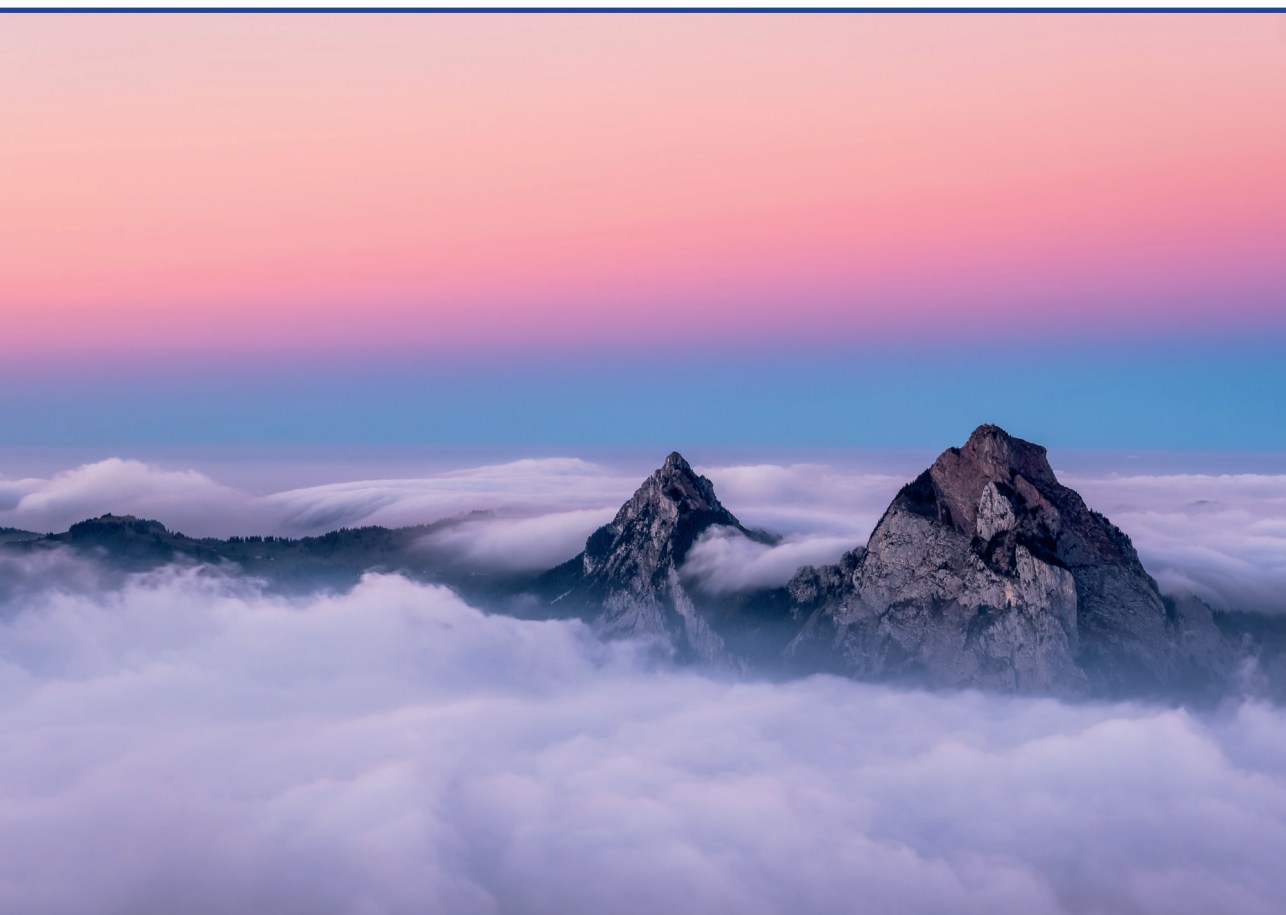


Ritvars Bērziņš

**DIVKOMPONENTU SISTĒMU IZSTRĀDE
UZ SILILTERMINĒTO PREPOLIMĒRU UN
EPOKSĪDGRUPAS SATUROŠO SAVIENOJUMU
BĀZES, TO MEHĀNISKO, ADHEZĪVO UN
REOLOGISKO ĪPAŠĪBU RAKSTUROŠANA**

Promocijas darbs



RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Materiālzinātes Un Lietišķās Ķīmijas Fakultātes Polimērmateriālu
Institūts

Ritvars Bērziņš

Materiālzinātnes programmas doktorants

DIVKOMPONENTU SISTĒMU IZSTRĀDE UZ SILILTERMINĒTO PREPOLIMĒRU UN EPOKSĪDGRUPAS SATUROŠO SAVIENOJUMU BĀZES, TO MEHĀNISKO, ADHEZĪVO UN REOLOGISKO ĪPAŠĪBU RAKSTUROŠANA

Promocijas darbs

Zinātniskais vadītājs

Dr. sc. ing. profesors

REMO MERIJS-MERI

RTU Izdevniecība

Rīga 2023

Ritvars Bērziņš

Bērziņš R. Divkomponentu sistēmu izstrāde uz sililterminēto prepolimēru un epoksīdgrupas saturošo savienojumu bāzes, to mehānisko, adhezīvo un reoloģisko īpašību raksturošana. Promocijas darbs Rīga: RTU Izdevniecība, 2023. 171 lpp.

Iespiests saskaņā ar promocijas padomes “RTU P-02” 2023. gada 21. aprīļa lēmumu Nr. 04030-9.2.2/2.

Materiālu izpēte, sagatavošana un testēšana tika veikta Rīgas Tehniskajā universitātē Polimērmateriālu institūtā un kompānijā SIA Tenachem.



PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora grāda (*Ph. D.*) iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2023. gada 7. septembrī plkst. 14.15 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Rīgā, Paula Valdena ielā 3/7, 272.auditorijā.

OFICIĀLIE RECENZENTI

Dr. chem. Bruno Andersons

Latvian State Institute of Wood Chemistry, Latvia

Dr. Virginija Jankauskaite

Kauņas Tehnoloģiju universitāte, Lietuva

Dr. chem. Ingars Reinholds

Latvijas universitāte, Latvija

APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora grāda (*Ph.D.*) iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Ritvars Bērziņš (paraksts)

Datums:

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu/angļu valodā, tajā ir ievads, 3 nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 139 attēli, 31 tabulas, kopā 171 lappuses. Literatūras sarakstā ir 78 literatūras avoti.

PATEICĪBA

Vēlos izteikt visdziļāko pateicību savam darba vadītājam Dr. sc. ing. profesoram Remo Merijam Meri un Polimēru materiālu tehnoloģijas katedras komandai. Paldies par iespēju attīstīt savas zināšanas polimēru materiālu plašajā pētījumu laukā un radīt nozīmīgus materiālus, kas potenciāli varētu konkurēt ar pasaules labākajiem adhezīvu un hermētiķu materiāliem, kā arī radīt jaunas iespējas zinātniskai darbībai.

Izsaku pateicību uzņēmumam *Werner Hollbeck*, par sākotnējo atbalstu divkomponentu sistēmu izveidei, un darbības principu izskaidrošanai.

Izsaku pateicību uzņēmumam *SIA Tenachem* par finansiālu un morālu atbalstu, veidojot adhezīvu un hermētiķu materiālus. Paldies par iespēju noslēgt promocijas darba veiktos eksperimentus ar reāla produkta izveidošanu industriālā apjomā.

ANOTĀCIJA

Promocijas darba nosaukums ir **DIVKOMPONENTU SISTĒMU IZSTRĀDE UZ SILILTERMINĒTO PREPOLIMĒRU UN EPOKSĪDGRUPAS SATUROŠO SAVIENOJUMU BĀZES, TO MEHĀNISKO, ADHEZĪVO UN REOLOĢISKO ĪPAŠĪBU RAKSTUROŠANA**. Promocijas darbs satur ievadu, literatūras apskatu, metodisko daļu, eksperimentālo daļu (3 nodaļas), secinājumus un izmantotās literatūras sarakstu, kas ietver 78 literatūras avotus. Literatūras apskata daļā apkopoti svarīgākie pētījumi un informācija par adhezīvu un hermētiķu industriju saistībā ar promocijas daļā izstrādāto darbu, kā arī par sililterminētu prepolimēru un epoksīdsaturošu savienojumu sistēmām un to īpašībām. Darba eksperimentālajā daļā pētītas divkomponentu sililterminētu prepolimēru/epoksīdsaturošu kompozīciju modeļu un reālo sistēmu mehāniskās, reoloģiskās un adhezīvās īpašības, kuru rezultātā iegūtas zināšanas par attiecīgo sistēmu un izveidots industriāla līmeņa produkts.

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tā saturs izklāstīts uz 171 lapas pusēm. Darbs satur 139 attēlus un 31 tabulu.

ANNOTATION

Title of the doctoral thesis is **DEVELOPMENT OF TWO-COMPONENT SYSTEMS ON THE BASES OF SILYL TERMINATED PREPOLYMERS AND EPOXY GROUPS CONTAINING COMPOUNDS, CHARACTERIZATION OF IT MECHANICAL, ADHESIVE AND RHEOLOGICAL PROPERTIES**. The thesis includes introduction, literature review, methodological part, experimental part, conclusions, and 78 references. In the literature review information about most important studies associated with adhesive and sealant industry, systems with silylterminated prepolymers and epoxide containing raw material properties is summarized. In the thesis experimental part the mechanical, adhesive and rheological properties of two component silylterminated prepolymer/ epoxide containing systems were researched, resulting in industrial scale experiment.

The thesis is written in Latvian language on 171 pages. The thesis contains 139 figures and 31 tables.

APZĪMĒJUMI:

ABS – akrilonitrila butadiēna stirola kopolimērs;

am - 3-aminopropiltrimetoksisilāns;

ASTM – Amerikas materiālu un testēšanas biedrība;

BenOH – benzilspirts;

ButOH – butanols;

bsa - bis(3-(trimetoksisilil)propilamīns;

CAS – uz rīcinellu bāzēts, pašsintezēts sililterminēts prepolimērs;

CR – centrālā vārpsta;

DBU - 1,8 Diazabiciklo-7-decēns;

DMDEE – 2,2' dimorfolīndietileteris;

EP – epoksīdgrupu saturošs prepolimērs;

EPDM – etilēna propilēna kaučuks;

es – Glicidiloksipropiltrimetoksisilāns;

GEL – gēls;

Integr. – integrācija;

IPDI – izoforona diizocianāts;

KOH – kālija hidroksila skaitlis;

NCO – izocianātgrupas;

MDI – metilēna difenil diizocianāts;

m_s – modeļsistēma;

MWCNT – nanocaurulītes (komerciāli pieejamas);

PDA – polidiacetilēns;

pH – skala, kura raksturo ūdeņraža jonu koncentrāciju šķīdumā;

PMMA – polimetilmetaakrilāts;

PV – planetārā pārvada vārpsta;

PVC – polivinilhlorīds;

RH – relatīvais mitrums;

PŠ – poliestera šķiedra (komerciāli pieejama);

r_s – reālā sistēma;

sam - N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilāns;
SIA – sabiedrība ar ierobežotu atbildību;
SIL – sililterminētais prepolimērs;
SOL – sols;
STPU– poliuretāna tipa sililterminētais prepolimērs;
STPES – poliestera tipa sililterminētais prepolimērs;
TDI – tolildiizocianāts;
t_{CR} - sistēmas šķērssaistīšanās sākumpunkta laiks;
t_{SG} – sistēmas gēlpunkta veidošanās laiks;
UV – ultravioletais starojums;
3D – trīs dimensionāls;
 σ_{break} – materiāla maksimālā stiprībā stiepē;
 ϵ_{break} - materiāla deformācija stiepē, tā stiprības maksimumā;

SATURA RĀDĪTĀJS

IEVADS	10
DARBA ZINĀTNISKĀ NOVITĀTE	11
DARBA PRAKTISKĀ NOZĪME	11
DARBA UZDEVUMI	11
AIZSTĀVĀMĀS TĒZES	12
DARBA APROBĀCIJA UN PUBLIKĀCIJAS	12
LITERATŪRAS APSKATS	16
1.1. Adhezīvu un hermētiķu industrija	16
1.2. Sililterminētie prepolimēri un to sistēmas	19
1.3. Epoksīdsveķi, to sintēze un īpašības	25
1.4. Adhezīvu un hermētiķu reoloģiskais raksturojums	29
1.5. Līmsavienojumu adhezīvo īpašību pētīšana un testēšanas metodes	33
1.6. Adhezīvu / hermētiķu tirgū pieejamo materiālu mehāniskās īpašības	39
2. METODISKĀ DAĻA	42
2.1. Izmantotās izejvielas	42
2.2. Materiālu/ paraugu izgatavošana	46
2.2.1. Modeļu un reālo sistēmu komponentu samaisīšana, katalizatoru un kompatibilizatoru iedarbības izvērtēšana	46
2.2.2. Reālo sistēmu izgatavošana	46
2.2.3. Reālo sistēmu izgatavošana	47
2.2.4. Reālo sistēmu izgatavošana industriālā apjomā	47
2.2.5. Paraugu izgatavošana, mehānisko īpašību testēšanai stiepē	48
2.3. Materiālu mehānisko īpašību testi	49
2.3.1. Materiālu mehānisko īpašību testi stiepē	49
2.3.2. Materiālu cietības mērījumi	50
2.4. Materiāla adhezīvo īpašību testi	50
2.4.1. Materiālu atslāpošanās tests	50
2.4.2. Materiālu bīdes tests	51
2.5. Reoloģisko īpašību testi	51
2.5.1. Viskozitātes mērījumi	51
2.5.2. Kompleksās viskozitātes un elastības, viskozā moduļa mērījumi	52
2.6. Izocianātgrupu procentuālā sastāva noteikšana, izmantojot titrēšanu un infrasarkanā spektrofotometru.	52
2.6.1. Izocianātgrupu procentuālā sastāva noteikšana, izmantojot attitrēšanas metodi.	52
2.6.2. Izocianātgrupu procentuālā daudzuma noteikšana, izmantojot infrasarkanā fotospektrometru	53
2.7. Mitruma satura noteikšana, izmantojot Karla Fišera titratoru	54
2.8. Materiālu novecināšanas testi.	55
2.8.1. Materiālu novecināšana klimatiskajā kamerā.	55
2.9. Sintēžu apraksti.	55

EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	59
3.1. Sililterminētu prepolimēru/ epoksīdsveķu divkomponentu sistēmas potenciālo katalizatoru/kompatibilizatoru izpēte	59
3.2. Kompatibilizatoru pētījumi sililterminētu prepolimēru/ epoksīdsveķu modeļsistēmās	66
3.3. Sililterminētu prepolimēru sintēze un stabilitāte	91
3.4. Pašsintezēto prepolimēru integrācija modeļu sistēmās	95
3.5. Reālo sistēmu izveidošana un mehānisko, reoloģisko, adhezīvo īpašību pētīšana	111
3.6. Reālās sistēmas mehānisko, reoloģisko un adhezīvo īpašību analīze, izmantojot dažādus komerciāli pieejamus EP savienojumus	125
3.7. Reālās sistēmas mehānisko, reoloģisko un adhezīvo īpašību analīze, izmantojot dažādas molekulmasas pašsintezētus sililterminētus prepolimērus	137
3.8. Reālo sistēmu izveide no bioloģiskas izcelsmes, atjaunojamām izejvielām	141
3.9. Divkomponentu SIL/EP materiāla izveide industriālā daudzumā	155
SECINĀJUMI	161
LITERATŪRAS APSKATS	163

IEVADS

Adhezīvu/hermētiķu industrijas sākums sniedzas pat 200000 gadus senā pagātnē, par ko liecina centrālajā Itālijā atrastie akmeņu substrāti, kuri tika salīmēti ar darvu, ko ieguva no koksnes. Tomēr, neskatoties uz adhezīvu industrijas ilgo vēsturi, mūsdienās polimēru sistēmu klāsts, ko izmanto šajā nozarē, nav nemaz tik plašs. Dominējošās polimēru sistēmas ir poliuretāna, akrilāta, epoksīda un silikona tipa, kuras, atkarībā no to mehāniskajām, adhezīvajām un reoloģiskajām īpašībām, tiek pielieto tādās nozarēs kā būvniecība, autobūve u.c. [1]. Iepriekš minētie polimēru tipi ir pazīstami jau vairākus gadu desmitus un tiek ražoti lielos daudzumos, tādējādi padarot tos maksimāli lētus un pieejamus. Dažādu produktu ražotāji, globāla mēroga uzņēmumi, lielā mērā ir ieinteresēti limitēt produktu apjomu tirgū, tādējādi ierobežojot perspektīvu jaunu produktu ieviešanu. Vismazākā materiālu izvēle ir tieši specifiskās industriāli nozīmīgās nozarēs, kurās nepieciešami materiāli ar augstām mehāniskajām īpašībām ($\sigma_{\text{break}} > 4 \text{ MPa}$; $\epsilon_{\text{break}} > 50 \%$), kā arī nepieciešama adhēzija pret plašu substrātu klāstu un noturība dažādās klimatiskajās vidēs (ūdens, ultravioletā gaisma, temperatūra un to kombinācijas). Promocijas darbā pētāmā adhezīva mērķa sektoru praktiski pilnībā ir aizņēmuši poliuretāna tipa materiāli, kas vienīgi ir spējīgi uzrādīt iepriekš minētās īpašības pie salīdzinoši zemām izmaksām. Tomēr arī poliuretānu adhezīviem ir zināmi trūkumi: tie ir toksiski, cietējot veido mikroporas, relatīvi slikta ūdens un UV starojuma izturība (it īpaši, ja skeleta ķēde ir bāzēta uz poliētera tipa polioliem), strauji maina viskozitāti, mainoties temperatūrai.

Pasaules ekonomiskajam stāvoklim uzlabojoties, un patērētāju pirkstspējai palielinoties, pieaug arī prasības pret materiālu mehāniskajām, adhezīvajām un vides īpašībām. Tādēļ arī adhezīvu industrija ir spiesta meklēt jaunas alternatīvas dažādās nozarēs. Viena no iespējām, kas apskatīta promocijas darba ietvaros ir apvienot divas dažādas polimēru klases, lai iegūtu alternatīvus materiālus, kas ļautu konkurēt ar poliuretānu adhezīvu segmentu, kas dominē termoreaktīvo elastomēru sektorā. Promocijas darba ietvaros izvēlējamies sililterminētu prepolimēru (SIL) un epoksīdgrupu saturošu (EP) sistēmu kombināciju, kurā SIL ir superelastīgā komponente, bet EP stingā. Viena no būtiskākajām divkomponenta SIL/EP sistēmas priekšrocībām ir iespēja veidot plašu gala produktu klāstu, atkarībā no izejvielu izvēles un to savstarpējās mijiedarbības, kas ļautu būtiski attīstīt adhezīvu un hermētiķu virzienu, gan no zinātniski pētnieciskā, gan no industriālā skatu punkta.

Darba zinātniskā novitāte

Sabiedrība izvirza aizvien augstākas prasības pret izstrādājamiem materiāliem, kā, piemēram, to adhēzīvo stiprību, izturību agresīvās vidēs, ietekmi uz apkārtējo vidi u.c. Daudzreiz atsevišķas polimēru grupas tiek izspiestas no tirgus, jo to īpašības vairs neatbilst augošajām nozaru prasībām. Šo iemeslu dēļ hermētiķu, adhēzīvu un pārklājumu industrija, meklē arvien jaunas polimēru kombinācijas, kas spētu nodrošināt nepieciešamās prasības. Promocijas darbā izstrādātā divkomponentu Sililterminēto prepolimēru / epoksīdu sveķu sistēma būtu nozīmīgs solis pretī kvalitatīvākiem produktiem, kā arī sapratnei, kā ģenerēt vēlamās īpašības, izmantojot pētītās sistēmas. Darbā laikā pētītas dažādas alternatīvas katalizatoru un kompatibilizatoru sistēmas, iegūstot padziļinātu informāciju par divkomponentu SIL/EP sistēmu darbību, sintezēti jauni prepolimēri no poliētera polioliem un no bioloģiski atgūstāmām izejvielām, veidotas inovatīvas divkomponentu sistēmas nodrošinot plašu mehānisko īpašību diapazonu un adhēziju pret dažādiem substrātiem.

Darba praktiskā nozīme

Sililterminētu polimēru izmantošanas iespējas divkomponentu adhēzīvos/hermētiķos līdz šim bijušas visai ierobežotas, jo kompānija *Henkel* 1995. gadā izveidoja patentu, kas liedza izmantot sililterminētos prepolimērus, praktiski jebkādas divkomponentu sistēmās. Iepriekš minētā iemesla dēļ attīstība šajā nozarē bijusi limitēta. Tomēr, beidzoties patenta liegumam, adhēzīvu un hermētiķu industrija sāk pievērst arvien lielāku uzmanību sililterminētu prepolimēru izmantošanai divkomponentu sistēmās, konkurējot ar tā individuālā polimēra vienkomentu sistēmām, kā arī tādām adhēzīvu sistēmām, kā akrilāti, poliuretāni, epoksīdi u.c.

Promocijas darbs vainagojās ar izstrādātu produktu industriālā līmenī, kas atbilda tā paredzētajam industriālajam pielietojumam, kā arī tā pašizmaksa konkurēja ar tirgū esošajiem produktiem.

Darba uzdevumi

1. Konstruēt divkomponenta SIL/EP sistēmu izpētot dažādu sistēmas elementu iedarbību uz to mehāniskajām un polimēru cietēšanas īpašībām:
 - a) katalizatoru sistēmas;
 - b) kompatibilizatorus;
2. Sililterminēto prepolimēru sintēze un integrēšana divkomponentu SIL/EP moduļu sistēmās, izpētot to mehāniskās īpašības stiepē un cietību;
3. Reālo divkomponentu SIL/EP sistēmu žāvēšanas tehnoloģijas izpēte un efektivitātes izvērtējums;
4. Reālu divkomponentu SIL/EP sistēmu izveide no komerciāli pieejamiem materiāliem, un to mehānisko, reoloģisko, adhēzīvo īpašību izpēte;

5. Reālo divkomponentu SIL/EP sistēmu izveide no pašsintezētajiem SIL prepolimēriem no komerciāli pieejamajiem polioliem Acclaim 4200-18200 un polioliem, kas ir bioloģiski atjaunojami. Iegūto sistēmu mehānisko, reoloģisko, adhezīvo īpašību izpēte;

6. Divkomponentu SIL/EP industriālā, eksperimentālā prototipa izveide, un tā mehānisko, adhezīvo un reoloģisko īpašību izpēte.

Aizstāvāmās tēzes

Kombinējot sililterminētus poliētera/poluretāna tipa prepolimērus (SIL) un epoksīda grupas saturošus savienojumus (EP), iespējams iegūt perspektīvus inovatīvus divkomponentu adhezīvus/hermētiķus;

1. SIL/EP divkomponentu sistēmu kompatibilizēšana ar sekundāro amīnu saturošiem silāniem (N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilāns un bis(3-(trimetoksisilil)propilamīns) noteiktās pre-polimēru SIL/EP attiecībās dod iespēju iegūt adhezīvus/hermētiķus ar būtiski uzlabotām mehāniskajām īpašībām stiepē;
2. Sintezētie SIL pre-polimēri uzskatāmi par perspektīvu alternatīvu divkomponentu SIL/EP sistēmā, šobrīd izmantotajiem komerciālajiem SIL pre-prepolimēriem, nodrošinot apmierinošu uzglabāšanas stabilitāti un uzrāda augstas mehāniskās īpašības stiepē;
3. SIL pre-polimērus iespējams sintezēt no dabā atjaunojamām izejvielām (rīcinellās un farnesēna) un integrēt tos divkomponentu SIL/EP sistēmās, uzlabojot to mehāniskās un adhezīvās īpašības;
4. Divkomponentu SIL/EP sistēmās iespējams aizstāt plaša patēriņa bisfenola A saturošos epoksīda sveķus pret videi draudzīgākiem epoksīda tipa savienojumiem, saglabājot materiāla vispārējās mehāniskās un adhezīvās īpašības;
5. Divkomponentu SIL/EP sistēmas laboratorijas eksperimentos iegūtos rezultātus iespējams pārnest industriālā līmenī, iegūstot adhezīvu/hermētiķi, kas ir stabils uzglabājot, nodrošina relatīvi augstas mehāniskās īpašības un adhēziju pret plašu substrātu skaitu, padarot to konkurētspējīgu adhezīvu/hermētiķu tirgū.

Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba rezultāti aprobēti 6 pilna teksta publikācijās. Rezultāti prezentēti 4 starptautiskās konferencēs. Iegūta pedagoģiskā pieredze (3 pilni semestri), pasniedzot vairākus studiju kursus Rīgas Tehniskajā universitātē – Tekstilķīmija, Tehnisko tekstilmateriālu ķīmija un tehnoloģija, Adhezīvi un pārklājumi, Šķiedrmateriālu ķīmija un tehnoloģija. Izveidots industriāls materiāla prototips. Darba laikā piesaistīts

uzņēmuma atbalsts – *SIA Tenachem / Soudal*, kā arī izstrādāts kopējs Eiropas fonda projekts – Inovatīvas divkomponentu sistēmas uz sililterminētu polimēru bāzes perspektīva pielietojuma hermētiķiem un adhezīviem (2013/0070/2DP/2.1.1.1.0./13/APIA/VIAA/004). Iegūts produkts – Sililterminētu prepolimēru sintēze no dabā iegūstamā kardanola un izmantošana vienkomponta adhezīvu izveidē ar paaugstinātu izturību apkārtējās vides faktoru iedarbībā. SANK, LV_UA /2023/8.

1) 2016. gads publikācija vietējās nozīmes žurnālā

Bērziņš, R., Merijs-Meri, R., Zicāns, J. Silyl-terminated Polymer/Epoxy Resin System Mechanical and Rheological Properties Dependence on Silyl-Terminated Polymer Molecular Weight. In: Riga Technical University 57th International Scientific Conference "Materials Science and Applied Chemistry" (MSAC 2016): Proceedings and Programme, Latvia, Rīga, 21-21 October, 2016. Rīga: RTU Press, 2016, pp.31-35. ISBN 978-9934-10-861-7.

2) 2017. gads publikācijas konferenču materiālos, kas ir indeksēti Web of Science un/vai SCOPUS

Bērziņš, R., Merijs-Meri, R., Zicāns, J. Compatibilizers Effect on Silyl-Terminated Polyether/Epoxy Resin System Mechanical and Rheological Properties. In: Key Engineering Materials, Latvia, Riga, 3-4 November, 2016. Switzerland: Trans Tech Publications, Switzerland, 2017, pp.441-445. ISSN 1662-9795. Available from: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.721.441

3) 2017. gads publikācijas konferenču materiālos, kas ir indeksēti Web of Science un/vai SCOPUS

Bērziņš, R., Merijs-Meri, R., Zicāns, J. Two Component Silyl-Terminated Polyether/Epoxy Resin Systems Mechanical and Rheological Properties. In: Solid State Phenomena, Lithuania, Kaunas, 26-27 October, 2017. Lietuva: 2017, pp.28-34. ISSN 1662-9779. Available from: doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.267.28

4) 2018. gads publikācijas, kas ir indeksētas Web of Science un/vai SCOPUS

Bērziņš, R., Merijs-Meri, R., Zicāns, J. Effect of Amine Containing Compatibilizers on Mechanical and Rheological Properties of a Two-Component Silyl-Terminated Polyether/Epoxy Resin System. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, 2018, Vol.67, No.2, pp.175-182. ISSN 1736-6046. e-ISSN 1736-7530. Available from: doi:10.3176/proc.2018.2.08

5) 2018. gads publikācijas konferenču materiālos, kas ir indeksēti Web of Science un/vai SCOPUS

Bērziņš, R., Merijs-Meri, R., Zicāns, J. Secondary Insulating Glass Sealant from Synthesized Mercapto Terminated Prepolymer Based on Polyether Polyol and Castor Oil. In: Key Engineering Materials, Latvia, Riga, 20-20 October, 2017. Switzerland: Trans Tech Publications Inc., 2018, pp.215-219. ISSN 1662-9795. Available from: doi:10.4028/www.scientific.net/KEM.762.215

6) 2019. gads publikācijas konferenču materiālos, kas ir indeksēti Web of Science un/vai SCOPUS

Bērziņš, R., Merijs-Meri, R., Zicāns, J. Different Epoxide Compound Influence on Two Component Silyl-terminated Polymer/epoxide Systems Mechanical, Rheological and Adhesion Properties. No: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Vol.500: International Conference "Baltic Polymer Symposium 2018", Latvija, Jurmala, 12.-14. septembris, 2018. Bristol: IOP Publishing, 2019, Article number 012032. ISSN 1757-8981. e-ISSN 1757-899X. Pieejams: doi:10.1088/1757-899X/500/1/012032

7) 2022. gads publikācijas, kas ir indeksētas Web of Science un/vai SCOPUS

Bērziņš, R., Merijs-Meri, R., Zicāns, J. Comparison of Two-Component Silyl-Terminated Polyether/Epoxy Resin Model and Complete Systems and Evaluation of Their Mechanical, Rheological and Adhesive Properties. Polymers, 2022, Vol. 14, No. 12, pp.1-12. Available from: doi:10.3390/polym14122421

Raksti tēžu krājumos

1) 2015. gads Raksts tēžu krājumā

Bitenieks, J., Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Bērziņš, R., Umbraško, J., Reknors, U. Rheological, Mechanical and Adhesion Properties of Two Component Adhesive based on Modified Silyl-Terminated Polyether Polymer and Epoxy Resin. In: Baltic Polymer Symposium 2015: Programme and Proceedings, Latvia, Sigulda, 16-18 September, 2015. Riga: RTU Press, 2015, pp.130-130.

2) 2015. gads Raksts tēžu krājumā

Bitenieks, J., Merijs-Meri, R., Zicāns, J., Bērziņš, R., Umbraško, J., Reknors, U. Modified Silyl-Terminated Polyether Polymer Blends with Bisphenol A Diglycidyl Ether Epoxy for Adhesive Applications. In: Baltic Polymer Symposium 2015: Programme and Proceedings, Latvia, Sigulda, 16-18 September, 2015. Riga: RTU Press, 2015, pp.129-129.

3) 2018. gads Raksts tēžu krājumā

Bērziņš, R., Merijs-Meri, R., Zicāns, J. Different Epoxide Compound Influence on Two-Component Silyl-terminated Polymer/Epoxide Systems Mechanical, Rheological and Adhesion Properties. In: Baltic Polymer Symposium 2018: Programme and Proceedings, Latvia, Jurmala, 12-14 September, 2018. Riga: 2018, pp.29-29.

4) 2018. gads Raksts tēžu krājumā

Bērziņš, R., Merijs-Meri, R., Zicāns, J. Amine Containing Compatibilizers Effect on Two Component Silyl-Terminated Polyether/Epoxy Resin System Mechanical and Rheological Properties. In: Baltic Polymer Symposium 2017: Book of Abstracts, Estonia, Tallinn, 20-22 September, 2017. Tallinn: 2018, pp.126-126. ISSN 1736-6046. e-ISSN 1736-7530.

Iesniegtās publikācijas

- 1) R.Berzins, R. Merijs-Meri, J. Zicans. Two component silyl-terminated prepolymer / epoxy resin adhesive production at industrial scale, the mechanical, rheological, adhesive and storage properties of obtained product. *Mechanics of composite materials*.
- 2) R.Berzins, R. Merijs-Meri, J. Zicans. Research of potential catalysts for two component silyl terminated prepolymer / epoxy resin adhesive. *Catalysts*.

LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Adhezīvu un hermētiķu industrija

Adhezīvi un hermētiķi to plašākajā izpratnē tiek izmantoti jau tūkstošiem gadu, kā dažus no piemēriem var minēt seno mednieku bultas, kuras piestiprināja pie kāta ar bišu vaskiem, senie šumeri izmantoja bitumenu, lai savienotu divus akmens substrātus, nojumus būvniecībai, Bābeles tornim izmantoja māla veida adhezīvus u.c. [1] Daudzus gadu simtus izmantoja tikai adhezīvus, kurus ieguva no dabas izejvielām, tas turpinājās līdz pat 20. gs sākumam, kad adhezīvu un polimēru industrija spēra lielus attīstības soļus, izveidojot sintētiskos polimēru materiālus. Adhezīvu un hermētiķu industrijas nozīmīgākie attīstības soļi attēloti 1.1.1. tabulā.

1.1.1 tabula

Adhezīvu/ hermētiķu veidošanās vēsture.

Komerčiāli pieejams produkts	Adhezīvs vai hermētiķis
Pirms 1910	- Adhezīvs no dzīvnieku kauliem; - Adhezīvs no zivs peldpūšļa un kauliem; - Adhezīvs no kultūraugiem
1910	- Fenolformaldehīdu sveķi; - Adhezīvs no kazeīna
1920	- Celulozes esteris; - Alkīdu sveķi; - Neoprēns; - Adhezīvs no sojas pupiņām
1930	- Urīnvielas tipa formaldehīda sveķi; - Spiedienjutīgie adhezīvi (akrilātu) - Adhezīvi uz fenola formaldehīdu sveķu bāzes; - Adhezīvi uz polivinilacetāta bāzes
1940	- Melamīna formaldehīdi; - Akrilāti; - Poliuretāni

1.1.1. tabulas turpinājums

1950	- Epoksīdi; - Ciano akrilāti
1960	- Poliimīdi; - Polibenzoimidazoli
1970	- Spiedienjutīgie adhezīvi uz akrilātu bāzes; - Strukturālie adhezīvi uz poliuretānu bāzes
1980	- Epoksīdi ūdens dispersijās; - Karstumjutīgie adhezīvi
1990	- Epoksīdi, kas modificēti ar poliuretānu fragmentiem; - UV vai fotokatalītiski ierosināti adhezīvi

Kā redzams no tabulas 1.1.1, laika gaitā adhezīvu pielietojums un dažādība ir ievērojama palielinājusies. Mūsdienās iespējams strukturāli salīmēt pat tādus materiālus, kurus iepriekš bija iespējams savienot tikai ar metināšanu, lodēšanu vai kniedēšanu. Adhezīvus sāk pielietot pat tādās nozarēs kā medicīna (cianoakrilāti – brūču un plīsumu aizvēršanai, UV un fotokatalītiski adhezīvi stomatoloģijā), kurās iepriekš ķīmiski veidoti adhezīvi pat nebija iedomājami [1-3].

Adhezīviem un hermētiķiem nav strikta iedalījuma, jo abu primārais uzdevums ir salīmēt vai hermetizēt divus materiālus. Adhezīva mehāniskajām un adhezīvajām īpašībām jāatbilst noteiktā pielietojuma prasībām pirms un pēc tā ekspluatācijas.

Adhezīviem un hermētiķiem ir noteiktas kopīgas pazīmes:

- Adhezīvi un hermētiķi sākotnēji atrodas šķidrā/pastveida stāvoklī, pēc noteikta laika veidojot adhēziju pret izvēlēto substrātu;
- Adhezīviem un hermētiķiem laikā jāpalielina cietība, lai izturētu tiem pieliktās slodzes;
- Adhezīvi un hermētiķi pārnēs slodzi no materiāla individuālajām daļām;
- Adhezīviem un hermētiķiem ir jāaizpilda tiem paredzētā telpa;

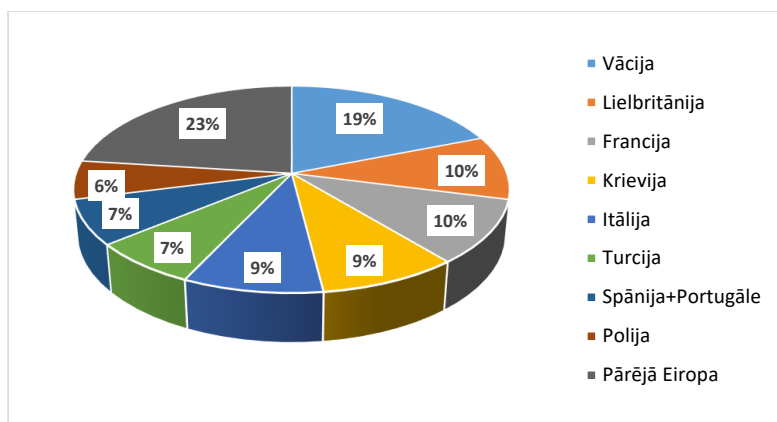
Adhezīvus iedala divās lielās grupās: strukturālie un nestrukturālie adhezīvi:

- a) Strukturālie adhezīvi – adhezīvi ar augstu stiprību un rezistenci pret apkārtējo vidi. Tāda veida adhezīvi tipiski ir epoksīdi, termoreaktīvi akrilāti un poliuretānu sistēmas;

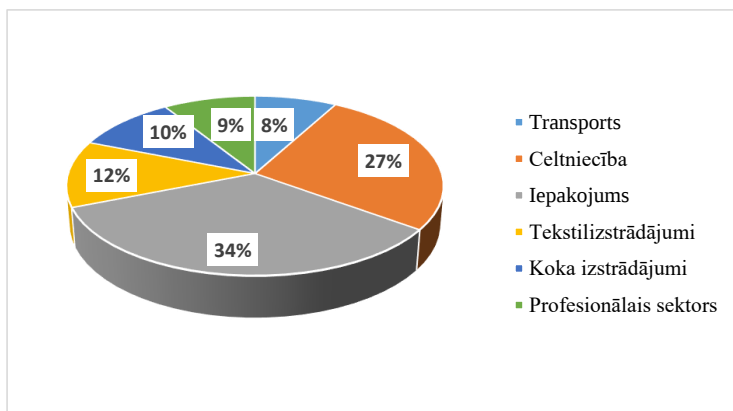
b) Nestrukturālie adhezīvi – adhezīvi, kuru galvenais pielietojums ir pagaidu stiprinājums. Tāda veida adhezīvi ir spiedienjutīgie adhezīvi, līmes tekstilam, papīram u.c.

Hermētiķu galvenais pielietojums ir aizpildīt nepieciešamo telpu un nodrošināt, lai savienotie substrāti nekustētos vai apturētu citu materiālu iekļūšanu noteiktā telpā. To stiprība parasti ir mazāka, kā strukturālajiem adhezīviem, bet to deformāciju vērtības ir augstākas. Izplatītākie materiāli ir poliuretāna, silikona un akrilāta sistēmas [4-5].

Adhezīvus un hermētiķus izmanto dažādās industrijās, kā, piemēram, būvniecībā, iepakojumu materiālos, mēbeļu ražošanā, autobūvē, tekstilizstrādājumos, aviācijā, u.c. Analizējot tikai adhezīvu un hermētiķu industrijas apgrozījumu 2016. gadā, tas vien Eiropā sasniedza 4,5 Mt materiālu, kuru apgrozījums bija 14,1 triljardi Euro [6].



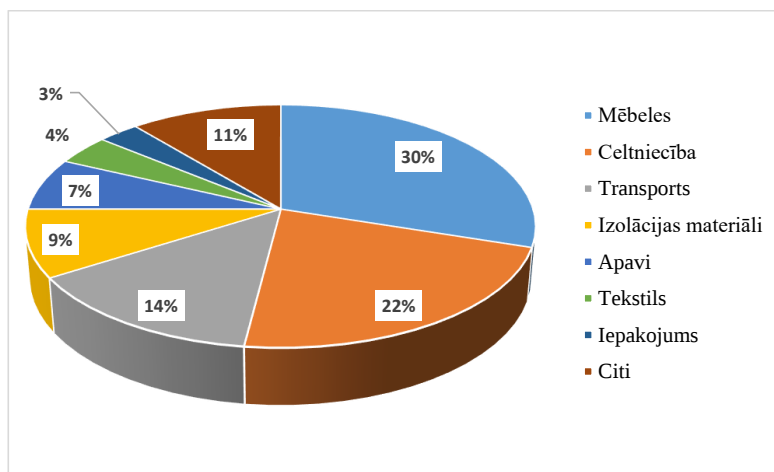
1.1.1. att. Adhezīvu un hermētiķu patēriņa procentuālais sadalījums pa valstīm 2016. gadā [6].



1.1.2. att. Adhezīvu un hermētiķu pielietojuma sadalījums pa nozarēm 2016. gadā [6].

2016. gadā lielākais adhezīvu un hermētiķu patērētājs Eiropā bija Vācija (attēls 1.1.1.), sasniedzot 19 % no pārdoto materiālu daudzuma, kam sekoja Anglija un Francija ar 10 %. Lielākā daļa adhezīvu un hermētiķu 2016. gadā tika izmantoti iepakojumu industrijā (attēls 1.1.2.) – 34 % no kopējā apjoma, kam sekoja būvniecības sektors ar 27 % [6].

Promocijas darbā par vienu no darba mērķiem izvirzījām izveidot augstas stiprības adhezīvus ar relatīvi augstām deformācijas vērtībām. Pašlaik šo segmentu aizņem praktiski poliuretāna tipa hermētiķi, tādēļ arī fokusējamies uz to pielietojumu un tirgus daļu. 2016. gadā 11 miljonu tonnas poliuretāna tika pārstrādātas adhezīvos vai hermētiķos (attēls 1.1.3), kurus pielietoja dažādās nozarēs [6-8].



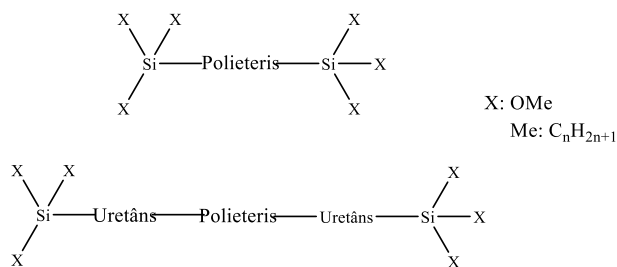
1.1.3. att. Poliuretāna adhezīvu un hermētiķu pielietojums [6].

Poliuretāna tipa materiāli atkarībā no nepieciešamā pielietojuma pieejami dažādās formās, tie varbūt gan vienkomenta, gan divkomentu materiāli, kuri iespējami šķidrā, kausējuma, kā arī dispersijas formā. Promocijas darbā apskatītas tikai divkomentu SIL/EP sistēmas šķidrā/pastveida formā [6-8].

1.2. Sililterminētie prepolimēri un to sistēmas

Sililterminētu prepolimēru sistēmas lielākoties izmanto vienkomentu adhezīvu/hermētiķu ražošanā, tādēļ, ka tiem ir augsta ūdens caurlaidība ($40-80 \text{ g H}_2\text{O}/(\text{m}^2 \cdot 24\text{h})$), kas nodrošina relatīvu ātru hermētiķa cietēšanu visā tā tilpumā. Materiāli parasti ir ar augstām deformācijas vērtībām ($> 300 \%$), tomēr ar relatīvi zemiem stiprības rādītājiem stiepē ($0,5 - 3 \text{ MPa}$). Iepriekš minēto iemeslu dēļ promocijas darbā, kā vienu komponenti divkomentu sistēmas izveidei izmantojām SIL tipa prepolimērus, kuru polimēra tīklu papildinājām ar stingo elementu (EP prepolimēru), potenciāli iegūstot materiālu ar augstām stiprības un deformācijas vērtībām stiepē.

Sililterminēti prepolimēriem ir relatīvi augstas molekulmasas (~ 4000 - 32000 g/mol), un tos galvenokārt iedala pēc to skeleta ķēdes ķīmiskās struktūras – izplatītākie ir poliētera (*STPES*) un poliuretāna (*STPU*) tipa prepolimēri (attēls 1.2.1.). Prepolimērus iegūst sintēzes ceļā no polioliem ar dažādām molekulmasām, poliētera tipa (*STPES*) gadījumā attiecīgi tos terminējot ar sililgrupām vai *STPU* gadījumā, izmantojot dažāda tipa izocianātus (*TDI*, *MDI*, *IPDI*), kuri sekojošā sintēzes stadijā, reaģē ar aminosilāniem [9-10].

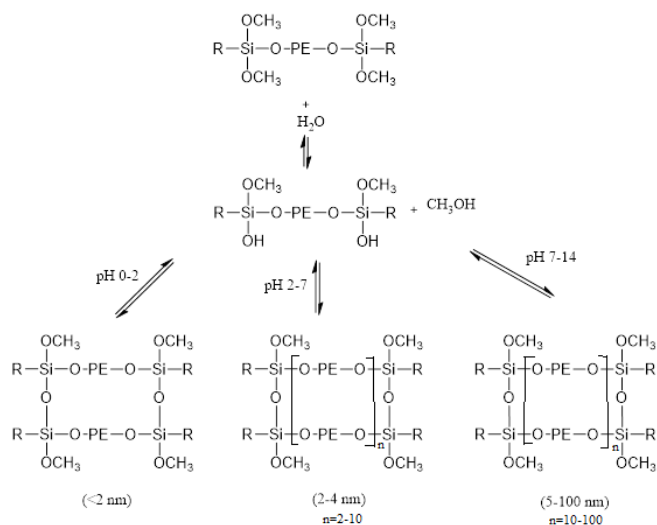


1.2.1. att. Sililterminēta poliētera un poliuretāna prepolimērs [9].

Prepolimēru molekulu pamatstruktūrām iespējamas dažādas variācijas, sākot no lineārām poliētera ķēdēm, kuru fragmenti veidos elastīgu polimēra tīklu, beidzot ar sazarotiem poliētera fragmentiem, kuru sastāvā varbūt vairāki aromātiskiem fragmenti, kas palielina materiāla stiprību un cietību. Polimēra reaģētspēja atkarīga no tā funkcionālo grupu skaita (sililgrupu) un hidrolīzes/kondensācijas ātruma. Hidrolīzes/kondensācijas reakcijas aktivitāte ir atkarīga no alkoksī grupu skaita un veida: pieaugot aktīvo grupu skaitam šādā secībā, palielinās reakcijas ātrums: $3\text{OCH}_3 > 2\text{OCH}_3 > \text{OCH}_3$. Reakcijas ātrumu ietekmē ne tikai aktīvo grupu skaits, bet arī to aizvietotāju molekulmasa, palielinoties molekulmasai, samazinās reakcijas aktivitāte: $\text{OCH}_3 < \text{OC}_2\text{H}_5 < \text{OC}_3\text{H}_5 < \text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$ [9-12].

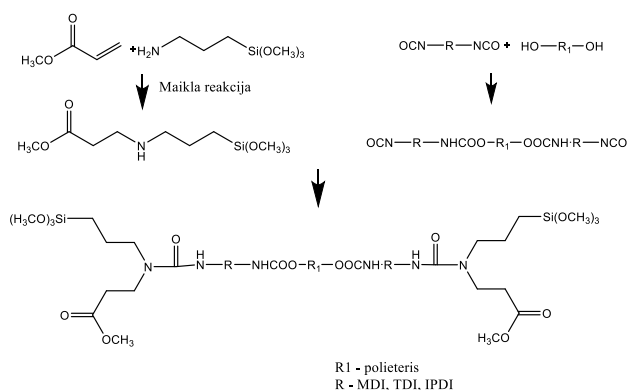
Savienojumiem ar silil grupām polimerizācijas pirmajā pakāpē notiek hidrolīze, hidrolizējoties alkoksī grupām seko kondensācijas reakcija, kas atkarībā no reakcijas vides rezultējas noteiktā polimērā. Attēlā 1.2.2. parādīti reakcijas mehānismi atkarībā no reakcijas vides: pirmajā pakāpē notiek prekursora (metoksī grupas) hidrolīze izdalot metanolu, rezultātā veidojoties silanola grupām, kuras atkarībā no pH vērtības var veidot polimēra tīklu ar dažādu molekulmasu. Ja reakcijas vides pH 0-2: dominējošā ir hidrolīzes reakcija, veidojot maza izmēra daļiņas (<2 nm), jo veidojošos savienojumu šķīdība skābā vidē ir maza, rezultātā palielinoties molekulmasai tas izgulsnējas no šķīduma. Ja vides pH palielina $2 < \text{pH} < 7$, polimēru šķīdība palielinās un līdzsvars nobīdās kondensācijas reakcijas virzienā. Kondensācijas reakcijas rezultātā palielinās daļiņu izmērs (2 - 4 nm), veidojot polimēra tīklu ar augstāku molekulmasu. Bāziskā vidē pH > 7 dominējošā ir kondensācijas reakcija, polimēra domēniem sasniedzot savu maksimālo izmēru (5 - 100 nm daļiņas). Adhezīvos un hermētiķos reakcijas vide ir bāziska, to panāk ar pildvielu palīdzību, tipiski izmantojot kalcija karbonātu [13].

Reakciju katalizēšanai lieto dažāda veida katalizatorus, populārākie no tiem ir alvu saturošie, kuri ir neselektīvi, bet spēj nodrošināt ātru cietēšanas dinamiku. Adhezīvu un hermētiķu industrijā un zinātniskajās institūcijās tiek veikti pētījumi [14], lai alvas katalizatorus aizvietotu ar mazāk bīstamajiem amīnu, cirkonija vai bismuta tipa katalizatoriem.



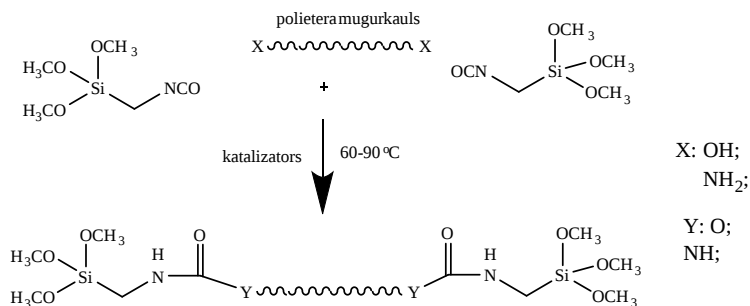
1.2.2. att. Sililterminētu prepolimēru cietēšanas dinamika [13].

Paragrāfā 1.2. aprakstīts, ka sililterminētajiem prepolimēriem varbūt dažādas variācijas, (funkcionālās grupas, atšķirīga skeleta ķēdes uzbūve) tādēļ arī to sintēzes metodes ir atšķirīgas. Iepriekš minēts, ka populārākie sililterminētie prepolimēri ir bāzēti uz poliētera vai poliuretāna bāzes savienojumiem. Vecākie no tiem ir poliuretāna tipa - sintēzes metodi aprakstīja M. Brode un L. Coute 1970. gadā [15], J. Bergers 1980. gadā to uzlaboja, izmantojot otrējo amino silānu [16].

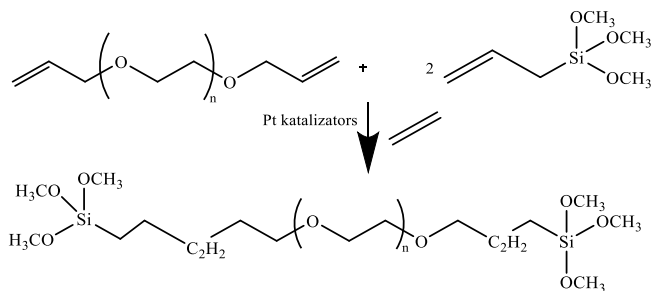


1.2.3. att. Poliuretāntipa sililterminēta prepolimēra sintēze, izmantojot *TDI*, *MDI* vai *IPDI* tipa izocianātus [16].

