaczem V-214 wprowadzonym w ostatnim okresie do technologii montażu. Wpływ kompozycji wytłumiającej na tłumienność filtru przedstawiono na rys. 2.

Kompozycja hermetyzująca - stosowana do wklejania przepustów z naporowaną strukturą filtru w osłonki obudów jednorzędowych TS-56 i TS-54, a równocześnie stosowana do przyklejania płytek z niobianu litu do platformy montażowej ażuru - zapewnia właściwą szczelność obudów i właściwe funkcjonowanie filtrów.

Pozytywną ocenę kompozycji epoksydowych zastosowanych w filtrach potwierdzają wyniki badań zahermetyzowanych obudów. Badania te obejmowały ocenę wytrzymałości na zimno (248 K (-25°C), 16 h), wilgotne gorąco stałe (4 doby, 313 K (40°C), 93% RH), wilgotne gorąco cykliczne (313 K (40°C), 2 cykle 12 h/12 h) i suche gorąco (358 K (85°C), 96 h). Kryterium badań stanowiła szczelność zaklejonych obudów sprawdzana przed rozpoczęciem i po zakończeniu narażenia klimatycznego, badana metodą zanurzeniową w cieczy próbnej - etanolu lub Fluorinerocie FC-48. Zahermetyzowane kompozycją epoksydową obudowy TS-56 przeszły również z wynikiem pozytywnym badania o zaokrąglonych kryteriach: wytrzymałości na zimno (233 K (-40°C), 16 h), wytrzymałości na wilgotne gorąco stałe (313 K (40°C), 93% RH, 10 i 21 dób) i wytrzymałości na suche gorąco (373 K (100°C), 96 h).

Filtry zahermetyzowane przedstawioną kompozycją, zawierające na brzegach struktury kompozycję wytłumiającą, przeszły z wynikiem dodatnim badania pełne, które obejmują zarówno badania klimatyczne, jak i elektryczne oraz mechaniczne.

Należy nadmienić, że w Pracowni Tworzyw Sztucznych Instytutu Technologii Materiałów Elektronicznych są sporządzane inne kompozycje epoksydowe przystosowane do konkretnych celów, np. do montażu i hermetyzacji układów hybrydowych lub innych elementów elektronicznych. Pracownia ma wielkie możliwości i bogate doświadczenia w sporządzaniu kompozycji epoksydowych klejących i zalewowych o różnych własnościach mechanicznych, cieplnych, dielektrycznych i chemicznych. Przez odpowiednie modyfikacje można uzyskiwać kompozycje od bardzo twardych do elastycznych, o różnych wytrzymałościach na zginanie, ściskanie i rozciąganie, odmiennych współczynnikach rozszerzalności liniowej i przewodzenia ciepła, różnej stałej dielektrycznej, zróżnicowanym oporze właściwym i różnych współczynnikach strat dielektrycznych.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Szyszej K., Narożniak M., Niewczas B.: Obudowy z tworzyw sztucznych do filtrów z AFP, Materiały Elektroniczne, 4 (68), 1989, s. 17
2. Skrzypińska-Tracz i inni: Asortyment produkcji żywic epoksydowych i utwardzaczy w ZCh "Organika-Sarżyna", Polimery - tworzywa wielkocząsteczkowe, 1986, s. 145
3. Pat. PRL, 72345, 1975
4. Pat. PRL, 114237, 1982
5. Pat. PRL, 133693, 1986
6. Pat. PRL, 134970, 1986
7. Pat. PRL, 134971, 1985
8. Pat. PRL, 139658, 1987
9. Pat. PRL, 142849, 1988
10. Niewczas B., Szyszej K., Narożniak M.: Technologia kompozycji klejących i wyłumiających dla filtrów z AFP, Warszawa, ITME, 1988-1989
11. Rejewska E. i inni: Opracowanie receptury utwardzacza aminowego o ulepszonych własnościach użytkowych, odpowiednika dotychczas stosowanego utwardzacza UT-19, Praca IChP, 1989
12. Prospekt firmy Chemische Werke Hül's AG, RFN, 1980