Poliuretāna tipa sililtermiņētā prepolimēra sintēzi iespējams veikt arī vienā sintēzes stadijā, izmantojot izocianāta grupas saturošu silānu un poliētera tipa poliolsus. Sintēzes shēma parādīta 1.2.4. attēlā, tomēr izmantojot šo metodi nepieciešams izmantot augstākas aktivitātes organometāliskos (bismuta, cirkonija, platīna tipa) katalizatorus un relatīvi augstu temperatūru (60 – 90 °C). Neskatoties uz to sintēzei ir zināmas priekšrocības - relatīvi īss sintēzes laiks (8 stundas), viena sintēzes stadija, taču tai arī ir trūkumi - izocianātgrupas saturošā silāna augstā pašizmaksa (40 – 60 EUR/L) un zemais produkta iznākums (~ 70 %), kas ir par iemeslu kādēļ to praktiski vairs neizmanto industriālā apjomā [18-20].



22



1.2.5. att. Poliētera tipa sililterminēta prepolimēra sintēze [22].

Neskatoties uz vairākām poliuretāna tipa sililterminēto prepolimēru priekšrocībām, tiem ir arī savi trūkumi, kā, piemēram, uretāna saite ir nestabila ūdens vidē, zemās temperatūrās materiāls kļūst stingāks un palielinās tā viskozitāte, kas notiek dēļ spēcīgo ūdeņraža saišu mijiedarbības. Mēģinot risināt augstāk minētās problēmas uzņēmums *Kaneka Corporation* izveidoja sililterminētu prepolimēru, kurš bāzēts uz poliētera skeleta ķēdes, kas atļāva uzlabot stabilitāti zemās temperatūrās. Prepolimēra sintēze (attēls 1.2.4.) tiek veikta divās stadijās, pirmajā no tām, veicot poliola termināciju ar alilspirtu, kam seko reakcija ar akrilsilānu platīna katalizatora klātbūtnē, iegūstot poliētera tipa sililterminētu prepolimēru [21-23]. Attiecīgā tipa prepolimēri ir aptuveni par 20% dārgāki, salīdzinot ar poliuretāna tipa analogiem, tādēļ adhezīvu un hermētiķu industrijā tos izmanto mazāk. Promocijas darbā sintezējām poliuretāna tipa sililprepolimērus.

Adhezīvu un hermētiķu nozarē dominē silikonu, akrilātu, epoksīdu un poliuretānu tipa materiāli, kuri, pateicoties dažādām tiem piemītošajām īpašībām un zemajām pašizmaksām, aizpilda lielāko tirgus daļu. Tomēr visiem pieminētajiem materiāliem ir arī savi trūkumi, kā, piemēram, poliuretānu adhezīviem/hermētiķiem ir slikta UV gaismas izturība, tie ir toksiski un viskozi zemās temperatūrās. Silikonu un akrilātu adhezīvi/hermētiķi tipiski ir ar zemām mehāniskajām īpašībām ($\sigma_{\text{break}} < 2 \text{ MPa}$), turklāt silikonu materiālus nav iespējams krāsot. Sililterminēto prepolimēru sistēmas no mehānisko, reoloģisko un adhezīvo īpašību viedokļa atrodas starp silikonu un poliuretāna tipa materiāliem [9-10], kas ir viens no iemesliem, kādēļ šo polimēru grupu izvēlējamies izmantot promocijas darba ietvaros.

Materiāliem, kas bāzēti uz sililterminēto prepolimēru sistēmām ir vairākas priekšrocības [9-12]:

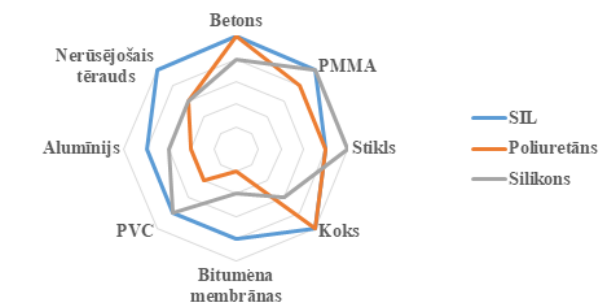
- augsta atgriezeniskā deformācija 25 – 50 %, kas atsevišķos gadījumos spēj sasniegt pat 100 % (sililterminētiem prepolimēriem uz poliuretāna bāzes);
- materiāliem ir raksturīgas niecīgas reoloģisko īpašību izmaiņas zemās temperatūrās;
- katalīzes laikā tie neveido mikroporas;

d) piemīt adhēzija pret dažāda tipa substrātiem, neizmantojot gruntējumu (attēls 1.2.6.), piemēram, pret

- i. metāla tipa substrātiem (alumīniju, nerūsējošo tēraudu, anodizēto tēraudu, cinku u.c.),
 - ii. polimēra tipa substrātiem (polivinilhlorīdu (PVC), polikarbonātu (PC), poliuretānu (PU), koku u.c.),
 - iii. stiklu un stikla šķiedru,
 - iv. keramiku
- e) materiāliem viegli var regulēt cietēšanas dinamiku;
- f) materiālus iespējams krāsot;
- g) materiāli ir dabai draudzīgi.

Sililterminēto sistēmu trūkumi [9-12]:

- a) materiāliem ir limitētas mehāniskās īpašības stiprē ($\sigma_{\text{break}} < 3 \text{ MPa}$);
- b) materiāliem ir slikta izturība ūdens vidē un UV gaismas starojumā.



1.2.6. att. Sililterminēto prepolimēru uz polietera bāzes SIL sistēmu, adhēzijas salīdzinājums ar poliuretāna un silikona tipa sistēmām [11].

Uzņēmums SIA "Tenachem" arī ražo dažādus vienkomponenta sililterminētā prepolimēra produktus, to izmantošanas iespējas attēlotas attēlā 1.2.7.

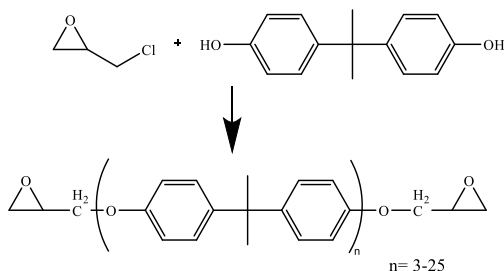


1.2.7. att. Sililterminētu prepolimēru sistēmu izmantošana [11].

1.3. Epoksīdsveķi, to sintēze un īpašības

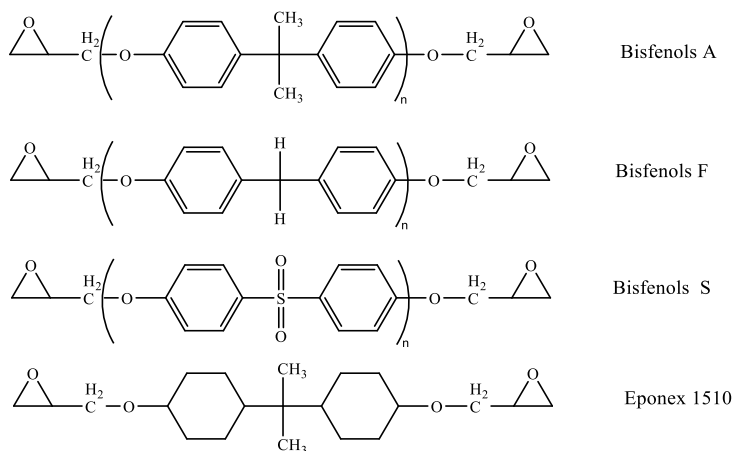
Priļežajevs (*H. A. Прилежаев*) 1909. gadā atklāja, ka olefini reaģē ar peroksibenzoskābi, veidojot epoksīdus. P. Šlaks un P. Kastēns (*P. Schlacks, P. Castans*) 1939. gadā izveidoja rakstu, kurā aprakstīja sistēmas, kas bāzētas uz epoksīdiem, kuri tika cietināti ar amīnu bāzes cietinātājiem. Komerciāli epoksīdsveķu materiāli parādījās 1947. gadā, tos industriāli sāka pielietot pārklājumu ražošanā [25 - 27].

Visvecākais un joprojām visizplatītākais epoksīdsveķu veids ir glicidilētera tipa, kas tiek sintezēts no bisfenola A un epihlohidrīna (attēls 1.3.1). Pirmajā sintēzes stadijā, epihlorhidrīnam reaģējot ar bisfenolu A, veidojās polikondensācijas prekursors, otrajā sintēzes stadijā, tiek veidoti augstākas molekulas oligomēri. Atkarībā no pielietotās temperatūras, izmantotā katalizatora un citiem sintēzes faktoriem polimerizācijas pakāpe svārstās no 3 līdz 25, attiecīgi mainoties arī agregātstāvoklim no šķidra līdz cietam [28-29].



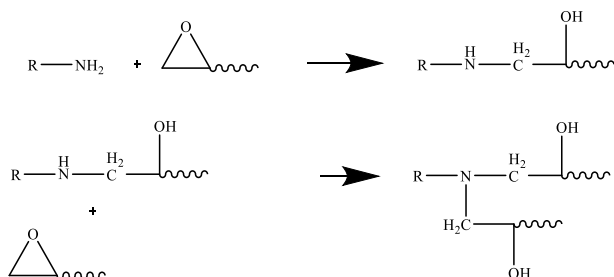
1.3.1. att. Epoksīdsveķu sintēze uz bisfenola A bāzes [29].

Lai gan produkti uz bisfenola A bāzes, šobrīd ir lētākie un izplatītākie no pieejamajiem epoksīdsveķiem, nākotnē situācija var mainīties, dēļ bisfenola A kancerogēnās, alerģiskās un ietekmes uz reproduktīvo sistēmu. Jau izstrādāti vairāki epoksīdsveķu aizvietotāji (attēls 1.3.2.), kuriem nav novērota augstāk minētā iedarbība, kas varētu aizvietot uz bisfenola A bāzētos produktus [30-31]. Daļa no alternatīvajiem bisfenola A aizvietotājiem apskatīti arī promocijas darba izstrādes laikā.



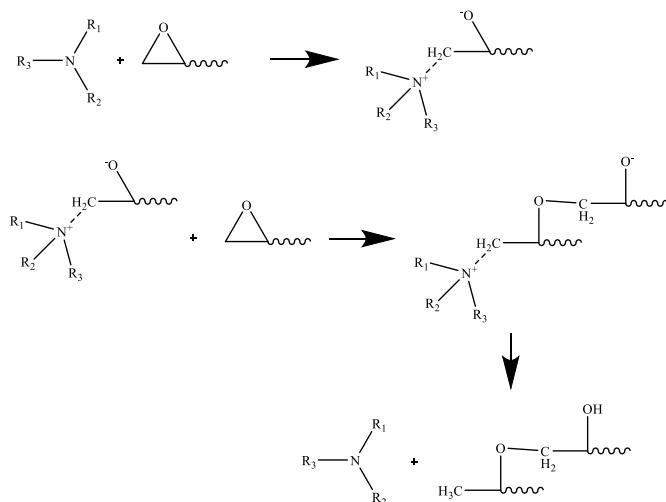
1.3.2. att. Dažādi bisfenola tipa epoksīdsveķu atvasinājumi [30].

Savienojumi, kuri satur epoksīdgrupas spēj dažādos veidos veidot 3D telpisku tīklu: Visplašāk tiek izmantota amīna tipa savienojumu pievienošanās pie epoksī gredzena (attēls 1.3.3.). Pateicoties amino un epoksī grupu augstajai reaktivitātei, reakcija lielākoties notiek istabas temperatūrā (aukstā katalīze) [32-33].



1.3.3. att. Epoksīdsavienojumu katalīze ar pirmējo amīnu savienojumiem[32].

Pirmējie un otrējie amīni reaģē tieši ar epoksīdgrupām, atkarībā no to skaita attiecīgi sazarojot vai linearizējot savienojuma struktūru [32-33]. Neskatoties uz tipisko reakcijas mehānismu promocijas darba laikā izmantojām epoksīdu paškatalīzi, tādējādi nodrošinot, ka polimēra tīkls tiek veidots tikai no sililterminētā prepolimēra un epoksīda sveķu kombinācijas (attēls 1.3.4).



1.3.4. att. Epoksīdsavienojumu paškatalīzes mehānisms[33].

Paškatalīzes mehānismā trešējais amīns palielina spriegumu uz oksirāna grupu, rezultātā tā trīslocekļu gredzens atveras un veido nukleofilu grupu, kas spēj reaģēt ar pieejamajām epoksigrupām vai citiem iespējamajiem reakcijas centriem, kas atrodas sistēmā, rezultātā veidojot polimēra tīklu [33 - 34].

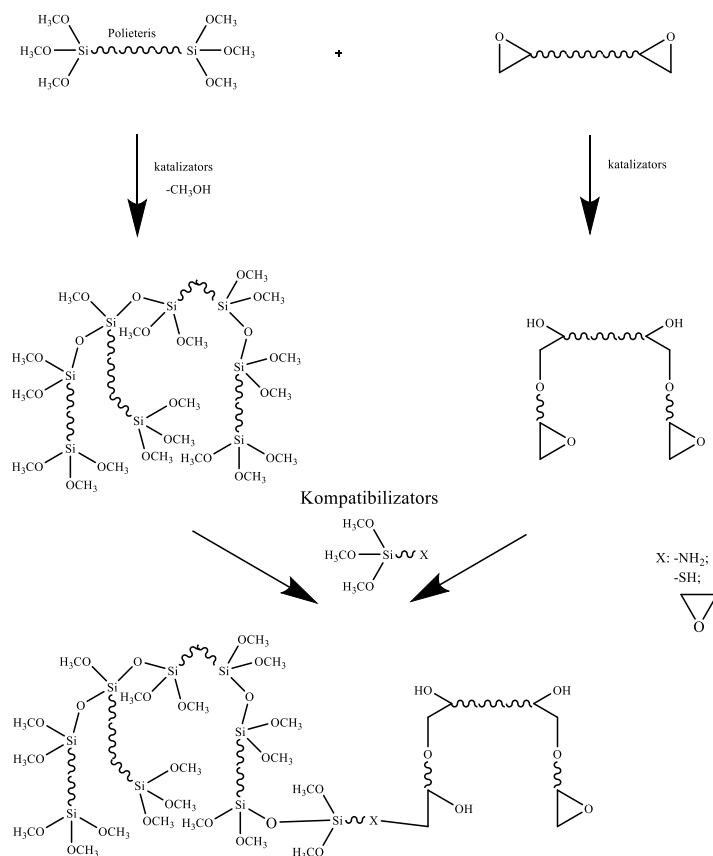
Epoksīdsavienojumiem ir daudz pielietojumu dažādās nozarēs [34 - 42], kurās tie tiek izmantoti kā:

- pārklājumi;
- saistviela kompozītos;
- adhezīvi un hermētiķi;
- izejviela siltumizolācijas materiālu (putu) ražošanā;
- stabilizatori (hlorparafīnos, polivinilhlorīdā);
- membrānu materiālos (imobilizē enzīmus);
- elektronikas materiālos (savieno pusvadītāju materiālus ("flip chip"));
- optikas materiālos (lēcu izveidē).

Epoksīdu dominējošā pielietojuma joma ir pārklājumos, kuros tiek izmantotas gan "tīras" epoksīdu sistēmas, gan to maisījumi ar akrilātiem. Epoksīdu pārklājumiem ir augsta mehāniskā stiprība, adhēzija pret dažādām virsmām, izturība pret koroziju un ķīmiskajām vielām. Šāda veida pārklājumus izmanto krāsās, autoindustrijā, kuģu būvē u.c. Adhezīvu un hermētiķu industrijā tiek patērēti aptuveni 5 % no visa saražotā epoksīda daudzuma, jo tipiski epoksīdi veido cietus, neelastiskus materiālus. Adhezīvus ar epoksīdsavienojumiem iedala divās grupās: cietējoši istabas un paaugstinātā temperatūrā [34 - 42].

Sililterminēto prepolimēru un epoksīdsavienojumu potenciālais cietēšanas mehānisms

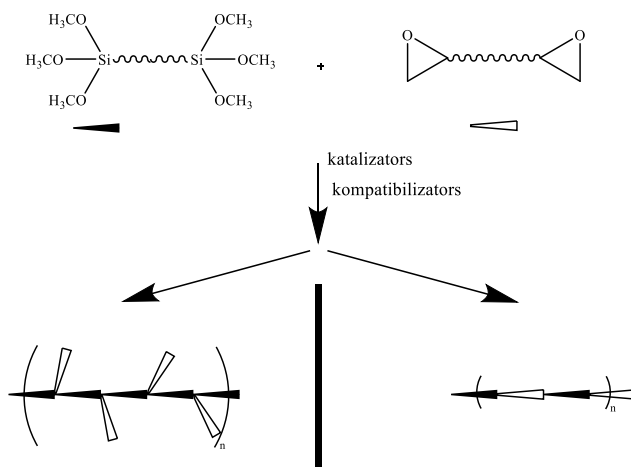
Publiski ir maz pieejamas zinātniskās literatūras par divkomponentu SIL/EP sistēmām, jo tie ir industriāli nozīmīgi materiāli, kas tiek aizsargāti ar patentu palīdzību (patentos ietvertas, praktiski, visas iespējamās divkomponentu kombinācijas, kurās izmanto SIL prepolimērus). Tomēr pēc vispārējiem priekšstatiem par izejas komponentu A un B struktūru, iespējams projecēt dažāda tipa materiālus, pieņemot, ka SIL prepolimērs veidos materiāla superelastīgo, un epoksīdu sistēma stingro segmentu (attēls 1.3.5.). Izmantojot sistēmai efektīvus kompatibilizatorus iespējams mainīt epoksīdu novietojumu attiecībā pret SIL prepolimēru, tādējādi ietekmējot materiāla mehāniskās un adhezīvās īpašības.



1.3.5. att. Divkomponentu SIL/EP potenciālā katalīzes shēma.

Sistēmas ar sililterminētajiem prepolimēriem un epoksīdsavienojumiem nereaģē tieši viens ar otru, tādēļ jānodrošina, to polimēra tīklu savienošana ar atbilstošu kompatibilizatoru, kas ir daļa no promocijas darba pētījuma.

Aplūkojot attēlu 1.3.5., var secināt, ka komponentu A un B sistēmā nepieciešams integrēt katalizatoru, kurš katalizēs pretējās sistēmas prepolimēru, bet nekatalizēs sistēmu, kurā tas atrodas. Visi iepriekš pieminētie sistēmas elementi tika pētīti promocijas darbā, jo literatūras avotu daudzums ir ierobežots par šādu elementu kombināciju un efektivitāti divkomponentu sistēmās.



1.3.6. att. Epoksīdsavienojumu potenciālais novietojums polimēru tīklā.

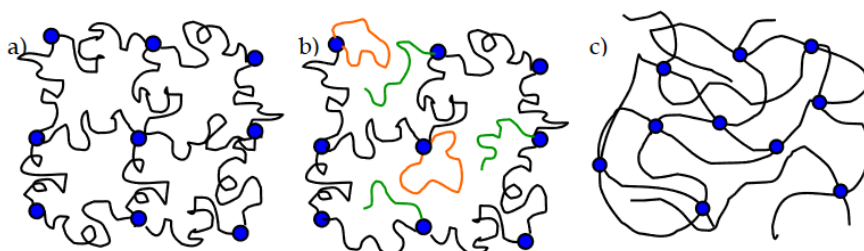
Polimēra tīklam un to elementu novietojumam ir nozīmīga loma uz kompozīcijas mehāniskajām un adhezīvajām īpašībām. Kompozīcijas stiepes stiprība būs augstāka, ja materiālam būs šķērssaistīta struktūra, taču tas parasti arī pasliktina sistēmas elasticitāti un adhezīvās īpašības. Modelējot SIL - EP divkomponentu sistēmu jāatceras, ka epoksīdgrupas spēj gan šķērssaistīties, gan pagarināt polimēru ķēdes virkni, tādējādi kopā ar SIL segmentiem, veidojot funkcionālo grupu kombināciju, kas var uzlabot materiāla adhēziju, kā arī palielināt potenciālo substrātu skaitu pret kuriem tā veidosies [1.3.6].

1.4. Adhezīvu un hermētiķu reoloģiskais raksturojums

Adhezīvu un hermētiķu industrijā sākotnēja materiāla forma lielākoties ir šķidrā vai pastveida stāvoklī, kuriem pēc to uzklāšanas noteiktā laikā ir jāsacietē (vienkomponentu sistēmām, reaģējot ar gaisa mitrumu, divkomponentu sistēmām, mijiedarbojoties abu komponentu sastāvā esošajiem ķīmiskajiem savienojumiem, pēc to sajaukšanas). Tādējādi nozīmīgi ir pētīt sistēmu sol - gel struktūru pārejas, iegūstot informāciju par to pārstrādes apstākļiem un potenciālajām iestrādes īpašībām. Manipulējot ar sistēmas struktūru, iespējams iegūt materiālus, sākot no cietiem kaučukveida produktiem, beidzot ar mīkstām hidrogeļa struktūrām. Divkomponentu sistēmas SIL/EP matrica pēc sacietēšanas sastāv no telpiskas, šķērssaistītas struktūras, kura sniedzas cauri visā gēla tilpumā. Pēc ķīmisko saišu noturības gēlā izšķir spēcīgus,

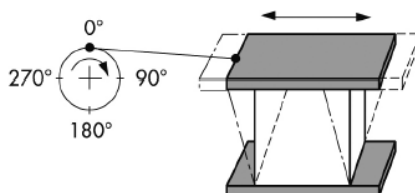
vājus un pseido gēlus. Ķīmiski šķērssaistītas matricas uzskata par spēcīgiem gēliem, vājie gēli arī satur šķērssaites, bet tās var viegli satrūkt vai pārformēties, savukārt pseido gēlus veido garas savijušās molekulas, kuras sākotnēji nodrošina sistēmai spēcīgu gēlu īpašības, bet, pieliekot noteiktu bīdes spriegumu, gēls sāk plūst kā šķidrums, šāds stāvoklis raksturīgs adhezīviem un hermētiķiem [43 - 44].

No viskoelastisku sistēmu viedokļa gēlu raksturo elastības un viskoza modulis jeb uzkrājuma un zudumu moduļu krustpunkts (gelpunkta modulis), kas parāda, kad sistēma pāriet no sola uz gēla stāvokli. Ideālā matricā (maksimāli augstākais modulis) visas saites ir savstarpēji saistītas, veidojot konstantu polimēra režģi (1.4.1. a attēls). Ja sistēmā palikušas neizreaģējušas funkcionālās grupas, veidojas tukšas vietas un/vai ieslēgumi (1.4.1. (b) attēls), kas samazina gēla stabilitāti. Polimēru režģi, kuri veidojās ātru reakciju rezultātā, kā, piemēram, radikāļu reakcijas, veido matricu ar daudziem defektiem un mazāk blīvu šķērssaišu tīklu: 1.4.1. (c) attēls [43 - 47].



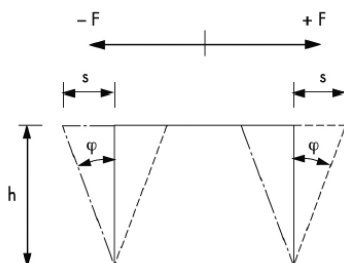
1.4.1. att. Teorētiskās sol-gel struktūras, a - ideāla matrica; b – matrica ar ieslēgumiem; c – matrica, kura iegūta pēc radikāļu mehānisma [46].

Reoloģiskos pētījumus oscilācijas režīmā izmanto, lai pētītu viskoelastiskus materiālus. Viskoelastisku materiālu daudzums ir visai plašs, sākot no mazviskoziem līdz polimēru šķīdumiem (kausējumiem, dispersijām, pastām, gēliem un pat cietvielām). Oscilācijas režīma aprakstīšanai izmanto divu paralēlu plātņu modeli (atkarībā no materiāla agregātstāvokļa iespējamas arī modifikācijas: konuss / plate, koncentriska cilindrs). Augšējā plate novietota ekscentriski un oscilē ar noteiktu frekvenci, bet apakšējā plate ir stacionāra. 1.4.2. attēlā shematiski parādīta augšējās plates oscilācija un tās ietekme uz materiālu, kas atrodas starp plātnēm [48 - 52].



1.4.2. att. Divu plātņu modelis oscilācijas režīmā [52].

Augšējai platei oscilējot ar frekvenci $\dot{y}$, tā iedarbojās uz materiālu ar bīdes spēku $\pm F$. Augšējās plates radītais spriegums rada materiāla novirzi $\pm s$ un leņķi $\pm \varphi$ (1.4.3. attēls) [48 - 52]. Izmērot iepriekš minētos rādītājus, iespējams iegūt tādus materiālu raksturojošos parametrus, kā kompleksā viskozitāte, zudumu un uzkrājuma moduļi, kuri raksturo materiāla cietēšanas ātrumu un polimēra tīkla potenciālo veidošanās kinētiku (testu, parasti, veic pie konstantas temperatūras un bīdes ātruma), pēc kuriem var spriest par materiāla dzīvotspēju, pārstrādājamības, želēšanās laiku (uzkrājuma modulis norāda uz materiāla elastīgo, bet zudumu modulis viskozo dabu).



1.4.3. att. Oscilācijas režīma darbība [52].

Oscilācijas testam, iespējami divi režīmi, ar kuru palīdzību nosakāmi augstāk redzamie parametri:

- režīms kontrolējot bīdes deformāciju (tiek kontrolēts novirzes leņķis φ vai bīdes deformācija γ)
- režīms kontrolējot bīdes spriegumu (tiek kontrolēts bīdes spriegums τ vai griezes moments M)

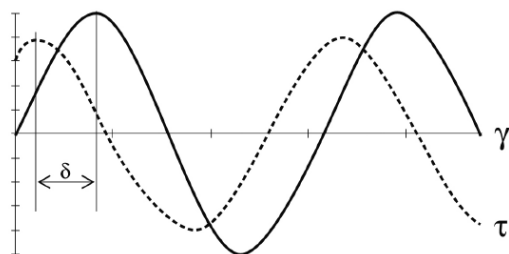
Rezultātu iegūst kā sinusa līknes, kas nobīdās par leņķi δ (attēls 1.4.4.):

$$\varphi(t) = \varphi_A * \sin(\omega t + \delta)$$

$$\gamma(t) = \gamma_A * \sin(\omega t + \delta)$$

$$\tau(t) = \tau_A * \sin(\omega t + \delta)$$

$$M(t) = M * \sin(\omega t + \delta)$$



0 ° – ideāli elastisks

90 ° – ideāli viskozs

1.4.4. att. Bīdes sprieguma un bīdes deformācijas sinusoīdas oscilācijas režīmā [52].

1.4.1. tabula

Oscilācijas režīma iestatījumi/rezultāti.

Oscilācija	Iepriekš iestatīts	Rezultāts
Ievadītie dati	Novirzes leņķis ϕ (t) [mrad]	Griezes moments M (t) un fāzes novirzes leņķis δ [°]
Reoloģiskais parametrs	Deformācija γ (t) [%]	Bīdes spriegums τ (t) [Pa] un leņķis δ [°]
Aprēķins no kompleksajiem bīdes moduļiem		$G^* = \tau(t) / \gamma(t)$

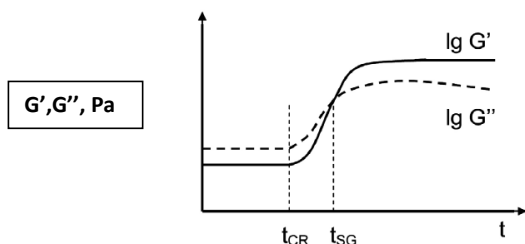
1.4.2. tabula

Oscilācijas režīma iestatījumi/ rezultāti.

Oscilācija	Iepriekš iestatīts	Rezultāts
Ievadītie dati	Griezes moments M (t) [mNm]	Novirzes leņķis ϕ (t) [mrad] un fāzes novirzes leņķis δ [°]
Reoloģiskais parametrs	Bīdes spriegums τ (t) [Pa]	Deformācija γ (t) [%] un leņķis δ [°]
Aprēķins no kompleksajiem bīdes moduļiem		$G^* = \tau(t) / \gamma(t)$

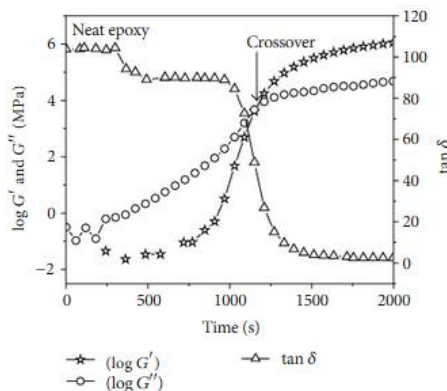
Kā redzams no tabulām 1.4.1. un 1.4.2. reometrs kontrolē ne vairāk kā divus ievadītos parametrus, no šiem neatkarīgajiem parametriem nosakot viskoelastiskā materiāla viskozo (G'') un elastisko (G') daļu.

Adhezīvu un hermētiķu industrijā svarīgs parametrs ir materiāla iestrādes laiks, ko raksturo viskozitātes pieaugums laikā pie noteiktas temperatūras. Viskozitātes pieauguma ātrumu parasti kontrolē ar katalizatoru un tā koncentrāciju, kā arī ar materiāla sākotnējo viskozitāti un sistēmas šķērssaistīšanās blīvumu. Polimēra telpiskajam tīklam formējoties, palielinās šķērssaišu daudzums, kā rezultātā palielinās materiāla viskozitāte un uzkrājuma / zuduma moduļu vērtības (attēls 1.4.5.).



1.4.5. att. Materiāla uzkrājuma un zuduma moduļu izmaiņas, tā katalīzes laikā [51].

Laika vienība t_{CR} norāda laiku pie kura sāk veidoties šķērssaistīts polimēra tīkls, strauji palielinoties uzkrājuma moduļim. Laika vienība t_{SG} norāda uz gelpunkta veidošanos laiku: materiāla viskozā un elastiskā komponente šajā punktā atrodas līdzsvarā. Pirms gelpunkta materiālā dominē sola stāvoklis, kurā $G'' > G'$, pēc gelpunkta ($G' > G''$) materiāls pāriet gēla stāvoklī. No 1.4.5. attēlā redzamā grafika iespējams noteikt materiāla dzīvotspēju, kas ir laika periods, kurā ar to nenotiek nozīmīgas pārvērtības: $\tan \delta = G''/G'$ ($\tan \delta < 45^\circ$). Pārstrādes laiks ir laika periods, kurā materiāls joprojām ir spējīgs plūst: $G'' > G'$ vai $\tan \delta > 1$. Laika periodu no $\tan \delta = 1$ sauc par želēšanas laiku [52-55].



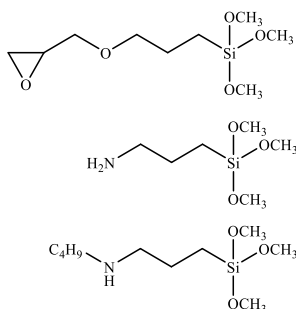
1.4.6 att. Epoksīdu sistēmas cietēšanas reoloģiskās īpašības pie 180 °C [56].

Epoksīdu sistēmas bieži tiek cietinātas paaugstinātā temperatūrā, publikācijā [54] parādītas epoksīdu sistēmas ar TiO_2 , kurām noteiktas reoloģiskās īpašības pie 180 °C. Materiāls sāk šķērssaistīties pēc 500 s, un sasniedz gelpunktu pēc 1150 s, pārejot gēla fāzē [56].

1.5. Līmsavienojumu adhēzīvo īpašību pētīšana un testēšanas metodes

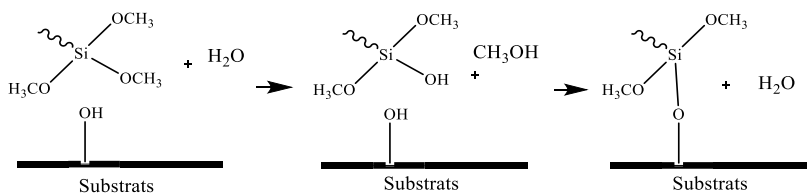
Promocijas darbā pētītajām sililterminētajām prepolimēru un epoksīdu sistēmām individuāli ir laba adhēzija pret plašu substrātu klāstu, tas potenciāli nozīmē, ka to

kombinācijā tie veidotu adhēziju pret vēl plašāku substrātu klāstu nekā to individuālās sistēmas. Dēļ SIL hidrofilākās dabas, tie vieglāk veidos adhēziju pret polārākiem substrātiem, kā, piemēram, stikls, alumīnijs, bet EP sistēmas tipiski veido labu adhēziju pret tādiem substrātiem, kā nerūsējošais tērauds. Adhēzija pret substrātu var tikt izveidota ar fizikālajām vai ķīmiskajām saitēm. Nozīmīgākās no fizikālajām saitēm adhēzijas veidošanā ir ūdeņraža saites, no kurām spēcīgāko mijiedarbību veido vielas, kuru sastāvā ir funkcionālās grupas - OH, COOH, NH, NH₂, CONH₂. Divkomponenta SIL/EP sistēmā attiecīgās grupas ir sastopamas – poliētera mugurkaulā, plastifikatoros, sintētiski pārklātajos krītos u.c., tādējādi ne tikai ietekmējot, kompozīciju reoloģiskās īpašības, bet arī to adhēziju. Fizikālās saites veicina adhēzijas veidošanos, tomēr adhēzijas noturību un tās izturību daudz vairāk ietekmē izveidotās kovalentās saites ar substrātu. Sililterminētie prepolimēri var veidot adhēziju pret substrātu (uz vairuma substrātu virsmām ir OH grupas) ar funkcionālajām grupām, tomēr dēļ to lielās molekulas masas to kustīgums ir ierobežots, tādējādi limitējot piekļuvi substrāta virsmai. Lai adhēziju uzlabotu tiek izmantoti adhēzijas promotori, no kuriem visplašāk izmanto dažāda veida silānus, kuri ir spējīgi pievienoties polimēra tīklam un substrāta virsmai ķīmiskās reakcijas rezultātā. Silāna grupām hidrolizējoties tas spēj reaģēt ar hidroksil grupām, kas atrodas uz substrāta virsmas tā veidojot noturīgu kovalento saiti. Silāni ir mazmolekulāri, kustīgi savienojumi, kas relatīvi viegli spēj piesaistīties gan pie substrāta virsmas, gan reaģēt ar sistēmas polimēru [57-61]. Divkomponenta SIL/EP sistēmās, potenciāli izmantojami dažāda veida silāni, no kuriem populārākie attēloti attēlā 1.5.1.



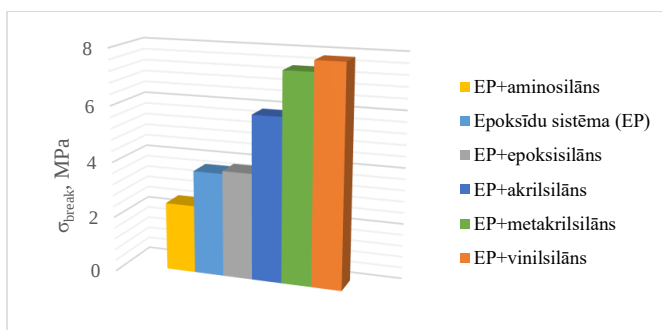
1.5.1. att. Divkomponentu sistēmas SIL/EP potenciālie adhēzijas promotori [58].

Sililterminētajās sistēmās adhēzijas promotori polimēra tīklam pievienojas silanola grupām reaģējot ar to funkcionālajām grupām. Polimēriem, kuri satur epoksīdu grupu, visefektīvākie adhēzijas promotori ir amino grupu saturošie silāni, kuri reaģē ar epoksigrupām, salīdzinot epoksi-epoksi grupu reakcija ir mazvarbūtīgāka. Attēlā 1.5.1. redzami adhēzijas promotori ne tikai var veidot adhēziju ar substrāta virsmu, bet arī potenciāli var kalpot kā kompatibilizatori starp SIL un EP sistēmām, kas tika pētīts arī promocijas darbā [57 - 61]. Attēlā 1.5.2. parādīts adhēzijas promotora shematiskais pievienošanās mehānisms substrāta virsmai.



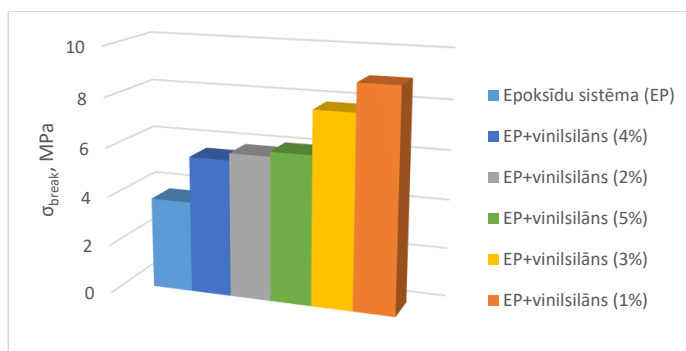
1.5.2. att. Adhēzijas veidošanās uz substrāta virsmas [56].

Dažādiem adhēzijas promotoriem un to koncentrācijai ir atšķirīga ietekme uz materiāla adhēziju. Attēlā 1.5.3 attēlota epoksīdu sistēmas adhēzija pret *ITO* (indija titāna oksīda pārklājums) stiklu ar atšķirīgiem adhēzijas promotoriem ($w_{\text{silāns}} = 3\%$), izmantojot atslāņošanās testu [62].



1.5.3. att. Epoksīdu sistēmas atslāņošanās stiprību rādītāji ar dažādiem silānu adhēzijas promotoriem [62].

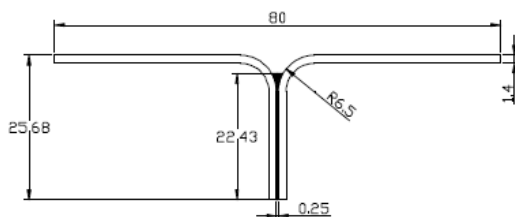
Dati attēlā 1.5.3. parāda, ka vinilsilāns, epoksisilāns, akrilsilāns, metaakrilsilāns uzlabo adhēzīvo stiprību, bet aminosilāns to samazina, kas izskaidrojams ar amino grupas augsto reaktivitāti ar epoksi grupām, palielinot materiāla šķērssaišu blīvumu, kas rezultējās stingrākā materiālā, kuram parasti samazinās spēja pieķīlēt substrāta virsmai un rezultātā samazinās adhēzīvo saišu daudzums un to rezultējošā stiprība. Rezultāti parāda, ka adhēzijas stiprība palielinās izmantojot silānus, kas satur nepiesātinātās saites – vinilsilāns, akrilsilāns, metakrilsilāns, norādot, ka substrāts labāk mijiedarbojas ar šīm grupām [62].



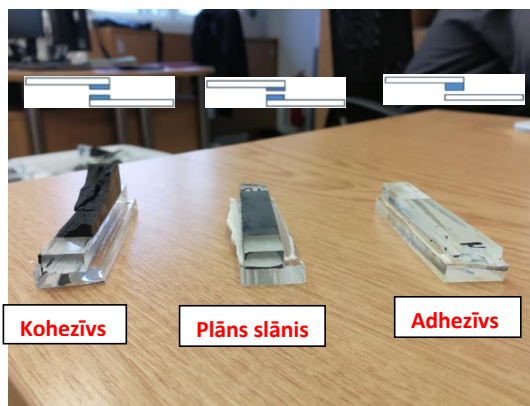
1.5.4. att. Epoksidu sistēmas atslāpošanās stiprību rādītāji ar dažādiem adhēzijas promotoriem (silāni), veicot atslāpošanās testu [62].

Sistēmai pievienotie adhēzijas promotori veido ķīmisku saiti ar substrāta virsmu, tomēr adhēzīvās saites stiprība ir atkarīga ne tikai cik daudz promotors ir piesaistījies virsmai, bet arī no tā cik daudz tas sasaistījies ar adhēzīvā esošo polimēru, ko parāda ar prepolimēra / adhēzijas promotora attiecību. 1.5.4. attēlā redzams, ka attiecīgai epoksīda sistēmai efektīvā silāna koncentrācija ir 1 %, kurā atslāpošanās stiprība ir visaugstākā (8,97 MPa). Silāniem ir vairākas funkcijas sistēmā, to koncentrācijai palielinoties virs pieejamajām funkcionālajām grupām uz substrāta virsmas, tas sāk darboties tikai kā sistēmas šķērssaistītājs, tipiski samazinot adhēziju pret izvēlēto substrātu [62].

Adhēzīvu un hermētiķu industrijā izmanto vairākas adhēzijas novērtēšanas metodes, divas populārākās no tām ir atslāpošanas un bīdes testi. Atslāpošanas testu veic saskaņā ar *EN ISO-11339*, *ASTM-D1876* vai citiem radniecīgiem standartiem. Atslāpošanas testu izmanto, lai adhēzīvam novērtētu adhēzīvo stiprību, kā arī tās raksturu, tam atslāpojoties no substrāta. Attēlā 1.5.5. parādīts T-atslāpošanas testa paraugs (standarts *ASTM-D1876*), kurā adhēzīvs savieno divas substrāta virsmas. Substrāta nesavienotās daļas ievieto materiālu testēšanas iekārtā, atraujot adhēzīvu no tā, tādējādi mērot spēku, kāds nepieciešams, lai pārvarētu adhēzīva ķīmisko un fizikālo saišu saistību ar substrāta virsmu [63 - 65].



1.5.5. att. T atslāpošanās testa paraugs [65].



1.5.6. att. Atslāpošanās slāņa raksturi – adhezīvs, plāns slānis, kohezīvs.

Atslāpošanās raksturus iespējams iedalīt trīs kategorijās (attēls 1.5.6):

- a) adhezīvs – adhezīvs ir pilnībā atdalījies no substrāta;
- b) plāns slānis – uz substrāta virsmas redzams plāns adhezīva slānis;
- c) kohezīvs – uz substrāta virsmas redzams adhezīva slānis.

Adhezīvs slānis liecina, ka adhēzija nav izveidojusies pret substrātu. Materiāliem ar augstu stiprību nereti raksturīgs plāna slāņa raksturs, atslāņojot materiālu, tādēļ ka adhēzijas limitējošā saite ir adhēzijas promotora veidotā, tā ir tuvu substrāta virsmai un to sagraujot redzams adhezīva plāns slānis. Plāna slāņa raksturojumu izmanto reti, jo lielākoties adhēziju novērtē ar neapbruņotu aci. Akadēmiski šādu adhēzijas novērtējumu neizmanto, jo plīsums ir vainu kohezīvs vai adhezīvs, un slāņa biezums norāda tikai potenciālo plīsuma vietu. Kohezīvs slānis liecina, ka materiāls tiek sagrauts pa polimēra fāzi, tādējādi veidojoties relatīvi biežam polimēra slānim uz abām substrāta virsmām [66 - 67].

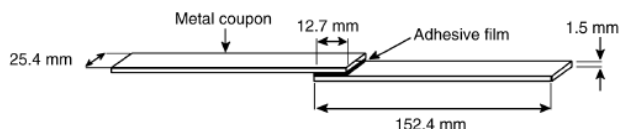


1.5.7. att. Ekspres atslāpošanās tests.

Industrijā adhēzijas raksturu bieži novērtē, izmantojot paātrinātu metodi, kurā adhezīvu atrauj no substrāta virsmas pēc 1, 7 un 28 dienām (attēls 1.5.7.), kas tika izmantota promocijas darba laikā, lai novērtētu adhēzijas raksturu pret dažādām substrātu virsmām.

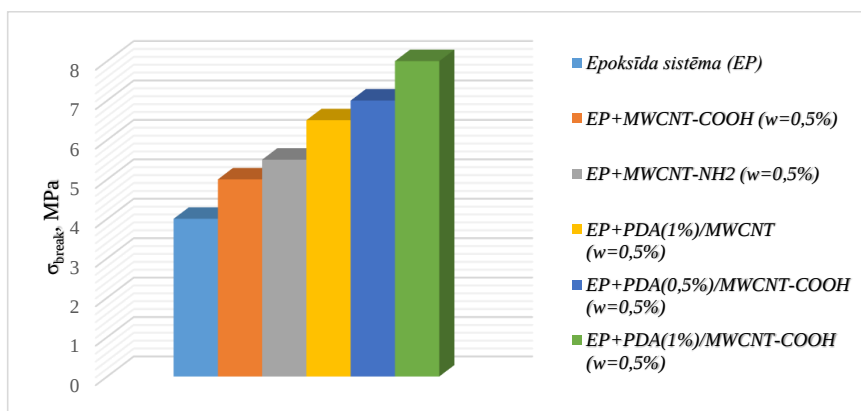
Adhezīva stiprība bīdē tiek novērtēta pēc *EN 1465*, *ASTM 1002* vai citiem radniecīgiem standartiem. Bīdes stiprības noteikšanai divas taisnstūrveida substrāta

virsmas vienā pusē savieno ar adhezīva palīdzību (attēls 1.5.8.). Bīdes testā novērtē adhezīva stiprību un deformāciju, kā arī tā plīsuma raksturu [68].



1.5.8. att. Bīdes testa paraugs [67].

Metodi (standarts *EN 1465*) plaši izmanto adhezīvu un hermētiķu industrijā, tā tika izmantota arī pētniecības darba laikā, pētot bīdes stiprību un deformāciju pret tādiem nozīmīgiem substrātiem kā polivinilhlorīds, nerūsējošais tērauds un koks.



1.5.9. att. Bīdes stiprības vērtības epoksīda adhezīvu kompozīcijām, kuras modificētas ar dažādām nanocaurulītēm, pret alumīnija sakausējuma 2024 virsmu [6].

Adhezīvā savienojuma stiprība lielā mērā ir atkarīga no adhezīva kompozīcijas. Attēlā 1.5.9. parādītas dažādu epoksīda adhezīvu kompozīciju bīdes stiprības vērtības pret alumīnija sakausējuma 2024 virsmu. Redzams, ka adhezīva bīdes stiprību ir iespējams būtiski palielināt (līdz pat 2 reizēm), pievienojot gan funkcionalizētas pildvielas (MWCNT-COOH, MWCNT-NH₂), gan specifiskas polimēru piedevas (polidiacetilēns (PDA)) [68]. Līdz ar to promocijas darbā izvērtēta dažādu funkcionālo piedevu ietekme uz SIL/EP adhezīva īpašībām.

Kā iepriekš pieminēts, divkomponenta SIL/EP sistēmas tiešākais mērķa tirgus ir poliuretāna tipa adhezīvi, kuru bīdes stiprību iespējams regulēt, mainot poliola un izocionāta (NCO / OH) attiecību. Tabulā 1.5.1. parādītas poliētera tipa poliola un TDI (toluola - 2,4-diizocianāts) tipa izocianāta kombinācijas, kas katalizētas ar alvas tipa katalizatoru. Rezultāti liecina, ka, sistēmā palielinot izocianātu saturu līdz NCO / OH attiecībai 1,5, bīdes stiprība pret koka substrātu palielinās līdz 4,7 ($\pm 0,5$) MPa, pēc

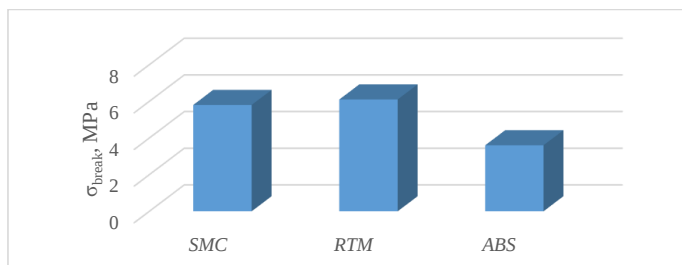
augstāk minētās attiecības materiāls paliek pārāk stings, tādējādi samazinoties materiāla adhēzijai [70].

1.5.1. tabula

Materiālu bīdes stiprības atkarība no NCO / OH attiecības.

NCO / OH attiecība	Δ bīdes stiprība (MPa)
0,7	2,0 $\pm$ 0,2
0,8	2,7 $\pm$ 0,3
0,9	3,0 $\pm$ 0,3
1	3,9 $\pm$ 0,4
1,1	3,6 $\pm$ 0,4
1,2	3,8 $\pm$ 0,4
1,3	4,1 $\pm$ 0,4
1,4	4,6 $\pm$ 0,5
1,5	4,7 $\pm$ 0,5
1,6	4,3 $\pm$ 0,4
1,9	4,3 $\pm$ 0,4

Publikācijās [71 - 72], parādīta poliuretāna sistēmas bīdes stiprība pret dažādām substrātu virsmām – akrilonitrila – butadiēna - stīrola kopolimēru (*ABS*), stikla šķiedras – poliestera slokšņveida preskompozītu (*SMC*), ar spiediena pārnesei presēšanu iegūta stikla šķiedras – poliestera kompozītu (*RTM*) (attēls 1.5.10).



1.5.10. att. Poliuretāna tipa sistēmas bīdes stiprība pret *SMC*, *RTM* un *ABS* substrātiem [72].

Poliuretāna adhēzīvs uzrāda augstas bīdes stiprības vērtības pret visiem 3 substrātiem (attēls 1.5.10): *SMC* – 5,8 MPa, *RTM* – 6,1 MPa un *ABS* – 3,6 MPa, norādot uz to potenciālo izmantošanu autobūves nozarē [72].

1.6. Adhezīvu / hermētiķu tirgū pieejamo materiālu mehāniskās īpašības

Mehāniskajām īpašībām ir nozīmīga loma gan rūpniecisko adhēzīvu kvalitātes kontrolē, gan izvērtējot jaunu adhēzīvu potenciālo pielietojumu. Nepieciešamās mehāniskās īpašības lielākoties nosaka noteiktais pielietojuma veids [73 - 74]. Tabulā

1.6.1. apskatāmi dažādu ražotāju (3M, Sika, Soudal un Bostik) poliuretānu un sililterminēto prepolimēru adhezīvu / hermētiķu piedāvāto produktu klāsts [75 - 78].

1.6.1. tabula

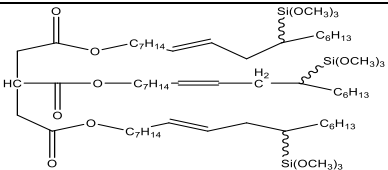
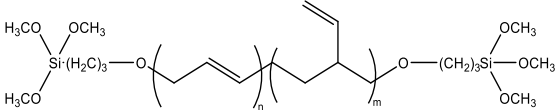
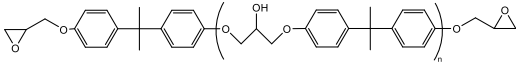
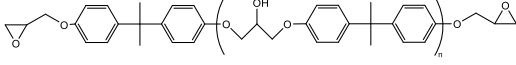
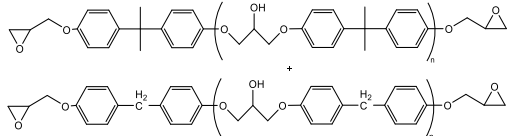
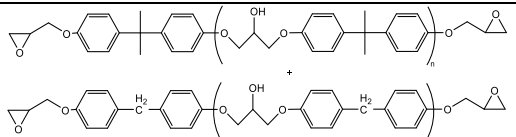
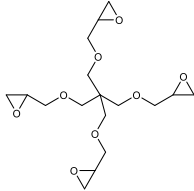
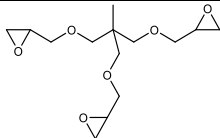
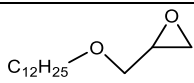
Komerčiāli pieejamu adhezīvu/ hermētiķu mehāniskās īpašības.

	Uzņēmums	Produkta nosaukums	σ_{break} (MPa)	ϵ_{break} (%)	Šors A
Poliuretāna materiāli					
Celtniecības hermētiķis (betons)	3M	525	2,1	800	25
Celtniecības hermētiķis	3M	540	2,4	700	40
Celtniecības hermētiķis	3M	550 FC	2,6	500	45
Divkomponenta adhezīvs	3M	550 FC+AC63	1,9	500	45
Divkomponenta adhezīvs	3M	551	3,1	600	45
Augstas cietības hermētiķis	3M	560	2,6	300	55
Divkomponenta adhezīvs	3M	560+AC63	2,4	500	50
Adhezīvs strukturālajam stiklojumam	3M	590	8,3	400	65
Celtniecības hermētiķis	Sika	Sikaflex 11 FC	1,6	600	40-45
Celtniecības hermētiķis	Sika	Sikaflex Construction+	0,9	800	28
Celtniecības hermētiķis	Sika	Sikaflex Pro-3 SL	0,6	700	28
Celtniecības hermētiķis	Bostik	Seal N Flex 1	1,5	900	30
Celtniecības hermētiķis	Bostik	Seal N Flex FC	2,1	500	45-55
Sililterminēto prepolimēru bāzēti materiāli					
Celtniecības hermētiķis	3M	730 UV	2,1	200	25-30
Celtniecības hermētiķis	3M	740 UV	1,2	130	40-60
Celtniecības hermētiķis	3M	760 UV	1,9	180	10-30
Adhezīvs paneļu/metālu karkasu salīmēšanai	Soudal	X-treme	2,1	200	50-60
Celtniecības hermētiķis	Soudal	High tack	3,5	400	60-70
Celtniecības hermētiķis	Soudal	Crystal	2,4	300	33-43
Celtniecības hermētiķis/ paneļu salīmēšanai	Soudal	Turbo	3,8	200	60-70
Celtniecības hermētiķis	Soudal	Flexi	1,8	700	35-45
Parketa līme	Soudal	SMX-30 Plus	2-3	200	50-60
Universālais hermētiķis	Bostik	Xtreme Flex	2,2	400	52

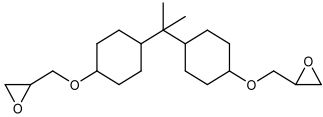
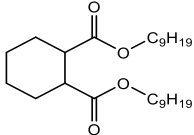
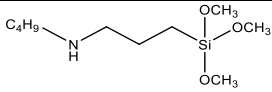
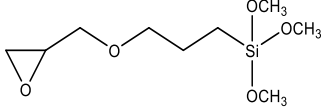
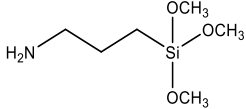
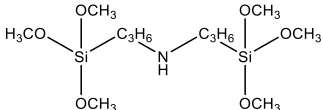
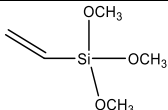
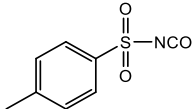
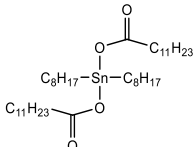
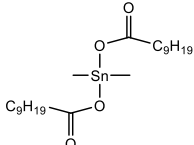
Celtniecības hermētiķis	<i>Bostik</i>	Xtreme High tack	2,2	500	55
Strukturālā stiklojuma hermētiķis	<i>Bostik</i>	Xtreme Clearfix	2,4	250- 400	45

Poliuretāna tipa adhezīvu stiprības vērtības stiepē svārstās no 0,6 MPa līdz 8,3 MPa pie deformācijas vērtībām no 100 % līdz 900 %. Celtniecības sektoram paredzētajiem hermētiķiem/adhezīviem, lielākoties ir relatīvi zemas stiepes stiprības vērtības līdz 2,5 MPa, bet augstas deformācijas vērtības, intervālā no 100 - 1000 %, kas nodrošina tā neplaisāšanu pie zemām temperatūrām. Citas materiālu īpašības tipiski ir atkarīgas no tā pielietojuma, citiem adhezīviem ir nepieciešama augsta ūdens izturība, citiem termiskā izturība, citiem specifiskas reoloģiskās prasības, lai to veiksmīgi iestrādātu nepieciešamajā formā, bet dažiem jāizpilda specifiskas toksicitātes prasības. Promocijas darba ietvaros tika izvirzīts mērķis izstrādāt SIL/EP sistēmas, kuras mehānisko un adhezīvu īpašību ziņā būtu konkurētspējīgas ar šobrīd tirgū pieejamajiem komerciālajiem produktiem. Vienlaikus tika izvirzīts mērķis, lai sililterminētos prepolimērus varētu lietot nozarēs, kur nepieciešama ne tikai augsta deformācija, bet arī augsta stiprība stiepē, proti, lai promocijas darbā izstrādātie adhezīvi / hermētiķi būtu pielietojami tādās nozarēs kā autobūve, kuģu būve, strukturālais stiklojums u.c.

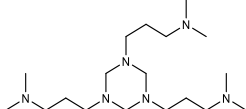
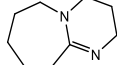
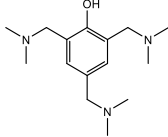
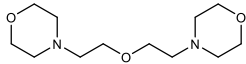
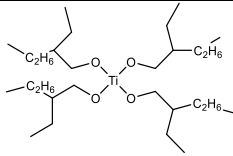
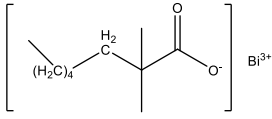
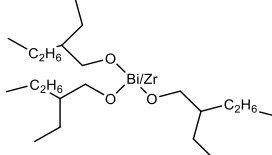
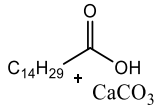
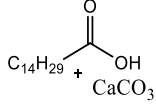
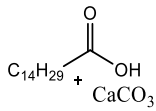
2.1.1 tabulas turpinājums

SIL CAS	Pašsintezēts	SIL prepolimērs	
SIL Krasol	Pašsintezēts	SIL prepolimērs	
D. E. R. 331	DOW	EP prepolimērs	
D. E. R. 321	DOW	EP prepolimērs	
D. E. R. 3412	DOW	EP prepolimērs	
D. E. R. 351	DOW	EP prepolimērs	
D. E. R. 749	DOW	EP prepolimērs	
D. E. R. 732P	DOW	EP prepolimērs	
D. E. R. 721	DOW	EP prepolimērs	

2.1.1. tabulas turpinājums

<i>Eponex 1510</i>	<i>DOW</i>	EP prepolimērs	
<i>Hexamoll DINCH</i>	<i>BASF</i>	Plastifikators	
<i>Dynasylan 1189</i>	<i>Evonik</i>	Kompatibilizators	
<i>Dynasylan Glymo</i>	<i>Evonik</i>	Kompatibilizators	
<i>Dynasylan Ammo</i>	<i>Evonik</i>	Kompatibilizators	
<i>Dynasylan 1124</i>	<i>Evonik</i>	Kompatibilizators	
<i>Dynasylan VTMO</i>	<i>Evonik</i>	Ūdens saistīšanas aģents	
<i>PTSI</i>	<i>Vandemark chemicals</i>	Ūdens saistīšanas aģents	
<i>Tibcat 216</i>	<i>TIB chemicals</i>	Katalizators	
<i>Tibcat 318</i>	<i>TIB chemicals</i>	Katalizators	

2.1.1. tabulas turpinājums

<i>Tibcat 410</i>	<i>TIB chemicals</i>	Katalizators	SnO
<i>Niax C41</i>	<i>Air products</i>	Katalizators	
<i>Dabco 33LV</i>	<i>Air products</i>	Katalizators	
<i>DBU</i>	<i>Air products</i>	Katalizators	
<i>Ancamine K54</i>	<i>Evonik</i>	Katalizators	
<i>DMDEE</i>	<i>Jeffcat catalysts</i>	Katalizators	
<i>Tyzor TOT</i>	<i>Shephard Chemicals</i>	Katalizators	
<i>Bicat 8108M</i>	<i>Shephard Chemicals</i>	Katalizators	
<i>Bicat 3184</i>	<i>Shephard Chemicals</i>	Katalizators	
<i>Omycarb 1TVA</i>	<i>Omya</i>	Pildviela	
<i>Hakuenka CCR-S10</i>	<i>Omya</i>	Pildviela	
<i>Microdol 5</i>	<i>Omya</i>	Pildviela	CaCO ₃
<i>Hydrocarb 95T</i>	<i>Omya</i>	Pildviela	

2.2. Materiālu/ paraugu izgatavošana

2.2.1. Modeļu un reālo sistēmu komponentu samaisīšana, katalizatoru un kompatibilizatoru iedarbības izvērtēšana

SIL un EP prepolimēru, kā arī katalizatoru maisījuma, komponentu iemaisīšanu veica ar *SpeedMixer DAC 150* (attēls 2.2.1.1.) centrifūgas tipa laboratorijas mikseri. Maisīšanu veica 60 sekundes, pie ātruma 2800 apgr./min.



2.2.1.1. att. *SpeedMixer DAC 150*.

2.2.2. Reālo sistēmu izgatavošana

Reālās sistēmas sastāvēja no 2 pastveidīgām komponentēm: SIL sistēmā (komponente A) ietilpa SIL prepolimērs, plastifikators, katalizators, ūdens saistīšanas aģents, adhēzijas promotors un pildvielas, savukārt EP sistēmā (komponente B) ietilpa EP prepolimērs, plastifikators, katalizators un pildvielas. SIL un EP komponentes tika izgatavotas, izmantojot 3 L laboratorijas maisītāju *Teja Engineering* (attēls 2.2.2.1). Sākotnēji iemaisīja šķidrās komponentes (prepolimērs, plastifikators, adhēzijas promotors, ūdens saistīšanas aģents), maisīšanu veica 5 minūtes pie centrālās vārpstas (CR) un planetārās pārvada vārpstas (PV) darbības ātruma, attiecīgi 1000 un 5 apgr./min. Pēc 5 minūtēm maisījumā caur ārējo lūku ievadīja cietās izejvielas (pildvielas) un paaugstināja maisīšanās ātrumu līdz 3500 apgr./min (CR) un 35 apgr./min (PV), maisīšanu veica 20 minūtes. Pēc maisīšanas kompozīciju maisīja un vakuumēja 30 minūtes pie CR ātruma 3500 apgr./min un PV 35 apgr./min.



2.2.2.1. att. *Teja Engineering* laboratorijas maisītājs.

2.2.3. Reālo sistēmu izgatavošana

SIL (pasta) un EP (pasta) komponentu iemaisīšanu veica ar *SpeedMixer DAC 150* (attēls 2.2.1.1.) centrifūgas tipa laboratorijas mikseri. Maisīšanu veica 60 sekundes, pie 2800 apgr./min.

2.2.4. Reālo sistēmu izgatavošana industriālā apjomā

SIL komponenti izgatavoja 1 m³ reaktorā (attēls 2.2.4.1.). Sākotnēji reaktorā iekrāva paredzēto prepolimēra un plastifikatora daudzumu. Maisījumu maisīja 5 minūtes, līdz šķīdums kļuva homogēns (centrālā vārpsta (CV) 250 apgr./min, planetārā pārvada vārpsta (PV) 70 apgr./min). Maisījumam pakāpeniski pievienoja cietās sastāvdaļas: pildvielas (nepieciešamības gadījumā pievienoja arī stabilizatorus, pigmenta pastas u.c.). Iegūto maisījumu maisīja 5 minūtes (CV 250 apgr./min, PV 50 apgr./min), pēc pildvielu iemaisīšanas palielināja maisītāju ātrumu (CV 1000 apgr./min, PV 100 apgr./min) un vakuumēja (vakuums ne mazāks par 50 mbar), šādā režīmā strādājot 10 minūtes. Temperatūrai maisīšanas beigās jābūt diapazonā no 45 °C līdz 65 °C, lai izvairītos no prepolimēru paškatalīzes.



2.2.4.1. att. *Teja Engineering* 1 m³ maisītājs.

Turpmākajā izstrādes gaitā tika veikta materiāla žāvēšana, pievienojot 80% no žāvēšanas aģentiem, 1 minūti tos iemaisīja pie zemiem maisītāju apgriezieniem (CV 300 apgr./min, PV 50 apgr./min), palielinot maisītāja apgriezienus (CV 600 apgr./min, PV 100 apgr./min) un maisīja 4 minūtes. Pēc 4 minūtēm ieslēdza vakuumu un maisīja 25 minūtes (vakuums ne mazāk kā 50 mbar). Temperatūra maisīšanas laikā jābūt diapazonā no 45 °C līdz 65 °C, lai izvairītos no prepolimēru paškatalīzes. Pēc maisīšanas pievienoja atlikušos 20 % ūdens atņēmēja aģenta, 1 minūti to iemaisīja pie zemiem maisītāju apgriezieniem (CV 300 apgr./min, PV 50 apgr./min), palielināja maisītāja apgriezienus (CV 600 apgr./min, PV 100 apgr./min) un maisīja 4 minūtes uzturot temperatūru diapazonā no 45 °C līdz 65 °C. Maisījumam pievienoja katalizatoru un to iemaisīja pie zemiem maisītāja apgriezieniem (2 min) (CV 300 apgr./min, PV 50 apgr./min), palielināja maisītāju ātrumu (CV 1000 apgr./min, PV 100 apgr./min) un pieslēdza vakuumu (vakuums ne mazāk par 90 mbar), attiecīgais process notika 15 minūtes. Pēc procesa materiālu iefasēja tam paredzētajā iepakojumā.

EP komponenti izgatavoja 0,5 m³ reaktorā, sākotnēji reaktorā iekrāva paredzēto polimēra, katalizatora un plastifikatora daudzumu. Maisījumu maisīja 5 minūtes, līdz šķīdums kļuva homogēns (CV 250 apgriezieni/min, PV 70 apgriezieni/min). Pakāpeniski pievienoja cietās sastāvdaļas: pildvielas (atsevišķās sistēmās šeit iespējams, pievienot arī stabilizatorus, pigmenta pastas utt.). Izveidojušos maisījumu maisīja 5 minūtes (CV 250 apgr./min, PV 50 apgr./min), pēc pildvielu iemaisīšanas palielināja maisītāju ātrumu (CV 1000 apgr./min, PV 100 apgr./min), šādā režīmā strādājot 10 minūtes. Maisīšanas reaktoram pieslēdza vakuumu (vakuums ne mazāk par 90 mbar), turpinot procesu 15 minūtes. Pēc procesa materiālu iefasēja tam paredzētajā iepakojumā.

2.2.5. Paraugu izgatavošana, mehānisko īpašību testēšanai stiepē

Modeļsistēmu eksperimentos un kompatibilizatora efektivitātes pētījumos iemaisītās (skat. 2.2.1.) kompozīcijas izlēja teflona formās (attēls 2.2.5.1.), no kurām ieguva paraugus ar darba zonas platumu 4 mm un darba zonas garumu 30 mm saskaņā ar *ASTM D638*. Reālajām sistēmām iemaisītās komponentes (skat. 2.2.2.) ar špakteļa lāpstiņu iestrādāja tērauda formā (attēls 2.2.5.2.) ar dimensijām: platums 30 mm, garums 110 mm, augstums 5 mm. No iegūtajiem paraugiem izcirta dubultlāpstiņveida paraugus ar darba zonas platumu 4 mm un darba zonas garumu 30 mm (efektīvajā zonā), saskaņā ar *ASTM D638*. Dubultlāpstiņveida paraugus izturēja: 23 ± 2 °C, 50 ± 5 % RH, 1, 7 un 28 dienas.



2.2.5.1. att. Teflona formas.



2.2.5.2. att. Tērauda formas.

2.3. Materiālu mehānisko īpašību testi

2.3.1. Materiālu mehānisko īpašību testi stiepē

Mehānisko īpašību testiem stiepē, izmantoja *Zwick /Roell Z010* (attēls 2.3.1.1.) universālo testēšanas iekārtu. Testus veica saskaņā ar *ASTM D638* prasībām, izmantojot testēšanas ātrumu 100 mm/min. Testus veica modeļu un reālajām sistēmām pēc 1, 7 un 28 dienu izturēšanas 23 ± 2 °C, 50 ± 5 % RH, kā arī paraugiem pēc vecināšanas (skat. 2.7.1. apakšnodaļu).



2.3.1.1. att. Zwick /Roell Z010 universālā testēšanas iekārta.

2.3.2. Materiālu cietības mērījumi

Kompozīciju cietības testēšanu veica pēc ISO 7619, izmantojot cietības mērītāju pēc Šora A skalas SCHMIDT PHPSA (attēls 2.3.2.1.). Testēšanu veica modeļu un reālajām sistēmām pēc 1, 7 un 28 dienu izturēšanas 23 ± 2 °C, 50 ± 5 % RH, kā arī paraugiem pēc vecināšanas (skat. 2.7.1. apakšnodaļu), saskaņā ar ASTM D2240.



2.3.2.1. att. Durometrs SCHMIDT PHPSA.

2.4. Materiāla adhezīvo īpašību testi

2.4.1. Materiālu atslāņošanās tests

Atslāņošanās testam izmantoja dažāda veida substrātus (140 mm * 100 mm):

- metāla substrāti:
 - ✓ alumīnija sakausējums 5005;
 - ✓ misiņa sakausējums MS 63;
 - ✓ nerūsējošais tērauds;
 - ✓ varš;
 - ✓ alumīnijs;

- ✓ anodizēts alumīnijs;
- polimēra substrāti:
- ✓ stikla šķiedras epoksīda kompozīts,
- ✓ polivilhlorīds,
- ✓ etilēna propilēna diēna terpolimērs,
- ✓ poliamīds,
- ✓ polimetilmetakrilāts.

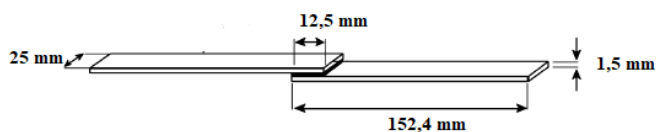
Samaisītās reālās sistēmas (skat. 2.2.2.) uznesa uz substrāta, nocietināja standartapstākļos (23 ± 2 °C, 50 ± 5 % RH) un testēja pēc 7 un 28 dienām. Testēšanu veica manuāli atslāņojot paraugu no substrāta, diagnostificējot atslāņošanas raksturu uz substrāta virsmas (ekspress industriālā metode). Atslāņošanās raksturu iedala: kohezīvs – materiāls palicis uz substrāta virsmas, adhezīvs – materiāls nav palicis uz substrāta virsmas, plāns slānis – materiāls plānā slānī palicis uz substrāta virsmas.

2.4.2. Materiālu bīdes tests

Bīdes testam izmantoja samaisītās reālās sistēmas (skat. 2.2.2.), tās uznesot 1,5 mm biežā slānī starp izvēlētajām substrāta virsmām, nodrošinot kontaktaukumu ar izmēriem 12,5 mm (garums)* 25 mm (platums):

- Nerūsējošais tērauds;
- Anodizēts alumīnijs;
- PVC;
- Koks.

Paraugus nocietināja standartapstākļos (23 ± 2 °C, 50 ± 5 % RH) un testēja pēc 7 un 28 dienām. Paraugi tika testēti saskaņā ar EN 1465.



2.4.2.1. att. Bīdes testu paraugu dimensijas.

2.5. Reoloģisko īpašību testi

2.5.1. Viskozitātes mērījumi

Viskozitātes mērījumus veica pašsintezētajiem prepolimēriem ar reometru *Bohlin CVO 100* (attēls 2.5.1.1.). Mērījumus veica pie konstanta bīdes ātruma 5 s^{-1} , izotermiskā režīmā (25 °C), testēšanas ilgums bija 60 sekundes.



2.5.1.1. att. *Bohlin CVO 100* reometrs.

2.5.2. Kompleksās viskozitātes un elastības, viskozā moduļa mērījumi

Reoloģisko īpašību analīzi veicām, izmantojot *Bohlin CVO 100* rotācijas reometru. Mērījumus veica ar 20 mm (diametrs) vārpstu plates-plates ģeometriju (mērījuma zonas sprauga 1000 μm), oscilācijas režīmā: frekvence 1 Hz, amplitūda 0,006, 25 °C. Testēšanu veica, lai novērtētu katalizatoru aktivitāti konkrētā sistēmā, kompatibilizatoru efektivitāti SIL un divkomponentu SIL/EP sistēmās, kā arī modeļu un reālo sistēmu reoloģiskās īpašības.

a) Katalizatoru sistēmas – izvēlētos katalizatorus iemaisīja noteiktos daudzums uz 100 g prepolimēra (SIL vai EP 100 % sistēmās). Testējamais paraugs (aptuveni 5 g) tika novietots uz reometra apakšējās plates, un testēts pēc iepriekš norādītajiem parametriem. Testēšanu beidza divos gadījumos:

- Testējamā kompozīcija sasniedza gelpunktu;
- Kompozīcijas viskozitātei nepalielinājās, testēšanu beidza pēc 3000 s.

b) Modeļu un reālajām sistēmām testēšanu veica pēc iepriekš aprakstītās procedūras, līdz kompozīcija sasniedza gelpunktu.

2.6. Izocianātgrupu procentuālā sastāva noteikšana, izmantojot titrēšanu un infrasarkanā spektrofotometru.

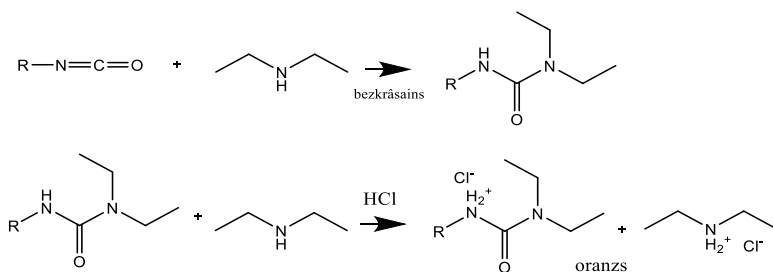
2.6.1. Izocianātgrupu procentuālā sastāva noteikšana, izmantojot attitrēšanas metodi.

Sintezējot SIL prepolimēru, pēc pirmās stadijas tika iegūts izocianātgrupu terminēts prepolimērs, lai veiktu sintēzes otro stadiju nepieciešams noteikt izocianātgrupu procentuālo saturu. To noteica izmantojot šķīduma attitrēšanu (attēls 2.6.1.1.). Sintezēto šķidrumu 0,5 - 1 g ievadīja vārglāzē, izšķīdinot 5 ml acetonā. Iegūtajam

šķīdumam pievienoja 2 - 5 pilienus metiloranža indikatora šķīdumu un 2 ml dietilamīnu, šķīdumu attitrēja ar 1 N sālsskābes šķīdumu (šķīdumu ieguva atšķaidot standartizētu sālsskābi), līdz tas krāsojas vāji oranžā krāsā (attēls 2.6.1.2.).



2.6.1.1. att. Pusautomātiskais titrators.



2.6.1.1. att. Izocianātu procentuālā daudzuma noteikšana ar attitrēšanas metodi.

2.6.2. Izocianātgrupu procentuālā daudzuma noteikšana, izmantojot infrasarkanā fotospektrometru

Sintezētajam prepolimēram paralēli titrēšanai noteica infrasarkanā spektru (attēls 2.6.2.1.). Spektru uzņēma intervālā no 4000 līdz 400 cm^{-1} , skenēšanas skaits 24 reizes, izšķirtspēja 4 cm^{-1} . Kalibrēšanas līkne konstruēta, attiecinot titrēšanā iegūto izocianātgrupu procentuālo daudzumu pret izocianātgrupu signāla intensitāti. Attiecīgo spektra daļu integrēja ar integrācijas metodi L, pēc kuras aprēķināja signāla augstāko punktu. Izocianātgrupas signāla absorbcijas reģions: signāla kreisā mala 2405,5 cm^{-1} ; signāla labā mala 2161,5 cm^{-1} ; pirmā bāzes līnija 2486,8 cm^{-1} ; otrā bāzes līnija 2098,2 cm^{-1} . Iepriekš aprēķināto integrācijas augstumu salīdzināja ar citu signāla augstumu, kurš reakcijas laikā nemainījās, promocijas darba ietvaros izvēlējamies: signāla kreisā mala 3038 cm^{-1} ; signāla labā mala 2730,7 cm^{-1} ; pirmā bāzes līnija 3173,5 cm^{-1} ; otrā bāzes līnija 2649,4 cm^{-1} . Mērītajiem signāla vai to kopām ieguvām integrācijas vērtību

(vienādojums 2.6.2.2.), kurai pielīdzināja iepriekš iegūto titrēšanas vērtību. Atkārtotām sintēzēm izmantoja tikai IR spektrofotometra mērījumus.

(2.6.2.2.)

$$w\%_{NCO} = \frac{Integr. NCO}{Integr. CH}$$

$w\%_{NCO}$ – prepolimēra izocianātgrupu procentuālā koncentrācija;

$Integr. NCO$ – izocianātgrupas signāla integrācijas vērtība, integrējot ar L metodi;

$Integr. CH$ – ogļūdeņraža grupu signāla integrācijas vērtība, integrējot ar L metodi.



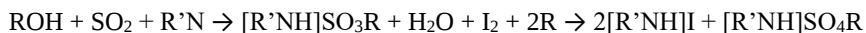
2.6.2.1. att. Alfa Bruker infrasarkanais spektrofotometrs.

2.7. Mitruma saturs noteikšana, izmantojot Karla Fišera titratoru

Analizējamajam paraugam ūdens procentuālo saturu noteica ar Karla Fišera *Mettler Toledo V20* volumetrisko titratoru (attēls 2.7.1.). Paraugam (masa 0,1 – 0,5 g) veica volumetrisko titratēšanu, izmantojot Karla Fišera reaģentu (attēls 2.7.2.). Karla Fišera reaģents tika iegādāts no kompānijas *Aquastar*.



2.7.1. att. Mettler Toledo V20 volumetriskais KF titrators.



2.7.2. att. Karla Fišera reaģenta reakcija ar ūdeni [79]

2.8. Materiālu novecināšanas testi.

2.8.1. Materiālu novecināšana klimatiskajā kamerā.

Divkomponentu SIL/EP reālās sistēmas (skat. 2.2.2.) novecināja klimatiskajā kamerā (attēls 2.8.1.), kuras vecināšanas apstākļi: 55 °C, 95 % mitrums un UV (apstarošanai izmantotas UVA - 340+ lampas, kas apstaro materiālu reģionā no 365 līdz 295 nm) apstarošana. Reālās sistēmas novecinātas 504 stundas, relaksētas 23 ± 2 °C, 50 ± 5 % RH un tiem veica mehānisko īpašību analīzi stiepē, kā arī materiāla cietības mērījumus.



2.8.1. att. Klimatiskā kamera (QUV accelerated weathering tester)

2.9. Sintēžu apraksti.

2.9.1. Poliētera bāzēta sililterminēta prepolimēra sintēze ar molekulasmasu 4200 g/mol (*Acclaim 4200*)

1) 600 g *Acclaim 4200* (OH skaits 28 g/KOH) pievienoja 52,92 g *Ongronate 1010* un 0,2 g katalizatora *Dabco 33LV 10 %* šķīdumu ksilolā. Maisījums tika maisīts 5 stundas, 60 °C temperatūrā, inertā atmosfērā, pie statiskā maisītāja ātruma 200 apgr./min. Maisījumam noteica procentuālais izocianātgrupu saturu – 1,90 % (teorētiskais 1,96 %). IR: 2980, 2867, 2268, 1731, 1451, 1373, 1093, 925 cm⁻¹.

2) Sintēzes otrajā stadijā maisījumam pievienoja 69,24 g N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilānu, temperatūra pieauga līdz 69,7 °C. Pēc 30 minūtēm infrasarkanajā spektrometrā vairs nebija redzama izocianāta grupa. Ieguva dzidru šķidrumu (620 g) ar viskozitāti 10,2 Pa*s IR: 2975, 2860, 1730, 1670, 1600, 1452, 1372, 1088, 925 cm⁻¹.

2.9.2. Poliētera bāzēta sililterminēta prepolimēra sintēze ar molekulasmasu 8200 g/mol (*Acclaim 8200*)

1) 600 g *Acclaim 8200* (OH skaitlis 15 g/KOH) pievienoja 28,35 g *Ongronate 1010* un 0,19 g katalizatora *Dabco 33LV 10 %* šķīdumu ksilolā. Maisījums tika maisīts 5 stundas, 60 °C temperatūrā, inertā atmosfērā, pie statiskā maisītāja ātruma 200 apgr./min. Maisījumam noteica procentuālo izocianātgrupu saturu – 1,05 % (teorētiski 1,09%). IR: 2977, 2865, 2267, 1731, 1451, 1373, 1092, 925 cm⁻¹.

2) Sintēzes otrajā stadijā maisījumam pievienoja 36,94 g N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilānu, temperatūra pieauga līdz 65,3 °C. Pēc 30 minūtēm infrasarkanajā spektrometrā vairs neredzēja izocianāta grupu. Ieguva dzirdu šķidrumu (607 g) ar viskozitāti 12,1 Pa*s. IR: 2970, 2868, 1730, 1673, 1601, 1452, 1373, 1090, 926 cm⁻¹.

2.9.3. Poliētera bāzēta sililterminēta prepolimēra sintēze ar molekulmasu 12200 g/mol (*Acclaim 12200*)

1) 600 g *Acclaim 12200* (OH skaitlis 10,2 g/KOH) pievienoja 19,28 g *Ongronate 1010* un 0,18 g katalizatora *Dabco 33LV 10 %* šķīdumu ksilolā. Maisījums tika maisīts 5 stundas, 60 °C temperatūrā, inertā atmosfērā, pie statiskā maisītāja ātruma 200 apgr./min. Maisījumam noteica procentuālo izocianātgrupu saturu – 0,73 % (teorētiski 0,75%). IR: 2970, 2864, 2272, 1730, 1454, 1373, 1094, 926 cm⁻¹.

2) Sintēzes otrajā stadijā maisījumam pievienoja 21,31 g N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilānu, temperatūra pieauga līdz 64,1 °C. Pēc 30 minūtēm infrasarkanajā spektrometrā vairs nebija redzama izocianāta grupa. Ieguva opalescējošu šķidrumu (603 g) ar viskozitāti 13,7 Pa*s. IR: 2971, 2868, 1728, 1673, 1600, 1452, 1372, 1089, 926 cm⁻¹.

2.9.4. Poliētera bāzēta sililterminēta prepolimēra sintēze ar molekulmasu 18200 g/mol (*Acclaim 18200*)

1) 600 g *Acclaim 18200* (OH skaitlis 6 g/KOH) pievienoja 11,34 g *Ongronate 1010* un 0,18 g katalizatora *Dabco 33LV 10 %* šķīdumu ksilolā. Maisījums tika maisīts 5 stundas, 60 °C temperatūrā, inertā atmosfērā, pie statiskā maisītāja ātruma 200 apgr./min. Maisījumam noteica procentuālo izocianātgrupu saturu – 0,43 % (teorētiski 0,45%). IR: 2968, 2865, 2268, 1732, 1452, 1372, 1092, 926 cm⁻¹.

2) Sintēzes otrajā stadijā maisījumam pievienoja 14,72 g N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilānu, temperatūru pieauga līdz 62,7 °C. Pēc 30 minūtēm infrasarkanajā spektrometrā vairs nebija redzama izocianāta grupa. Ieguva ‘pienainu’ šķidrumu (597 g) ar viskozitāti 15,8 Pa*s. IR: 2971, 2864, 1732, 1673, 1598, 1452, 1374, 1090, 926 cm⁻¹.

2.9.5. Poliētera bāzēta sililterminēta prepolimēra sintēze ar molekulmasu 4200 g/mol, kurš bloķēts ar n-butanolu (*Acclaim 4200* (bloķēts ar butanolu))

1) 600 g *Acclaim 4200* (OH skaitlis 28 g/KOH) pievienoja 52,92 g *Ongronate 1010* un 0,2 g katalizatora *Dabco 33LV 10 %* šķīdumu ksilolā. Maisījums tika maisīts 5

stundas 60 °C temperatūrā, inertā atmosfērā, pie statiskā maisītāja ātruma 200 apgr./min. Maisījumam noteica procentuālo izocianātgrupu saturu – 1,91 % (teorētiskais 1,96%). IR: 2971, 2866, 2268, 1731, 1451, 1373, 1091, 926 cm⁻¹.

2) Sintēzes otrajā stadijā maisījumam pievienoja 13,51g n-butānola, to maisot inertā atmosfērā 3 stundas. Maisījumam noteica procentuālo izocianātgrupu saturu – 1,26 %. IR: 2971, 2862, 2273, 1732, 1597, 1453, 1372, 1092, 926 cm⁻¹.

3) Sintēzes trešajā stadijā maisījumam pievienoja 47,14 g N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilānu, temperatūra pieauga līdz 63,4 °C. Pēc 30 minūtēm infrasarkanajā spektrometrā vairs nebija redzama izocianāta grupa. Ieguva dzidru šķidrumu (625 g) ar viskozitāti 6,5 Pa*s IR: 2972, 2861, 1731, 1600, 1452, 1371, 1086, 926 cm⁻¹.

2.9.6. Poliētera bāzēta sililterminēta prepolimēra sintēze ar molekulmasu 4200 g/mol, kurš bloķēts ar benzilspirtu (*Acclaim 4200* (bloķēts ar benzilspirtu))

1) 600 g *Acclaim 4200* (OH skaitlis 28 g/KOH) pievienoja 52,92 g *Ongronate 1010* un 0,2 g katalizatora maisījuma (ksilola / *Dabco 33 LV* 10g / 1 g). Maisījums tika maisīts 5 stundas 60 °C temperatūrā, inertā atmosfērā, pie statiskā maisītāja ātruma 200 apg/min. Maisījumam noteica procentuālo izocianātgrupu saturu – 1,89 % (teorētiskais 1,96%). IR: 2971, 2868, 2270, 1730, 1452, 1372, 1092, 924 cm⁻¹.

2) Sintēzes otrajā stadijā maisījumam pievieno 10,74 g benzilspirta, to maisot inertā atmosfērā 3 stundas. Maisījumam noteikts procentuālais izocianātgrupu saturs – 1,27 %. IR: 2972, 2865, 2272, 1730, 1598, 1452, 1373, 1372, 1091, 926 cm⁻¹.

3) Sintēzes trešajā stadijā maisījumam pievienoja 47,55 g N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilānu, temperatūru pieauga līdz 62,8 °C. Pēc 30 minūtēm infrasarkanajā spektrometrā vairs nebija redzama izocianāta grupa. Ieguva dzidru šķidrumu (627 g) ar viskozitāti 6,9 Pa*s. IR: 2971, 2861, 1732, 1601, 1450, 1370, 1086, 926 cm⁻¹.

2.9.7. Rīcinellās bāzēta sililterminēta prepolimēra sintēze (*CAS – uz rīcinellās bāzēts SIL prepolimērs*)

1) 600 g Rīcinellai (OH skaitlis 164 g/KOH) pievienoja 310 g *Ongronate 1010* un 0,2 g katalizatora maisījuma (ksilola / *Dabco 33 LV* 10g / 1 g). Maisījums tika maisīts 5 stundas 60 °C temperatūrā, inertā atmosfērā, pie statiskā maisītāja ātruma 200 apg/min. Maisījumam noteica procentuālo izocianātgrupu saturu – 8,20 % (teorētiskais 8,25%). IR: 2928, 2855, 2250, 1730, 1615, 1520, 1210, 1070, 865, 812 cm⁻¹.

2) Sintēzes otrajā stadijā maisījumam pievienoja 410 g N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilānu, temperatūra pieauga līdz 76,2 °C. Pēc 30 minūtēm infrasarkanajā spektrometrā vairs nebija redzama izocianāta grupa. Ieguva dzidru šķidrumu (1200 g) ar viskozitāti 400 Pa*s. IR: 2930, 2857, 1731, 1614, 1520, 1210, 1072, 866, 813 cm⁻¹.

2.9.8. *Krasol F3000* bāzēta sililterminēta prepolimēra sintēze (SIL prepolimērs bāzets uz farnesola)

1) 600 g *Krasol F3000* (OH skaitlis 34 g/KOH) pievienoja 65,5 g *Ongronate 1010* un 0,2 g katalizatora maisījuma (ksilola / *Dabco 33 LV* 10g / 1 g). Maisījums tika maisīts 5 stundas 60 °C temperatūrā, inertā atmosfērā, pie statiskā maisītāja ātruma 200 apg/min. Maisījumam noteica procentuālo izocianātgrupu saturu – 2,39 % (teorētiskais 2,43%). IR: 3070, 2920, 2840, 2255, 1730, 1615, 1520, 910, 860, 560 cm⁻¹.

2) Sintēzes otrajā stadijā maisījumam pievienoja 87 g N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilānu, temperatūra paieauga līdz 67,3 °C. Pēc 30 minūtēm infrasarkanajā spektrometrā vairs nebija redzama izocianāta grupa. Ieguva dzidru šķidrumu (640 g) ar viskozitāti 35,6 Pa*s IR: 3072, 2925, 2842, 1732, 1616, 1521, 912, 861, 562 cm⁻¹.

EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.1. Sililterminētu prepolimēru/ epoksīdsveķu divkomponentu sistēmas potenciālo katalizatoru/kompatibilizatoru izpēte

Divkomponentu sistēmu specifika ir tā, ka atsevišķas sistēmas komponentes reaģē tikai pēc to samaisīšanas, bet nereaģē pašas ar sevi un apkārtējo vidi. Lai optimizētu divkomponentu sistēmas darbību, nepieciešams veikt katra individuāla prepolimēra aktivitātes novērtējumu dažādās katalizatoru sistēmās.

Katalizatoru sistēmas - reoloģiskie mērījumi

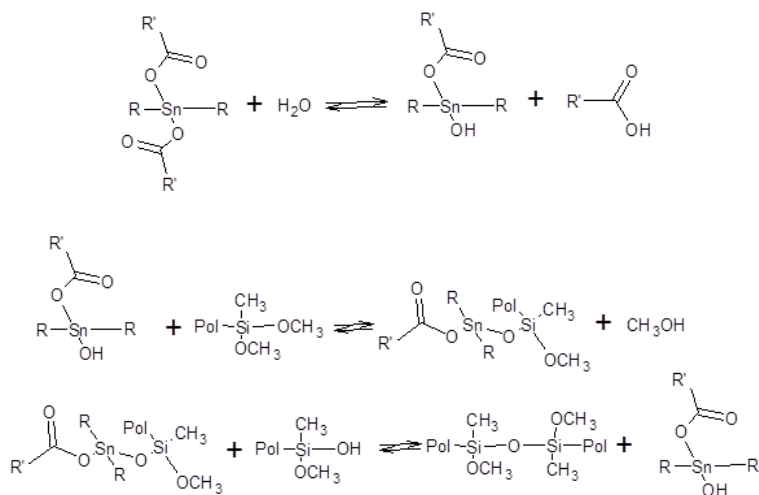
Katalizatoru aktivitātes izvērtējums tika veikts, izmantojot komerciāli pieejamu sililterminētu prepolimēru *SAX 520* un epoksīdsveķus *D. E. R. 331*. Katalītiskā darbība pētīta dažāda veida katalizatoriem:

- Amīnu grupu saturošie katalizatori:
 - 1,3,5-tri(dimetilamino)propilheksahidro-1,3,5-triazīns (*Niax C41*);
 - 1,4-diazabiciklo [2,2,2] oktāns 33% dipropilēnglikola šķīdumā (*Dabco 33LV*);
 - 1,8 Diazabiciklo-7-decēns (*DBU*);
 - Tri-dimetilaminometilfenols (*Ancamine K54*);
 - *DMDEE* (2,2'-dimorfolīndietileteris)
- Alvu saturošie katalizatori:
 - Dioktilalvas dilaurāts (*Tibcat 216*);
 - Dioktilalvas neodekanoāts (*Tibcat 318*);
 - Alvas oksīds (*Tibcat 410*);
- Cinka, Bismuta un cirkonija saturošie organometāliskie katalizatori:
 - Titāna helāts (*Tyzor TOT*);
 - Bismuta neodekanoāts (*Bicat 8108M*);
 - Cirkonija/Bismuta/cinka neodekanātu maisījums (*Bicat 3184M*);

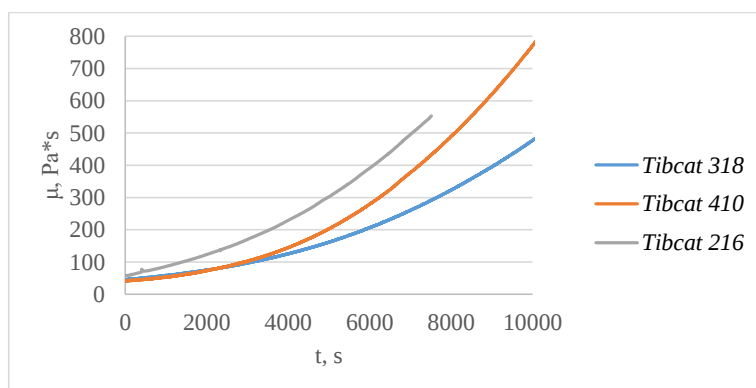
No augstāk redzamā uzskaitījuma varam secināt, ka izvēlētos katalizatorus var iedalīt divās grupās - amīnu un organometāliskie katalizatori. Vienkomponentu sililterminēto prepolimēru sistēmās tradicionāli izmanto alvas tipa katalizatorus, tāpēc tos atsevišķi izdalīsim no pārējiem metālorganiskajiem katalizatoriem, bet EP sistēmām vispopulārākie ir pirmējā amīna tipa katalizatori, tomēr promocijas darbā izvēlējamies izmantot trešējos amīnos, jo pirmējie un otrējie amīni integrējās polimēra tīklā, tā ietekmējot to vispārējās īpašības, tāda sistēma sastāvētu no trīs prepolimēru tipiem, un potenciāli var tikt pētīta citā zinātniskajā darbā. SIL hidrolīzes iniciēšanai nepieciešams pievienot noteiktu ūdens daudzumu, lai notiktu metoksigrupu hidrolīze un tai sekojoša kondensācijas reakcija. Darbā izvēlējamies SIL sistēmai pievienot 0,6 g ūdens uz 100

g SIL prepolimēra. Attiecīgā koncentrācija izvēlēta, balstoties uz potenciālo ūdens saturu, ko sistēmā varētu ienest plastifikators un pildvielas.

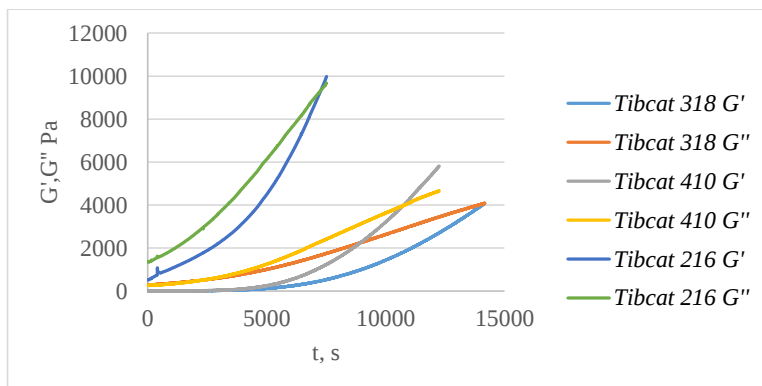
Amīnu, alvas un citu metālorganisko katalizatoru koncentrācijas uz 100 g prepolimēra izvēlējamies, attiecīgi 0,2 % un 4 %. Amīnu un metālorganiskos katalizatorus izvēlējamies lielākajā koncentrācijā (katalizatoru piegādātāju ieteikums), bet alvas katalizatoru koncentrācija izvēlēta no SIL prepolimēru ražotāju ieteikuma vienkomponta SIL prepolimēra sistēmām (0,1 - 0,3 %), potenciāli jo mazāka katalizatoru koncentrācija, jo stabilāka būs sistēma. SIL katalīzes mehānisms ar alvas saturošiem katalizatoriem parādīts attēlā 3.1.1.



3.1.1. att. SIL prepolimēra katalīze ar alvas saturošu katalizatoru [80]



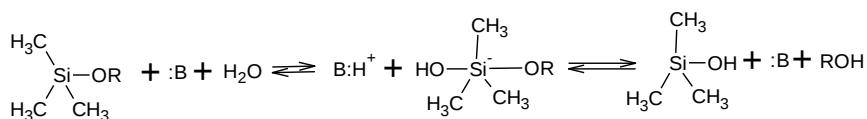
3.1.2. att. Maisījumu viskozitātes izmaiņas SAX 520 sistēmā, izmantojot alvas tipa katalizatorus.



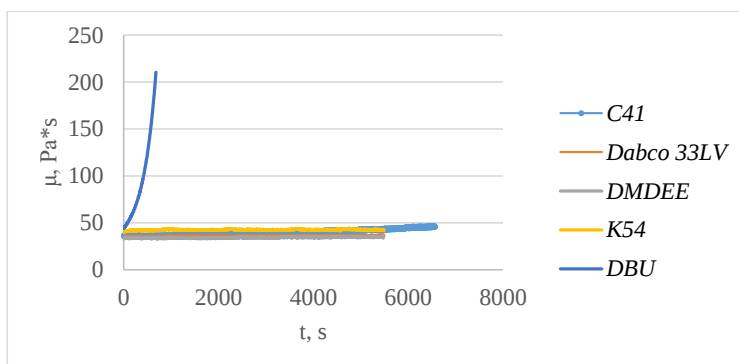
3.1.3. att. Alvas katalizatoru ietekme uz SAX 520 sistēmas elastības un viskozo moduli laikā.

Attēlos 3.1.2. un 3.1.3. parādīts, ka visi izvēlētie alvas tipa katalizatori katalizē SAX 520 sistēmu. Eksperimentālie rezultāti parāda, ka *Tibcat 216* ir visaktīvākais no alvas tipa katalizatoriem, sistēmas viskozitātes (attēls 3.1.2.), elastiskā un viskozā moduļa (3.1.3. attēls) pieaugums ir visstraujākais. SIL prepolimēram ar *Tibcat 216* katalizatoru gelpunkts veidojās pie 8960 Pa pēc 7000 s. Alvu saturošie katalizatori mazās koncentrācijās, joprojām ir izmantojami, dēļ to paaugstinātās efektivitātes, kas nodrošina gan materiāla cietēšanu, gan komponentu stabilitāti un nodrošina mazāku pašizmaksu.

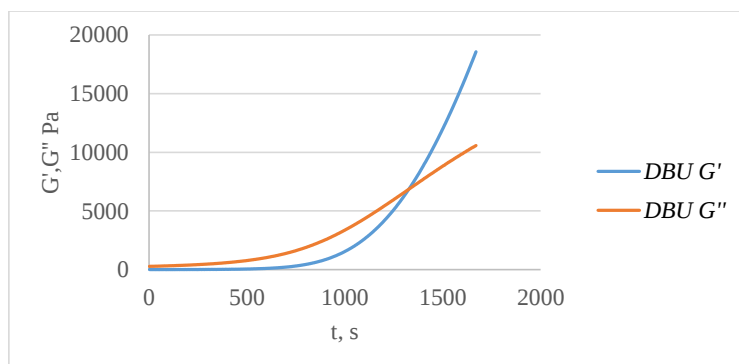
SIL prepolimēru katalīze potenciāli ir iespējama izmantojot amīna tipa katalizatorus, katalīzes mehānisms parādīts attēlā 3.1.4. Kā bāzes elements sistēmā darbojās amīna katalizators, tā kā amīni ir relatīvi vājas bāzes to reaktivitāte ir mazāka kā alvas saturošiem savienojumiem.



3.1.4. att. SIL prepolimēra katalīze ar alvas saturošu katalizatoru [80]

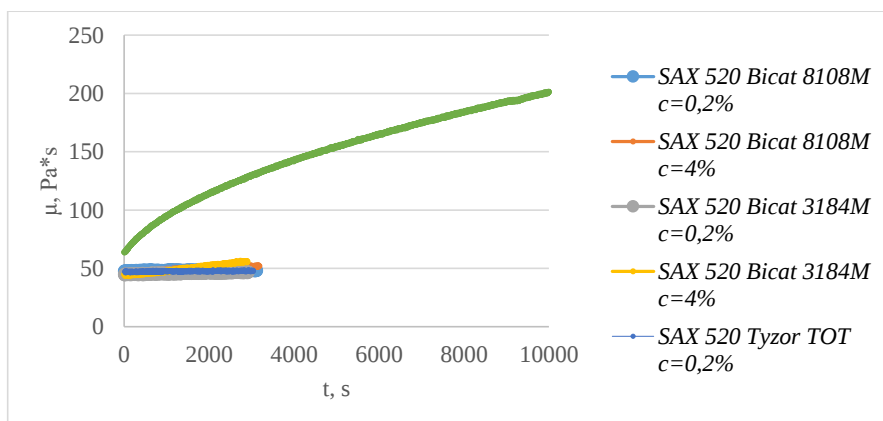


3.1.5. att. Maisījumu viskozitātes izmaiņas SAX 520 sistēmā, izmantojot amīna tipa katalizatorus.

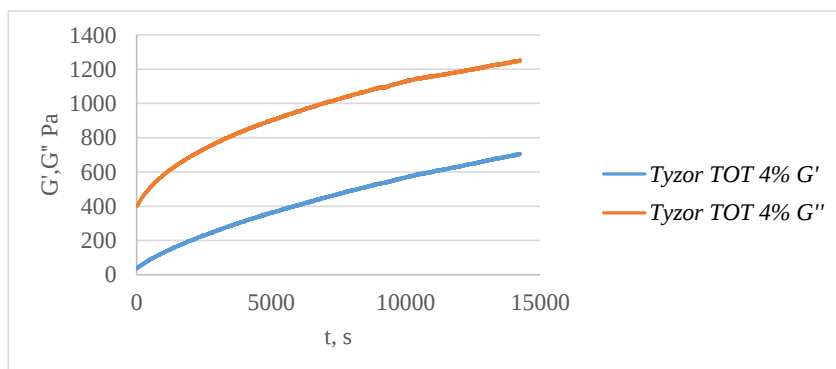


3.1.6. att. DBU katalizatora ietekme uz SAX 520 sistēmas elastības un viskozo moduli laikā.

Eksperimentāli izpētīta amīnu katalizatoru ietekme uz SIL sistēmu (attēls 3.1.5.). Četri (*Niax C41*, *Dabco 33LV*, *Ancamine K54* un *DMDEE*) no pieciem amīna katalizatoriem nozīmīgi neizraisa viskozitātes izmaiņas laikā (vidējās vērtības no 42 līdz 44 Pa*s), no kā var izdarīt secinājumu, ka šie katalizatori nekatalizē sistēmu ar SIL prepolimēru. Viens no amīna tipa katalizatoriem (*DBU*) katalizēja SAX 520 prepolimēru, palielinot maisījuma viskozitāti no 45 līdz 665 Pa*s 200 s laikā, katalizatoru iespējams izmantot, lai nodrošinātu SIL prepolimēra katalīzi. *DBU* katalizatora ietekmē SIL sistēma (attēls 3.1.6.) veido gelpunktu pie 6870 Pa pēc 1328 sekundēm (22,1 min).



3.1.7. att. Maisījumu viskozitātes izmaiņas SAX 520 sistēmā, izmantojot metālorganiskos (*Bicat 8108M*, *Bicat 3184M* un *Tyzor TOT*) katalizatorus.

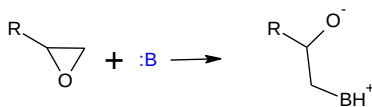


3.1.8. att. Tyzor TOT ietekme SAX 520 sistēmā uz elastības un viskozā moduļa izmaiņām laikā.

Attēlā 3.1.7. rezultāti liecina, ka tikai viens no trim metālorganiskajiem katalizatoriem katalizē SIL sistēmu, turklāt tikai pie augstas katalizatora koncentrācijas (*Tyzor TOT* $c = 4\%$ (maksimālā pētītā katalizatora koncentrācija)). Rezultāti liecina, ka bismuta, cirkonija vai cinka neodekanoāta katalizatori nekatalizē SIL sistēmas, kas potenciāli paver iespēju tos ievadīt SIL komponentē un izmantot EP komponentes katalizē. Attēls 3.1.8. parāda, ka arī pie augstas *Tyzor TOT* koncentrācijas materiāls nesasniedz gēlpunktu, no kā var secināt, ka to nevarēs izmantot SIL katalīzei, kā arī tie nebūs stabili SIL komponentē, tādēļ to nevar izmantot divkomponentu SIL/EP kompozīcijās.

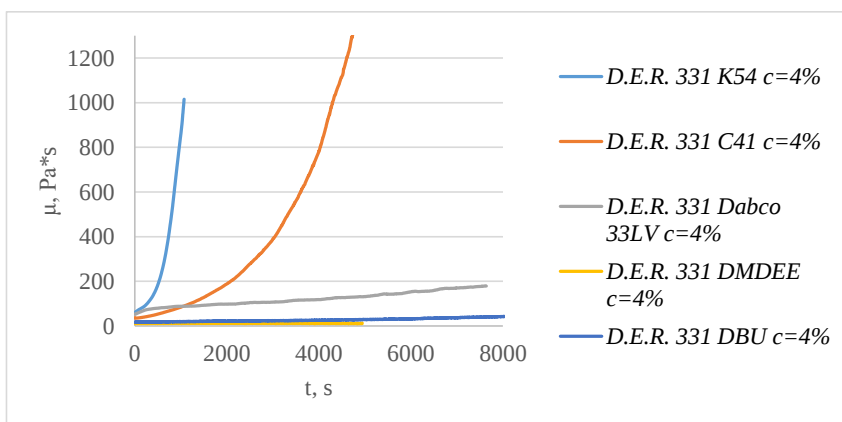
Epoksīdu sistēmā testējām tos pašus katalizatorus, kurus SIL sistēmā, iegūstot pilnu ainu par katalizatoru sistēmu, ko izmantosim promocijas darbā.

Epoksīdu saturošu sistēmu katalizē tradicionāli izmanto amīna tipa katalizatorus, tādēļ arī tiem pievērsām pastiprinātu uzmanību [81].

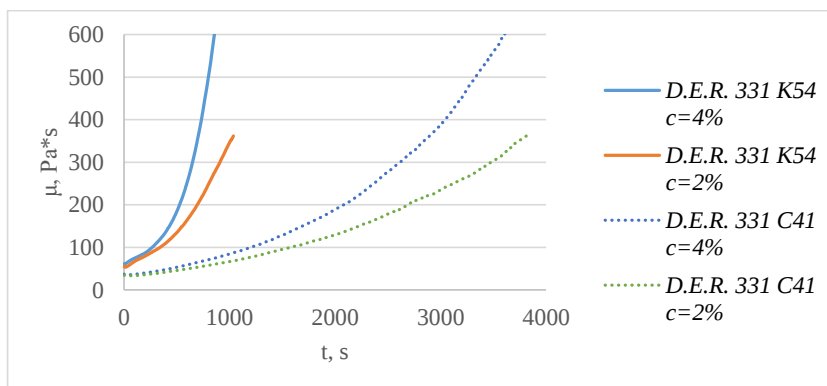


3.1.9. att. Epoksīdu tipa savienojumu katalīze izmantojot amīna tipa katalizatorus

D. E. R. 331 sistēmai veicām tikai viskozitātes izmaiņas testus, jo savienojumam ir lineāra struktūra, kurai nepieciešams šķērssaistīšanās aģents, lai veidotos 3D struktūra.



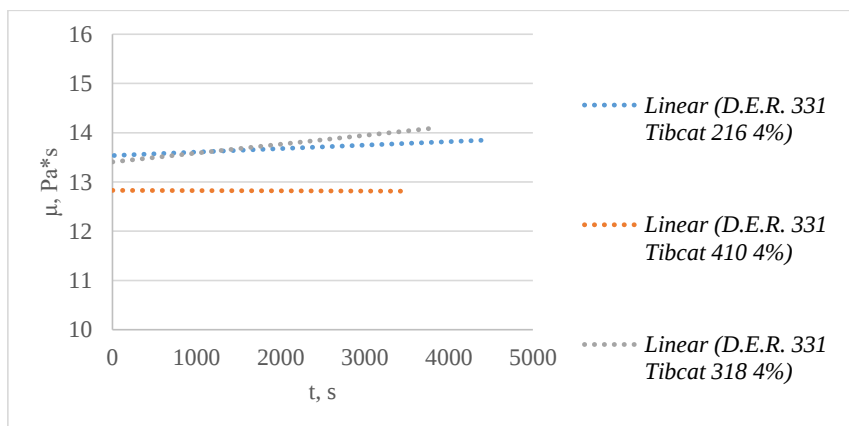
3.1.10. att. Maisījumu viskozitātes izmaiņas *D. E. R. 331* sistēmā, izmantojot amīna tipa katalizatorus.



3.1.11. att. Maisījumu viskozitātes izmaiņas *D. E. R. 331* sistēmā, izmantojot amīna tipa katalizatorus *Ancamine K54* un *Niax C41* dažādās koncentrācijās.

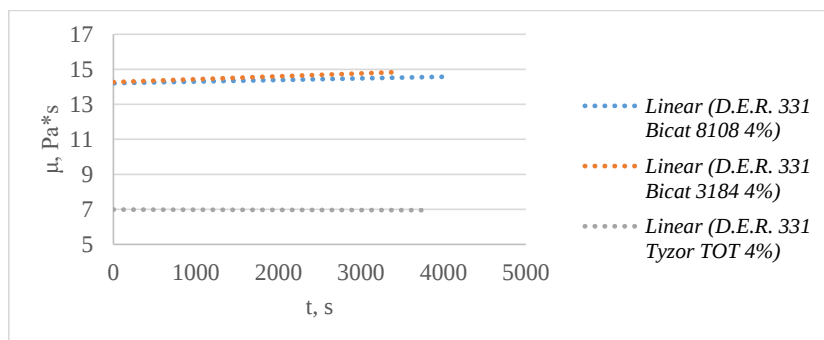
Attēlā 3.1.10. redzams, ka divi no pieciem amīniem katalizē *D. E. R. 331* epoksīda sveķu sistēmu. *Ancamine K54* ir plaši zināms trešējā amīna katalizators epoksīdsistēmu katalizēšanai, kas balstoties uz datiem (attēls 3.1.10) katalizē visātrāk EP sistēmu, tomēr šis katalizators ir toksiskākais, tādēļ turpmākajā darbā izvēlējamies izmantot amīnu *Niax C41*, kura bīstamība ir būtiski mazāka. Abus katalizatorus, iespējams, izmantot

SIL/EP sistēmā, jo tie katalizē *D. E. R. 331* sistēmu, bet nekatalizē *SAX 520. DBU* katalizators nekatalizē *D. E. R. 331* sistēmu, tādēļ ar to potenciāli iespējams aizstāt alvas katalizatoru SIL sistēmu katalīzei. Tomēr turpmākajā darbā izvēlējamies izmantot alvas saturošu katalizatoru, dēļ to mazās, efektīvās katalizatora koncentrācijas, kas atvieglos reālo sistēmu izveidi. Individuāli analizējot alvas tipa katalizatorus, *Ancamine K54* un *Niax C41*, var secināt, ka samazinot divas reizes katalizatoru koncentrāciju reakcijas ātrums samazinās (attēls 3.1.11.), tomēr ātruma samazinājums nav relatīvi liels.



3.1.12. att. Maisījumu viskozitātes izmaiņas *D. E. R. 331* sistēmā, izmantojot alvas tipa katalizatorus.

Alvu saturoši katalizatori nekatalizē *D. E. R. 331* sistēmu, tādējādi padarot šāda tipa katalizatorus izmantojamus, SIL/EP divkomponentu sistēmu katalīzei SIL komponentē. Alvas katalizatori pat mazās koncentrācijās (0,2 %) katalizē SIL sistēmu, un augstās koncentrācijas (4 %) nekatalizē EP sistēmu, kas parāda, ka katalizatoru ievadot EP komponentē, saglabāsies EP komponentes stabilitāte, un tiks nodrošināta materiāla katalīze, pēc komponentu samaisīšanas.



3.1.13. att. Maisījumu viskozitātes izmaiņas *D. E. R. 331* sistēmā, izmantojot alvas tipa katalizatorus.

Metālorganiskie katalizatori nekatalizē *D. E. R. 331* un SIL sistēmas, tādēļ tos nevar izmantot kā katalizatorus pētāmajā sistēmā.

Turpmākajā darbā SIL prepolimēra katalīzei izmantojām *Tibcat 216* (0,2 %), un EP prepolimēram (1,6 %) attiecīgi uz 100 g prepolimēra.

3.2. Kompatibilizatoru pētījumi sililterminētu prepolimēru/ epoksīdsveķu modeļsistēmās

Kompatibilizatoru efektivitātes pētījumiem izveidojām modeļsistēmas, kuras sastāvēja no SIL (*SAX 520*) / EP (*D. E. R. 331*) maisījumiem intervālā no 100/0 līdz 30/70. Pēc prepolimēru attiecības 30/70 eksperimentālie rezultāti liecina, ka materiāls strauji zaudē elastību, un šāda veida sistēmas nav mūsu intereses lokā. Kompozīcijas sastāvs bez kompatibilizatora parādīts tabulā 3.2.1.

3.2.1. tabula

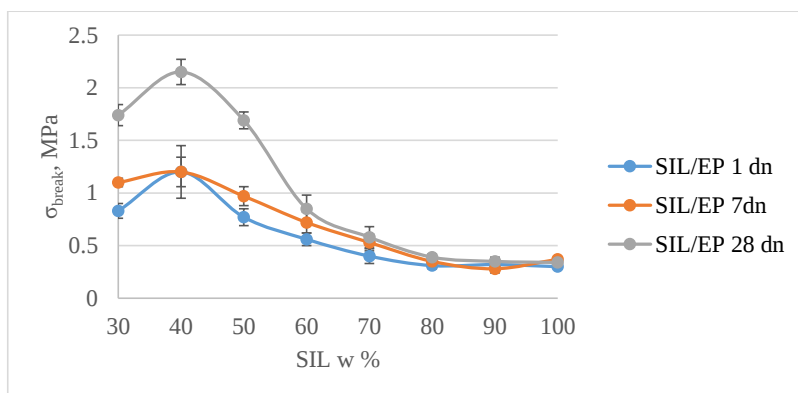
Divkomponentu SIL/EP modeļsistēmu receptūra.

	masa (g)							
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70
<i>SAX 520</i>	100	90	80	70	60	50	40	30
<i>D. E. R. 331</i>	0	10	20	30	40	50	60	70
<i>Tibcat 216</i>	0,2	0,18	0,16	0,14	0,12	0,1	0,08	0,06
<i>Niax C41</i>	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,1	1,2	1,4
Ūdens	0,67	0,6	0,53	0,46	0,39	0,32	0,25	0,18

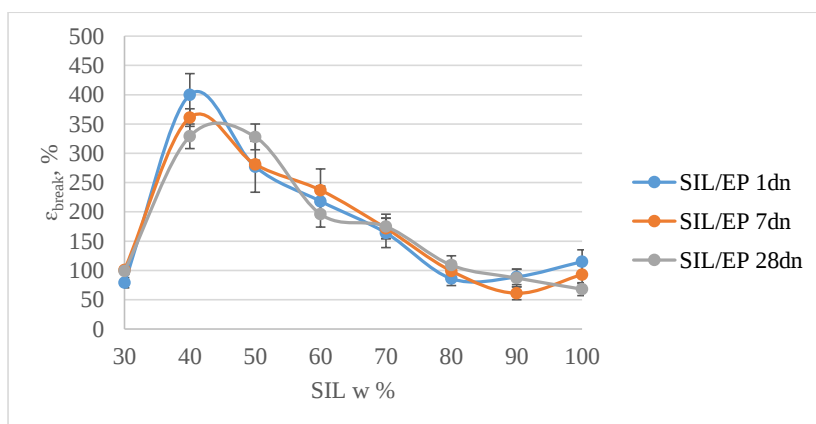
Promocijas darba ietvaros uzskatām, ka nenozīmīgas izmaiņas uz materiāla īpašībām ir līdz 10 % no sākotnējās vērtības (references materiāls).

Divkomponentu sistēmas SIL/EP mehānisko īpašību izpēte

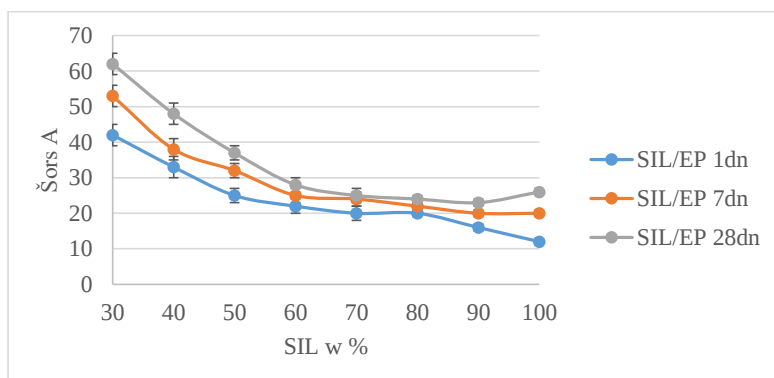
Katalizatori un to koncentrācijas tika izvēlētas, analizējot eksperimentālos katalizatoru aktivitāšu rezultātus. Tie parādīja, ka efektīvākais katalizators SIL komponentei ir *Tibcat 216*, bet EP komponentei amīna tipa katalizators *Niax C41*, dēļ tā mazākās bīstamības, salīdzinot ar *Ancamine K54*. Katalizatoru koncentrācijas izvēlētas, balstoties uz datiem par viskozitātes pieaugumu laikā (uz 100 g *SAX 520* c = 0,2 % *Tibcat 216* un uz 100 g *D. E. R. 331* 2 g *Niax C41*). Attiecīgās koncentrācijas izvēlētas, lai aptuveni viskozitāšu pieaugumi (2000 Pa*s, *SAX 520* (*Tibcat 216*) sasniedz pēc 3400 s, *D. E. R. 331* (*Niax 41*) sasniedz pēc 2800 s) būtu salīdzināmi, nedominējot vienam konkrētam polimēra tipa tīklam. Pievienotais ūdens daudzums izvēlēts, balstoties uz SIL prepolimēru ražotāju ieteikumiem, par potenciālo ūdens daudzumu, kas nepieciešams, lai nodrošinātu SIL prepolimēru hidrolīzi. Sākotnēji eksperimentus veicām sistēmai bez kompatibilizatora, to sastāvs parādīts tabulā 3.2.1. Sistēmu samaisīšana un testējamo paraugu izgatavošana aprakstīta metodiskajā sadaļā (2.2.1. un 2.2.5.).



3.2.1. att. Sagraušanas stiprība stiepē SIL/EP sistēmām bez kompatibilizatora.



3.2.2. att. Sagraušanas deformācija stiepē SIL/EP sistēmām bez kompatibilizatora.



3.2.3. att. Šora A vērtība SIL/EP sistēmām bez kompatibilizatora.

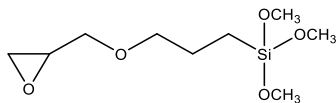
Literatūras apskatā aprakstīta divkomponentu SIL/EP sistēma, kurā SIL prepolimērs nodrošina, tās pietiekamu deformējamību (augstas sagraušanas

deformācijas vērtības), bet EP ir stingrais polimēra tīkla elements. Sistēmai ir jāsasniedz balanss starp abiem, lai tā spētu uzrādīt savas maksimāli iespējamās mehāniskās īpašības (attēli 3.2.1. un 3.2.3.). Konkrētajā gadījumā SIL prepolimērs ir ar lielu molekulmasu ($M = 32000 \text{ g/mol}$), un, ja tajā neievada stingus elementus, kuri spējīgi mijiedarboties ar SIL molekulām, polimērrežģis nespēj izveidot balansētu, 3D polimēra tīklu, SIL molekulām izveidojot haotisku kamolveida režģi, rezultātā uzrādot zemas mehāniskās īpašības. Modeļsistēmu eksperimentos izmantojam prepolimēru maisījums, mainot to koncentrācijas un katalizatoru daudzumus, lai tie saglabātu savu sākotnējo attiecību pret polimēru. Rezultāti apstiprina (attēli 3.2.1. un 3.2.2.) iepriekš izteikto teoriju, ka pievienojot stingāku prepolimēru (*D. E. R. 331*) palielinās materiālu cietība un sagraušanas stiprība / deformācija stiepē, sasniedzot maksimālo stiepes stiprību prepolimēru SIL/EP attiecībā 40/60, turpmākais EP prepolimēra palielinājums rezultējas sagraušanas stiprības (σ_{break}) un deformācijas (ϵ_{break}) samazinājumā, jo sistēmā paaugstinās stingo elementu daudzums, un rezultātā materiāls kļūst aizvien trauslāks. Materiāla cietība, kas izteikta Šora A vienībās, paaugstinās laikā, palielinoties stingā elementa koncentrācijai. SIL/EP sistēmas bez kompatibilizatora, pēc 1 dienas maksimālajā σ_{break} punktā ($w_{\text{SIL}} = 40 \%$) sasniedz 1,2 MPa, pie $\epsilon_{\text{break}} 400 \%$, uzrādot cietību pēc Šora A skalas 33. Pēc 7 dienām saglabājās SIL/EP attiecība, pie kuras sistēma uzrādīja maksimālo σ_{break} un ϵ_{break} stiepē, palielinoties stiprībai stiepē līdz 1,23 MPa, bet deformācija stiepē samazinājās no 400 % līdz 361 %. Cietības vērtībai pie attiecīgās prepolimēru attiecības palielinoties līdz 38 vienībām. Pēc 28 dienām kompozīcijas σ_{break} vērtība stiepē palielinājās līdz 2,15 MPa, samazinoties ϵ_{break} vērtībai līdz 329 %, un sistēmas cietība vērtība palielinājās līdz 48 vienībām, kas izskaidrojams ar to, ka laikā palielinās šķērssaišu daudzums.

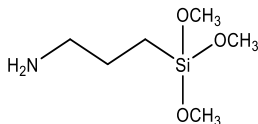
Ievērojot, ka sistēmām bez kompatibilizatora mehāniskās vērtības ir salīdzinoši zemas, promocijas darba ietvaros izvirzījām mērķi iegūt materiālus ar augstākām σ_{break} vērtībām stiepē (vismaz 2 reizes), kā arī paplašinot potenciālo substrātu skaitu pret kuriem izveidotajam materiālam veidojās adhēzija. Viens no iemesliem kādēļ materiāls uzrāda zemas mehānisko īpašību vērtības varētu būt, ka prepolimēru sistēmas nav saistītas vienotā polimēra tīklā, tādējādi katra prepolimēra sistēma veido atsevišķus segmentus, praktiski, savā starpā mijiedarbojoties tikai ar fizikālajām vai ūdeņraža saitēm. Lai panāktu augstākas mehānisko īpašību vērtības, nepieciešams integrēt abus prepolimērus vienotā polimēra tīklā.

SIL/EP sistēmās kā kompatibilizatorus, iespējams, izmantot silānus, tādēļ, ka tie ir spējīgi reaģēt gan ar SIL, gan ar EP prepolimēriem. Promocijas darbā eksperimentāli izmantotie silāni uzrādīti zemāk:

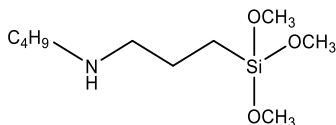
- Glicidiloksipropiltrimetoksisilāns (*es*);



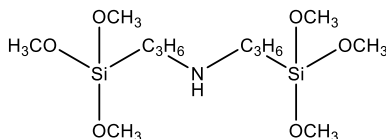
- 3-aminopropiltrimetoksisilāns (*am*);



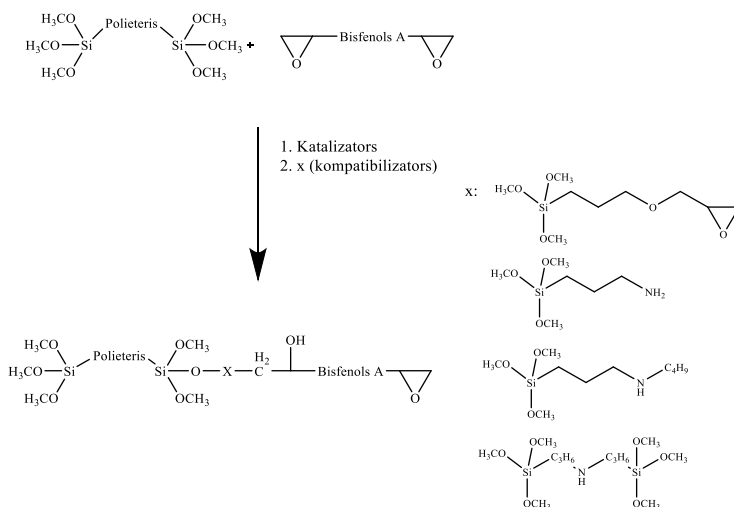
- N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilāns (*sam*);



- bis(3-(trimetoksisilil)propilamīns (*bsa*);



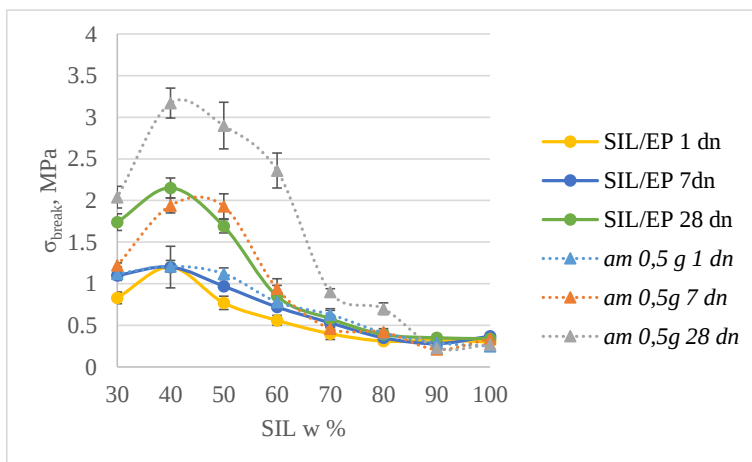
Dēļ vairākām funkcionālajām grupām silāni ne tikai darbojās kā kompatibilizatori, bet arī kā šķērssaistīšanās aģenti, tā potenciāli palielinot materiāla σ_{break} stiepē un cietību, kā arī samazinot tā ϵ_{break} vērtības. Šī aspekta dēļ nepieciešams apskatīt kompatibilizatoru radīto efektu trīs dažādās koncentrācijās – 0,5; 1,5 un 2,5 g uz 100 g polimēra maisījuma.



3.2.4. att. Divkomponentu SIL/EP sistēmas kompatibilizatora integrācijas shēma.

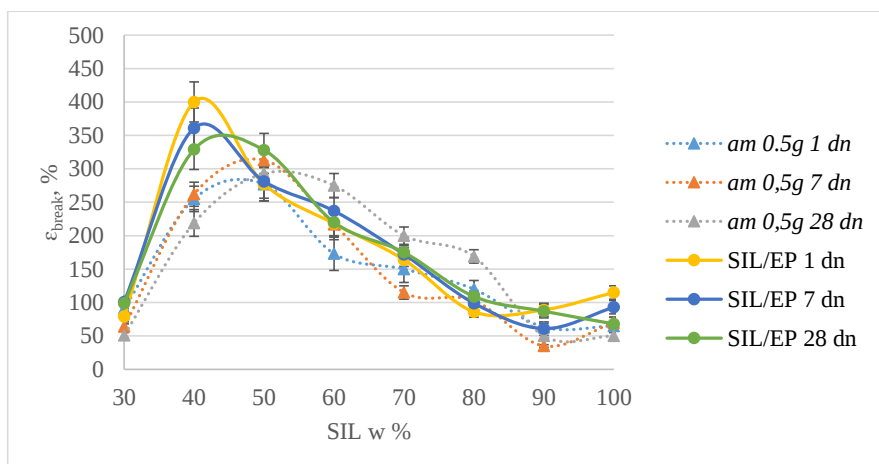
Silānu, tāpat kā SIL prepolimēru katalīze notiek pēc hidrolīzes un sekojošas kondensācijas reakcijas mehānisma, veidojot SIL + silāna polimēra tīklu. Epoksīdgrupu saturoši savienojumi tiek iekļauti kopējā polimēra tīklā, nukleofilas pievienošanas rezultātā integrējoties EP polimēra tīkla segmentam pie kopējā polimēra tīkla. Ikviens no pētītajiem silāniem potenciāli var reaģēt ar SIL un EP prepolimēriem, veidojot tiltu starp polimēra segmentiem, potenciāli uzlabojot materiāla vispārējās īpašības.

3-aminopropiltrimetoksisilāna (*am*) ietekme uz SIL/EP sistēmas mehāniskajām īpašībām



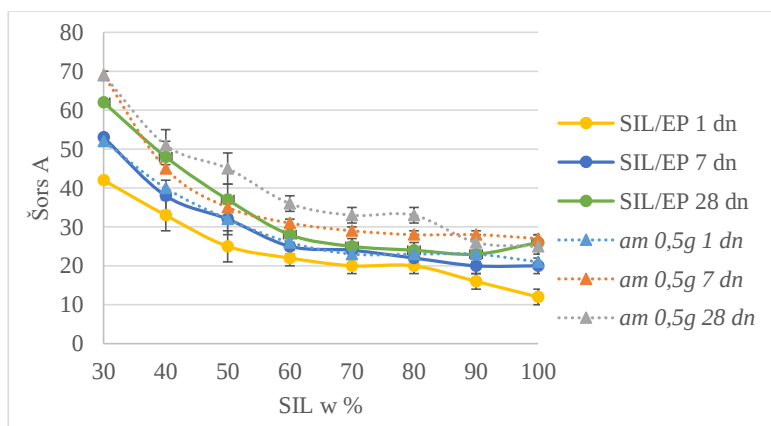
3.2.5. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *am* (0,5 g uz 100 g prepolimēra), stipres sagraušanas stiprības atkarība no SIL koncentrācijas.

Attēlos 3.2.5. - 3.2.7. parādītas materiālu mehānisko īpašību izmaiņas laikā SIL/EP sistēmām, kuras savietotas ar 0,5 g kompatibilizatora *am* uz 100 g prepolimēru maisījuma. Kā sagaidāms, kompozīciju sagraušanas stiprība (σ_{break}) stiepē palielinās laikā, maksimumu uzrādot SIL/EP attiecību diapazonā no 50/50 līdz 40/60, kas novērojams plašākā diapazonā, salīdzinot ar referenci bez kompatibilizatora, kurā pēc 28 dienu cietēšanas maksimums novērojams pie SIL/EP attiecības 40/60. Pēc 1 dienas, sistēmu σ_{break} stiepē, salīdzinot ar referenci, nozīmīgi neuzlabojās, taču pēc 7 dienām stiprības pieaugums vērojams pēc SIL/EP attiecības 60/40 (palielinoties EP koncentrācijai), maksimumā palielinoties par 58 % (1,97 MPa), salīdzinot ar references materiālu. Pēc 28 dienām sistēmas σ_{break} pieaugums vērojams jau pēc SIL/EP attiecības 90/10, tās maksimumā palielinoties par 47 % (3,17 MPa), salīdzinot ar referenci.



3.2.6. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *am* (0,5 g uz 100 g prepolimēra), stiepes sagraušanas deformācijas atkarība no SIL koncentrācijas.

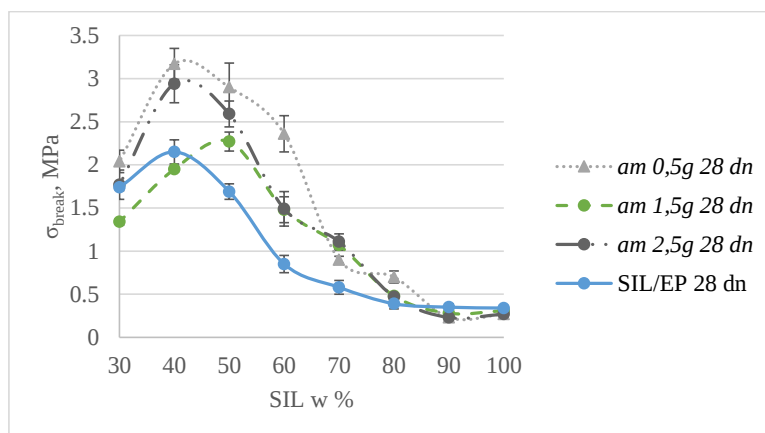
Kompatibilizētu sistēmu sagraušanas deformācijas (ϵ_{break}) vērtības laikā nozīmīgi nemainās, maksimālo vērtību uzrādot pie prepolimēru attiecības 50/50. Pēc 28 dienām ar *am* kompatibilizēto sistēmu ϵ_{break} , tās maksimumā sasniedza 293 %, kas ir par 11 % mazāka, salīdzinot ar references sistēmu. Sagraušanas stiprības pieaugums ($\Delta\sigma_{break} = 1,23$ MPa) un relatīvi mazais deformācijas samazinājums ($\Delta\epsilon_{break} = 35$ %) stiepē liecina, ka *am* veic sistēmas kompatibilizatora funkciju, saistot SIL un EP polimēra tīklu režģus, palielinot sistēmas stiprību un nozīmīgi nesamazinot tās deformāciju.



3.2.7. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *am* (0,5g uz 100 g prepolimēra), cietības atkarība no SIL koncentrācijas.

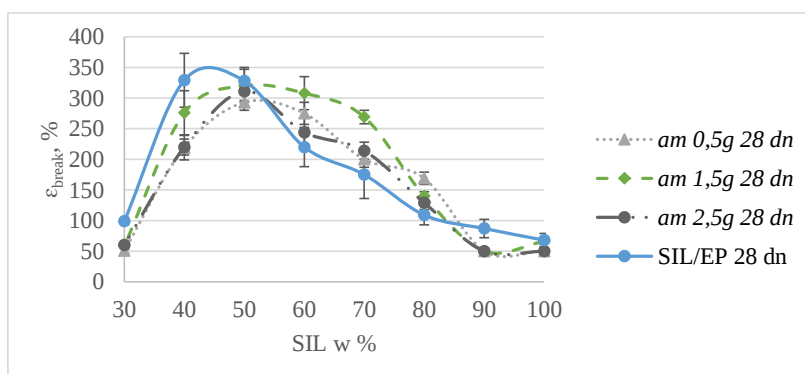
Cietības vērtības palielinās *am* ievadīšanas rezultātā, kā arī, palielinoties EP koncentrācijai, pēc 28 dienām sasniedzot Šora A vērtību 69, kas par 11 % ir augstāka, kā references sistēmai pēc 28 dienām (62).

Testēšanas rezultāti pie *am* koncentrācijām 1,5 un 2,5 g uzrādīja līdzīgas tendences, tādēļ izvēlējamies attēlot sistēmu stiprību un deformāciju stiepē, kā arī cietību tikai pēc 28 dienu cietināšanas 23 °C 50 % mitrumā.



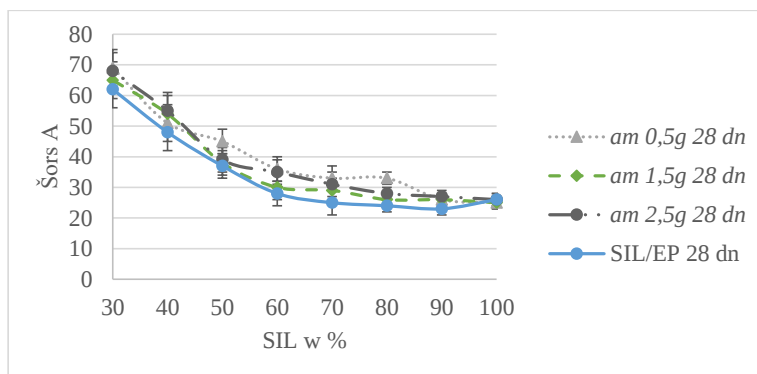
3.2.8. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *am*, stiepes sagraušanas stiprības atkarība no SIL koncentrācijas pēc 28 dienām.

Divkomponentu SIL/EP sistēmai, pievienojot kompatibilizatoru *am* sistēmas stiepes sagraušanas stiprība (σ_{break}) pieaug (pēc 28 dienām), salīdzinot ar referenci. Stiprība stiepē nepalielinās proporcionāli *am* pieaugumam, kas liecina, ka *am* funkcija kā kompatibilizatoram ir limitēta (atkarīga no iemaisīšanās kvalitātes, polimēru segmentu izveides). Sistēmām ar kompatibilizatoru *am* σ_{break} stiepē maksimums palielinājās par 47 % (0,5 g), 21 % (1,5 g) un 30 % (2,5 g), salīdzinot ar references maksimālo vērtību. Rezultāti parāda, ka visefektīvāk sistēmas stiepes σ_{break} vērtības palielinās pie *am* koncentrācijas 0,5 g uz 100 g prepolimēra.



3.2.9. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *am*, stiepes sagraušanas deformācijas atkarība no SIL koncentrācijas pēc 28 dienām.

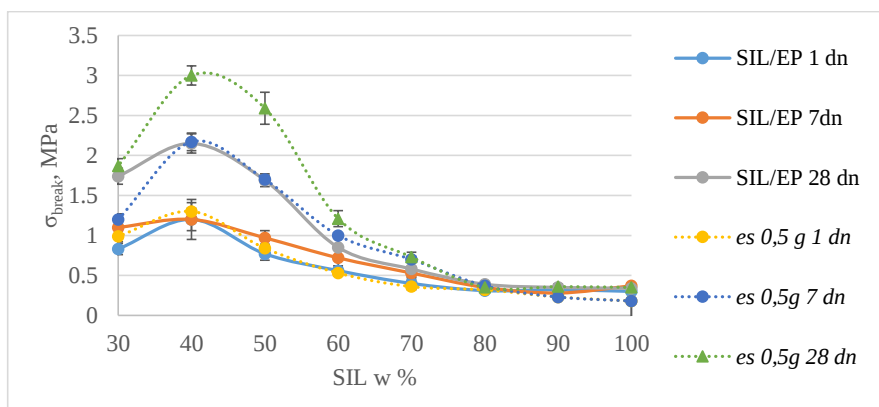
Divkomponentu sistēmai SIL/EP, pievienojot kompatibilizatoru *am* (trīs dažādās koncentrācijās), tās sagraušanas deformācijas (ϵ_{break}) vērtības (pēc 28 dienām) būtiski nemainās, salīdzinot ar references vērtībām (attēls 3.2.8.). Sistēmu ϵ_{break} vērtības ar kompatibilizatoru maksimumos samazinājās par 11 % (0,5 g), 3 % (1,5 g) un 5 % (2,5 g), norādot, ka silāna ietekme uz materiāla deformāciju ir nenozīmīga. Efekts, ka sistēmām nenozīmīgi samazinās ϵ_{break} un paaugstinās σ_{break} , norāda, ka *am* sistēmā galvenokārt veic kompatibilizatora funkciju.



3.2.10. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *am*, cietības atkarība no SIL koncentrācijas pēc 28 dienām.

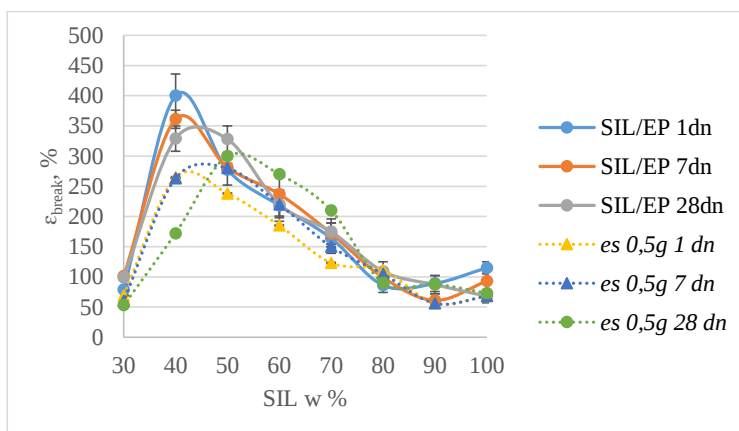
SIL/EP sistēmu cietība palielinās praktiski visā testēšanas diapazonā, pievienojot kompatibilizatoru *am*, neatkarīgi no pievienotās koncentrācijas. Tomēr cietības pieaugums ir relatīvi niecīgs, maksimumā palielinoties vien par 6 Šora A vienībām.

Glicidiloksipropiltrimetoksisilāna (*es*) ietekme uz sistēmas mehāniskajām īpašībām



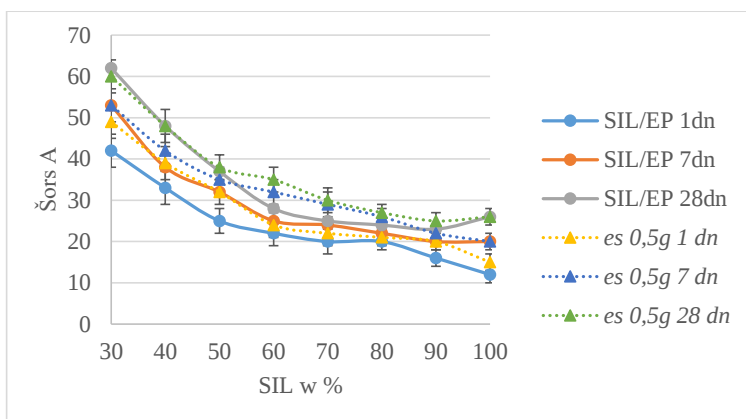
3.2.11. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *es* (0,5 g uz 100 g prepolimēra), stiepes sagraušanas stiprības atkarība no SIL koncentrācijas.

Attēlos 3.2.11. - 3.2.13. parādītas pētāmo modeļsistēmu mehānisko īpašību izmaiņas laikā SIL/EP sistēmām, kuras savietotas ar kompatibilizatoru *es*, koncentrācijā 0,5 g uz 100 g prepolimēru maisījuma. Kompozīciju sagraušanas stiprība (σ_{break}) stiepē palielinās laikā, maksimumu uzrādot SIL/EP attiecībā 40/60, kas laikā nemainās gan references sistēmai, gan ar kompatibilizatoru *es*. Stiepes σ_{break} salīdzinot, ar referenci, praktiski neuzlabojās pēc 1 dienas, bet pēc 7 dienām palielinājās jau pēc SIL/EP attiecības 80/20 (palielinoties EP koncentrācijai), maksimumā uzrādot par 76 % (2,17 MPa) augstāku vērtību, salīdzinot ar referenci. Pēc 28 dienām σ_{break} stiepē pieaug pēc SIL/EP attiecības 80/20, maksimumā palielinoties par 40 % (3,0 MPa), salīdzinot ar references paraugu pēc 28 dienu uzglabāšanas 23 °C 50 % mitrumā.



3.2.12. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *es* (0,5 g uz 100 g prepolimēra), stiepes sagraušanas deformācijas atkarība no SIL koncentrācijas.

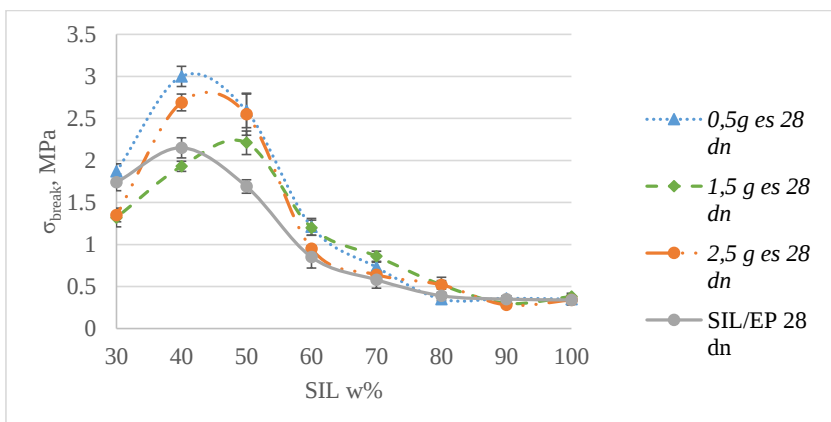
Kompatibilizētu sistēmu sagraušanas deformācijas (ϵ_{break}) vērtības laikā svārstās, kas liecina par *es* duālo funkciju SIL/EP sistēmā. Pēc 1 dienas sistēmas ar *es* kompatibilizatoru maksimālo ϵ_{break} vērtību uzrāda SIL/EP attiecībā 40/60, pēc 7 un 28 dienām novirzoties uz 50/50. Pēc 28 dienām, ϵ_{break} vērtība maksimumā sasniedza 300 %, kas ir par 9 % mazāka, nekā sistēmai bez kompatibilizatora. Sagraušanas stiprības pieaugums un relatīvi mazais ϵ_{break} samazinājums liecina, ka *es* veic kompatibilizatora funkciju.



3.2.13. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru es (0,5 g uz 100 g prepolimēra), cietības atkarība no SIL koncentrācijas.

Cietības vērtības palielinās es ievadišanas rezultātā, kā arī, palielinoties EP koncentrācijai. Pēc 28 dienām maksimumā sistēma sasniedza Šora A vērtību 60, kas ir tikai par 3 % mazāka, kā references sistēmai (62).

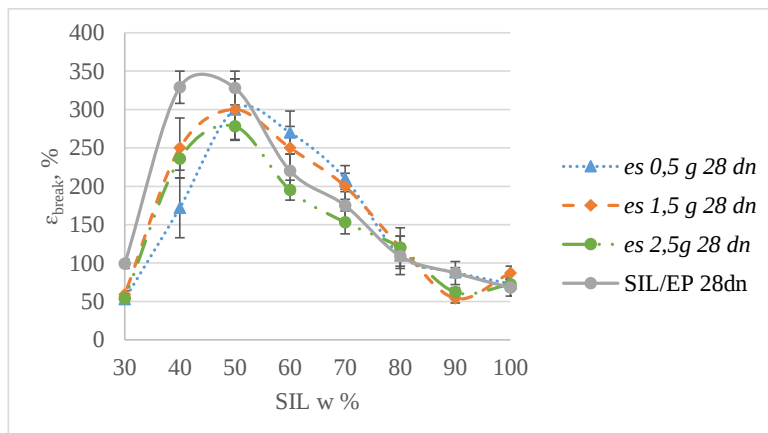
Testēšanas rezultāti pie es koncentrācijām 1,5 un 2,5 g uz 100 g prepolimēru maisījuma uzrādīja līdzīgas tendences, tādēļ izvēlējamies attēlot attiecīgo sistēmu σ_{break} un ϵ_{break} stiepē, kā arī cietību tikai pēc 28 dienu izturēšanas standartapstākļos.



3.2.14. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru es, stiepes sagraušanas stiprības atkarība no SIL koncentrācijas pēc 28 dienām.

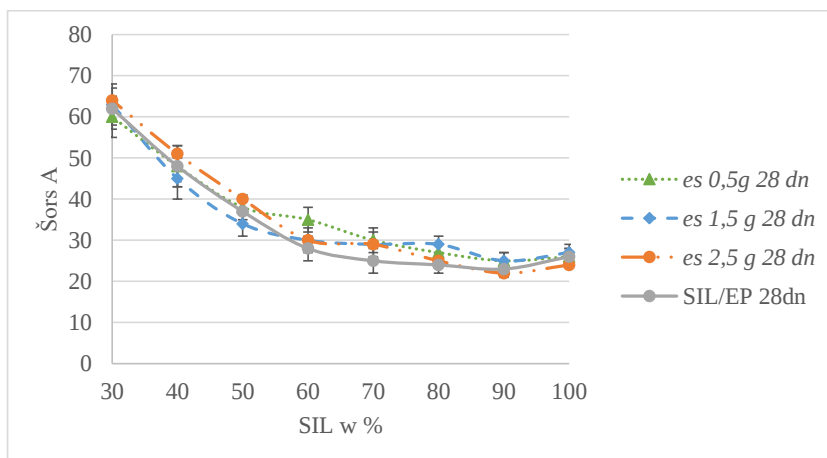
Divkomponentu SIL/EP sistēmai, pievienojot kompatibilizatoru es sistēmas stiepes sagraušanas (σ_{break}) stiprība lielākoties pieaug (izņemot pie augstām SIL prepolimēra koncentrācijām, kur vērtības visām sistēmām ir praktiski vienādas), salīdzinot ar referenci. Tomēr σ_{break} nepieaug proporcionāli es pieaugumam. Sistēmām ar kompatibilizatoru es σ_{break} stiepē maksimumos palielinās par 40 % (0,5 g), 19 % (1,5 g)

un 25 % (2,5 g), salīdzinot ar references paraugu. Rezultāti parāda, ka visefektīvāk sistēmas σ_{break} vērtības palielinās pie es koncentrācijas 0,5 g uz 100 g prepolimēra.



3.2.15. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru es, stiepes sagraušanas deformācijas atkarība no SIL koncentrācijas pēc 28 dienām.

Divkomponentu sistēmai SIL/EP, pievienojot kompatibilizatoru es, sistēmu sagraušanas deformācijas (ϵ_{break}) vērtības (pēc 28 dienām) būtiski nemainījās, salīdzinot ar references vērtībām (attēls 3.1.14.). Sistēmu ϵ_{break} vērtības ar kompatibilizatoru to maksimumos samazinājās par 9 % (0,5 g), 8 % (1,5 g) un 11 % (2,5 g), norādot, ka silāna ietekme kā šķērssaistītājam uz materiāla ϵ_{break} vērtībām ir niecīga (mērījumu kļūdu robežās). Rezultāti parāda, ka gan sagraušanas stiprības, gan deformācijas izmaiņas stiepē nav lielas, no kā varam secināt, ka es ir slikts sistēmas kompatibilizators.

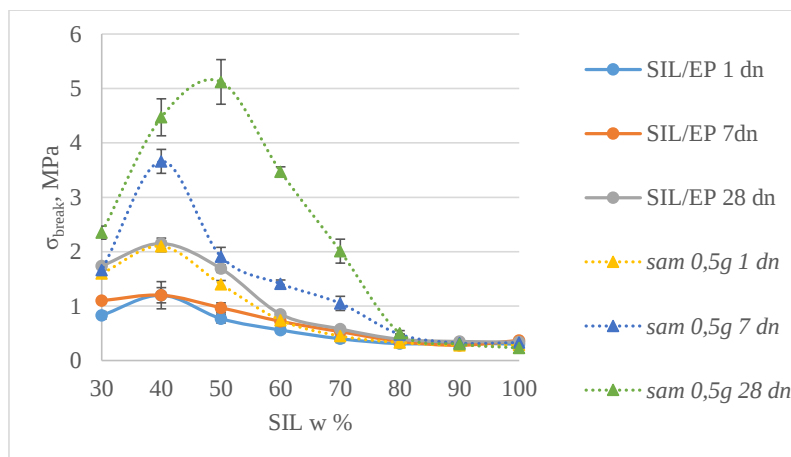


3.2.16. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru es, cietības atkarība no SIL koncentrācijas pēc 28 dienām.

Pievienojot SIL/EP sistēmai kompatibilizatoru *es* cietības vērtības nozīmīgi nemainās, salīdzinot ar references paraugu.

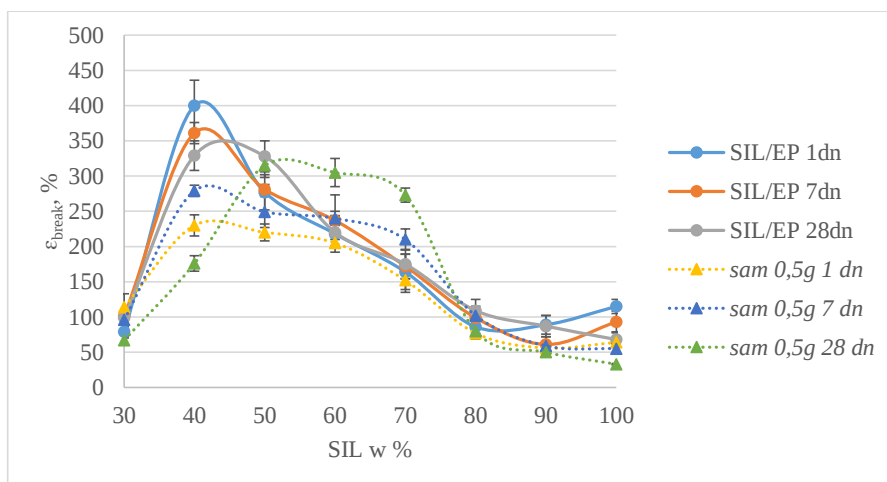
Kompatibilizators *es* palielināja σ_{break} vērtības līdzīgi kā *am* (maksimums $\sigma_{\text{es}} = 3$ MPa (40 %), $\sigma_{\text{am}} = 3,17$ MPa (47 %)), salīdzinot ar references materiālu, bet nozīmīgi nesamazināja ϵ_{break} vērtības (maksimums, pie tās pašas silāna koncentrācijas (0,5 g) $\epsilon_{\text{es}} = 301$ % (9 %), $\epsilon_{\text{am}} = 328$ % (5 %)), salīdzinot ar references sistēmām. Abi silāni nozīmīgi neizmainīja materiāla cietību. Apkopojot rezultātus var secināt, ka abi pētītie kompatibilizatori (*am* un *es*), veic kompatibilizācijas funkciju, tomēr pētīto mehānisko īpašību uzlabojums viennozīmīgi neparāda, ka pētītie silāni *am* un *es* ir efektīvi kā kompatibilizatori.

N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilāna (*sam*) ietekme uz sistēmas mehāniskajām īpašībām



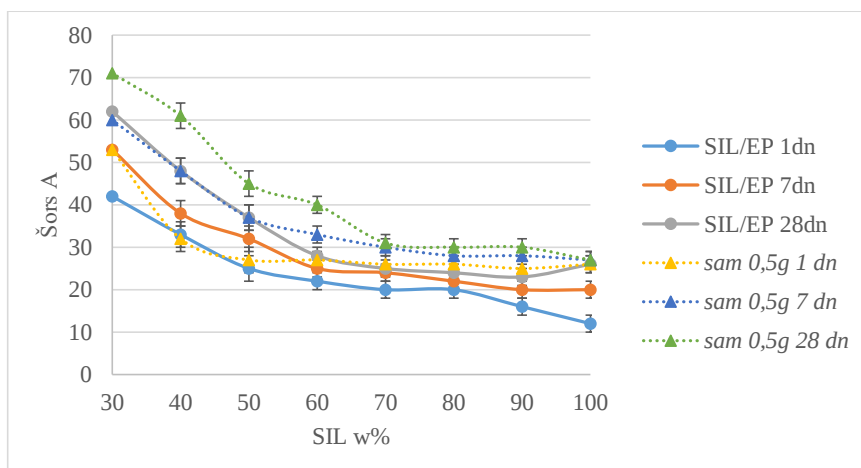
3.2.17. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *sam* (0,5 g uz 100 g prepolimēra), stiepes sagraušanas stiprības atkarība no SIL koncentrācijas.

Attēlos 3.2.17. - 3.2.19. parādītas materiālu mehānisko īpašību izmaiņas laikā SIL/EP sistēmām, kuras kompatibilizētas ar 0,5 g *sam* uz 100 g prepolimēra maisījuma. Kompozīciju sagraušanas stiprība (σ_{break}) stiepē palielinās laikā, maksimumu uzrādot SIL/EP attiecībā 40/60, kas pēc 28 dienām nobīdās uz 50/50. Sistēmu σ_{break} , salīdzinot ar referenci, jau pēc 1 dienas maksimumā gandrīz sasniedz vērtību (2,1 MPa), ko references paraugs uzrādīja tikai pēc 28 dienām, norādot uz tā efektivitāti. Līdzīgi kā *am* un *es* gadījumā, pēc 7 un 28 dienām σ_{break} palielinās, EP koncentrācijai palielinoties virs 20 % no kopējās prepolimēru koncentrācijas. Kompozīciju σ_{break} (28 dienas) sistēmām ar kompatibilizatoru *sam* maksimumā palielinājās par 138 % (5,12 MPa).



3.2.18. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *sam* (0,5 g uz 100 g prepolimēra), stiepes sagraušanas deformācijas atkarība no SIL koncentrācijas.

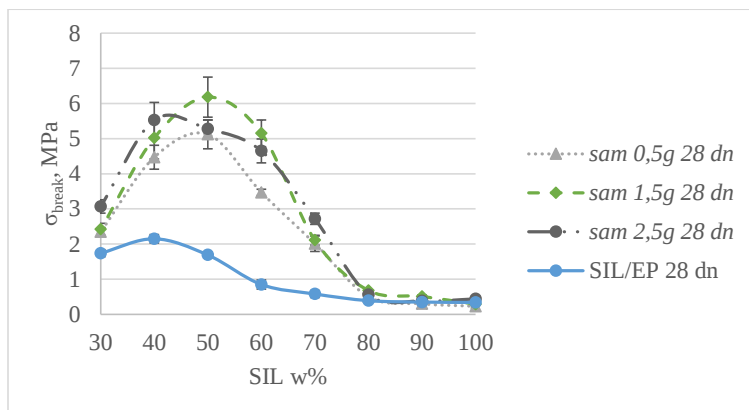
Kompatibilizēto sistēmu sagraušanas deformācijas (ϵ_{break}) vērtības laikā palielinās, liecinot par kompatibilizatora efektīvu darbību. Sistēmu ϵ_{break} vērtības pēc 28 dienām plašā intervālā ir augstākas nekā references paraugam, tā maksimuma vērtībā sasniedzot 315 %. Augstais stiprības pieaugums, neizmainoties materiāla deformācijai, liecina, ka *sam* ir efektīvs sistēmas kompatibilizators.



3.2.19. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *sam* (0,5g uz 100 g prepolimēra), cietības atkarība no SIL koncentrācijas.

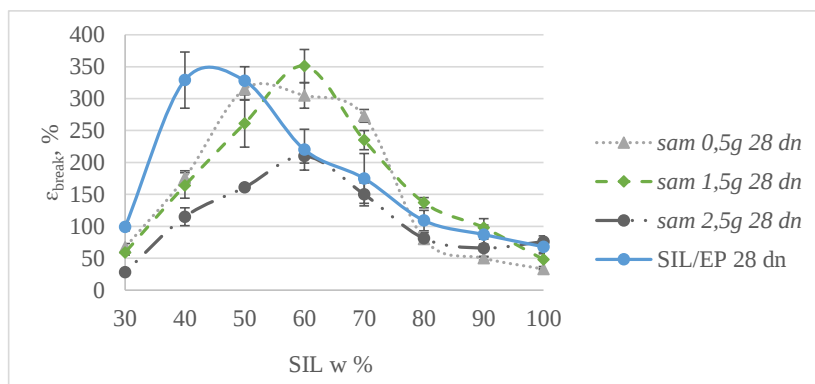
Cietības vērtības palielinājās, palielinoties EP un *sam* koncentrācijai. Pēc 28 dienām maksimumā sasniedzot Šora A vērtību 71, kas par 15 % ir lielāka, kā maksimumā references paraugam (62).

Testēšanas rezultāti pie *sam* koncentrācijām 1,5 g un 2,5 g uz 100 g prepolimēru maisījuma uzrādīja līdzīgas tendences, tādēļ, tāpat kā izvērtējot *am* un *es* efektivitāti, salīdzināsim sistēmu sagraušanas stiprību, deformāciju vērtības stiepē, kā arī materiālu cietību pēc 28 dienu izturēšanas standartapstākļos.



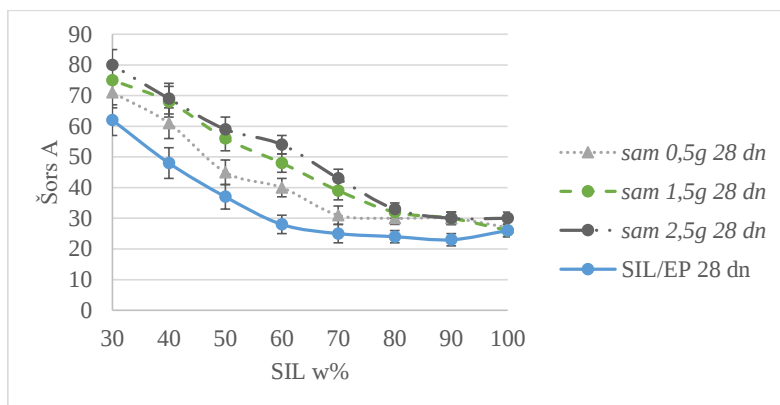
3.2.20. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *sam*, stiepes sagraušanas stiprības atkarība no SIL koncentrācijas pēc 28 dienām.

Divkomponentu SIL/EP sistēmai, pievienojot kompatibilizatoru *sam*, sistēmu stiepes sagraušanas stiprība (σ_{break}) nozīmīgi palielinās (pēc 28 dienām), salīdzinot ar references paraugu. Sistēmām ar kompatibilizatoru *sam* σ_{break} maksimumos palielinājās par 146 % (0,5 g *sam* uz 100 g prepolimēru maisījuma), 187 % (1,5 g *sam* uz 100 g prepolimēru maisījuma) un 157% (2,5 g *sam* uz 100 g prepolimēru maisījuma), salīdzinot ar references paraugu. Rezultāti parāda, ka visefektīvāk sistēmas σ_{break} vērtības palielinās pie *sam* koncentrācijas 1,5 g uz 100 g prepolimēru maisījuma. Paaugstinātā kompozīciju stiprība stiepē, kas novērojama pie visām *sam* koncentrācijām, , netieši liecina par *sam* kompatibilizācijas efektu.



3.2.21. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *sam*, stiepes sagraušanas deformācijas atkarība no SIL koncentrācijas pēc 28 dienām.

Divkomponentu sistēmai SIL/EP pievienojot kompatibilizatoru *sam*, sistēmu sagraušanas deformācijas (ϵ_{break}) vērtības (pēc 28 dienām) mainījās atkarībā no *sam* koncentrācijas (attēls 3.2.20.). Sistēmām ar kompatibilizatoru koncentrācijām 0,5 g un 1,5 g uz 100g prepolimēru maisījuma, to maksimumos ϵ_{break} vērtības nozīmīgi neizmainījās, bet silāna koncentrācijai palielinoties līdz 2,5 g uz 100 g prepolimēra maisījuma, ϵ_{break} vērtība (maksimumā) samazinājās par 33 %, norādot, ka *sam* veic arī sistēmas šķērssaistītāja funkciju.

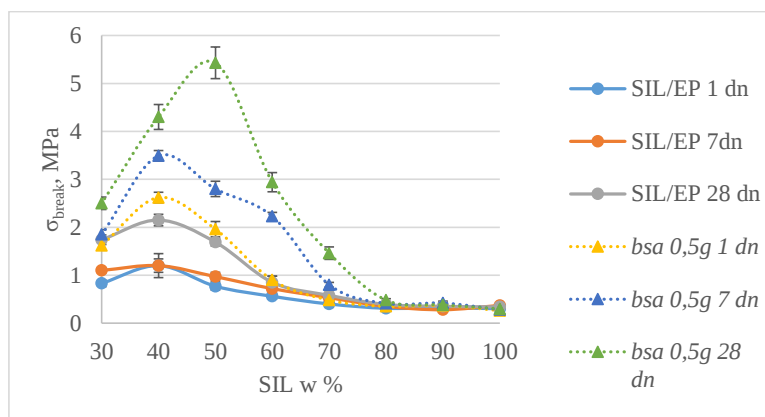


3.2.22. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *sam*, cietības atkarība no SIL koncentrācijas pēc 28 dienām.

Pievienojot SIL/EP sistēmai kompatibilizatoru *sam*, materiālu cietība palielinās, salīdzinot ar references paraugu. Cietības pieaugums, palielinoties *sam* koncentrācijai, liecina gan par vienota polimēra tīkla veidošanos no SIL un EP prepolimēriem, gan par silāna kā šķērssaistītāja funkciju pētāmajā sistēmā.

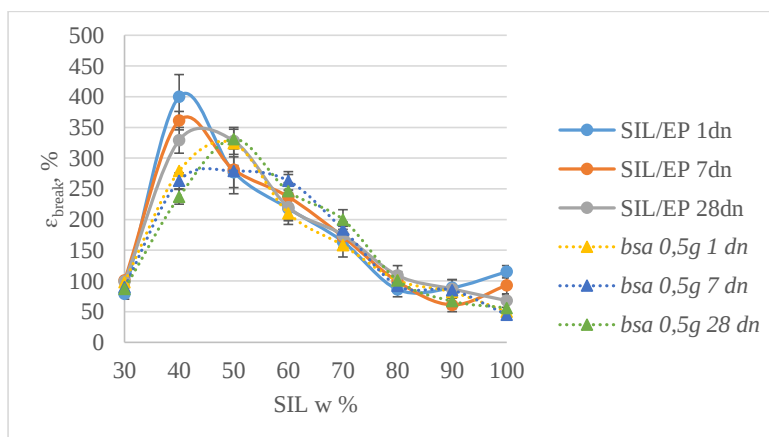
Sistēmās, kuras tika kompatibilizētas ar silānu *sam*, palielinājās materiālu stiprības vērtība (maksimums) par 187 %, salīdzinot ar references materiālu. Attiecīgais silāns palielināja sagraušanas stiprību stiepē aptuveni par 4 reizēm, kā iepriekš pētītie silāni *am* un *es*, nezaudējot materiāla sagraušanas deformāciju (ϵ_{break} palielinājās par 6 %, salīdzinot ar references materiālu). Kompatibilizators *sam* arī nozīmīgi mainīja sistēmu cietību, kas kopā ar mehāniskajām īpašībām stiepē norāda, ka silāns *sam* ir daudz efektīvāks kompatibilizators SIL/EP sistēmai, kā *am* un *es*.

bis(3-(trimetoksisilil)propilamīns (*bsa*) ietekme uz sistēmas mehāniskajām īpašībām



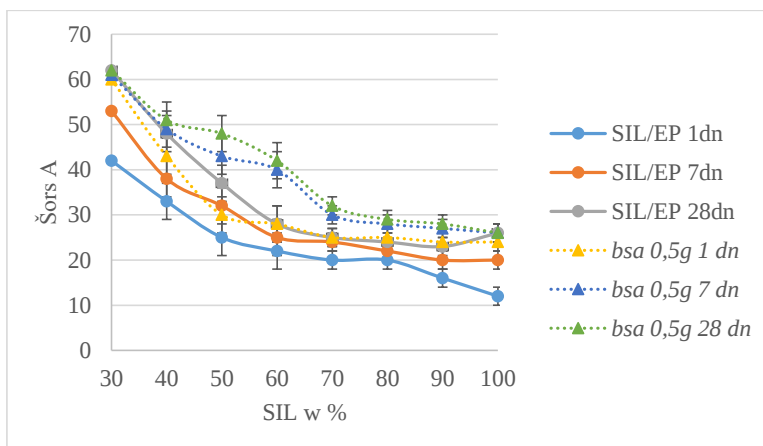
3.2.23. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *bsa* (0,5 g uz 100 g prepolimēra), stiepes sagraušanas stiprības atkarība no SIL koncentrācijas.

Attēlos 3.2.23. - 3.2.25. parādītas materiāla mehānisko īpašību izmaiņas laikā SIL/EP sistēmām, kuras savietotas ar 0,5 g kompatibilizatoru *bsa* uz 100 g prepolimēra maisījuma. Sistēmu sagraušanas stiprība (σ_{break}) stiepē palielinās laikā, maksimumu uzrādot SIL/EP attiecībā 40/60 (1 un 7 dienas), kas pēc 28 dienām novirzās uz attiecību 50/50. Sistēmu σ_{break} maksimumā uzrāda augstāku vērtību (2,62 MPa) jau pēc 1 dienas, kā references maksimums pēc 28 dienām. Pie *bsa* koncentrācijas 0,5 g uz 100 g prepolimēru maisījuma, sistēma veido ātrāk polimēra režģi, salīdzinot ar *sam* kompatibilizatoru, kas izskaidrojams ar kompatibilizatora divreiz lielāko funkcionalitāti. Pēc 28 dienām maksimumā σ_{break} palielinājās par 148 % (5,43 MPa), salīdzinot ar references paraugu.



3.2.24. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *bsa* (0,5 g uz 100 g prepolimēra), stiepes sagraušanas deformācijas atkarība no SIL koncentrācijas.

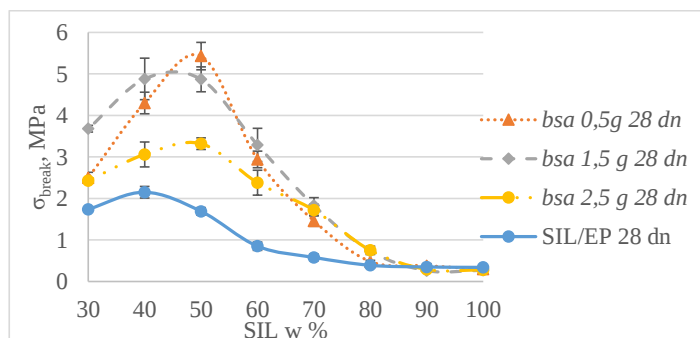
Kompatibilizētu sistēmu sagraušanas deformācijas (ϵ_{break}) vērtības laikā nozīmīgi nemainījās, norādot, ka pie kompatibilizatora koncentrācijas 0,5 g uz 100 g prepolimēru maisījuma silāns galvenokārt funkcionē kā sistēmas kompatibilizators. Sistēmas ϵ_{break} vērtības pēc 28 dienām praktiski nemainījās, salīdzinot ar references sistēmu, maksimumā uzrādot 331 %, kas bija tikai par 1 % lielāka, kā references sistēmai. Augstais σ_{break} pieaugums, nemainoties ϵ_{break} vērtībām liecina, ka *bsa* pie attiecīgās silāna koncentrācijas galvenokārt veic kompatibilizatora funkciju.



3.2.25. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *sam* (0,5 g uz 100 g prepolimēra), cietības atkarība no SIL koncentrācijas.

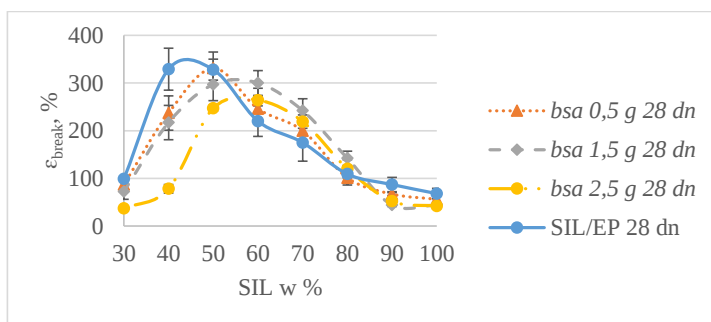
Materiālu cietības vērtības palielinās, palielinoties EP koncentrācijai, taču *bsa* klātbūtnē, palielinās tikai reģionos, kur EP koncentrācija ir mazāka.

Testēšanas rezultāti pie *bsa* koncentrācijām 1,5 un 2,5 g uz 100 g prepolimēru maisījuma uzrādīja līdzīgas tendences, tādēļ tāpat kā izvērtējot *am*, *sam* un *es* efektivitāti, salīdzināsim sistēmu sagraušanas stiprību, deformāciju stiepē, kā arī materiālu cietību pēc 28 dienu izturēšanas standartapstākļos.



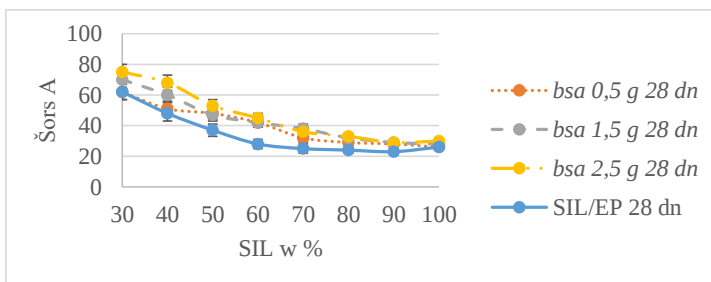
3.2.26. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *bsa*, stiepes sagraušanas stiprības atkarībā no SIL koncentrācijas pēc 28 dienām.

Divkomponentu SIL/EP sistēmai, pievienojot kompatibilizatoru *bsa*, sistēmu stiepes sagraušanas stiprība (σ_{break}) nozīmīgi palielinās (pēc 28 dienām), salīdzinot ar references paraugu. Sistēmām ar kompatibilizatoru *bsa* σ_{break} maksimums palielinās par 152 % (0,5 g uz 100 g prepolimēra maisījuma, 126 % (1,5 g uz 100 g prepolimēra maisījuma un 54 % (2,5 g uz 100 g prepolimēra maisījuma, salīdzinot ar references paraugu. Palielinot *bsa* koncentrāciju līdz 2,5 g uz 100 g prepolimēra maisījumu, strauji samazinās σ_{break} , kas izskaidrojams ar *bsa* augsto funkcionalitāti (funkcionalitāte = 6), sazarojot polimēra tīklu, rezultātā materiālam kļūstot trauslam. Rezultāti parāda, ka visefektīvāk sistēmas σ_{break} palielinās pie *bsa* koncentrācijas 0,5 g uz 100 g prepolimēra maisījuma.



3.2.27. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *bsa*, stiepes sagraušanas deformācijas atkarība no SIL koncentrācijas pēc 28 dienām.

Divkomponentu sistēmai SIL/EP, pievienojot kompatibilizatoru *bsa*, sistēmu sagraušanas deformācijas (ϵ_{break}) vērtības (pēc 28 dienām) mainās atkarībā no *bsa* koncentrācijas (attēls 3.2.26.). Palielinot *bsa* koncentrāciju, materiāla ϵ_{break} to maksimums samazinās par 1 % (0,5 g uz 100 g SIL/EP), 9 % (1,5 g uz 100 g SIL/EP) un 20 % (2,5 g uz 100 g SIL/EP), norādot, ka pie noteiktas *bsa* koncentrācijas silāns sāk darboties kā sistēmas šķērssaistītājs, padarot materiālu trauslu, uz ko norāda arī σ_{break} samazinājums stiepē. Rezultāti liecina, ka visefektīvākā *bsa* koncentrācija ir 0,5 g uz 100 g prepolimēra maisījuma.

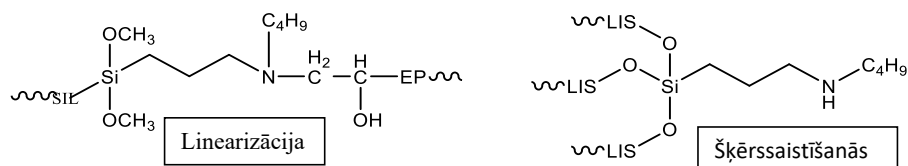


3.2.28. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoru *bsa*, cietības atkarība no SIL koncentrācijas pēc 28 dienām.

Pievienojot SIL/EP sistēmai kompatibilizatoru *bsa*, kompozīciju cietība palielinājās, salīdzinot ar references paraugu, kas korelē ar stiepē uzrādītajiem rezultātiem, kuri liecina, ka *bsa* ir efektīvs sistēmas kompatibilizators un šķērssaistītājs.

Kompatibilizējot sistēmas ar silānu *bsa* materiālu sagraušanas stiprības (maksimums) vērtības palielinājās par 152 %, salīdzinot ar references materiālu, kas bija mazāks palielinājums, kā silāna *sam* gadījumā, taču sistēmai bija nepieciešams pievadīt mazāku silāna daudzumu. Materiāla sagraušanas deformācija praktiski nemainījās (samazinājās par 1 %), kas norāda uz *bsa* darbību kā sistēmas kompatibilizatoram. Līdzīgi kā kompatibilizators *sam*, arī *bsa* nozīmīgi mainīja materiāla cietību visā SIL/EP maisījumu intervālā.

Apkopojot pētījuma cikla rezultātus, var secināt, ka uz sistēmu mehāniskajām īpašībām atstāj iespaidu ne tikai polimēru saturs un to koncentrācija, bet arī kompatibilizators. Rezultāti references materiāliem parāda, ka sistēma sasniedz savu maksimālo stiepes sagraušanas stiprību SIL/EP attiecībā 40/60 (2,15 MPa), joprojām uzrādot salīdzinoši augstas vērtības prepolimēru SIL/EP attiecībās 30/70 (1,74 MPa) un 50/50 (1,69 MPa). Sistēmām pievienojot kompatibilizatoru, maksimālās stiepes sagraušanas stiprības vērtības saglabājās diapazonā no 60/40 līdz 40/60, atkarībā no kompatibilizatora daudzuma un efektivitātes. Sistēmu īpašību novirzes notiek dēļ silānu divējādās dabas, tie darbojas ne tikai kā sistēmas kompatibilizatori, apvienojot individuālos (SIL un EP) polimēra tīkla segmentus, bet arī kā šķērssaistītāns aģenti, izraisot sistēmu sagraušanas deformāciju vērtību samazinājumu.



3.2.29. att. Kompatibilizatoru potenciāls efekts uz SIL un EP sistēmām.

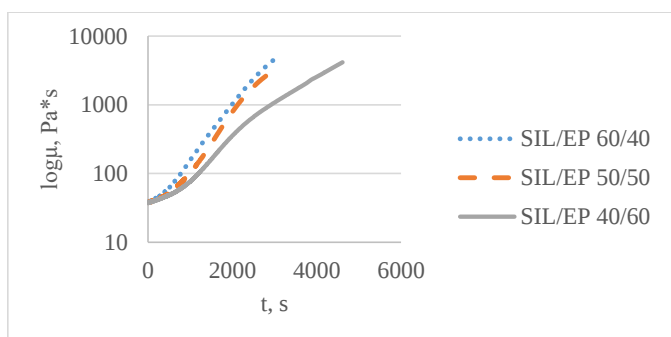
Kompatibilizatoru pētījumu rezultāti liecina, ka no 4 potenciālajiem silāniem, visefektīvākie bija *sam* un *bsa*, kuri abi satur sekundāro amīna grupu (abi silāni paaugstināja maksimuma sagraušanas stiprības vērtības vairāk nekā 2,5 reizes, salīdzinot ar references sistēmu). Daudz mazāku efektu izraisīja silāni ar epoksi un pirmajā amīna funkcionālajām grupām, paaugstinot stiepes stiprības vērtības maksimumā (pēc 28 dienām) attiecīgi par 40 % (3,0 MPa) un 47 % (3,17 MPa) pie kompatibilizatora koncentrācijas 0,5 g uz 100 g prepolimēra maisījuma. Augstāko stiepes stiprību uzrādīja sistēma ar kompatibilizatoru *sam* to paaugstinot par 188 % (6,18 MPa) pēc 28 dienām. Neskatoties uz lielo stiepes stiprības paaugstinājumu, sagraušanas deformācijas vērtība arī paaugstinājās par 7 % (351 %), kas netieši apliecina, ka *sam* veic sistēmas kompatibilizācijas funkciju. Abus silānus (*sam* un *bsa*), iespējams, lietot kā divkomponenta sistēmas SIL/EP kompatibilizatorus, taču dēļ *bsa* augstās funkcionalitātes un mazākajām sagraušanas deformācijas vērtībām, kā arī

potenciāli sliktākās uzglabāšanās stabilitātes (silāna *bsa* funkcionalitāte ir 6, kamēr *sam* funkcionalitāte ir 3), turpmākajā darbā izmantosim silānu *sam*.

Iepriekš iegūtie rezultāti liecina, ka stiprības maksimuma vērtības stiepē iegūtas SIL/EP attiecību diapazonā no 60/40 līdz 40/60. Attiecīgajās prepolimēru attiecībās tika veikti arī reoloģiskie eksperimenti, pētot sistēmu viskozitātes pieaugumu un gēlpunkta veidošanās laiku un vērtību.

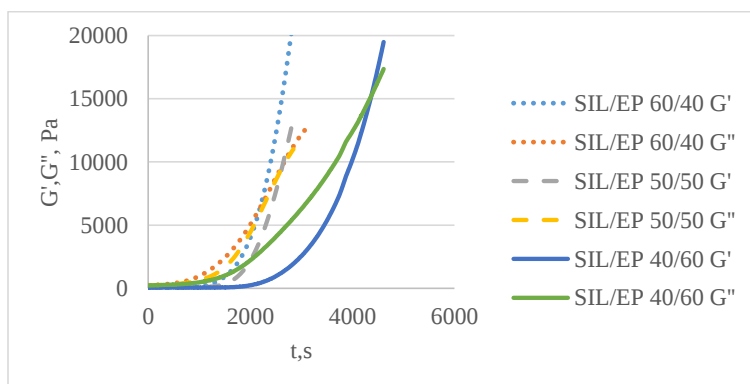
Modeļsistēmu reoloģijas eksperimenti

Modeļsistēmas bez kompatibilizatora un ar *es*, *am*, *sam* un *bsa* kompatibilizatoriem



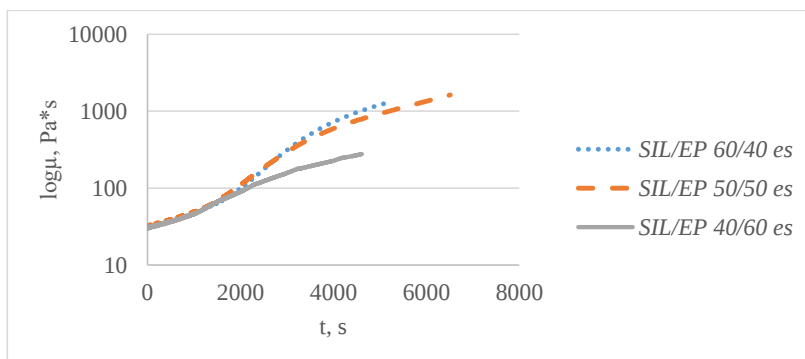
3.2.30. att. Viskozitātes izmaiņas katalīzes laikā bez kompatibilizatora.

Attēls 3.2.30. parāda, ka modeļsistēmām bez kompatibilizatora viskozitātes pieaugums laikā samazinās, palielinoties (stingākās) epoksīda komponentes koncentrācijai, kas liecina, ka EP prepolimēra aktivitāte ir mazāka, salīdzinot ar SIL. SIL/EP 60/40 kompozīcija sasniedz viskozitāti 1000 Pa·s pēc 1985 s, kamēr kompozīcija SIL/EP (40/60) attiecīgo viskozitāti sasniedz tikai pēc 2990 s, liecinot par SIL komponentes augstāko reaktivitāti.



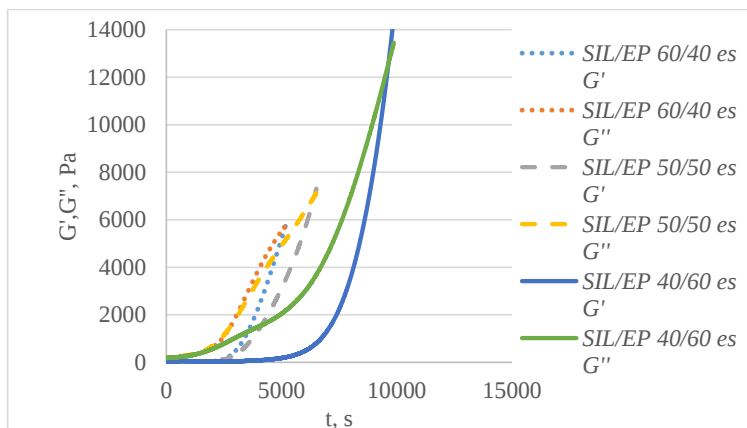
3.2.31. att. Elastības un viskozā moduļa izmaiņas katalīzes laikā sistēmai bez kompatibilizatora.

Sistēmu gelpunkta veidošanās laiks palielinās (attēls 3.2.31.) analogiski viskozitātes pieaugumam: palielinoties EP koncentrācijai, gelpunkta veidošanās laika vērtība palielinās, norādot, ka SIL komponente veicina sistēmas šķērssaistīšanos. Palielinoties EP komponentes saturam, palielinās gelpunkta moduļa vērtība, parādot, ka polimēra tīklā palielinās stingrākā elementa (EP) saturs. Pieaugot EP komponentes saturam no 40 % uz 60 %, gelpunkta modulis palielinās vairāk nekā 2 reizes (no 6190 Pa (60/40) līdz 14900 Pa (40/60)).



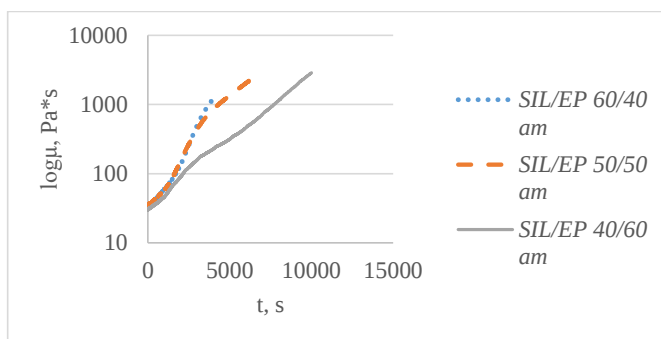
3.2.32. att. Viskozitātes izmaiņas katalīzes laikā ar kompatibilizatoru es kompatibilizatora klātbūtnē.

Attēls 3.2.32. attēls parāda, ka modeļsistēmām ar kompatibilizatoru es, analogiski kā sistēmai bez kompatibilizatora, viskozitātes pieaugums laikā samazinās, palielinoties epoksīda komponentes koncentrācijai, kas liecina, ka kompleksās viskozitātes pieaugumam nozīmīgāka ir sililterminētā prepolimēra komponente. Šāds efekts varētu liecināt par es vājo kompatibilizācijas ietekmi.



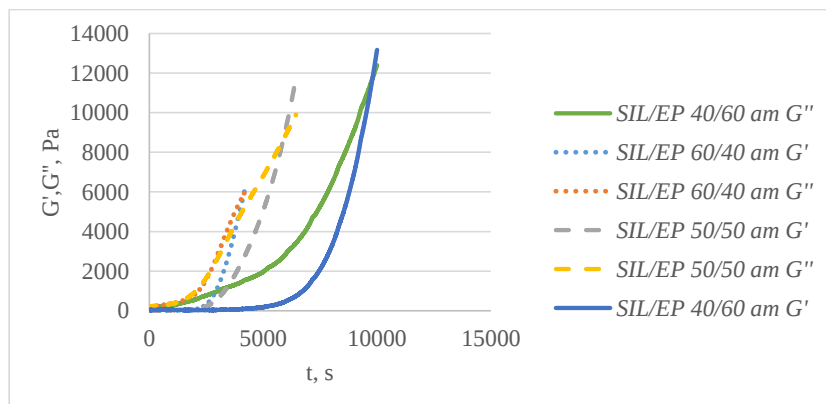
3.2.33. att. Elastības un viskozā moduļa izmaiņas katalīzes laikā sistēmai ar es kompatibilizatoru.

Sistēmu gelpunktu veidošanās (attēls 3.2.33.) laiks palielinās analogiski viskozitātes pieaugumam, proti, palielinoties EP komponentei, gelpunkta veidošanās laiks palielinās, bet moduļa vērtība pieaug, attiecīgi norādot uz SIL komponentes ietekmi uz polimēra veidošanos ātrumu un EP komponentes ietekmi uz materiāla stinguma palielināšanos, kas saskan ar mehānisko īpašību datiem. SIL/EP attiecībā 60/40 kompozīcija veido gelpunktu pēc 5039 s, (5580 Pa), palielinoties EP koncentrācijai līdz 60 %, pagarinās gelpunkta veidošanās laiks līdz 9586 s, pieaugot tā vērtība līdz 12400 Pa. Salīdzinot ar nekompotilizētām sistēmām, gelpunktu vērtības samazinās (vidējais samazinājums 18 %), liecinot, ka sistēmu stingums samazinās, norādot uz vāju, bet tomēr kompatibilizācijas efektu.



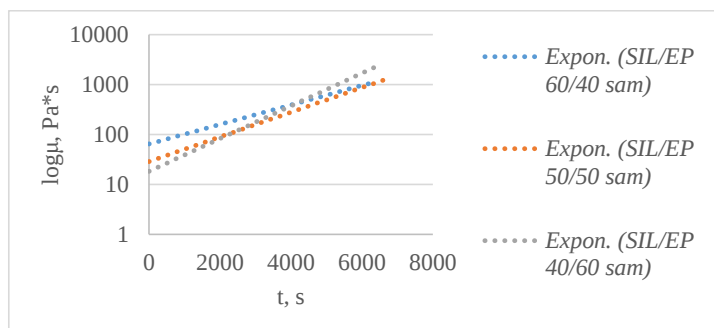
3.2.34. att. Viskozitātes izmaiņas katalīzes laikā *am* kompatibilizatora klātbūtnē.

Attēls 3.2.34. parāda, ka modeļsistēmām ar kompatibilizatoru *am* viskozitātes pieaugums laikā samazinās, palielinoties epoksīda komponentes koncentrācijai. SIL/EP 60/40 kompozīcija sasniedz viskozitāti 1000 Pa*s pēc 3765 s, palielinoties EP saturam līdz 60 %, kompozīcija sasniedz 1000 Pa*s pēc 7765 s.



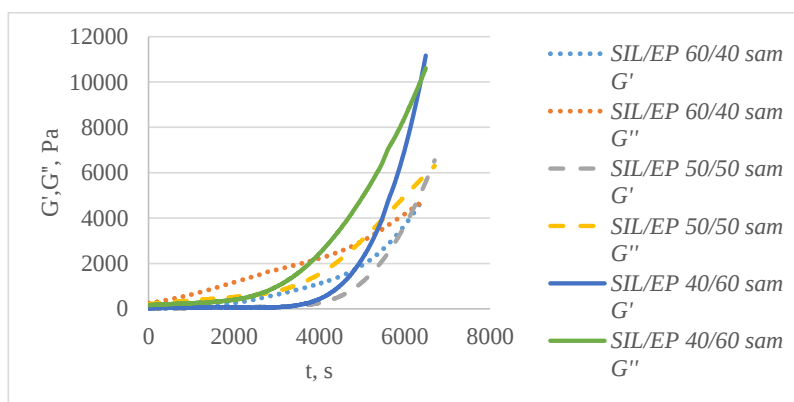
3.2.35. att. Elastības un viskozā moduļa izmaiņas katalīzes laikā sistēmai ar *am* kompatibilizatoru.

Sistēmu gelpunktu veidošanās laiks (attēls 3.2.35.) palielinās, analogiski viskozitātes pieaugumam, palielinoties EP komponentei, gelpunkta veidošanās laika vērtība pieaug, attiecīgi norādot uz SIL komponentes ietekmi uz polimēra veidošanos ātrumu un EP komponentes ietekmi uz materiāla stinguma palielināšanos, kas saskan ar mehānisko īpašību datiem. SIL/EP prepolimēru attiecībā 60/40 kompozīcija veido gelpunktu pēc 4127 s (5850 Pa), palielinoties EP koncentrācijai līdz 60 % pagarinās gelpunkta veidošanās laiks līdz 9764 s, pieaugot tā vērtībai līdz 11500 Pa. Kompatibilizatori *es* un *am* uzrāda līdzīgas gelpunkta veidošanās vērtības, salīdzinot ar sistēmu bez kompatibilizatora, kas saskan arī ar sistēmu mehānisko īpašību rezultātiem.



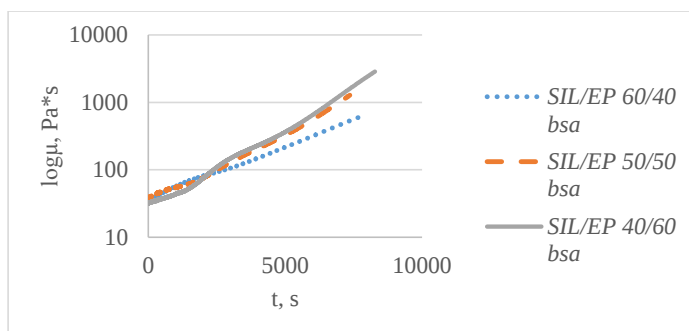
3.2.36. att. Viskozitātes izmaiņas katalīzes laikā sistēmām ar *sam* kompatibilizatoru.

Attēls 3.2.36. parāda, ka modeļsistēmām ar kompatibilizatoru *sam* viskozitātes pieaugums laikā nozīmīgi nemainās, kas potenciāli liecina par kompatibilizatora efektivitāti, veidojot vienotu polimēra tīklu nevis atsevišķus segmentus no dažādām prepolimēru daļām. SIL/EP kompozīcija prepolimēru attiecībā 60/40 sasniedz viskozitāti 1000 Pa*s pēc 6040 s, savukārt kompozīcijai, palielinoties EP koncentrācijai līdz 60 %, viskozitāte 1000 Pa*s tiek sasniegta pēc 5200 s, šie laiki ir relatīvi tuvi.



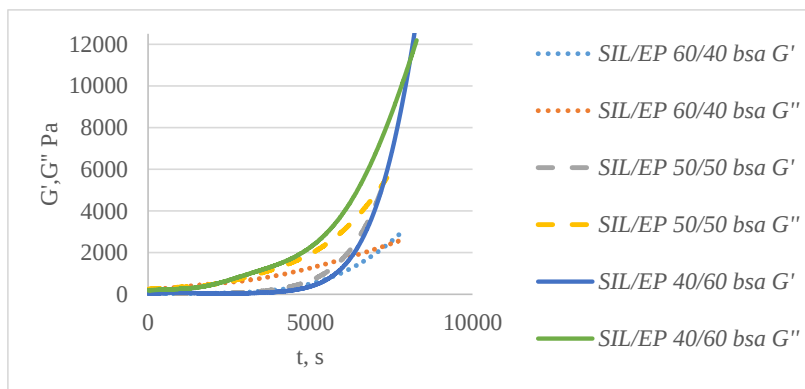
3.2.37. att. Elastības un viskozā moduļa izmaiņas katalīzes laikā sistēmai ar *sam* kompatibilizatoru.

Sistēmu gelpunkts (attēls 3.2.37.) visos prepolimēru koncentrāciju intervālos veidojās praktiski vienā laikā. Tas liecina, ka visās koncentrācijās veidojās vienots polimēra tīkls, kurā palielinoties stingajai komponentei (EP), palielinās gelpunkta moduļa vērtība, respektīvi, no 4400 Pa (6200 s) pie prepolimēru attiecības (SIL/EP) 60/40 līdz 9790 Pa (6317 s) pie attiecības (SIL/EP) 40/60. Kompozīcijām ar *sam* kompatibilizatoru gelpunktu moduļu vērtības samazinās, salīdzinot ar sistēmām bez kompatibilizatora (vidējā vērtība 31%) un kompatibilizatoriem *es*, *am*, netieši norādot, par vienota polimēra tīkla veidošanos.



3.2.38. att. Viskozitātes izmaiņas katalīzes laikā kompatibilizatora *bsa* klātbūtnē.

Attēls 3.2.38. attēls parāda, ka modeļsistēmām ar kompatibilizatoru *bsa* viskozitātes pieaugums laikā nozīmīgi nemainās, analogiski kā *sam* pievienošanās gadījumā. Abiem silānu kompatibilizatoriem ir vienādas funkcionālās grupas, kuras nodrošina reakciju ar EP prepolimēru, kas norāda par līdzīgu polimēra tīkla veidošanās mehānismu.

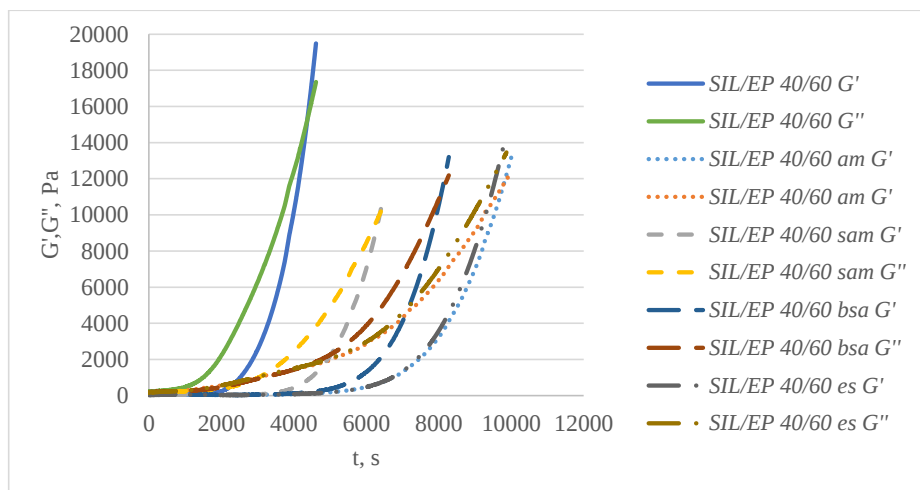


3.2.39. att. Elastības un viskozā moduļa izmaiņas katalīzes laikā sistēmai ar *bsa*.

Sistēmu gelpunkts (attēls 3.2.39.) visos prepolimēru koncentrāciju intervālos, veidojās praktiski vienā laikā. Tas liecina, ka visās koncentrācijās veidojās vienots polimēra tīkls pie dažādām gelpunkta moduļu vērtībām, kas izskaidrojams ar EP koncentrācijas pieaugumu, par ko liecina arī mehāniskās īpašības stiepē. Moduļa

vērtības palielinās no 2390 Pa (7427 s) pie prepolimēru attiecības (SIL/EP) 60/40 līdz 11200 Pa (8066 s), pie attiecības (SIL/EP) 40/60. Sistēmām ar kompatibilizatoru *bsa* gelpunkta veidošanās laiks un tā vērtība samazinājās visvairāk (47 %), no visiem pētītajiem kompatibilizatoriem, kas norāda, ka *bsa* ir potenciāli visefektīvākais kompatibilizators.

Lai salīdzinātu dažādu kompatibilizatoru reoloģiskās īpašības, izlēmām attēlot elastiskā un viskozā moduļa izmaiņu SIL/EP prepolimēru attiecībā 40/60 (attēls 3.2.40).



3.2.40. att. Elastības un viskozā moduļa izmaiņas katalīzes laikā SIL/EP prepolimēru attiecībā 40/60.

Visātrāk gelpunkts veidojās sistēmai bez kompatibilizatora, kas izskaidrojams ar faktu, ka veidojās divi atsevišķi polimēru sistēmu segmenti, nenotiekot kovalentai mijiedarbībai starp EP un SIL prepolimēriem. Par individuālu EP prepolimēru segmentu veidošanos liecina arī augstākā gelpunkta moduļa vērtība (15100 Pa), netieši norādot, ka EP prepolimērs nav integrējies vienotā prepolimēru tīklā, veidojot ātri polimēru tīklu dēļ SIL prepolimēra netraucētās šķērssaistīšanās un augsto moduļa vērtību, dēļ individuāliem EP segmentiem. Sistēmām ar kompatibilizatoriem *es* un *am* gelpunktu veidošanās laiks un vērtības ir praktiski vienādas, norādot, ka tie vienādi ietekmē SIL/EP kompozīciju, kas korelē ar mehānisko īpašību vērtībām. Iepriekš aprakstīts, ka *sam* un *bsa* kompatibilizatori ir visefektīvākie SIL/EP sistēmā, to apliecina gan šo sistēmu mehāniskās, gan reoloģiskās īpašības.

Mehānisko un reoloģisko īpašību pētījumi liecina, ka efektīvākie kompatibilizatori (*sam* un *bsa*) satur otrējo amīna grupu. Apkopojot mehānisko un reoloģisko īpašību datus, no diviem pētītajiem otrējo amīnu saturošajiem silāniem izvēlēts *sam* koncentrācijā 1,5 g uz 100 g prepolimēra maisījuma. Pēc 28 dienām pētītās sistēmas

uzrādīja augstākas sagraušanas stiprības vērtības stiepē (maksimumā 6,18 MPa), saglabājot relatīvi augstas deformācijas vērtības (stiprības maksimumā – 216 %).

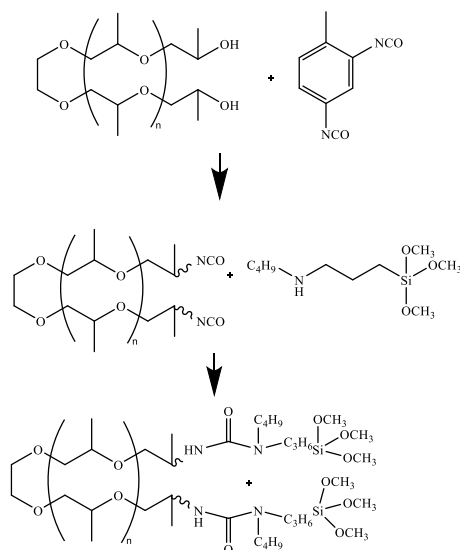
Iepriekš aprakstītajos pētījumos izmantots komerciālais SIL prepolimērs SAX 520, kas ir poliētera bāzēts sililterminēts prepolimērs ar molekulmasu 32200 g/mol. Apzinoties, ka prepolimēram ir ļoti nozīmīgāka loma uz vispārējām materiāla īpašībām, promocijas darbā veikta atšķirīgu SIL prepolimēru sintēze, izmantojot dažādas molekulmasas poliētera tipa polioli, tos modificējot ar *TDI* tipa izocianātu.

3.3. Sililterminētu prepolimēru sintēze un stabilitāte

Šobrīd pieejamais komerciālo SIL prepolimēru klāsts ir visai ierobežots, jo tos lielākoties izmanto vienkomponentu sistēmās, kurām nepieciešami prepolimēri ar augstu molekulmasu (15000 – 40000 g/mol), lai nodrošinātu pēc iespējas ātrāku ūdens molekulu difūziju materiālā, kas paātrina sistēmas cietēšanas ātrumu, nodrošināt elementa ātrāku ekspluatāciju. Līdz ar to promocijas darba ietvaros sintezēti vairāki sililterminētie prepolimēri ar dažādām molekulmasām ($M = 4200 - 18200$ g/mol), kuriem tika testēta uzglabāšanas stabilitāte, kā arī tie tika integrēti modeļsistēmās un arī reālajās sistēmās, kurām tika testētas mehāniskās, reoloģiskās un adhezīvās īpašības.

Prepolimēri sintezēti divās stadijās (reakcijas shēma parādīta attēlā 3.3.1.):

- Pirmajā stadijā 1 ekvivalents bifunkcionāla poliētera poliola reaģē ar 2 ekvivalentiem toluola diizocianāta, iegūstot izocianātterminētu prepolimēru;
- Otrajā stadijā 1 ekvivalents izocianātterminēta prepolimēra reaģē ar 1 ekvivalentu *N*-butil-3-aminopropiltrimetoksisilāna, iegūstot poliētera bāzētu sililterminētu prepolimēru.



3.3.1. att. Sililterminēta poliētera tipa prepolimēra sintēze.

Sililterminētā prepolimēra sintēzē, izmantoti četri poliētera polioli ar dažādām molekulmasām (4200 – 18200 g/mol). Izmantotie polioli un to molekulmasas apkopotas tabulā 3.3.1.

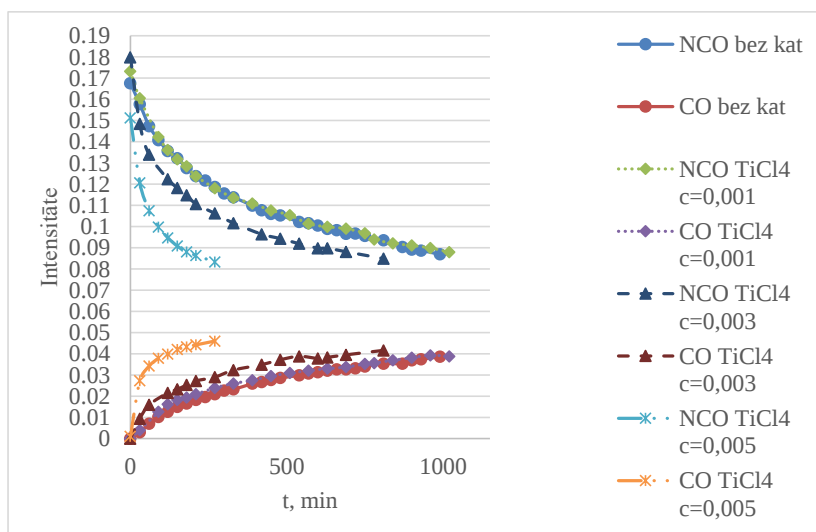
3.3.1. tabula

Sililterminētā prepolimēra sintēzē izmantotie poliētera polioli.

Izejvielas nosaukums	Molekulmasa, g/mol
<i>Acclaim 4200</i>	4000
<i>Acclaim 8200</i>	8000
<i>Acclaim 12200</i>	12000
<i>Acclaim 18200</i>	18000

Sililterminēto prepolimēru aktīvo funkcionālo grupu dēļ, svarīgs prepolimēra parametrs ir uzglabāšanās stabilitāte, kas potenciāli var mainīties atkarībā no molekulmasas un izmantotajām katalizatoru sistēmām. Tādēļ veikti pētījumi gan par katalīzē izmantoto katalizatoru efektivitāti, testējot eksperimentus ar infrasarkanā spektrofotometru, gan par iegūtā prepolimēra uzglabāšanās stabilitāti.

Lai pamatotu katalizatoru koncentrāciju izvēli, veikta sintēze ar trīs dažādām titāna tetrahlorīda koncentrācijām: 0,001 %, 0,003 % un 0,005 % (titāna tetrahlorīds ir viens no vecākajiem katalizatoriem, taču to vēl joprojām bieži pielieto, tādēļ ka tas veido prepolimēra sistēmā skābu vidi, kas stabilizē dažas no tām, kā, piemēram, izocianātus). Katalizatoru pētījumos tika izmantots poliols *Acclaim 4200*.



3.3.2. att. Izocianāta/karbonila grupu izmaiņas laikā sistēmām bez katalizatora un sistēmām ar TiCl_4 dažādās koncentrācijās.

Par reakcijas norises efektivitāti liecina izocianāta un karbonila grupu izmaiņas laikā. Sintēzes laikā izocianāts reaģē ar hidroksil grupām, tādējādi izocianātu grupu ($2165\text{--}2110\text{ cm}^{-1}$) absorbcijas intensitāte laikā samazinās, palielinoties karbonilgrupas ($1720\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$) absorbcijas intensitātei. Sintēzes sākumā reaģētspējīgo grupu koncentrācija ir visaugstākā, tādēļ sākotnējais reakcijas ātrums ir vislielākais, uz ko norāda visstraujākā NCO grupu intensitātes samazināšanās (3.3.2. attēls). Sintēzei pievienojot tikai 0,001 % katalizatora, nav novērojama būtiska ietekme uz reakcijas ātrumu, salīdzinot ar sintēzi bez katalizatora. Katalizatora koncentrācijai palielinoties līdz 0,003 %, prepolimērs sasniedz plato diapazonu, karbonilgrupas līknē pēc 700 min, pie koncentrācijas 0,005 % tas iestājas jau pēc 125 min.

Pēc SIL prepolimēru sintēzes veicām stabilitātes testu uzglabājot prepolimēru, testējot sākotnējo un pēc 28 dienām standartapstākļos izturēto ($T = 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ RH = 50 %) prepolimēru viskozitāšu vērtības (apkopotas tabulā 3.3.2.).

3.3.2. tabula

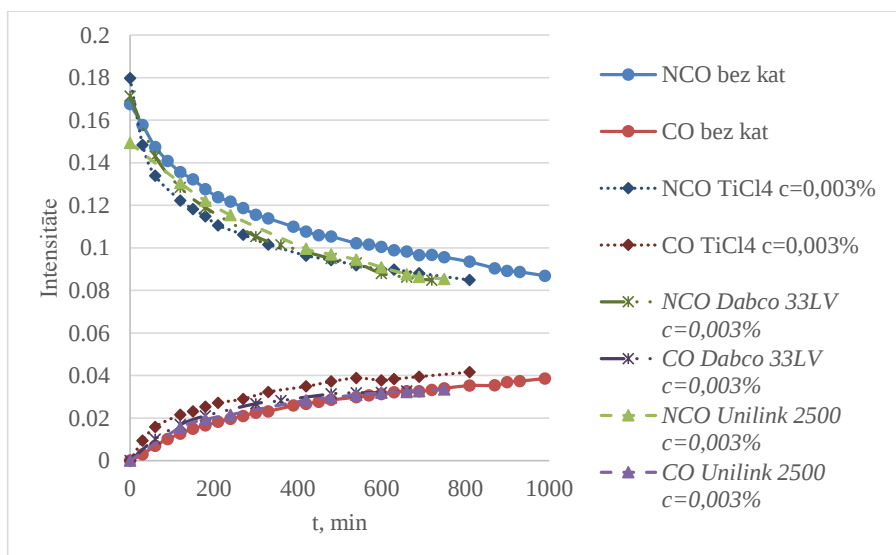
Sintezētā prepolimēra viskozitātes pie dažādiem testēšanas apstākļiem

Katalizatora veids	wt. %	Sākotnējā viskozitāte μ_0 , Pa*s	Viskozitāte pēc 28 dienām pie $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ 50 % μ_{28} , Pa*s
Bez katalizatora	-	7,56	11,35
TiCl ₄	0,001	7,64	11,58
TiCl ₄	0,003	7,92	12,34
TiCl ₄	0,005	8,74	50,42

Prepolimēru uzglabāšanas laikā pieaug to viskozitāte, kas liecina par to, ka prepolimērs polimerizējās laikā, norādot uz nepieciešamību kontrolēt vides apstākļus prepolimēru uzglabāšanas laikā. Reoloģisko mērījumu dati liecina arī par to, ka, palielinot katalizatora koncentrāciju līdz 0,003 %, prepolimēra viskozitātes pieaugums uzglabāšanas laikā ir līdzīgs kā sistēmām bez katalizatora. Pie TiCl₄ koncentrācijas 0,003 % viskozitātes pieaugums joprojām ir pieņemams (52 % no sākotnējās vērtības), bet, palielinot tā koncentrāciju līdz 0,005 %, viskozitāte palielinājās jau par 477 % (50,42 Pa*s).

Apkopojot rezultātus par katalīzes efektivitāti un uzglabāšanas stabilitāti, secināts, ka TiCl₄ koncentrācija 0,001 % nenodrošina būtisku reakcijas ātruma palielināšanos, bet lielākā koncentrācija (0,005 %) nenodrošina prepolimēra uzglabāšanas stabilitāti, tādēļ turpmākajiem eksperimentiem izvēlējamies izmantot katalizatora koncentrāciju 0,003 %.

Nemot vērā TiCl₄ toksiskumu pie katalizatora koncentrācijas 0,003% izvērtētas ekoloģiskāku katalizatoru alternatīvas (*Dabco 33LV* (trešējais amīns) un *Unilink 2500* (titāna helāts)).



3.3.3 att. Izocianāta/karbonila grupu izmaiņas laikā, sistēmām bez katalizatora un sistēmām ar TiCl_4 , *Dabco 33LV*, *Unilink 2500* katalizatoriem.

Analoģiski kā TiCl_4 katalizatora gadījumā, sintēzi veicot bez katalizatora vai ar katalizatoriem, sākotnēji NCO grupas raksturojošās infrasarkanās spektroskopijas vērtības pie $2165\text{--}2110\text{ cm}^{-1}$ intensitātes kritums ir visstraujākais, jo šajā sintēzes posmā ir vislielākā reaģējošo grupu koncentrācija. Samazinoties reaģējošo grupu koncentrācijai, reakcijas ātrums samazinās, līknei izlīdzinoties. Veicot sintēzi ar katalizatoru *Unilink 2500*, pie laika $t = 0$ vērojams straujš izocianāta grupu daudzuma kritums, kas izskaidrojams ar Ti helāta katalizatoru spēju veidot kompleksus, tādēļ arī turpmākais NCO intensitātes samazinājums ir lineārāks. Neskatoties uz šo efektu, visu trīs katalizatoru reakciju ātrumi ir praktiski vienādi, kas potenciāli paver iespēju izmantot jebkuru no tiem. Sintezētajiem prepolimēriem veikti arī uzglabāšanās stabilitātes testi (tabula 3.3.3.).

3.3.3. tabula

Sintezēto prepolimēru uzglabāšanas stabilitāte ar dažādām katalizējošām sistēmām.

Katalizatora veids	wt %	Sākotnējā viskozitāte μ_0 , Pa*s	Viskozitāte pēc 28 dienām pie 23 °C 50 % μ_{28} , Pa*s
Bez katalizatora	-	7,56	11,35
TiCl_4	0,003	7,92	12,34
<i>Dabco 33LV</i>	0,003	7,4	10,42
<i>Unilink 2500</i>	0,003	7,86	4310

Līdzīgi kā TiCl_4 arī *Dabco 33LV* nozīmīgi nepalielināja SIL prepolimēra viskozitāti pēc 28 dienu uzglabāšanas 23 °C RH 50 %, tādējādi norādot, ka to iespējams izmantot SIL prepolimēra sintēzē. Savukārt *Unilink 2500* (titāna helāta katalizators) veicina prepolimēra paškatalīzi, par ko liecina sistēmas viskozitātes palielināšanās no 7,4 Pa*s līdz 4310 Pa*s. Balstoties uz eksperimentālajiem rezultātiem un katalizatora toksicitātes datiem, turpmākajām sintēzēm izvēlējamies izmantot *Dabco 33LV* katalizatoru.

Sintezējām prepolimērus no poliētera polioliem ar molekulmasu no 4200 līdz 18200 g/mol. Iegūto SIL prepolimēru sintēžu apraksti norādīti promocijas darba metodiskajā daļā.

Prepolimēriem *Acclaim 4200 – 18200* veicām uzglabāšanās testus, lai novērtētu to potenciālo pielietojumu reālajās sistēmās. Iegūtie rezultāti apkopoti tabulā 3.3.4.

3.3.4. tabula

Sintezēto prepolimēru uzglabāšanas stabilitāte.

Prepolimērs	Sākotnējā viskozitāte μ , Pa*s	Viskozitāte pēc 28 dienām pie 28 °C 50 % μ , Pa*s
<i>Acclaim 4200</i>	7,4	10,4
<i>Acclaim 8200</i>	12,1	19,1
<i>Acclaim 12200</i>	13,7	30,4
<i>Acclaim 18200</i>	15,8	43,5

Prepolimēru sākotnējo viskozitāšu rādītāji liecina, ka, palielinot poliola molekulmasu, palielinās tā viskozitāte, jo prepolimēriem palielinās fizikālo saišu mijiedarbība. Tāda pati tendence ir prepolimēru uzglabāšanās stabilitātei, šo faktu iespējams izskaidrot ar potenciālo dimēru un trimēru veidošanos, veidojoties attiecīgajām molekulām, viskozitātes pieaugums notiek proporcionāli prepolimēra molekulmasai, rezultātā arī viskozitātes pieaugums būs proporciāls prekursora sākotnējai viskozitātei.

3.4. Pašsintezēto prepolimēru integrācija modeļu sistēmās

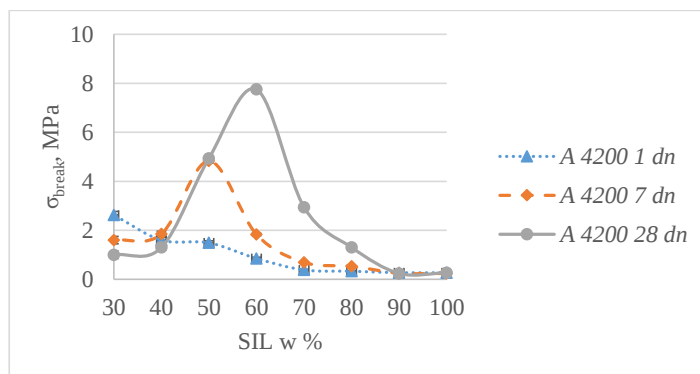
Pašsintezēto prepolimēru un *D. E. R. 331* sistēmu mehānisko īpašību noteikšana stiepē

No pašsintezētajiem prepolimēriem tika izveidotas modeļsistēmas, kuras sastāvēja no SIL (*Acclaim 4200 / Acclaim 8200 / Acclaim 12200 / Acclaim 18200*) / EP (*D. E. R. 331*) bināriem maisījumiem intervālā no 100/0 līdz 30/70. Pēc prepolimēru attiecības 30/70 materiāls strauji zaudē elastību, un tāda veida sistēmas nav mūsu intereses lokā. Kompozīciju sastāvi parādīti tabulā 3.4.1.

Divkomponentu SIL/EP modeļsistēmu receptūras.

	masa (g)							
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70
SIL prepolimērs	100	90	80	70	60	50	40	30
<i>D. E. R. 331</i>	0	10	20	30	40	50	60	70
<i>Tibcat 216</i>	0,2	0,18	0,16	0,14	0,12	0,1	0,08	0,06
<i>Ancamine K54</i>	0	0,16	0,32	0,48	0,64	0,8	0,96	1,12
<i>sam</i>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ūdens	0,67	0,6	0,53	0,46	0,39	0,32	0,25	0,18

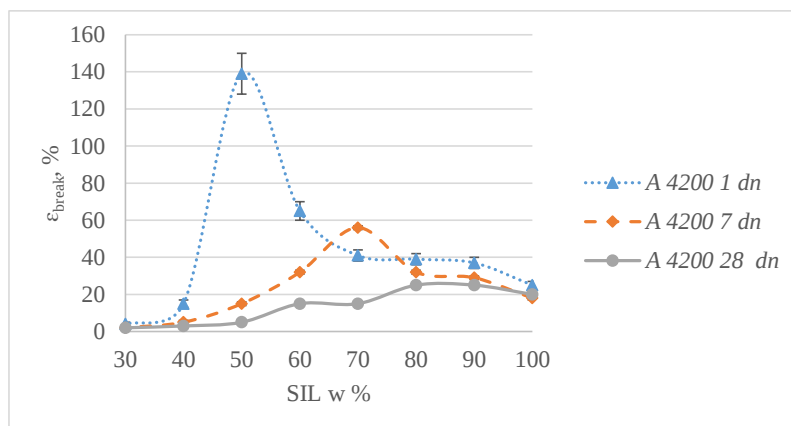
Sistēmu ar Acclaim 4200 mehāniskās īpašības apkopotas attēlos 3.4.1. - 3.4.3.



3.4.1. att. Sagraušanas stiprība stiepē divkomponentu SIL/EP sistēmām ar SIL prepolimēru *Acclaim 4200*.

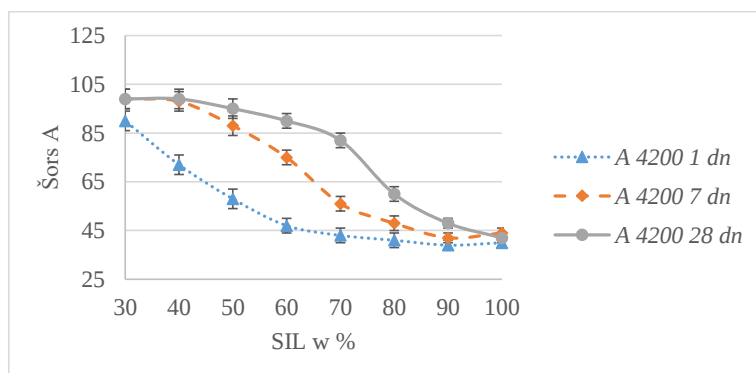
Kompozīciju sagraušanas stiprības (σ_{break}) stiepē pēc 1 dienas izturēšanas standartapstākļos palielinās, palielinoties noteiktos intervālos epoksīda komponentei maisījumā. Kompatibilizatoru pētījumos iegūtie rezultāti uzrādīja, ka pēc 1 dienas sistēmas noteiktā intervālā veido maksimālo stiepes σ_{break} vērtību (SIL/EP attiecībā no 60/40 līdz 40/60), tomēr sistēma ar *Acclaim 4200* neveido konkrētu maksimumu, veidojot hiperbolisku līkni (palielinoties EP koncentrācijai palielinās σ_{break} vērtība). Šis efekts izskaidrojams ar *Acclaim 4200* relatīvi mazo molekulmasu, tādējādi tas salīdzinot ar citiem izmantotajiem SIL prepolimēriem vislētāk veido polimēra tīklu, dēļ tā mazākās molekulmasas. Palielinoties kompozīciju cietēšanas laikam, pieaug polimēra tīkla izmērs, kā arī palielinās polimēra šķērssaišu blīvums, nobīdot maksimuma vērtību līdz SIL/EP attiecībai 60/40 pēc 28 dienu cietēšanas

standartapstākļos. Maksimumā kompozīcijas uzrādīja σ_{break} 7,75 MPa, kas par 25% bija augstāka kā sistēmai ar SAX 520/D. E .R. 331.



3.4.2. att. Sagraušanas deformācija stiepē divkomponentu SIL/EP sistēmām ar SIL prepolimēru *Acclaim 4200*.

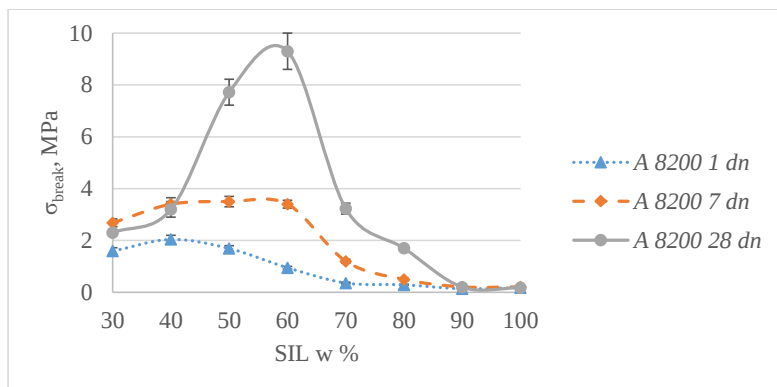
Prepolimēra *Acclaim 4200* salīdzinoši mazā molekulmasa un augstā funkcionalitāte ir par iemeslu kompozīciju mazajām sagraušanas deformāciju (ϵ_{break}) vērtībām (attēls 3.4.2.). Tikai vienā no SIL/EP prepolimēru attiecībām (50/50) pēc 1 dienas izturēšanas standartapstākļos, ϵ_{break} vērtība pārsniedza 100%, netieši norādot, ka izveidotajam polimēra tīklam ir augsts šķērssaišu blīvums. Pēc 28 dienu izturēšanas standartapstākļos, ϵ_{break} stiepē pie maksimālās stiepes stiprības (7,75 MPa) uzrādīja tikai 15%. Divkomponentu SIL/EP sistēma ar *Acclaim 4200* paaugstina materiāla stiprību stiepē, taču nozīmīgi samazina arī to ϵ_{break} vērtības, salīdzinot ar iepriekš pētīto SAX 520/D. E. R. 331 sistēmu.



3.4.3. att. Kompozīciju cietība pēc Šora A skalas divkomponentu SIL/EP sistēmām ar SIL prepolimēru *Acclaim 4200*.

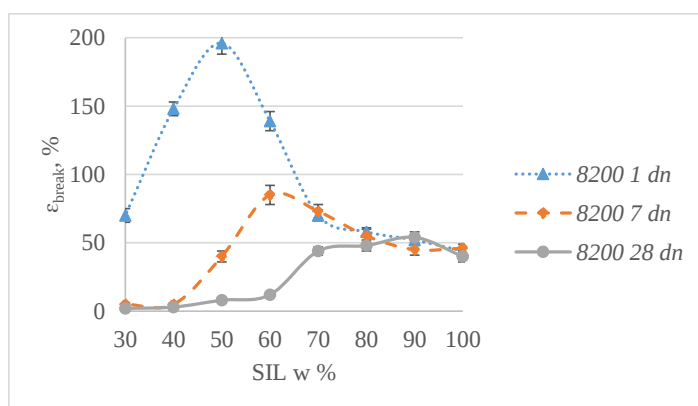
Līdzīgi kā iepriekšējās sistēmās kompozīciju cietība pieaug, palielinoties EP saturam. Kompozīcijas uzrāda augstas materiālu cietības vērtības jau no prepolimēru attiecības SIL/EP 70/30 (82), netieši norādot uz sistēmas augsto šķērssaistīšanās blīvumu.

Sistēmu ar Acclaim 8200 mehāniskās īpašības apkopotas attēlos 3.4.4. - 3.4.6.



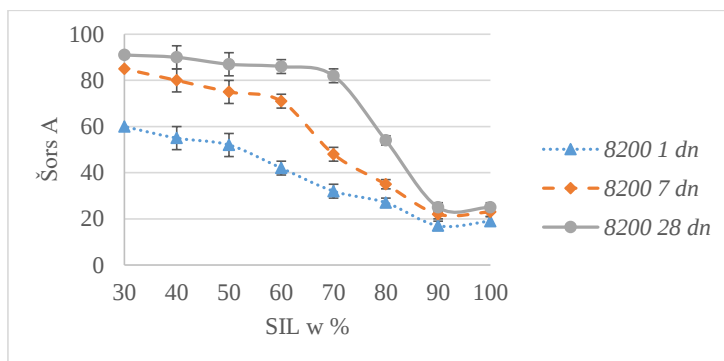
3.4.4. att. Sagraušanas stiprība stiepē divkomponentu SIL/EP sistēmām ar SIL prepolimēru Acclaim 8200.

Analoģiski kā Acclaim 4200 gadījumā, dēļ relatīvi mazās molekulmasas, kompozīcijas ar SIL prepolimēru Acclaim 8200 (attēls 3.4.4.), struktūras izmaiņas pēc 1 dienas ir mazas, taču lielākas, salīdzinot ar Acclaim 4200 saturošajām sistēmām, maksimuma σ_{break} vērtībai veidojoties SIL/EP attiecībā 40/60. Kompozīciju σ_{break} stiepē ievērojami paaugstinās pēc 7 un 28 dienām, attiecīgi sistēmas maksimumos, sasniedzot 3,4 un 9,3 MPa. Sistēmas σ_{break} maksimuma vērtība palielinājās, salīdzinot ar references un Acclaim 4200 sistēmu, attiecīgi par 51% un 20%.



3.4.5. att. Sagraušanas deformācija stiepē divkomponentu SIL/EP sistēmām ar SIL prepolimēru Acclaim 8200.

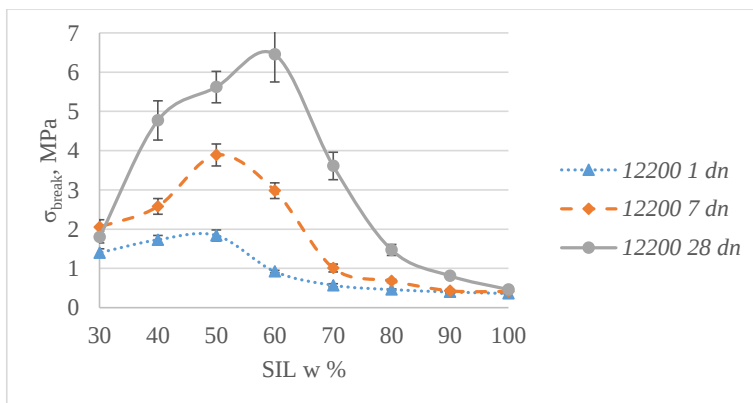
Kompozīcijām ar *Acclaim 8200* ir salīdzinoši maza molekulmasa (8200 g/mol) un augsta funkcionalitāte (6), uz ko norāda sagraušanas deformācijas (ϵ_{break}) vērtības pēc 7 un 28 dienu izturēšanas standartapstākļos. Sagraušanas deformācijas vērtības pēc 1 dienas norāda, ka sistēmas ar SIL prepolimēru *Acclaim 8200* ir elastīgākas, salīdzinot ar sistēmām, kurās tika izmantots *Acclaim 4200*. Attēls 3.4.5. parāda, ka pēc 7 un 28 dienu izturēšanas standartapstākļos kompozīcijas strauji zaudē ϵ_{break} vērtības, uzrādot attiecīgi 85% un 12% σ_{break} maksimumā (SIL/EP attiecībā 60/40).



3.4.6. att. Kompozīciju cietība pēc Šora A skalas, divkomponentu SIL/EP sistēmām ar SIL prepolimēru *Acclaim 8200*.

Materiālu cietība pieaug, palielinoties EP saturam pēc 1 dienas cietēšanas standartapstākļos, materiāla cietības maksimumā sasniedzot 60 Šora A vienības, strauji palielinoties pēc 7 un 28 dienām, kas saskan ar mehānisko īpašību rādītājiem stiepē.

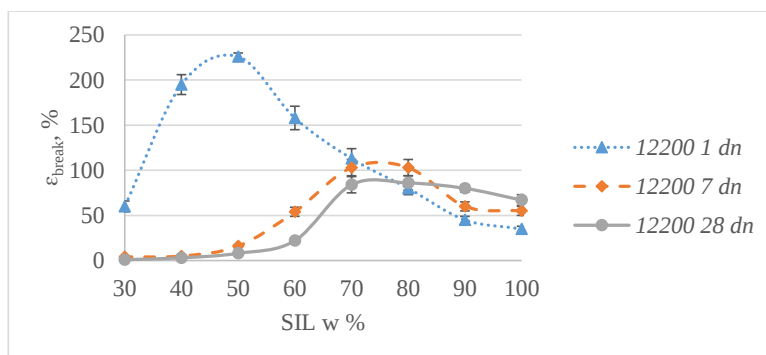
Sistēmu ar *Acclaim 12200* mehāniskās īpašības apkopotas attēlos 3.4.7. - 3.4.9.



3.4.7. att. Sagraušanas stiprība stiepē, divkomponentu SIL/EP sistēmām ar SIL prepolimēru *Acclaim 12200*.

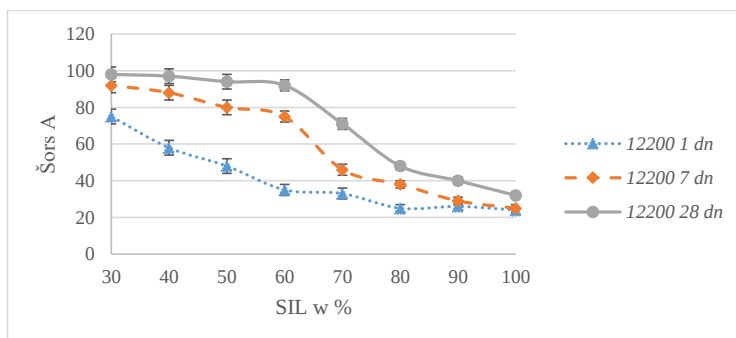
Kompozīcijām ar SIL prepolimēru *Acclaim 12200* (attēls 3.4.7.) iegūtie rezultāti liecina, ka, palielinot prepolimēra molekulmasu, materiāla sagraušanas stiprības (σ_{break})

vērtības stiepē samazinās, salīdzinot ar sistēmām, kuras tika veidotas ar prepolimēriem *Acclaim 4200* un *8200*. Samaisot SIL (*Acclaim 12200*) un EP (*D. E. R. 331*) prepolimērus veidojas opalescents šķīdums, kas norāda, ka, palielinoties SIL prepolimēru molekulmasai, samazinās tā šķīdība ar *D. E. R. 331*, kas var samazināt arī sistēmu vispārējās īpašības. Palielinoties *Acclaim* molekulmasai līdz 12200, sistēmu maksimālā σ_{break} vērtība samazinās, tomēr paplašinās intervāls kurā kompozīcijas uzrāda augstas σ_{break} vērtības, salīdzinot ar sistēmām, kurās izmantoti prepolimēri *Acclaim 4200* un *8200*.



3.4.8. att. Sagraušanas deformācija stiepē divkomponentu SIL/EP sistēmām ar SIL prepolimēru *Acclaim 12200*.

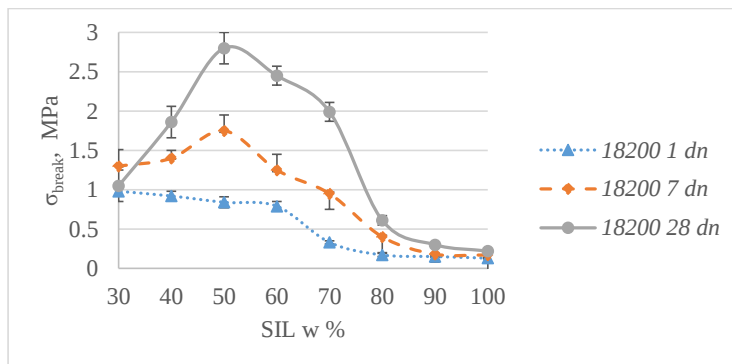
Kompozīcijām ar *Acclaim 12200* palielinās deformāciju vērtības stiepē pēc 1 dienas izturēšanas standartapstākļos (maksimumā 226 %), apliecinot iepriekš minētās sakarības par prepolimēra molekulmasas ietekmi uz sistēmas deformējamību, proti, palielinoties molekulmasai sistēmu sagraušanas deformācijas (ϵ_{break}) palielinās. Līdzīgi kā sistēmām ar *Acclaim 4200* un *8200*, pēc 7 un 28 dienu izturēšanas standartapstākļos kompozīcijām strauji samazinājās ϵ_{break} vērtības, tomēr tās saglabājas augstākas, nekā iepriekš pētītajām pašsintezēto prepolimēru sistēmām (stiprības maksimumā 22 %).



3.4.9. att. Kompozīciju cietība pēc Šora A skalas, divkomponentu SIL/EP sistēmām ar SIL prepolimēru *Acclaim 12200*.

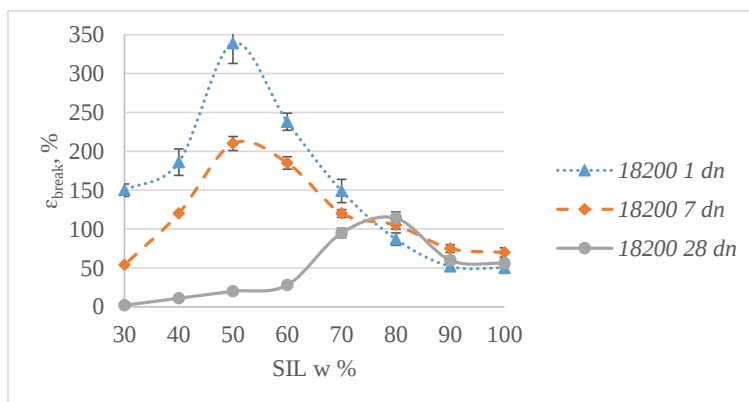
Līdzīgi kā iepriekšējos gadījumos kompozīciju cietība pieaug, palielinoties EP saturam, pēc 28 dienām cietības vērtībām pārsniedzot 90 Šora A vienības SIL/EP intervālā no 60/40 līdz 30/70.

Sistēmu ar Acclaim 18200 mehāniskās īpašības apkopotas attēlos 3.4.10. - 3.4.12.



3.4.10. att. Sagraušanas stiprība stiepē, divkomponentu SIL/EP sistēmām ar SIL prepolimēru *Acclaim 18200*.

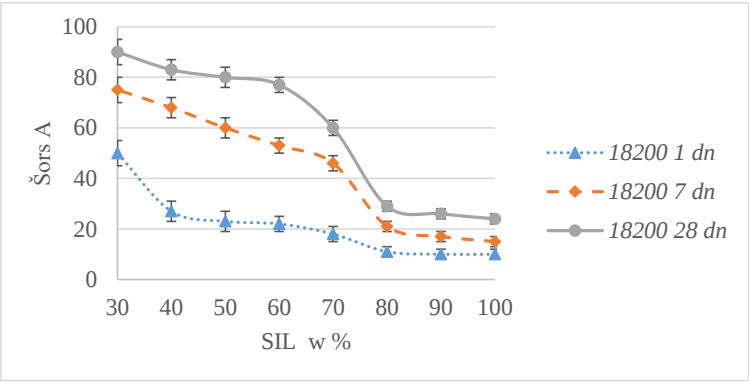
Prepolimērus *Acclaim 18200* un *D. E. R. 331* sajaucot veidojās pienains šķīdums, kas liecina par prepolimēru sliktu šķīdību. Attiecīgais efekts veidojās, jo, palielinoties *Acclaim* molekulasai, paaugstinās prepolimēra polaritāte un viskozitāte, kas samazina šķīdību ar napolārāko *D. E. R. 331* prepolimēru. Uz prepolimēru sliktu šķīdību norāda arī relatīvi zemās σ_{break} vērtības stiepē, pēc 1, 7 un 28 dienu izturēšanas standartapstākļos, maksimumus sasniedzot attiecīgi 0,98 MPa, 1,75 MPa un 2,8 MPa.



3.4.11. att. Sagraušanas deformācija stiepē, divkomponentu SIL/EP sistēmām ar SIL prepolimēru *Acclaim 18200*.

Kompozīcijām ar prepolimēru *Acclaim 18200*, sākotnējās sagraušanas deformācijas (ϵ_{break}) vērtības ir augstākās no visām pašsintezēto prepolimēru sistēmām, pēc 1 dienas maksimumā sasniedzot 339 % (SIL/EP attiecībā 50/50). Palielinoties cietēšanas laikam,

sistēmas strauji samazina ϵ_{break} vērtības, pēc 28 dienām kompozīciju stiprības maksimumā uzrādot 20 %.



3.4.12. att. Kompozīciju cietība pēc Šora A skalas, divkomponentu SIL/EP sistēmām ar SIL prepolimēru *Acclaim 18200*.

Sistēma ar prepolimēru *Acclaim 18200* uzrāda vismazākās cietības vērtības gan pēc 1 dienas, gan 28 dienām, kas izskaidrojams gan ar prepolimēra augstāko molekulmasu, gan ar sistēmas šķīdības problēmām.

Izmantojot dažādus *Acclaim* prepolimērus (4200-18200), ir iespējams nozīmīgi ietekmēt materiāla mehāniskās īpašības plašā diapazonā. Pēc 1 dienas izturēšanas standartapstākļos sistēmu mehāniskās īpašības svārstās plašās robežās: $\sigma_{\text{break}} = 0,17 - 2,62$ MPa, $\epsilon_{\text{break}} = 2 - 339$ %, cietība pēc Šora A skalas = 10 līdz 90. Kompozīciju sagraušanas stiprības, deformācijas un cietības vērtības (1 diena) maksimumos parādītas tabulā 3.4.2.

3.4.2. tabula

Divkomponentu SIL/EP stiepes stiprības maksimumu mehāniskās īpašības pēc 1 dienas izturēšanas standartapstākļos.

SIL prepolimērs	SIL/EP attiecība	Sagraušanas spriegums σ_{break} , MPa	Deformācija pie sagraušanas sprieguma ϵ_{break} , %	Cietība pēc Šora A
<i>Acclaim 4200</i>	30/70	2,62	2	90
<i>Acclaim 8200</i>	40/60	2,04	148	55
<i>Acclaim 12200</i>	50/50	1,84	226	58
<i>Acclaim 18200</i>	30/70	1,05	150	50

Tabulā 3.4.2. esošie dati parāda, ka sistēmu stiepes stiprības maksimums pārbīdās no 30/70 (*Acclaim 4200*) līdz 50/50 (*Acclaim 12200*), izņēmums ir *Acclaim 18200*

kompozīcija SIL/EP attiecībā 30/70, taču eksperimentāli noskaidrots, ka prepolimēram novērota slikta sajaukšanās ar nepolārāko *D. E. R. 331*. Rezultāti liecina, ka jo mazāka ir izmantotā SIL prepolimēra molekulmasa, jo tam nepieciešams ilgāks laiks, lai izveidotu polimēru tīklu. Palielinoties EP prepolimēra koncentrācijai, un samazinoties SIL prepolimēra molekulmasai, samazinās kompozīciju sagraušanas deformāciju vērtības, to vērtības ir no 2 % (*Acclaim 4200*) līdz 226 % (*Acclaim 12200*), šī tendence nav raksturīga *Acclaim 18200*, augstāk minēto iemeslu dēļ. Kompozīcija ar *Acclaim 4200* uzrādīja augstākas cietības vērtības, maksimumā uzrādot 90 vienības pēc Šora A skalas (sistēmu stiprības maksimumos).

Kompozīciju mehānisko īpašību izmaiņas pēc 7 un 28 dienām izturēšanas standartapstākļos, uzrādīja analogiskas izmaiņu tendences, tādēļ izvēlējamies salīdzināt kompozīciju gala īpašību vērtības pēc 28 dienām (tabula 3.4.3.).

3.4.3. tabula

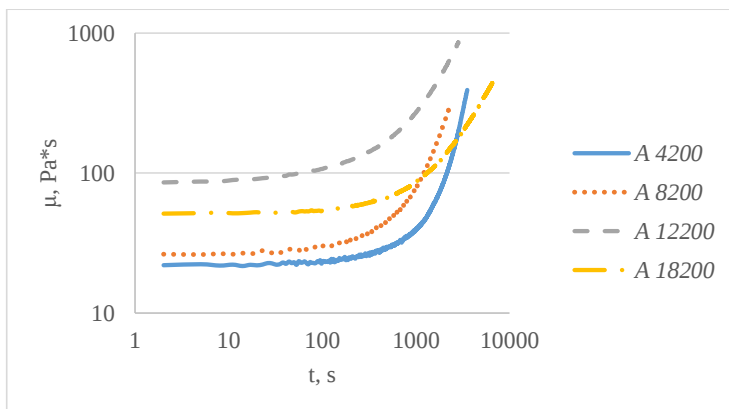
Divkomponentu SIL/EP stiepes stiprības maksimumu mehāniskās īpašības pēc 28 dienām.

SIL prepolimērs	SIL/EP attiecība	Sagraušanas spriegums σ_{break} , MPa	Deformācija pie sagraušanas sprieguma ϵ_{break} , %	Cietība pēc Šora A
<i>Acclaim 4200</i>	60/40	7,75	15	90
<i>Acclaim 8200</i>	60/40	9,30	12	86
<i>Acclaim 12200</i>	60/40	6,45	22	92
<i>Acclaim 18200</i>	50/50	2,80	20	80

Tabulā 3.4.3. esošie dati parāda, ka trīs no četrām kompozīcijām uzrāda stiprības maksimumu stiepē SIL/EP attiecībā 60/40. Kompozīcijas ar *Acclaim 4200*, *8200* un *12200* uzrāda augstas stiprības vērtības stiepē, sasniedzot pat 9,3 MPa (*Acclaim 8200*). Tomēr šādām sistēmām ir salīdzinoši mazas sagraušanas deformācijas vērtības intervālā no 15 - 22 %, kas liecina par SIL prepolimēru augsto šķērssaistītāšanās blīvumu, ko arī apliecina materiālu cietības dati. Sistēmām ar *Acclaim 18200* novērojams nozīmīgs stiprības samazinājums, dēļ tā mazākās šķīdības ar *D. E. R. 331*.

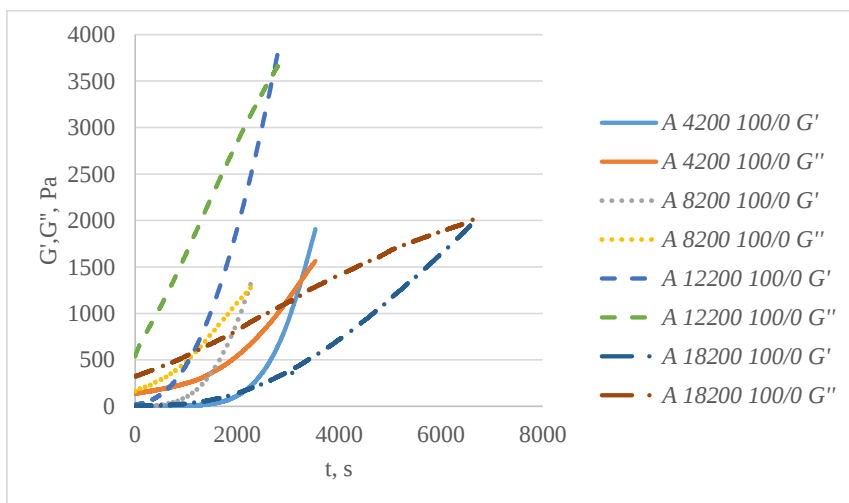
Pašsintezēto prepolimēru/ *D. E. R. 331* sistēmu reoloģisko īpašību analīze

Reoloģisko īpašību mērījumi veikti gan sintezētājiem SIL prepolimēriem, gan SIL/EP kompozīcijām intervālā no 60/40 līdz 40/60, pie kurām novēroja augstākās stiprības vērtības stiepē.



3.4.13. att. Viskozitātes izmaiņas laikā kompozīcijām ar pašsintezētiem prepolimēriem.

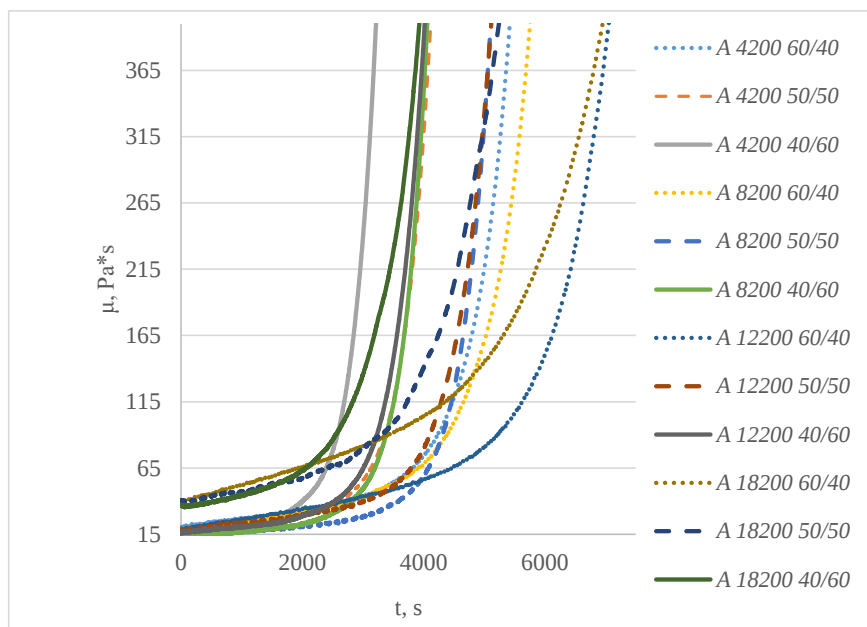
Viskozitātes izmaiņas laikā SIL prepolimēriem (attēls 3.4.13.) parāda, ka, prepolimēra molekulmasai palielinoties, tā sākotnējā viskozitāte palielinās un palielinās tās cietēšanas ātrums, šķērssaistoties materiālam.



3.4.14. att. Elastības un viskozā moduļa izmaiņas laikā kompozīcijām ar pašsintezētiem prepolimēriem.

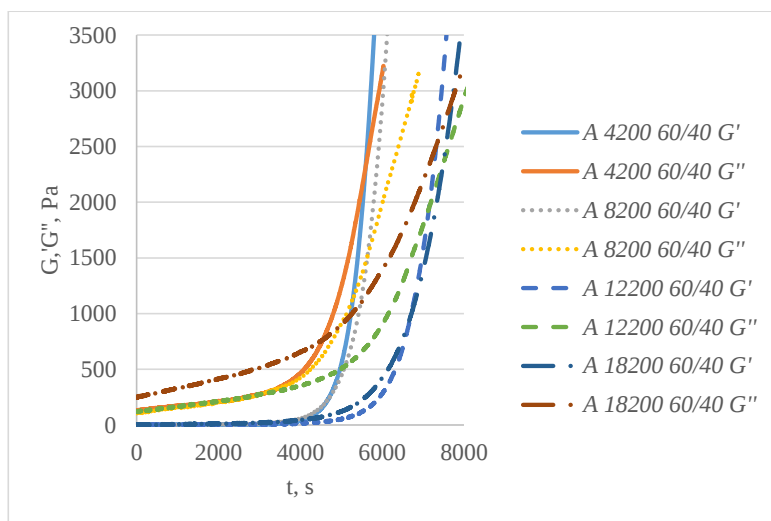
Atbilstoši viskozitātes izmaiņām mainījās arī sistēmu uzkrājuma un zuduma moduļu vērtības. Attēlā 3.4.14. parādītas gelpunktu veidošanās tendences sintezētajiem prepolimēriem. Kā jau bija sagaidāms elementārposma molekulmasai pieaugot no 4200 līdz 12200 g/mol, gelpunktu veidošanās vērtības pakāpeniski pieaug sekojošā secībā: *Acclaim 4200* (3383 s (1240 Pa)) < *Acclaim 12200* (2744 s (3510 Pa)) < *Acclaim 8200* (2186 s (1250 Pa)). Līdzīgi kā viskozitātes gadījumā, arī gelpunkta analīze liecina, ka kompozīcijas ar *Acclaim 18200* veido gelpunktu visilgākajā laikā (6567 s), norādot uz

to ka sistēmai nepieciešams ilgāks laiks, lai izveidotu polimēru tīklu dēļ savienojumu sliktās šķīdības.



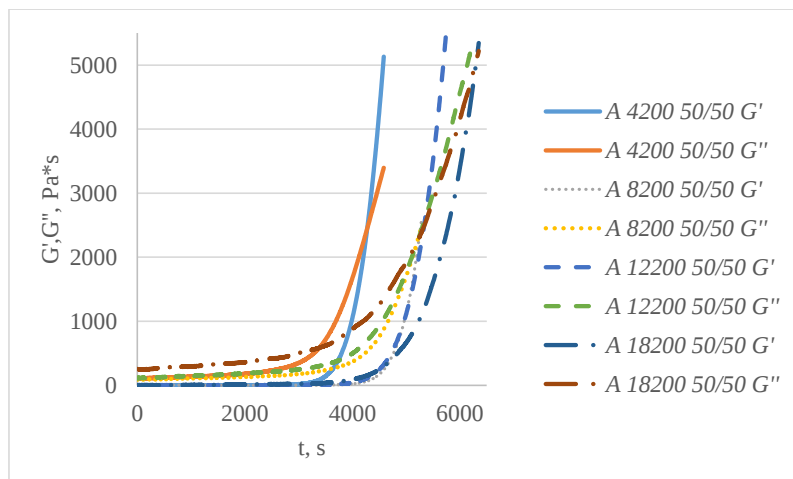
3.4.15. att. Viskozitātes izmaiņas laikā SIL/EP kompozīcijām prepolimēru attiecībās 60/40, 50/50 un 40/60, kurās ietverti pašsintezēti SIL prepolimēri.

Attēlā 3.4.15. parādītas kompozīciju viskozitātes izmaiņas prepolimēru SIL/EP attiecībās no 60/40 līdz 40/60. Kompozīciju viskozitātes pieaugšanas ātrums palielinās, palielinoties epoksīda komponentes īpatsvaram. Līknes parāda, ka testējamo sistēmu SIL un EP prepolimēru cietēšanas ātrumi ir salīdzināmi un stingākajam EP prepolimēram ir lielāka nozīme viskozitātes pieaugumā.



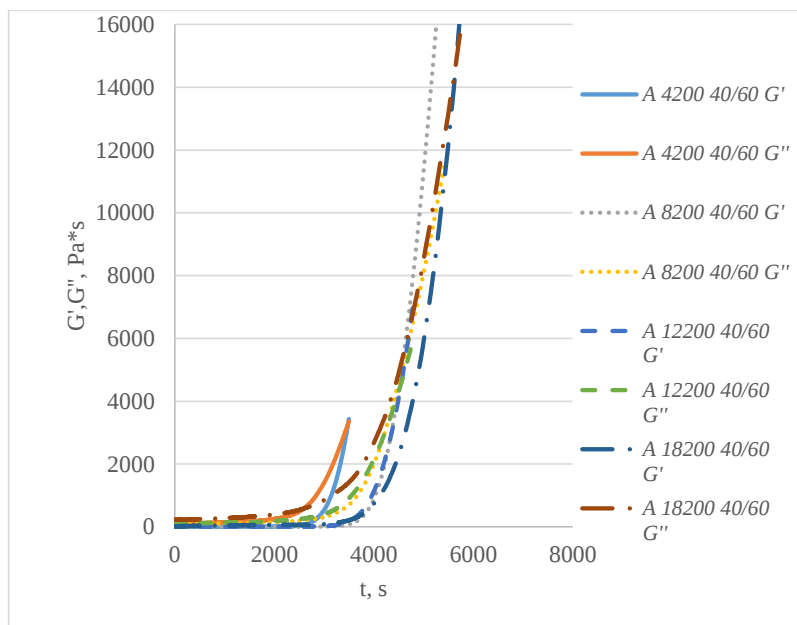
3.4.16. att. Elastības un viskozā moduļa izmaiņas laikā divkomponentu SIL/EP sistēmām attiecībā 60/40.

Attiecīgi viskozitātes pieaugumam, mainās arī moduļu pieauguma vērtības, sasniedzot gelpunktu (attēls 3.4.16.). Kompozīcijām attiecībā SIL/EP 60/40, pirmā gelpunktu veido sistēma ar *Acclaim* 4200 pēc 5537 s (2190 Pa). Palielinoties SIL prepolimēra molekulmasai, gelpunkta veidošanās laiks palielinās līdz 5582 s (*Acclaim* 8200; 1440 Pa), 7253 s (*Acclaim* 12200; 1830 Pa),) un 7655 s (*Acclaim* 18200; 2860 Pa). Prepolimēri ar mazāku molekulmasu (lielāku šķērssaišu blīvumu) ātrāk izveido polimēra režģi, tādējādi veidojot gelpunktu īsākā laikā, kā arī, palielinoties SIL molekulmasai, adhezīvs paliek stingāks.



3.4.17. att. Elastības un viskozā moduļa izmaiņas laikā divkomponentu SIL/EP sistēmām attiecībā 50/50.

SIL/EP prepolimēru kompozīcijām, palielinot EP koncentrāciju līdz 50/50, samazinās gelpunkta veidošanās laiks, salīdzinot ar attiecību 60/40, parādot, ka stingrais EP elements promotē gelpunkta veidošanos, tā veidošanās laiki *Acclaim 4200* - 4235 s (2320 Pa), *Acclaim 8200* - 5306 s (2430 Pa), *Acclaim 12200* - 5282 s (2380 Pa), *Acclaim 18200* - 6272 s (4950 Pa). Palielinoties EP saturam, moduļu vērtības praktiski nemainās prepolimēriem ar molekulmasām 4200-12200, bet palielinās prepolimēram ar molekulmasu 18200.



3.4.18. att. Elastības un viskozā moduļa izmaiņas laikā divkomponentu SIL/EP sistēmām attiecībā 40/60

SIL/EP kompozīcijās, palielinot EP prepolimēra koncentrāciju līdz 40/60, vēl vairāk samazinās gelpunkta veidošanās laiks, salīdzinot ar attiecīgajām vērtībām pie prepolimēru (*Acclaim*) attiecībām 60/40 un 50/50. Gelpunktu veidošanās laiks kompozīcijām: *Acclaim 4200* - 3485 s (3290 Pa), *Acclaim 8200* - 4580 s (5390 Pa), *Acclaim 12200* - 4532 s (5090 Pa), *Acclaim 18200* - 5582 s (14000 Pa). Kompozīcijās palielinot EP koncentrāciju, palielinās gelpunktu moduļa vērtības, salīdzinot ar kompozīcijām prepolimēru attiecībās 60/40 un 50/50.

Analizētās sistēmas uzrāda augstas stiepes stiprības vērtības, tomēr, palielinoties tām, ievērojami samazinās kompozīciju deformācijas vērtības. Kompozīciju relatīvi zemās deformācijas vērtības iespējams izskaidrot ar mazmolekulārāku prepolimēru pielietojšanu, salīdzinot ar SAX 520, tādējādi palielinoties šķērssaišu blīvumam.

Cits veids, kā potenciāli palielināt deformācijas vērtības ir prepolimēram *Acclaim 4200* samazināt funkcionālo grupu skaitu, sintēzes laikā nobloķējot prepolimēra 1/3

daļu no pieejamajām izocianātgrupām (skat. sintēzes metodes). Eksperimentam izvēlējamies poliolu *Acclaim 4200*, jo tam ir vismazākā molekulmasa, līdz ar ko vislielākais šķērssaišu blīvums.

Pašsintezēto, blokēto SIL prepolimēru mehānisko īpašību novērtējums modeļsistēmā.

Sintēzes gaita aprakstītas darba metodiskajā daļā un pēc prepolimēra iegūšanas, izmantojot tos pašus principus, ko iepriekš tika testēta prepolimēru stabilitāte, lai noteiktu iespējamo pielietojamību reālās divkomponentu sistēmās. Iegūtie rezultāti apkopoti tabulā 3.4.4.

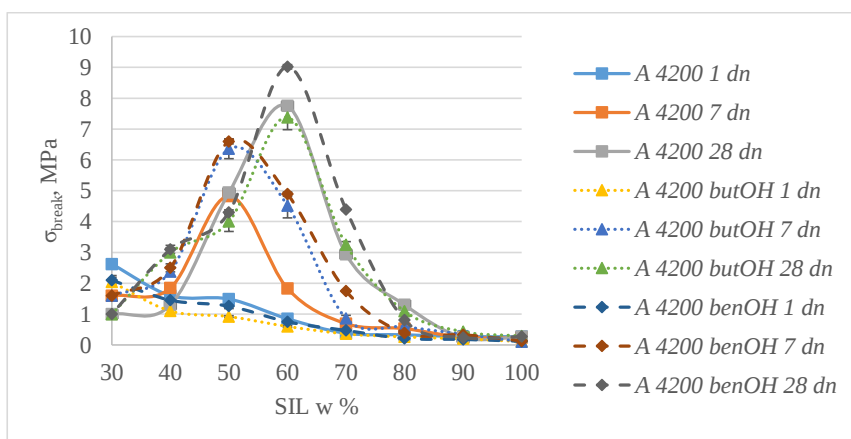
3.4.4. tabula

Prepolimēru uzglabāšanas stabilitāte.

Prepolimērs	Sākotnējā viskozitāte μ , Pa*s	Viskozitāte pēc uzglabāšanas 28 dienas 23 °C 50 % μ , Pa*s
<i>Acclaim 4200</i>	7,4	10,42 (41 %)
<i>Acclaim 4200 butOH</i>	6,5	8,1 (25 %)
<i>Acclaim 4200 benOH</i>	6,9	8,2 (19 %)

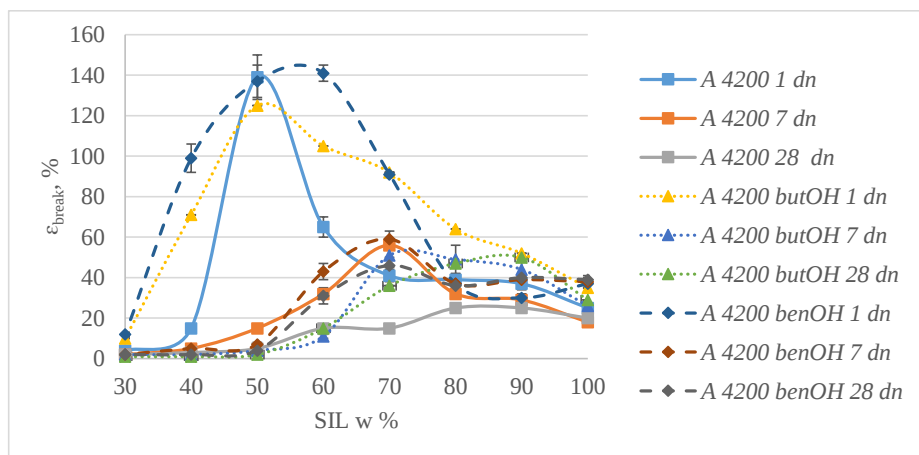
Tabulā 3.4.4. parādītie rezultāti liecina, ka modificēto prepolimēru viskozitātes pieaugums laikā ir mazāks, nekā neblokētam prepolimēram, kas liecina, ka, blokējot prepolimēra funkcionālās grupas, tā stabilitāte laikā pieaug, kas ir saprotams, jo, samazinoties reaģējošo vielu daudzumam, materiāla stabilitāte pieaug. Rezultāti parāda, ka sintezētos prepolimērus iespējams, izmantot divkomponenta SIL/EP sistēmās.

Lai salīdzinātu sintezēto, blokēto prepolimēru īpašības ar standarta neblokēto *Acclaim 4200* kompozīciju, tika izgatavotas modeļsistēmas un noteiktas to mehāniskās īpašības.



3.4.19. att. Stiepes sagraušanas stiprība neblokētām un blokētām SIL *Acclaim 4200* kompozīcijām.

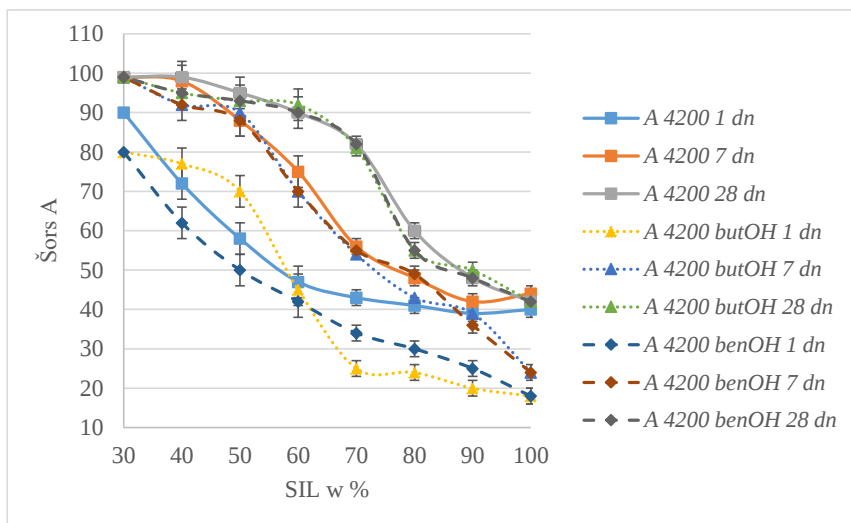
Attēls 3.4.19. parāda sagraušanas stiprības vērtības stiepē, divkomponentu kompozīcijām, kuras sastāvēja no konstanta EP prepolimēra (*D. E. R. 331*) un trīs dažādiem SIL prepolimēriem – *Acclaim 4200*, *Acclaim 4200 butOH* (*Acclaim 4200* prepolimērs, kuram 1/3 funkcionālo grupu aizstātas ar n-butanolu) un *Acclaim 4200 benOH* (*Acclaim 4200* prepolimērs, kuram 1/3 funkcionālo grupu aizstātas ar benzilspirtu). Testējot kompozīcijas pēc 1 dienas, sistēmām ar bloķētiem SIL prepolimēriem sagraušanas stiprības vērtības stiepē bija mazākas, tāds efekts varētu veidoties tādēļ, ka modificētiem prepolimēriem ir relatīvi maza molekulmasa un mazāka funkcionalitāte, un tām nepieciešams ilgāks laiks, lai izveidotu trīs dimensionālu polimēra tīklu. Kompozīcijas uzrādīja savas maksimālās stiepes stiprības vērtības SIL/EP prepolimēru attiecībā 30/70 (pēc 1 dienas): *Acclaim 4200* - 2,62 MPa; *Acclaim 4200 butOH* - 1,98 MPa un *Acclaim 4200 benOH* - 2,1 MPa. Kompozīcijas, kuras saturēja bloķētus SIL prepolimērus, jau pēc 7 dienām uzrādīja augstākas sagraušanas stiprības vērtības stiepē, nekā kompozīcijas ar standarta *Acclaim 4200* prepolimēru. Kompozīcijas sasniedza savas maksimālās vērtības SIL/EP prepolimēru attiecībā 50/50: *Acclaim 4200* - 4,3 MPa; *Acclaim 4200 butOH* - 6,36 MPa (pieaugums 48%); *Acclaim 4200 benOH* - 6,6 MPa (pieaugums 53 %). Šādu efektu varētu izskaidrot ar mazāk funkcionālo prepolimēru spēju veidot vieglāk prepolimēru tīklu ar mazāk steriskiem traucējumiem. Pēc 28 dienu izturēšanas standartapstākļos, individuālu kompozīciju maksimālās sagraušanas stiepes stiprības vērtības: *Acclaim 4200* - 7,75 MPa; *Acclaim 4200 butOH* - 7,38 MPa; *Acclaim 4200 benOH* - 9,02 MPa (pieaugums 16%). Rezultāti liecina, ka prepolimēra bloķēšana ir efektīvāka izmantojot benzilspirtu.



3.4.20. att. Stiepes sagraušanas deformācija nebloķētām un bloķētām SIL *Acclaim 4200* kompozīcijām.

3.4.20. attēls parāda, ka modificētie SIL prepolimēri gandrīz visā SIL/EP diapazonā uzrāda augstākas sagraušanas deformācijas vērtības, kas saskan ar sagraušanas stiprības datiem, kuri pēc 1 dienas bija mazāki, dēļ fakta, ka polimērtīkls nav vēl sasniedzis tādu šķērssaistītāšanās blīvumu, kā tas ir sistēmai ar nebloķētu *Acclaim 4200* (šķērssaišu

mazāk). Pēc 7 dienām kompozīciju sagraušanas deformācijas vērtības stiepē izlīdzinās, norādot, ka visas sistēmas izveidojušas šķērssaistītu polimēra tīklu. Kompozīcijas ar *Acclaim 4200* pēc 28 dienām strauji samazina savas sagraušanas deformācijas vērtības, salīdzinot ar kompozīcijām, noteiktos intervālos, kurās iekļauti bloķētie prepolimēri. SIL/EP intervālā no 100/0 līdz 50/50 redzams, ka sagraušanas deformācijas vērtības bloķēto prepolimēru kompozīcijām ir augstākas, it īpaši ar prepolimēriem, kuri bija bloķēti ar benzilspirtu. Sagraušanas stiprību maksimumos stiepē (SIL/EP attiecība 60/40) sagraušanas deformāciju vērtības: 15 % (*Acclaim 4200*), 18 % (*Acclaim 4200 butOH*), 31 % (*Acclaim 4200 benOH*). Augstākās vērtības uzrādīja kompozīcijas ar benzilspirtu bloķētā prepolimēra kompozīcijas, ko var izskaidrot ar aromātiskā gredzena izraisītajiem steriskiem efektiem, kuri orientē materiālu un traucē izveidot šķērssaites, rezultātā to padarot vieglāk deformējamu. Kompozīcijām ar prepolimēru, kurš bloķēts ar butanolu, šāds efekts nav novērojams, jo n-butanols neizraisa steriskus traucējumus, tādējādi sagraušanas deformācijas vērtības, noteiktos intervālos, palielinās tikai uz samazināto funkcionālo grupu rēķina.



3.4.21. att. Materiāla cietība pēc Šora A skalas, nebloķētām un bloķētām *SIL Acclaim 4200* kompozīcijām.

Kompozīciju cietības vērtības pēc Šora A skalas (attēls 3.4.21.), apstiprina iepriekš analizēto sistēmu mehānisko īpašību tendences. Kompozīcijām ar bloķētiem SIL prepolimēriem pēc vienas dienas ir mazākā cietība, salīdzinot ar nebloķētajām sistēmām, kas korelē ar augstākajām deformācijas vērtībām (mazāk šķērssaites, noteiktā laika intervālā). Savukārt pēc 28 dienām kompozīciju cietības rādītāji izlīdzinās, par ko arī liecina mehānisko īpašību vērtības.

Kompozīcijām ar jaunizveidotajiem prepolimēriem ir nozīmīgas priekšrocības, salīdzinot ar nebloķētu *Acclaim 4200* prepolimēru:

- Prepolimēriem ir mazāka viskozitāte;
- Prepolimēriem ir labāka uzglabāšanās stabilitāte;
- Kompozīcijas, kurās izmantoti bloķēti SIL prepolimēri, noteiktos SIL/EP intervālos, uzrāda augstākas sagraušanas deformācijas vērtības.
- Kompozīcijas, kurās izmantots SIL prepolimērs, kurš bloķēts ar benzilspirtu, uzrāda augstākas sagraušanas stiprības un deformācijas vērtības stiepē.

Tomēr neskatoties uz iepriekš apskatītajām priekšrocībām, turpmākajā promocijas darbā izvēlējamies, izmantot pašsintezētos prepolimērus *Acclaim 4200 – 18200*, tādējādi izpētot to molekulasu ietekmi uz reālo sistēmu īpašībām.

3.5. Reālo sistēmu izveidošana un mehānisko, reoloģisko, adhezīvo īpašību pētīšana

Iepriekšējos paragrāfos aprakstīts, kā SIL/EP sistēma funkcionē idealizētā modeļsistēmu formā, tomēr, analizējot SIL prepolimēru stabilitātes datus pēc sintēzes, secinājām, ka gaisa mitrumā iespaidā tie var mainīt savu viskozitāti, kas ir nevēlams process. Veidojot reālas sistēmas, kuras sastāv no vairākām sastāvdaļām (polimērs, plastifikators, pildvielas u.c.), kuras var ienest noteiktu ūdens saturu, var tikt izraisīta SIL prepolimēra paškatalīze, tādējādi mainot hermētiķa / adhezīva īpašības. Ņemot vērā to varam spriest, ka nozīmīgs faktors divkomponentu SIL/EP kompozīcijas izstrādē ir gan ūdens saturs SIL un EP komponentēs, gan abu komponentu iepakojuma izvēle, kurai arī ir noteikta gaisa caurlaidība. Šajā nodaļā izvērtēsim dažādu ūdens saistīšanas aģentu efektivitāti (3 angstrēmu molekulārie sieti, monofunkcionāls izocianāts (*PTSI*), silānu maisījums (*Dynasylan VTMO* (80%) + *Dynasylan AMMO* (20%)), gan fizikālo (termisko) ūdens absorbcijas metodi).

Izmantoto ķīmisko vielu procentuālie masu daudzumi SIL komponentē attēloti tabulā 3.5.1.

3.5.1. tabula

Ūdens saistītāju procentuālais masas daudzums SIL komponentē.

Ķīmiskā viela	wt %
Molekulārie sieti 3 angstrēmi	5 %
Monofunkcionālais izocianāts	1 %
Silānu maisījums	1 %

Izvēlējamies izmantot 1 % izocianāta vai silāna maisījumu, jo abi ūdens saistītāju aģenti ir šķidrā agregātstāvoklī, tādējādi potenciāli efektīvi absorbēs ūdeni SIL komponentē. Koncentrācija izvēlēta balstoties uz komerciālās prakses eksperimentiem, izejvielu piegādātāju ieteikumiem, ierobežojumiem saistībā ar materiāla toksiskumu, it īpaši monofunkcionālā izocianāta gadījumā, kas apgrūtinātu produkta praktisko

pielietojumu. Molekulāros sietu koncentrāciju izvēlējamies lielākā procentuālajā daudzumā (5 %), jo tas atrodas cietā agregātstāvoklī, un tā efektivitāte gaidāma zemāka.

Ūdens saturu noteicām, izmantojot titrēšanu ar Fišera titrametru pirms un pēc materiāla tehnoloģiskā procesa. Rezultāti apkopoti tabulā 3.5.2.

3.5.2. tabula

Procentuālais ūdens saturs SIL komponentē, izmantojot dažādas ūdens absorbcijas tehnoloģijas.

Ūdens saistīšanas tehnoloģija	Ūdens saturs pirms ūdens saistīšanas w % _{H2O} sak	Ūdens saturs pēc ūdens saistīšanas w % _{H2O} beigu	Ūdens satura starpība pirms ūdens absorbcijas un pēc ūdens absorbcijas Δw % _{H2O}
24 stundas 50 °C + vakuums	0,24	0,18	0,06
5 % Molekulārais siets	0,23	0,16	0,07
1 % Monofunkcionālais izocianāts	0,22	0,08	0,14
1 % Silānu maisījums	0,23	0,1	0,13

Iegūtie dati liecina, ka fizikālā žāvēšana ir visneefektīvākā, turklāt tā arī visvairāk patērē enerģiju. Izmantojot fizikālo žāvēšanu, mitruma saturu izdevās samazināt tikai par 25 %, tādēļ turpmākajā promocijas darbā šī metode netika izmantota, kaut gan zināms, ka to izmanto daudzas industrijas nozares, lai iegūtu konstantu ūdens daudzumu pildvielās. Žāvēšanas procesā, izmantojot molekulāros sietus, žāvēšanas efektivitāte būtiski neuzlabojās, salīdzinot ar fizikālajā procesā sasniegto. Fizikālā un molekulāro sietu ūdens absorbcijas metodes nav tik efektīvas, jo daļa no sistēmu pildvielām ir pārklātas ar taukskābēm, kas iekapsulē brīvo ūdeni, kuru ar fizikālajām metodēm nav praktiski iespējams saistīt. Ūdens absorbcijas efektivitāte strauji uzlabojās, izmantojot ķīmiskās saistvielas, abas izvēlētas atradās šķidrā agregātstāvoklī. Salīdzinot monofunkcionālā izocianāta un silānu maisījumu, absorbcija uzlabojās (attieciņi 64 % un 57 % no sākotnējā ūdens satura).

Lai novērtētu materiālu stabilitāti tika veikta tā novecināšana iepakojumā (7 un 28 dienas 50 °C), analizējot to reoloģiskās īpašības pie četriem dažādiem bīdes ātrumiem (0,2; 0,5; 1,0; 10 s⁻¹). Vecināšanas laiks, izmantojot uzņēmuma pieņemto standartu, atbilst 6 un 24 mēnešiem. Tabulā 3.4.1.3. attēlota viskozitātes maiņa pirms un pēc ūdens absorbcijas procesa.

SIL komponentu viskozitāšu rādītāji pie dažādiem bīdes ātrumiem pirms un pēc ūdens absorbcijas procesa.

	Bīdes ātrums (s^{-1})			
	0,2	0,5	1	10
Ūdens saistīšanas tehnoloģija	Viskozitāte Pa*s			
24 stundas 50 °C + vakuums, sākotnējā μ (Pa*s)	245	118	78	34
5 % Molekulārais siets, sākotnējā μ (Pa*s)	250	120	80	35
1 % Monofunkcionālais izocianāts, sākotnējā μ (Pa*s)	239	114	73	32
1 % Silānu maisījums, sākotnējā μ (Pa*s)	205	109	72	35
24 stundas 50 °C + vakuums, beigu μ (Pa*s)	230	110	71	31
5 % Molekulārais siets, beigu μ (Pa*s)	225	108	75	30
1 % Monofunkcionālais izocianāts, beigu μ (Pa*s)	198	113	78	40
1 % Silānu maisījums, beigu μ (Pa*s)	180	105	70	42
24 stundas 50 °C + vakuums, novecināšana 7 dn 50 °C, μ (Pa*s)	529	253	170	59
5 % Molekulārais siets, novecināšana 7 dn 50 °C, μ (Pa*s)	540	327	360	76
1 % Monofunkcionālais izocianāts, novecināšana 7 dn 50 °C, μ (Pa*s)	127	95	80	54
1 % Silānu maisījums, novecināšana 7 dn 50 °C, μ (Pa*s)	154	104	85	50
24 stundas 50 °C + vakuums, novecināšana 28 dn 50 °C, μ (Pa*s)	1036	454	291	77
5 % Molekulārais siets, novecināšana 28 dn 50 °C, μ (Pa*s)	952	403	265	98
1 % Monofunkcionālais izocianāts, novecināšana 28 dn 50 °C, μ (Pa*s)	273	211	176	97
1 % Silānu maisījums, novecināšana 28 dn 50 °C, μ (Pa*s)	135	101	85	58

Lai noteiktu efektīvāko ūdens absorbcijas metodi, tika veikti, materiālu stabilitātes novērtējums iepakojumā (kārtīdžā). Materiālu stabilitātes testu veicām pie 50 °C 7 un 28 dienas, salīdzinot reoloģiskos datus pēc tehnoloģiskā procesa un uzglabāšanas paaugstinātā temperatūrā (tabula 3.5.3.). Pēc ūdens absorbcijas pie zemiem bīdes ātrumiem viskozitāšu vērtības nedaudz samazinājās, norādot, ka ūdens saturs samazinās samazinoties ūdeņraža saišu mijiedarbībai.

Iegūtie rezultāti pēc 7 dienām 50 °C, liecina, ka lielākais viskozitātes pieaugums vērojams komponentēm, kurās izmantota fizikālā ūdens absorbcijas metode un molekulārie sieti, kas bija gaidāms, ņemot vērā ūdens saturu pēc žāvēšanas. Lielākais viskozitātes pieaugums vērojams SIL komponentei, kurā integrēti molekulārie sieti, kas izskaidrojams ar to, ka molekulārie sieti satur spēcīgus bāziskus elementus, kas veicina hidrolīzes un kondensācijas reakcijas, palielinot komponentes viskozitāti, kā arī molekulārie sieti tieši neizvada mitrumu no sistēmas, bet to uzglabā sevī, kas var tikt izvilktas no tiem ķīmisko reakciju rezultātā. Visefektīvāk ūdeni absorbēja monofunkcionālais izocianāts un silānu maisījums, norādot, ka paredzētajā produkta uzglabāšanas laikā (vismaz 6 mēneši) komponente ar attiecīgajām izejvielām ir komerciāli izmantojama SIL komponentes ražošanai (tai būs laba uzglabāšanās stabilitāte). 3 no 4 kompozīcijām nozīmīgi paaugstināja viskozitāti pēc 28 dienu uzglabāšanas paaugstinātā temperatūrā. Fizikālās žāvēšanas procesā, kā arī izmantojot molekulāros sietus, kompozīciju viskozitātes turpināja palielināties, pieaugot divkārti, parādot, ka šis žāvēšanas process nav piemērots SIL komponentes ražošanā. Kā ūdens saistītāji izmantojot monofunkcionālo izocianātu, pēc 28 dienu vecināšanas 50 °C nozīmīgi paaugstinājās kompozīcijas viskozitāte. Piemēram, salīdzinot ar viskozitātes vērtību pēc 7 dienu vecināšanas 50 °C, viskozitāte pie augsta bīdes ātruma (10 s^{-1}) palielinājās 2,4 reizes, norādot uz materiāla nestabilitāti laikā, kas liecina par to, ka, lai izmantotu šāda veida žāvēšanu, būs nepieciešams izmantot lielāku ķīmiskā savienojuma koncentrāciju. Vislabākie rezultāti pēc 28 dienu novecināšanas paaugstinātā temperatūrā tika sasniegti sistēmai, kurā par ūdens saistītāji izmantoja silānu maisījumu. Šajā gadījumā viskozitātei pie augstiem bīdes ātrumiem palielinājās tikai par 1,38 reizēm. Balstoties uz iegūtajiem datiem izvēlējamies turpmākajā promocijas darbā ūdens absorbcijai izmantot silānu maisījumu, kas ne tikai stabilizē sistēmu, bet var darboties arī kā adhēzijas promotors.

Reālo sistēmu mehānisko, reoloģisko un adhēzīvo īpašību analīze, izmantojot komerciālo sililterminēto prepolimēru SAX 520

Reālo sistēmu divkomponentu SIL/EP kompozīcijas parādītas tabulā 3.5.4. Sistēmu polimēra, plastifikatora un pildvielu daudzumus izvēlējamies, balstoties uz *SIA Tenachem* un *Soudal* praktisko pieredzi adhēzīvu un hermētiķu industrijā. Receptūrā 40 % no kopējā vielu satura bija polimēri, potenciāli iegūstot iespējami kvalitatīvāku materiālu (hermētiķu un adhēzīvu industrijā polimēra koncentrācija variē no 20 – 40 %) vienlaikus saglabājot augstas materiāla komercializācijas iespējas. Sistēmas ūdens absorbcijas aģentu izvēlējamies, balstoties uz 3.5.1. paragrāfa iegūtajiem rezultātiem.

Sistēmas ūdens absorbcijas un kompatibilizatoru izvēlējamies, balstoties uz iepriekš aprakstītajiem eksperimentiem.

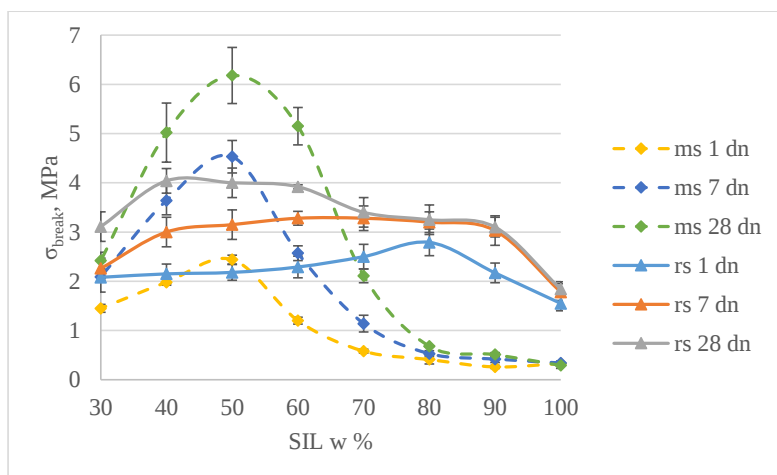
3.5.4. tabula

Divkomponentu SIL/EP kompozīciju sastāvs.

	w %, g							
SIL/EP	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70
SIL komponents								
<i>SAX 520</i>	40	36	32	28	24	20	16	12
<i>Hexamol DINCH</i>	15	13,5	12	10,5	9	7,5	6	4,5
<i>Dynasylan 1189</i>	1	1	1	1	1	1	1	1
<i>Omycarb 1T</i>	17,13	15	13,8	12	10,3	8,6	6,8	5,1
<i>Hakuenka CCR-S10</i>	25	22,5	20	17,5	15	12,5	10	7,5
<i>Dynasylan VTMO</i>	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3
<i>Niax C41</i>	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
EP komponents								
<i>D. E. R. 331</i>	0	4	8	12	16	20	24	28
<i>Hexamol DINCH</i>	0	1,5	3	4,5	6	7,5	9	10,5
<i>Omycarb 1T</i>	0	1,7	2,38	3,69	4,92	6,14	7,45	8,68
<i>Hakuenka CCR-S10</i>	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15	17,5
<i>Tibcat 216</i>	0,2	0,18	0,16	0,14	0,12	0,1	0,08	0,06
Ūdens	0,67	0,6	0,53	0,47	0,4	0,33	0,27	0,2

Divkomponentu reālo SIL (SAX 520)/EP (D. E. R. 331) sistēmu mehānisko īpašību analīze

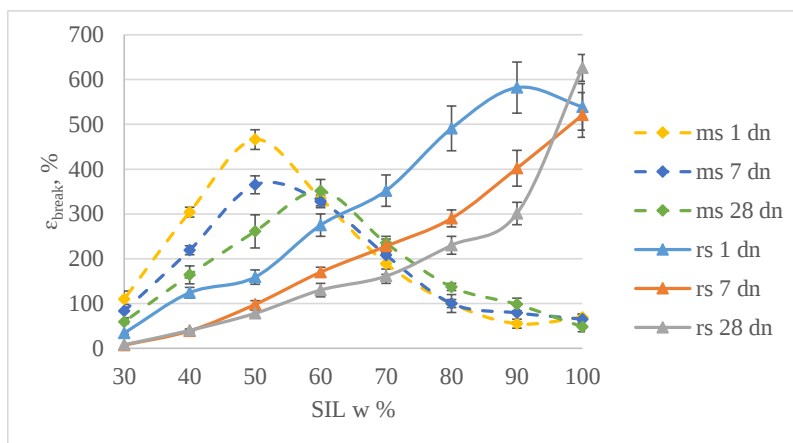
Sākotnēji salīdzināsim reālo sistēmu (rs) mehāniskās īpašības ar modeļsistēmām (ms), lai izvērtētu plastifikatoru, pildvielu un citu piedevu ietekmi.



3.5.1. att. Sagraušanas stiprība stiepē divkomponenta SIL (SAX 520)/EP (*D. E. R. 331*) modeļsistēmai (ms) un reālai sistēmai (rs).

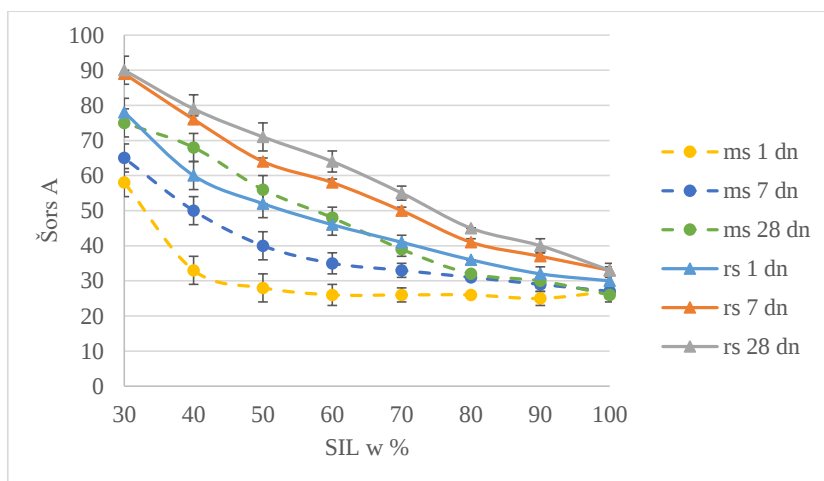
Attēls 3.5.1. parāda starpību sagraušanas stiprībā stiepē starp SAX 520 / *D. E. R. 331* modeļsistēmām un reālajām sistēmām. Modeļsistēmas uzrāda augstākas maksimālās sagraušanas stiprības vērtības, salīdzinot ar reālo sistēmu kompozīcijām, taču reālajās sistēmās tās izlīdzinās lielā SIL/EP intervālā, kas norāda uz reālo sistēmu robustumu. Modeļsistēmās pie mazām EP koncentrācijām stiprības vērtības ir zemas, tādēļ, ka SIL prepolimēra virknēm nav vajadzīgais stingrais elements, lai tās spētu orientēties un veidot polimēra tīklu, lai sasniegtu potenciāli maksimālās mehāniskās īpašības stiepē. Reālās sistēmās stingā elementa lomu veic gan EP molekulas, gan pildvielas, tādēļ grafikā 3.5.1. redzams, ka jau pēc 1 dienas SIL/EP attiecībā 100/0 stiepes stiprības vērtība sasniedz 1,55 MPa, kas ir daudz augstāka, salīdzinot ar modeļsistēmām pie zemām EP koncentrācijām pēc 28 dienām. Polimēra, plastifikatora un pildvielu balanss izlīdzina sagraušanas stiprības vērtības stiepē plašā SIL/EP intervālā, paaugstinot savas stiprības vērtības jau SIL/EP attiecībā 90/10 (lielākās procentuālās izmaiņas no SIL/EP attiecības 90/10 līdz 40/60 bija vien 29 %). Kompozīcijas testējot pēc 1 dienas, rs (2,79 MPa) sistēmas maksimumā (SIL/EP 80/20) stiepes sagraušanas stiprība bija augstāka nekā ms (2,44 MPa) (SIL/EP 50/50). Tomēr jau pēc 7 dienām ms maksimumā (SIL/EP 50/50) stiepes sagraušanas stiprības vērtība sasniedza 4,53 MPa, maksimuma vērtība bija par 7 % augstāka nekā reālajām sistēmām (SIL/EP 40/60) pēc 28 dienām (4,04 MPa). Reālās sistēmas uzrāda zemāku stiepes sagraušanas stiprību vairāku iemeslu dēļ: ms sistēmā ir lielāks polimēra procentuālais daudzums; rs kompozīciju piedevas limitē polimēra tīkla veidošanos, tādēļ to sagraušanas stiprības vērtības samazinās, salīdzinot ar ms sistēmu; ms sistēmās iespējams ievadīt lielāku EP procentuālo daudzumu tādējādi, palielinot maksimālās sagraušanas stiprības vērtības. Kompozīciju (ms) stiepes sagraušanas stiprība

maksimumā (SIL/EP 50/50) pēc 28 dienām, sasniedza 6,18 MPa, kas bija par 53 % augstāka nekā rs kompozīciju maksimumā.



3.5.2. att. Sagraušanas deformācija stiepē divkomponentu SIL (SAX 520)/EP (D. E. R. 331) modeļsistēmai (ms) un reālai sistēmai (rs).

Sistēmas plastifikatora un pildvielu ietekme uz kompozīciju īpašībām vislabāk ir redzama, pētot sistēmas deformatīvās īpašības (attēls 3.5.2.). Iepriekš aprakstīts, ka pildvielas un EP prepolimērs veido stingos elementus SIL/EP kompozīcijās, tādēļ tās spēj uzrādīt augstākas mehāniskās īpašības pie lielākām SIL komponentes koncentrācijām (stingie elementi orientē SIL molekulas, materiālam uzrādot augstākas mehāniskās īpašības, it īpaši tā deformatīvās īpašības), taču pildvielas arī ierobežo iespējamo EP koncentrāciju, ko var ievadīt sistēmā (reālajās sistēmās polimērs tiek aizstāts ar pildvielām, plastifikatoru u.c. samazinot polimēra tīklu veidošanās iespējas), tādējādi samazinot maksimālās mehāniskās īpašības. Rs kompozīcijā ar 100 % SIL prepolimēru redzams, ka superelastīgās SIL molekulas uzrāda augstas sagraušanas deformācijas vērtības stiepē, (521 % pēc 1 dienas), šādu vērtību ms sistēmas nesasniedz visā testēšanas intervālā. Rs kompozīcijās, palielinot EP komponentes koncentrāciju, sagraušanas deformācijas vērtības stiepē samazinās, tādēļ ka kompozīcijās palielinās stingo elementu saturs. No tā var secināt, ka iespējams iegūt produktus plašā deformatīvo īpašību diapazonā no 521 % (SIL/EP 100/0) līdz 34 % (SIL/EP 30/70), kas dod iespēju veidot dažāda tipa produktus, atkarībā no industrijas pieprasītajām īpašībām. Ms sistēmas sagraušanas deformācijas maksimumā (28 dienas standartapstākļos), neskatoties uz to, ka nav plastificēta (SIL/EP attiecībā 60/40) uzrāda salīdzinoši augstu deformāciju 351 %, kas parāda, ka prepolimērs veido relatīvi elastīgu polimēra tīklu.



3.5.3. att. Materiāla cietība pēc Šora A skalas SIL (SAX 520)/EP (D. E. R. 331) modeļsistēmai (ms) un reālai sistēmai (rs).

Rs sistēmu sākotnējās (1 diena) cietības vērtības pēc Šora A skalas (attēls 3.5.3.) jau gandrīz sasniedz ms vērtības pēc 28 dienām, visā prepolimēru testēšanas intervālā. Attiecīgais efekts izskaidrojams ar pildvielu integrāciju sistēmā, palielinot tās cietību.

Analizējot, rs mehāniskās īpašības var secināt, ka kompozīcijās esošajām piedevām ir liela nozīme uz mehāniskajām īpašībām, tādēļ, lai sasniegtu katras sistēmas optimālās īpašības, jāvariē ne tikai ar prepolimēru sastāvu, bet arī ar to piedevām: plastifikators, pildvielas, adhēzijas promotori u.c. Piedevas arī izlīdzina materiāla īpašības plašākā prepolimēru intervālā, padarot materiālu robostāku, kas ir nozīmīga īpašība materiālu izmantojot.

Divkomponentu reālo SIL (SAX 520)/EP (D. E. R. 331) sistēmu adhēzīvo īpašību analīze

Iepriekš pētītajām reālajām sistēmām, testējām materiāla adhēziju, atslāņojot to no substrāta, izmantojot rūpniecībā plaši izmantoto ekspress metodi.

Divkomponentu SIL/EP atslāņošanās rezultāti parādīti tabulā 3.5.5.

3.5.5. tabula

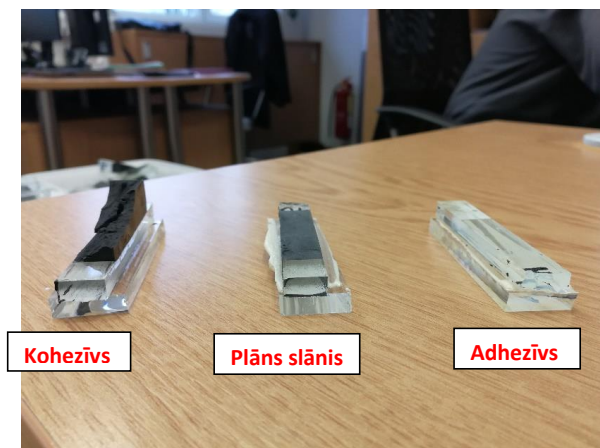
Reālo sistēmu atslāņošanās raksturs pret dažādiem substrātiem.

Substrāts	Dienas	SIL/EP (%)							
		100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70
Sakausējums MS 63	1	A100	T70A30	C100	C100	C100	C100	C50A50	A100
	7	C70A30	C100	C100	C100	C100	C100	C100	A100
	28	C100	C100	C100	C100	C100	C100	C100	A100

Nerūsējošais tērauds	1	A100	A100	A100	C80T20	C100	C100	C10A90	A100
	7	A100	C100	C100	C100	C100	C100	C20A80	A100
	28	C100	C100	C100	C100	C100	C100	C50A50	A100
Varš	1	A100	C100	C100	C100	C100	C100	C20A80	A100
	7	T80A20	C100	C100	C100	C100	C100	C30A70	A100
	28	C100	C100	C100	C100	C100	C100	C50A50	A100
Sakausesjums 5005	1	A100	C90A10	C100	C100	C100	C100	C50T50	A100
	7	A100	C100	C100	C100	C100	C100	C60T40	A100
	28	C100	C100	C100	C100	C100	C100	C100	A100
Epoksīda stikla šķiedra	1	C80T20	C100	C100	C100	C100	C100	T100	A100
	7	C100	C100	C100	C100	C100	C100	C100	A100
	28	C100	C100	C100	C100	C100	C100	C100	A100
EPDM	1	C100	C100	C100	C100	C100	A100	A100	A100
	7	C100	C100	C100	C100	C100	A100	A100	A100
	28	C100	C100	C100	C100	C100	A100	A100	A100
PVC	1	A100	A100	A100	T70A30	C100	C100	A100	A100
	7	A100	C80A20	C100	C100	C100	C100	A100	A100
	28	A100	C100	C100	C100	C100	C100	A100	A100
Poliamīds	1	T20A80	T100	C40T60	C100	C100	C100	C100	A100
	7	C70A30	C100	C100	C100	C100	C100	C100	A100
	28	C100	C100	C100	C100	C100	C100	C100	A100
PMMA	1	A100	A100	A100	A100	A100	A100	A100	A100
	7	A100	A100	A100	C20A80	C100	A100	A100	A100
	28	A100	A100	A100	C50A50	C100	A100	A100	A100

C – kohezīvs sagraušanas raksturs; T – plāna slāņa sagraušanas raksturs;

A – adhezīvs sagraušana raksturs



3.5.4. att. Materiāla atslāpošanās raksturi.

Literatūras avoti un komerciālā informācija liecina [75-78], ka reālās sistēmas ar 100% SIL prepolimēriem, veido adhēziju pret dažāda veida substrātiem, tomēr, lai adhēzija veidotos, nepieciešams izveidot balansu starp izmantotajām izejvielām (prepolimērs, plastifikators, pildvielas, adhēzijas promotori u.c.), lai nodrošinātu maksimāli efektīvāko adhēziju pret noteiktu substrāta tipu (veidojot balansu starp virsmas slapēšanu un sistēmas cietēšanas ātrumu). Promocijas darbā izvērtēta SIL/EP sastāva ietekme uz reālo sistēmu atslāpošanās raksturu pret dažāda veida substrātiem, mainoties tikai prepolimēru koncentrācijām.

Reālā sistēma ar 100 % SIL saturu pēc 1 dienas veido 100 % kohezīvu atslāpošanās raksturu tikai pret EPDM, kā arī daļēju kohezīvu atslāpošanās raksturu pret tādiem substrātiem kā poliamīds (T20A80), epoksīda stikla šķiedras kompozītu (C80T20). Sākotnēji adhēzija neveidojās pret sakausējumiem MS 63, 5005, nerūsējošo tēraudu, varu, PVC un PMMA. Sistēmai pievienojot epoksīdu, noteiktās koncentrācijās (SIL/EP 90/10 - 50/50), adhēzija nozīmīgi uzlabojās, uzrādot 100% kohezīvu sagraušanas raksturu pret vairākiem substrātiem (varš, stikla šķiedras epoksīda kompozīts un sakausējums MS 63) jau pēc 1 dienas. Palielinot EP komponentes koncentrāciju vairāk par 50 %, materiāls paliek trausls, tādējādi samazinoties adhēzijai. Pēc 7 dienām uzlabojas materiālu adhēziju praktiski pret visiem substrātiem, tas izskaidrojams ar saišu veidošanos starp substrātu un polimēru, kā arī polimēra tīkla veidošanās, kas padara jau esošo adhēziju ar substrāta virsmu spēcīgāku. Reālā sistēma ar 100 % SIL saturu pēc 7 dienu izturēšanas standartapstākļos, 100 % kohezīvu sagraušanas raksturu veido pret stikla šķiedras epoksīda kompozītu un EPDM, dalītu kohezīvo/adhezīvo sagraušanas raksturu veido pret tādiem substrātiem kā sakausējums MS 63 (C70A30), varš (T80A20) un poliamīds (C70A30). Arī pēc 7 dienām adhēzija neveidojās pret nerūsējošo tēraudu, sakausējumu 5005, PVC un PMMA. Reālajai sistēmai pievienojot tikai 10 % EP komponenti, pēc 7 dienām adhēzija veidojās pret visiem substrātiem, izņemot PMMA. Sistēmas ar augstu EP komponentes koncentrāciju (> 60 %), joprojām

neveido adhēziju pret lielāko daļu substrātu. Reālo sistēmu SIL/EP attiecībās 70/30 un 60/40 ne tikai veidojās adhēzija pret iepriekš minētajiem substrātiem, bet arī pret *PMMA* virsmu, attiecīgi C20A80 un C100, tādējādi konkrētajās attiecībās veidojot adhēziju visefektīvāk. Pēc 28 dienām reālā sistēma ar 100% SIL prepolimēru veido 100% kohezīvu sagraušanas raksturu arī pret nerūsējošā tērauda, vara, sakausējuma 5005 un poliamīda virsmām. Pēc 28 dienām reālajām sistēmām ar EP komponenti nozīmīgi adhēzija nemainījās, saglabājoties augstām vērtībām, izņemot pret *PMMA* virsmu (SIL/EP 70/30 – 60/40).

Detalizētāk reālo sistēmu adhēzīvās īpašības pētītas pret nerūsējošā tērauda, PVC un koka substrātiem, izmantojot bīdes testu. Šim nolūkam izvēlētas reālās sistēmas pie 3 dažādām koncentrācijām: sistēma, kura sastāvēja tikai no SIL prepolimēra, un divus SIL/EP maisījumus prepolimēru attiecībās 80/20 un 50/50. Reālā sistēma ar 100 % SIL prepolimēru tika izvēlēta, lai novērtētu individuālas SIL sistēmas adhēzīvās īpašības bīdē, reālā sistēma ar SIL/EP attiecību 80/20 izvēlēta tādēļ, ka pie šīs komponentu attiecības, sistēma pat pēc 1 dienas izturēšanas veido adhēziju praktiski pret visiem testētajiem substrātiem, vienlaicīgi, saglabājot augstas deformatīvās īpašības, bet reālā sistēma ar SIL/EP attiecību 50/50 izvēlēta tādēļ, ka pie šīs prepolimēru attiecības sistēma veido labu adhēziju, uzrādot iespējami augstākās stiepes stiprības vērtības. Bīdes testam izvēlējamies trīs populārus substrātus ar dažādu raksturu un polaritātēm – PVC, nerūsējošais tērauds, un koks (osis). Tabulā 3.5.6. apkopoti materiālu bīdes testu rezultāti.

3.5.6. tabula

Divkomponentu SIL/EP sistēmu adhēzīvo īpašību izvērtējums bīdē.

Substrāts	Dienas	Parametrs	SIL/EP		
			100/0	80/20	50/50
PVC	7	σ_{break} [MPa]	0,06	0,16	0,2
		ϵ_{break} [%]	10	2	3
		Atslāpošanās raksturs	A100	C10A90	C30A70
	28	σ_{break} [MPa]	0,09	0,21	0,25
		ϵ_{break} [%]	13	9	8
		Atslāpošanās raksturs	A100	C20A80	C30A70
Nerūsējošais tērauds	7	σ_{break} [MPa]	0,8	5,78	6,4
		ϵ_{break} [%]	92	25	20
		Atslāpošanās raksturs	C30A70	C100	C100

3.5.6. tabulas turpinājums

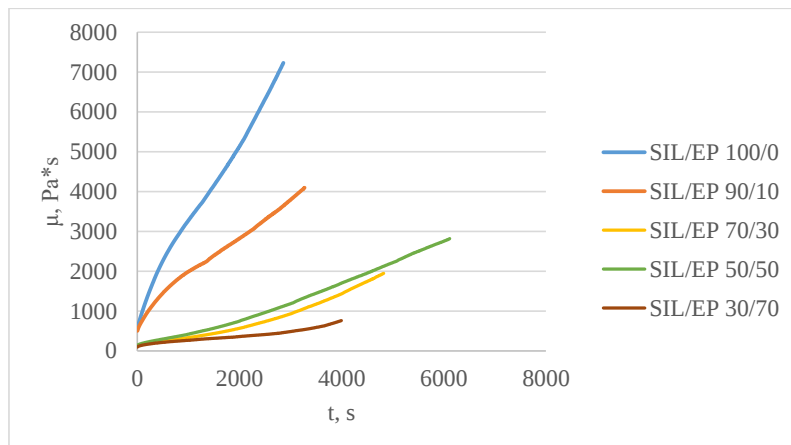
Koks (osis)	28	σ_{break} [MPa]	1,42	5,5	6,2
		ϵ_{break} [%]	124	14	10
		Atslāpošanās raksturs	C100	C100	C100
	7	σ_{break} [MPa]	1,1	4,2	4,8
		ϵ_{break} [%]	105	21	17
		Atslāpošanās raksturs	C80A20	C100	C100
	28	σ_{break} [MPa]	1,6	4,3	4,7
		ϵ_{break} [%]	210	30	15
		Atslāpošanās raksturs	C100	C100	C100

Reālo sistēmu stiprības un deformācijas rezultāti bīdē parāda, ka, lai gan atslāpošanās ekspress testi liecināja par adhēziju praktiski pret visiem substrātiem, kā arī rezultāti parādīja, ka pievienojot EP adhēzija pat uzlabojas, testējot materiālu bīdē, adhēzija pret PVC substrātu bija relatīvi slikta pat pēc 28 dienu izturēšanas standartapstākļos, kas izskaidrojams, ar to, ka iepriekšējā testā materiāla atslāpošanās mehānisms ir savādāks: atslāpošanas testā notiek perpendikulāra atslāpošana pret substrāta virsmu, bet bīdes testā notiek materiāla bīde un grieze paralēli substrāta virsmām. Reālās sistēmas ar EP prepolimēru (abās prepolimēru attiecībās) pret nerūsējošā tērauda un koka substrātiem uzrāda augstas adhēzīvās īpašības, pēc 28 dienu izturēšanas standartapstākļos, sasniedzot bīdes stiprību pret nerūsējošo tēraudu 5,5 MPa (80/20) un 6,2 MPa (50/50), un koku (osis) 4,3 MPa (80/20) un 4,7 MPa (50/50). Reālā sistēma, kura saturēja 100 % SIL prepolimēru, veidoja sliktāku adhēzīvo sagraušanas raksturu pret nerūsējošo tērauda un koka substrātiem pēc 7 dienām, salīdzinot ar reālajām sistēmām, kuras saturēja EP prepolimēru, taču tā deformatīvās īpašības bija augstākas, kas korelē ar mehānisko īpašību rezultātiem stiepē. Bīdes testi ar reālajām sistēmām, kuras saturēja EP prepolimēru, uzrādīja 3 - 4 reizēs augstākas stiprības vērtības bīdē, salīdzinot ar 100 % SIL reālo sistēmu, parādot, ka EP prepolimērs ne tikai uzlabo materiāla stiprības un cietības vērtības, bet arī adhēziju.

Materiālu adhēzīvo īpašību rezultāti liecina, ka jau reālās sistēmas ar 100 % SIL prepolimēru veido adhēziju uz vairākiem substrātiem, taču sistēmā ievadot EP komponenti palielinās potenciālo substrātu skaits pret kuriem materiālam veidojās adhēzija, kā arī to adhēzīvā stiprība bīdē. Tādējādi balstoties uz konkrētās nozares izvirzītajām prasībām, iespējams variēt ar materiāla īpašībām, izmainot komponentu attiecības.

Divkomponentu reālo SIL (SAX 520)/EP (D. E. R. 331) sistēmu reoloģisko īpašību analīze

Reālo sistēmu viskozitāšu izmaiņas laikā analizējām dažādās SIL/EP prepolimēru attiecībās.



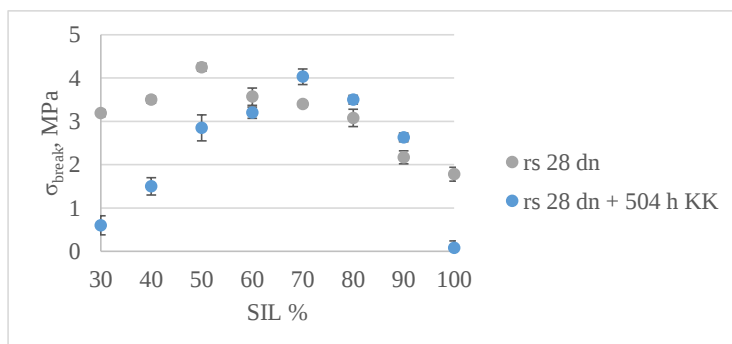
3.5.5. att. Viskozitātes izmaiņas katalīzes laikā divkomponentu SIL (SAX 520)/EP (D. E. R. 331) sistēmām intervālā no 100/0 līdz 30/70.

Pētītājā reālo sistēmu SIL/EP komponentu intervālā, viskozitātes pieaugums laikā samazinās, palielinoties EP koncentrācijai (attēls 3.4.5.1.), sasniedzot SIL/EP attiecību 70/30, materiālu viskozitāšu pieaugumu ātrumi, praktiski, izlīdzinās, to var izskaidrot ar prepolimēru funkcionalitāti - SIL prepolimēram ir lielāka molekulmasa un funkcionalitāte (6), nekā EP prepolimēram (2). Palielinoties EP prepolimēra koncentrācijai ne tikai samazinās kopējās sistēmas funkcionalitāte, bet arī nepieciešamais mehānisms kā veidojas sistēma, attiecīgajā sistēmā SIL un EP prepolimēri tiek savienoti ar kompatibilizatoru, kam nepieciešama papildus reakcija līdz ar ko samazinās kopējais sistēmas cietēšanas ātrums. Viskozitātes pieauguma grafiki parāda, ka, izmantojot EP prepolimēru, iespējams, ne tikai ietekmēt materiāla mehāniskās un adhezīvās īpašības, bet arī kontrolēt tā iestrādes īpašības.

Divkomponentu reālo sistēmu SIL (SAX 520)/EP (D. E. R. 331) klimatiskās stabilitātes izvērtējums

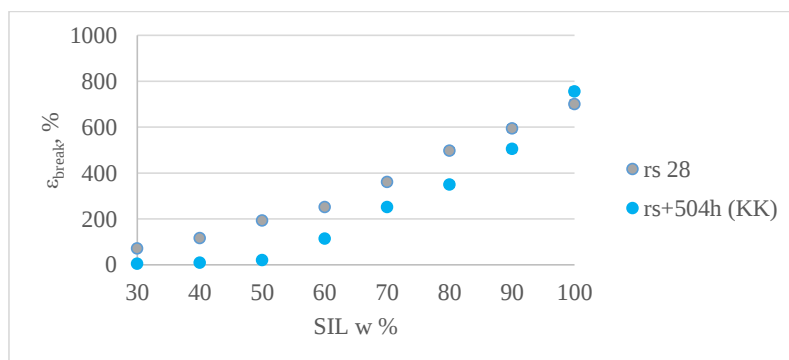
Divkomponenta SIL (SAX 520)/EP (D. E. R. 331) reālās kompozīcijas tika vecinātas 504 stundas (21 dienas) klimatiskajā kamerā (KK), SIL/EP prepolimēru attiecību intervālā no 100/0 līdz 30/70. Mehānisko īpašību dati stiepē pēc kompozīciju vecināšanas apkopoti attēlos 3.5.6. un 3.5.7. Kompozīcijām nepievienojām UV stabilizatorus vai radikāļu ķērājus, lai izvērtētu pašu prepolimēru ietekmi uz materiāla vecināšanu. Novērojot kompozīciju, kura saturēja tikai SIL prepolimēru, pēc testa vērojama pilnīga materiāla destrukcija, stiprības vērtībai stiepē samazinoties par 2125

%. Šāds efekts izskaidrojams, ar SIL prepolimēra pamatķēdes (poliēteris) vājo izturību pret UV starojumu.



3.5.6. att. Nenovecinātas un novecinātas divkomponentu SIL (SAX 520)/EP (D. E. R. 331) reālās sistēmas (rs), stiprība stiepē atkarībā no SILprocentuālā satura.

Interesanti, ka novecinātajām divkomponenta SIL/EP reālajām sistēmām, pievienojot EP prepolimēru līdz 40 %, novērojama relatīvi nenozīmīga sagraušanas stiprības nobīde (0,37 - 0,6 MPa) salīdzinājumā ar nenovecinātajām sistēmām, kas liecina par sistēmu stabilitāti UV starojuma/ ūdens/ temperatūras ietekmē. Palielinot EP saturu virs 40 % vērojams, ka vecinātie paraugi sāk strauji samazināt stiprību stiepē, kas liecina par materiāla destrukciju. Klimatiskās noturības uzlabojums skaidrojams ar EP daļēji aromātiskajām struktūrām, kas var strādāt kā UV absorbcijas aģents.



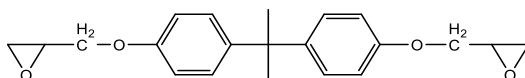
3.5.7. att. Nenovecinātas un novecinātas divkomponentu SIL (SAX 520)/EP (D. E. R. 331) reālās sistēmas (rs), sagraušanas deformācija stiepē atkarībā no SILprocentuālā satura.

Reālo sistēmu stiepes sagraušanas deformāciju vērtības atkarībā no SIL/EP attiecības parādītas 3.5.7. att. Kompozīciju deformāciju vērtību izmaiņas stiepē pēc novecināšanas parāda, ka, palielinot epoksīda komponentes koncentrāciju, deformācijas vērtības samazinās. Deformācijas samazinājumu var izskaidrot ar to, ka apstākļi klimatiskajā kamerā veicina SIL komponentes šķērsaišu blīvuma

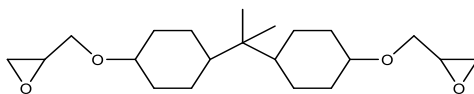
palielinājumu. Pieaugot EP komponentes saturam, reālo sistēmu sagraušanas deformācijas vērtību samazinājums paliek arvien mazāks, samazinoties pat līdz 5 %. Reālo sistēmu stiepes stiprības un sagraušanas deformācijas vērtību izmaiņa novecināšanas rezultātā liecina, ka EP komponentes ievadīšana līdz 30 % ļauj ievērojami uzlabot sistēmu izturību pret vides klimatiskajiem faktoriem. Analizējot rezultātus, var secināt, ka materiālu ieteicams lietot, SIL/EP prepolimēru intervālā no 90/10 līdz 70/30, atkarībā no nozarē nepieciešamajām prasībām.

3.6. Reālās sistēmas mehānisko, reoloģisko un adhezīvo īpašību analīze, izmantojot dažādus komerciāli pieejamus EP savienojumus

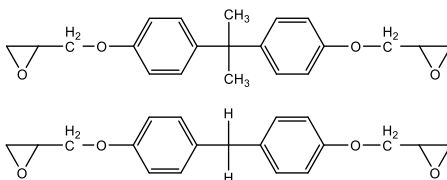
Darbā pētītās reālās sistēmas sastāv no 2 prepolimēru veidiem (SIL un EP). Sililterminēto prepolimēru ieguldījumu jau vairākkārt apskatījām iepriekšējos paragrāfos, pētot to ietekmi uz modeļsistēmu un reālo sistēmu īpašībām. Sekojošajā paragrāfā aprakstīta dažādu komerciālo eposīdu ietekme uz divkomponentu SIL/EP īpašībām, kā SIL prepolimēru izmantojot SAX 520. SAX 520 izvēlēts dēļ tā augstajām deformācijas īpašībām, kas varētu balansēt stingo epoksīda sveķu ietekmi. Epoksīdgrupu saturošo vielu ietekmes novērtējumam, izmantojām 5 dažādus epoksīdus, kuri atšķirās ar viskozitāti, ķīmisko struktūru, kā arī funkcionalitāti. Salīdzinājām rezultātus ar epihlorhidrīna un bisfenola A reakcijas produktu *D. E. R. 331*, kuru vēlprojām plaši izmanto adhezīvu un hermētiķu nozarē, neskatoties uz bisfenola A kaitīgumu. Kā potenciālās alternatīvas izvēlēti komerciāli pieejamie produkti: *D. E. R. 3412* (70% bisfenola A un 30% bisfenola F maisījums), *D. E. R. 351* (50% bisfenola A un 50% bisfenola F maisījums), *Eponex 1510* (cikloalifātisks epoksīds), *D. E. R. 749* (trifunkcionāls epoksīds) un *D. E. R. 721* (monofunkcionāls epoksīds).



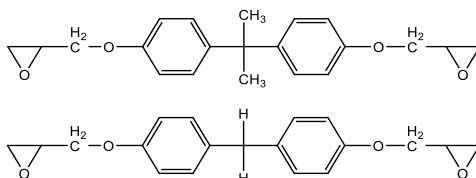
a) *Eponex 1510* (cikloalifātiski epoksīda sveķi);



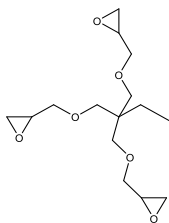
b) *D. E. R. 3412* (epoksīda sveķi – bisfenola A un F kombinācija, ar paaugstinātu reaktivitāti);



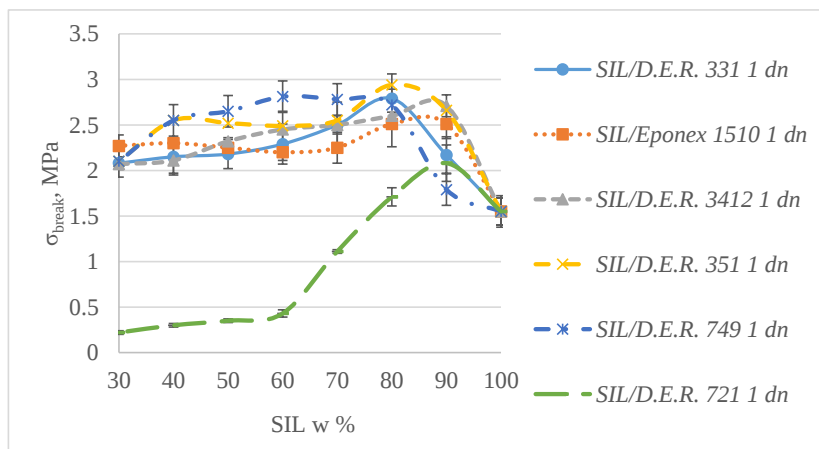
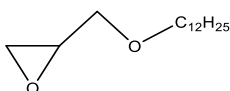
c) *D. E. R. 351* (epoksīda sveķi – bisfenola A un F kombinācija ar samazinātu viskozitāti);



d) *D. E. R. 749* (trihidroksimetilpropāna triglicidil eteris)



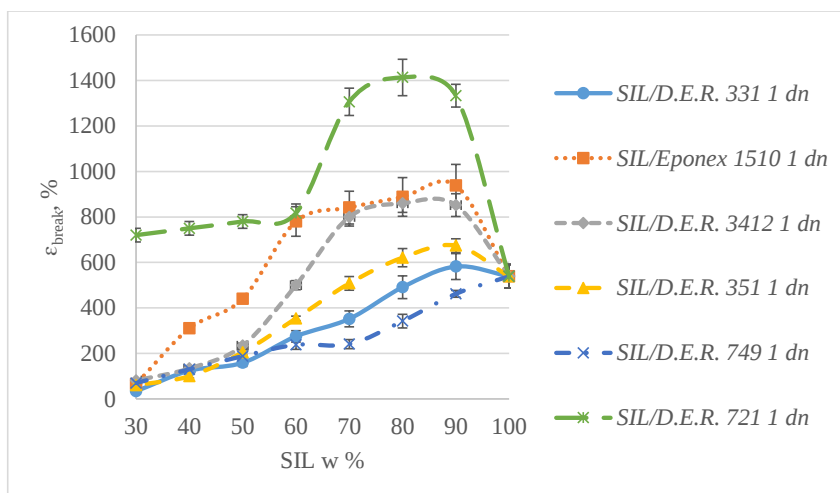
e) *D. E. R. 721* (alkilglicidilēteris);



3.6.1. att. Divkomponentu SIL (SAX 520)/EP reālo sistēmu stiepes stiprības (1 diena) atkarība no dažādiem epoksīdgrupu saturošiem savienojumiem.

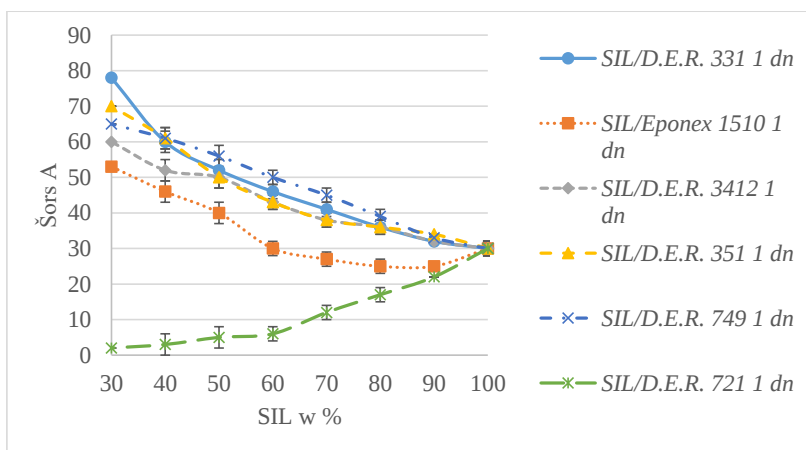
Visas no prepolimēru sistēmām, izņemot sistēmu, kura saturēja *D. E. R. 721*, pēc vienas dienas cietēšanas uzrādīja līdzīgas stiprības vērtības stiepē kā sistēma ar *D. E. R. 331*. Attiecīgās sistēmas pēc 1 dienas cietēšanas standartapstākļos, sasniedza maksimālās stiprības vērtības SIL/EP prepolimēru intervālā 90/10 – 80/20. No pētītajām sistēmām augstāko stiprības vērtību (2,94 MPa) uzrādīja SIL/*D. E. R. 351* (80/20). Attēlā 3.6.1. redzamie grafiki parāda, ka sistēmu stiprību novirzes stiepē visā

testēšanas intervālā ir relatīvi lielas, variējot no 1,79 līdz 2,94 MPa, savukārt palielinot sistēmā *D. E. R. 721* saturu, būtisks sagraušanas stiprības pieaugums novērojams tikai pie SIL/EP attiecībās 90/10, turpmāks EP komponentes (*D. E. R. 721*) palielinājums izraisa strauju sagraušanas stiprības samazināšanos. Monofunkcionālais EP prepolimērs bloķē SIL prepolimēra veidoto polimēra tīklu, tā neļaujot polimēra tīklam attīstīties. Stiepes un deformācijas dati parāda, ka sākot ar SIL/EP attiecību 60/40 iestājas plato, liecinot, ka SIL prepolimēra ietekme uz materiāla īpašībām arvien samazinās.



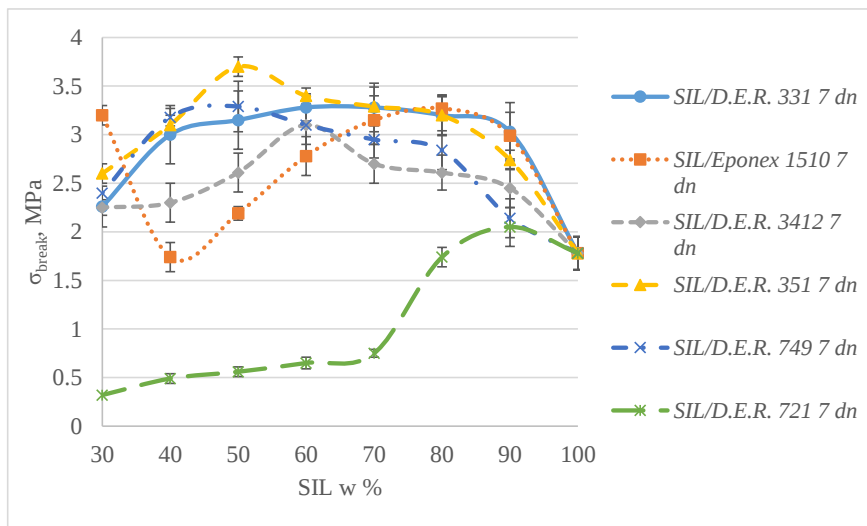
3.6.2. att. Divkomponentu SIL (SAX 520)/EP reālo sistēmu stiepes deformācijas (1 diena) atkarība no dažādiem epoksīdgrupu saturošiem savienojumiem.

Deformācijas rezultāti parādīja, ka, pievienojot EP (*D. E. R. 331*, *D. E. R. 3412*, *D. E. R. 351* un *Eponex 1510* un *D. E. R. 721*) komponentu, 5 no 6 pētīto SIL/EP sistēmu sagraušanas deformāciju vērtības palielina, taču EP palielinot vairāk par 10 % vērojams, konstants samazinājums, jo palielinās stingo elementu koncentrācija sistēmā. Sistēmām ar *D. E. R. 749*, pievienojot EP jau sākot ar SIL/EP attiecību 90/10, samazinās deformācija, tas izskaidrojams ar *D. E. R. 749* augstāko funkcionalitāti, salīdzinot ar citām pētītajām kompozīcijām. Prepolimēru attiecību intervālā 90/10 - 80/20, kurā EP (*D. E. R. 331*, *D. E. R. 3412*, *D. E. R. 351*, *D. E. R. 749*, *Eponex 1510*, *D. E. R. 721*) uzrādīja stiepes stiprības maksimuma vērtības, sagraušanas deformācijas vērtības mainījās no 342 līdz pat 1333 %, atkarībā no pielietotā EP prepolimēra.



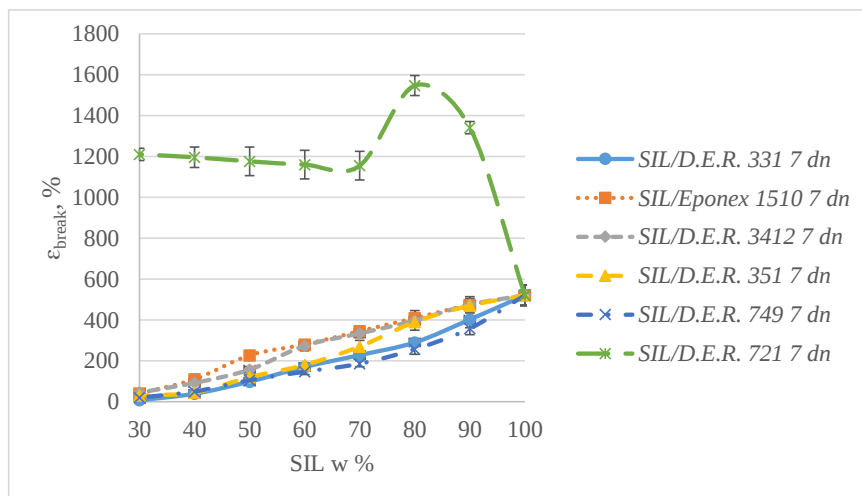
3.6.3. att. Divkomponentu SIL (SAX 520)/EP reālo sistēmu cietības (1 diena) atkarība no dažādiem epoksīdgrupu saturošiem savienojumiem.

3.6.3. att. parādīts, ka pēc 1 dienas cietēšanas standartapstākļos visās sistēmās, izņemot *D. E. R. 721*, palielinot EP prepolimēra koncentrāciju, palielinās materiālu cietība. Sistēmās, kurās palielinājās cietība ar EP koncentrācijas pieaugumu, vismazākās Šora A vērtības uzrādīja sistēmas ar *Eponex 1510*, kas izskaidrojams ar tā mazāko reaģētspēju un cikloalkānu struktūru, ko parādīja arī sagraušanas deformāciju vērtības. Sistēmām ar *D. E. R. 721*, palielinot EP koncentrāciju, kompozīciju cietības vērtības samazinās, apstiprinot iepriekš aprakstīto teoriju par *D. E. R. 721* darbību kā polimēra ķēdes bloķētāju.



3.6.4. att. Divkomponentu SIL (SAX 520)/EP reālo sistēmu stiepes stiprības (7 dienas) atkarība no dažādiem epoksīdgrupu saturošiem savienojumiem.

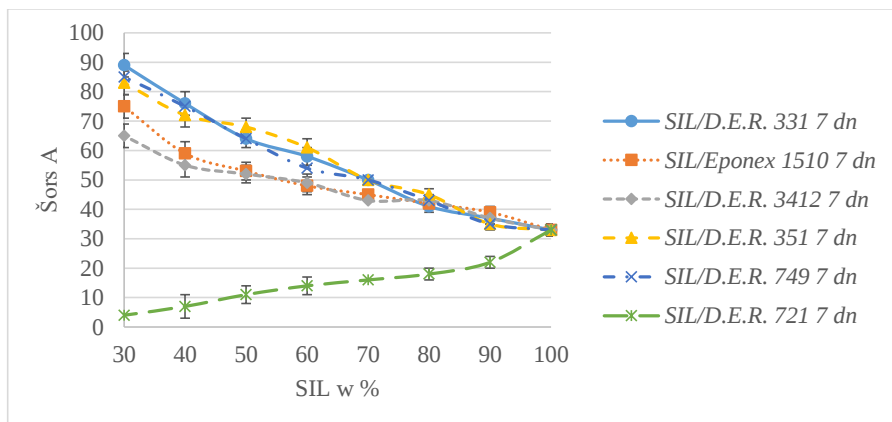
Sistēmu mehāniskās īpašības pēc 1 dienas cietēšanas pamatā nosaka reaģētspējīgākais SIL prepolimērs, dēļ tā augstākās molekulmasas un funkcionalitātes. Struktūras veidošanas procesam attīstoties (cietēšanas laikam turpinoties 7 un 28 dienas standartapstākļos), arvien lielāka nozīme ir EP komponentei. Pēc 7 dienu cietēšanas standartapstākļos, tāpat kā pēc 1 dienas, augstāko sagraušanas stiprību uzrādīja sistēma ar *D. E. R. 351* (3,7 MPa) SIL/EP attiecībā 50/50. 3.6.4. att. redzams, ka *SAX 520* kompozīcijas ar *D. E. R. 721* un *Eponex 1510* atšķiras no citām kompozīcijām. *D. E. R. 721* gadījumā stiprība stiepē palielinās visā pētāmajā diapazonā, salīdzinot ar vērtībām pēc 1 dienas, saglabājoties sakarībai, ka maksimuma vērtība ir prepolimēru attiecībā 90/10. Sistēma ar *Eponex 1510*, sasniedz savu maksimālo stiprības vērtību SIL/EP prepolimēru attiecībā 80/20, palielinot EP saturu, stiprības vērtības samazinās līdz SIL/EP attiecībai 40/60, atkal palielinoties prepolimēru attiecībā 30/70. Attiecīgais efekts skaidrojams ar *Eponex 1510* cikloalifātisko struktūru, alifātiskā struktūra nepiedod sistēmai stingro elementu līdz ar ko materiāls var uzrādīt lielas stiprības vērtības stiepē pie augstām epoksīdu koncentrācijām.



3.6.5. att. Divkomponentu SIL (SAX 520)/EP reālo sistēmu stiepes deformācijas (7 dienas) atkarība no dažādiem epoksīdgrupu saturošiem savienojumiem.

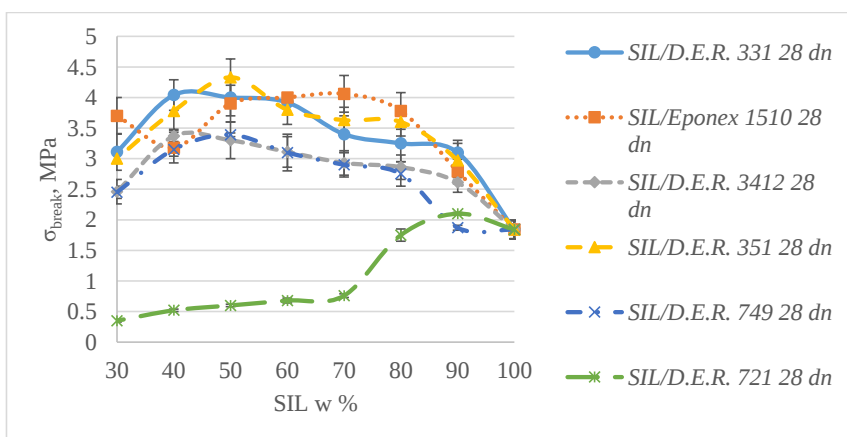
Kompozīciju sagraušanas deformāciju vērtības stiepē apliecina iepriekš izvirzīto teoriju, ka pēc 7 dienām arvien lielāku ietekmi uz mehāniskajām īpašībām izraisa EP komponente, kas ir mazāk reaģētspējīgāka nekā SIL. Visas sistēmu sagraušanas deformācijas, izņemot sistēmu ar *D. E. R. 721*, norāda, ka, palielinoties EP koncentrācijai, sagraušanas deformācijas vērtības samazinās. Deformāciju grafiki pēc 7 dienām ir satuvinājušies, kas netieši norāda, ka pēc 7 dienām sistēmas šķērssaišu blīvums un integrēto stingo elementu skaits polimēra tīklā sāk izlīdzināties un, ja tiek izmantots alternatīvs epoksīda prepolimērs, tas ļaus iegūt līdzīgas materiāla īpašības. Arī pēc 7 dienām mazākās sagraušanas deformācijas vērtības uzrādīja kompozīcijas ar

D. E. R. 749 prepolimēru, kas izskaidrojams ar EP prepolimēra augstāko funkcionalitāti (salīdzinot ar citiem izmantotajiem epoksīda savienojumiem), kas rezultējās sazarotākā materiālā, samazinot sagraušanas deformāciju vērtības. Kompozīcijām ar *D. E. R. 721*, analogiski datiem pēc 1 dienas, pievienojot EP, palielinās sagraušanas deformācija stiprē. Maksimuma vērtībā sasniedzot 1547 % (pēc 1 dienas 1413 %).



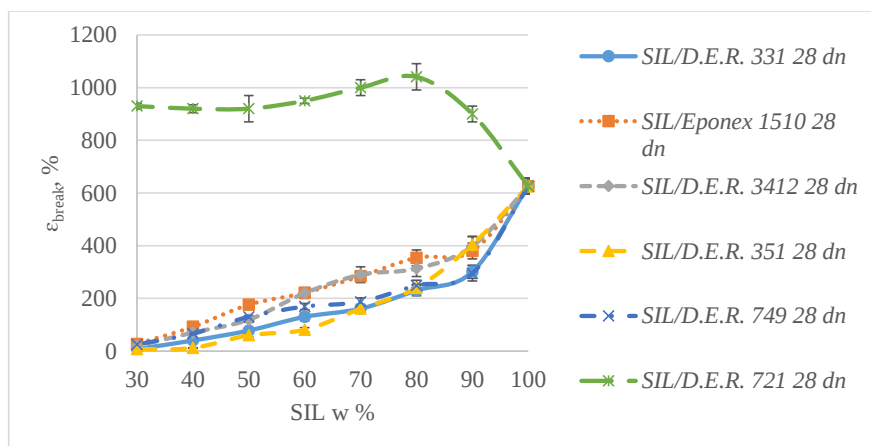
3.6.6. att. Divkomponentu SIL (SAX 520)/EP reālo sistēmu cietības (7 dienas) atkarība no dažādiem epoksīdgrupu saturošiem savienojumiem.

Materiālu cietības vērtības pēc 7 dienām standartapstākļos parāda (attēls 3.6.6.), ka sistēmām ar *D. E. R. 331*, *D. E. R. 3412*, *D. E. R. 351*, *D. E. R. 749* un *Eponex 1510*, palielinoties EP koncentrācijai, palielinās materiālu cietība. Sistēmām ar *D. E. R. 721* arī pēc 7 dienām, palielinot EP koncentrāciju, cietība samazinās, taču salīdzinot ar cietības vērtībām pēc 1 dienas, tās visā kompozīciju intervālā palielinājās, norādot uz aizkavētu polimēra tīkla veidošanos.



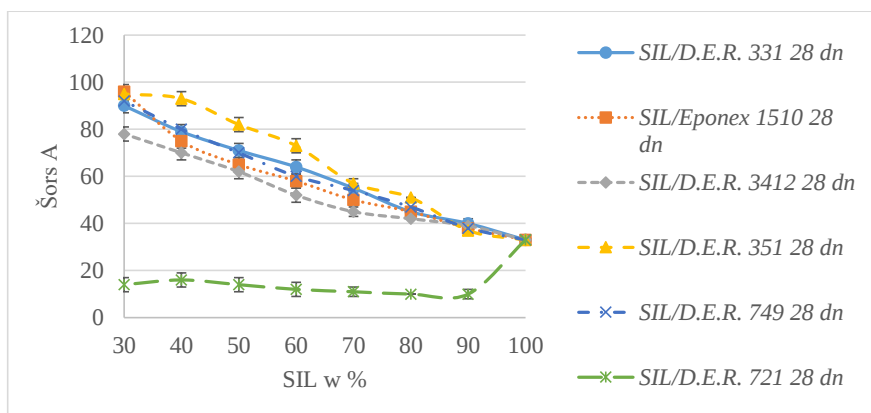
3.6.7. att. Divkomponentu SIL (SAX 520)/EP reālo sistēmu stiepes stiprības (28 dienas) atkarība no dažādiem epoksīdgrupu saturošiem savienojumiem.

Pēc 28 dienām stiprība stiepē nozīmīgi palielinās visām kompozīcijām, izņemot SIL/D. E. R. 749, kas izskaidrojams ar tā augsto funkcionalitāti, tādējādi izveidojot polimēru tīklu ātrāk nekā citas kompozīcijas. Arī pēc 28 dienu izturēšanas standartapstākļos augstāko sagraušanas stiprības vērtību uzrādīja sistēma ar D. E. R. 351 (4,33 MPa). D. E. R. 721 gadījumā joprojām saglabājās sakarība, ka stiprības vērtības stiepē samazinās, pievienojot EP prepolimēru (izņemot 90/10), taču, vērtības pieaug, salīdzinot ar rādītājiem pēc 7 dienām, norādot uz polimēra tīkla veidošanos, neskatoties uz to, ka EP bloķē tīklu.



3.6.8. att. Divkomponentu SIL (SAX 520)/EP reālo sistēmu stiepes deformācijas (28 dienas) atkarība no dažādiem epoksīdgrupu saturošiem savienojumiem.

Attēlā 3.6.8. parādītās sakarības liecina, ka materiāli laikā samazina sagraušanas deformāciju, šis efekts ir arī attiecināms uz kompozīcijām ar D. E. R. 721. Prepolimēru attiecību intervālā SIL/EP 90/10 – 80/20 sagraušanas deformāciju vērtības uzrādīja 220 – 404 %, kas salīdzinot ar vērtībām pēc 7 dienām samazinājās par Δ 37 – 76 %. Rezultāti liecina, ka deformāciju samazinājums ir relatīvi mazs, šis fakts apliecina, ka lielāka daļa polimēra tīkla izveidojusies jau pēc 7 dienām (izņemot sistēmām ar D. E. R. 721). Kompozīcijām ar D. E. R. 721 attiecīgajā periodā (7 līdz 28 dienām) strauji samazinājās sagraušanas deformācijas vērtības, maksimumā no 1547 % līdz 1041 %, tas izskaidrojams ar polimēra tīkla un šķērssaišu veidošanos. Tipiski SIL prepolimērā no trim aktīvajām grupām sākotnēji izreaģē divas dēļ steriskajiem traucējumiem, bet tādēļ, ka šajā gadījumā aktīvās grupas tiek nobloķētas ar EP prepolimēru, ir iespējama reakcija ar trešo funkcionālo grupu, ilgtermiņā veidojot 3D polimēra tīklu.

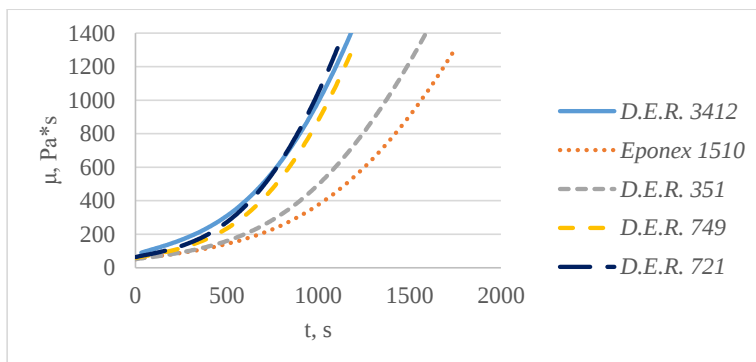


3.6.9. att. Divkomponentu SIL (SAX 520)/EP reālo sistēmu cietības (28 dienas) atkarība no dažādiem epoksīdgrupu saturošiem savienojumiem.

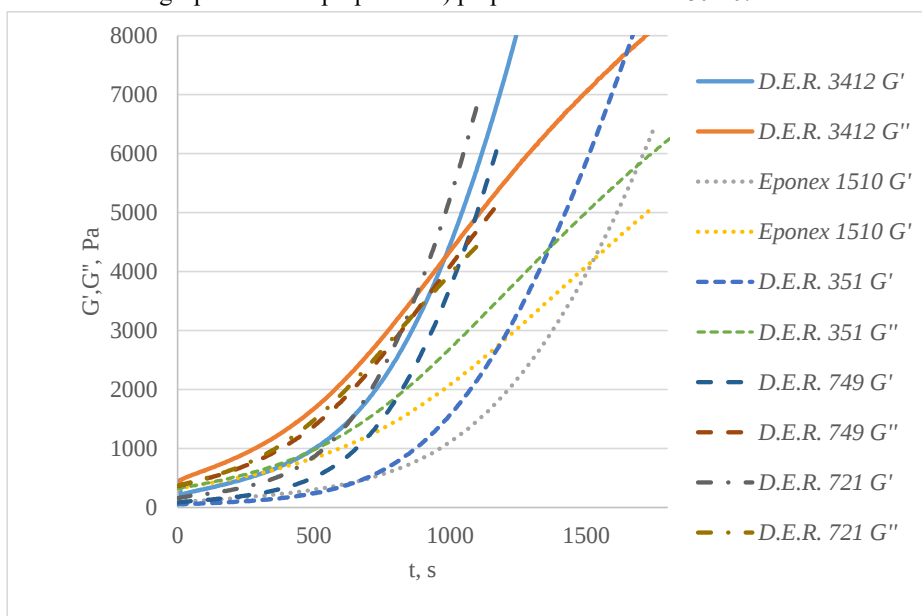
Sistēmu cietību vērtības pēc 28 dienām parāda (attēls 3.6.9.), ka *D. E. R. 331*, *D. E. R. 3412*, *D. E. R. 351*, *D. E. R. 749* un *Eponex 1510* sistēmām, palielinot EP koncentrāciju, palielinās materiālu cietība. Sistēmām ar *D. E. R. 721*, palielinot EP koncentrāciju, cietība samazinās, taču Šora A vērtības palielinās, salīdzinot ar 7 dienu rādītājiem, norādot uz polimēra tīkla veidošanos.

Divkomponentu reālo SIL/EP sistēmu reoloģisko īpašību analīze, atkarībā no pielietotā epoksīda

Reoloģiskos testus izvēlējamies veikt divām dažādām SIL/EP prepolimēru attiecībām: 80/20 un 50/50. SIL/EP attiecība 80/20 tika izvēlēta tādēļ, ka pie tās EP sāk būtiski ietekmēt visas pētītās materiāla īpašības. Savukārt SIL/EP attiecība 50/50 izvēlēta, jo pie tās lielākā daļa kompozīciju sasniedz savas maksimālās mehāniskās īpašības.



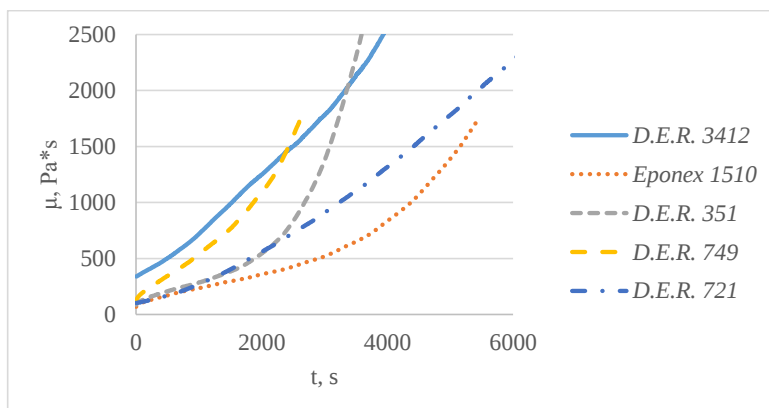
3.6.10. att. Viskozitātes izmaiņas laikā divkomponentu SIL/EP (dažādi epoksi grupas saturoši prepolimēri) prepolimēru attiecībā 80/20.



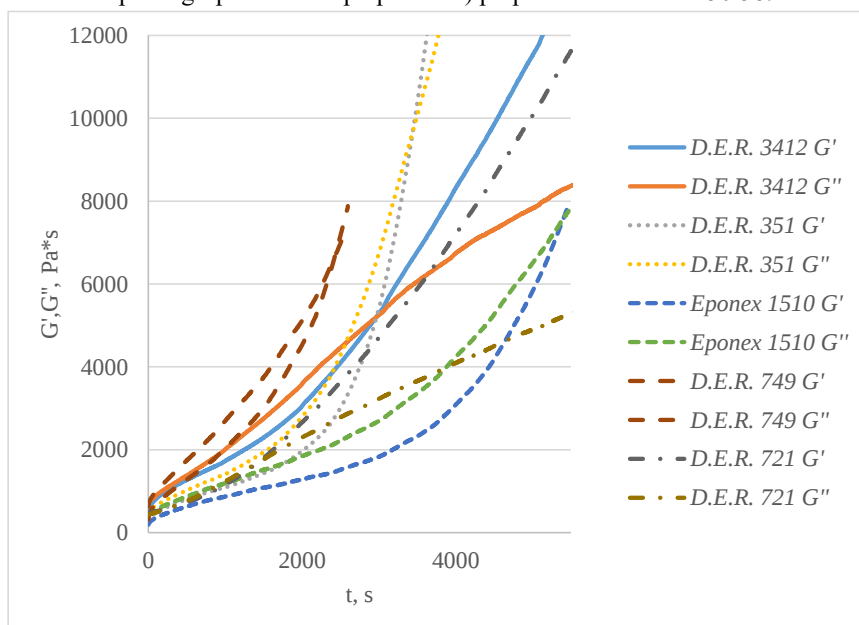
3.6.11. att. Elastības un viskozā moduļa izmaiņa laikā divkomponentu SIL/EP (dažādi epoksi grupas saturoši prepolimēri) prepolimēru attiecībā 80/20.

Attēli 3.6.10. un 3.6.11. parāda, ka trīs (*D. E. R. 3412*, *D. E. R. 749* un *D. E. R. 721*) no piecām sistēmā veido gelpunktu līdzīgā laikā, kas redzams no moduļu un viskozitāšu izmaiņu grafikiem. Attiecīgās 3 kompozīcijas veido gelpunktu: *D. E. R. 3412* – 4006 Pa (914 s), *D. E. R. 749* – 4200 Pa (1049 s), *D. E. R. 721* – 2990 Pa (812 s). Sistēma ar *D. E. R. 721* veido gelpunktu visātrāk (SIL/EP attiecība 80/20), neskatoties uz EP virkņu bloķēšanas efektu, kas parāda, ka attiecīgajā prepolimēru attiecībā gelpunkta veidošanās procesā nozīmīgākā loma ir SIL prepolimēram, kas formē sākotnējo polimēra tīklu veidojot gelpunktu, kas turpmākā polimēra tīkla attīstības stadijā tiek daļēji bloķēts. Lielāko ietekmi uz SIL/EP kompozīciju gelpunkta veidošanos un

viskozitātes izmaiņām izraisīja kompozīcijas ar *D. E. R. 351* un *Eponex 1510*: abi epoksīdi samazināja viskozitātes pieauguma un gelpunkta veidošanos ātrumus. Rezultāti korelē ar sistēmu mehāniskajām īpašībām stiepē, proti, sistēmas ar *Eponex 1510* un *D. E. R. 351* pēc 1 dienas uzrāda augstākās sagraušanas deformāciju vērtības, salīdzinot ar citām sistēmām (izņemot *D. E. R. 721*). Kompozīcijas ar *D. E. R. 351* un *Eponex 1510* veido gelpunktu attiecīgi 4310 Pa (1346 s) un 4210 Pa (1528 s).



3.6.12. att. Viskozitātes izmaiņas katalīzes laikā divkomponentu SIL/EP (dažādi epoksī grupas saturoši prepolimēri) prepolimēru attiecībā 50/50.



3.6.13. att. Elastības un viskozā moduļa izmaiņas katalīzes laikā divkomponentu SIL/EP (dažādi epoksī grupas saturoši prepolimēri) prepolimēru attiecībā 50/50.

Attēli 3.6.12. un 3.6.13. parāda, kā izmainās viskozitātes un gelpunkta veidošanās laiks, SIL/EP attiecībā 50/50. Attiecīgajos grafikos redzama lielāka novirze vienai līknei no otras, salīdzinot ar SIL/EP attiecību (80/20), kas norāda uz EP prepolimēru dažādo ietekmi, palielinot to koncentrāciju. Visām kompozīcijām samazinājās viskozitātes pieaugums un gelpunkta veidošanās laiks (paaugstinoties moduļa vērtībai, norādot uz stingāku materiālu), salīdzinot ar SIL/EP 80/20 kompozīcijām. *D. E. R. 3412* – 5170 Pa (2690 s), *Eponex 1510* – 7410 Pa (5363 s), *D. E. R. 351* – 9690 Pa (3427 s), *D. E. R. 749* – 6750 Pa (2471 s), *D. E. R. 721* – 1613 Pa (1310 s). Vienīgā sistēma, kurai nepalielinājās moduļa vērtība bija sistēma ar *D. E. R. 721*, šāds efekts tiek novērots, jo palielinot EP koncentrāciju, *D. E. R. 721* spēj efektīvāk bloķēt SIL prepolimēra veidoto polimēra tīklu, tādējādi samazinot gan moduļa vērtību, gan mehāniskās īpašības. Pārējām kompozīcijām, palielinot EP koncentrāciju, palielinās moduļa vērtības, norādot uz stingo elementu integrāciju polimēra tīklā. Vislielāko moduļa vērtību uzrādīja kompozīcija ar *D. E. R. 351*, kura arī uzrādīja augstāko stiprību stiepē. Vislēnāko viskozitātes pieauguma un gelpunkta veidošanos laiku uzrādīja kompozīcija ar *Eponex 1510*, kas izskaidrojams ar tā struktūrformulu: bifunkcionāla cikloalifātiskā ķīmiskā struktūra samazina EP epoksigrupu reaģētspēju, kas neizbēgami ietekmē arī kompozīciju mehāniskās īpašības.

Divkomponentu reālo SIL/EP sistēmu adhezīvo īpašību analīze, atkarībā no pielietotā epoksīda

Kompozīciju adhēzijas novērtēšanai izmantojām bīdes testu pret trim dažādiem substrātiem – polivinilhlorīds (*PVC*), nerūsējošais tērauds, koks (osis). Balstoties uz iepriekšējiem rezultātiem, izvēlējamies kompozīcijas SIL/EP attiecībā 80/20. Bīdes testi veikti pēc 7 un 28 dienām, tā parādot materiāla īslaičīgās un ilglaicīgās adhezīvās īpašības. Bīdes testu dati apkopoti tabulā 3.6.1.

Tabula 3.6.1

Divkomponentu SIL/EP sistēmu adhezīvo īpašību izvērtējums bīdē atkarībā no izmantotā epoksīda.

Substrāts	Dienas		Epoksīda tips					
			<i>D. E. R. 331</i>	<i>D. E. R. 3412</i>	<i>D. E. R. 351</i>	<i>D. E. R. 749</i>	<i>D. E. R. 721</i>	<i>Eponex 1510</i>
<i>PVC</i>	7	σ_{break} , MPa	0,16	0,22	0,16	0,33	0,44	0,29
		ϵ_{break} , %	1,52	2,80	1,52	5,26	36	8,13
		Atslāpošanās raksturs	C10A90	C10A90	C5A95	C20A80	C15A85	C20A80
	28	σ_{break} , MPa	0,21	0,36	0,58	3,51	0,5	0,38
		ϵ_{break} , %	9	8,66	11,50	42	32	4,69
		Atslāpošanās raksturs	C10A90	C15A95	C25A75	C100	C20A80	C20A80

3.6.1. tabulas turpinājums

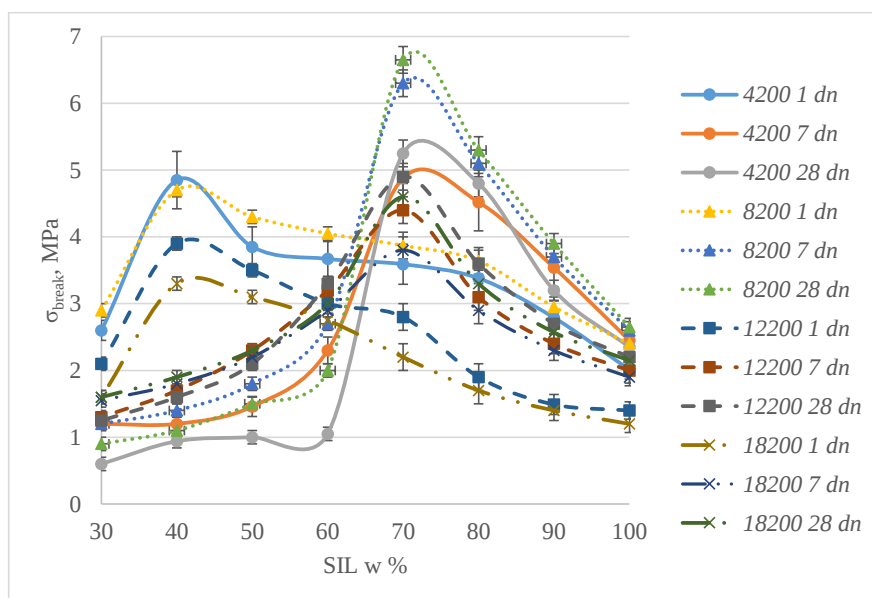
Nerūsējošais tērauds	7	σ_{break} , MPa	5,78	3,73	5,68	4,26	0,48	5,95
		ϵ_{break} , %	17,1	29,36	28,40	20,4	20,7	23,6
		Atslāpošanās slānis	C100	C100	C100	C100	C10A90	C100
	28	σ_{break} , MPa	5,5	4,37	5,85	4,34	0,47	5,81
		ϵ_{break} , %	14,5	41,43	17,50	27,1	30	36
		Atslāpošanās slānis	C100	C100	C100	C100	C10A90	C100
Koks (osis)	7	σ_{break} , MPa	4,2	3,80	4,95	3,32	0,28	4,43
		ϵ_{break} , %	21,1	24,84	24,10	32,4	16	36,4
		Atslāpošanās raksturs	C100	C100	C100	C100	C10A90	C100
	28	σ_{break} , MPa	4,3	3,98	5,20	3,52	0,49	4,62
		ϵ_{break} , %	30	30,50	21,08	30,8	30,2	26,3
		Atslāpošanās slānis	C100	C100	C100	C100	C15A85	C100

Visas pētītās kompozīcijas pēc 7 dienu cietēšanas standartapstākļos veidoja vāju adhēziju pret PVC substrātu, taču, palielinoties cietēšanas laikam līdz 28 dienām, kompozīcija ar *D. E. R. 749* nozīmīgi uzlaboja savu adhēziju pret substrātu, uzrādot 3,51 MPa bīdē (palielinājās par 963 %). Adhēzijas izveidošanās skaidrojama ar *D. E. R. 749* epoksīda grupu ķīmiskās struktūras kustīgumu un augstāko polaritāti (salīdzinot ar citiem pētītajiem epoksīdiem), kas uzlabo tā piekļuvi un mijiedarbību pret PVC substrāta virsmu, rezultātā izveidojot adhēziju pēc 28 dienām. Visas pētītās reālās sistēmas, izņemot ar *D. E. R. 721*, veidoja adhēziju pret nerūsējošo tēraudu. Jau pēc 7 dienu cietēšanas standartapstākļos 3 kompozīcijas veidoja augstāku bīdes stiprību par 5 MPa, liecinot, ka attiecīgās sistēmas strauji veido labu adhēziju pret pētāmo substrātu. Sistēmas ar *D. E. R. 3412* un *D. E. R. 749* uzrādīja zemākas bīdes stiprības vērtības, attiecīgi $\sigma_{break} = 3,73$ MPa, $\epsilon_{break} = 29,36$ % un $\sigma_{break} = 4,26$ MPa, $\epsilon_{break} = 20,4$ %, kas korelē ar tendencēm, ko uzrādīja mehāniskās īpašības, norādot, ka dotā materiāla adhēzijas rādītāji tiek limitēti nevis ar adhezīvās saites stiprību, bet gan ar paša adhezīva iekšējo mehānisko stiprību. Pēc 28 dienām, četras sistēmas (*D. E. R. 331*, *D. E. R. 351*, *D. E. R. 749*, *Eponex 1510*) nozīmīgi nemainīja savas stiprības vērtības bīdē, norādot, ka adhezīvā saite jau ir pilnībā izveidojusies pēc 7 dienām, vienīgais izņēmums bija kompozīcija ar *D. E. R. 3412*, kuras bīdes stiprība un deformācija paaugstinājās attiecīgi par $\Delta\sigma_{break} = 0,64$ MPa, $\Delta\epsilon_{break} = 12,07$ %. Sistēmas ar *D. E. R. 331*, *D. E. R. 3412*, *D. E. R. 351*, *D. E. R. 749* un *Eponex 1510* veido adhēziju pret koka substrātu, taču stiprības vērtības bīdē ir zemākas, salīdzinot ar nerūsējošo tēraudu substrātu, liecinot, ka adhēzija pret šo substrātu ir vājāka. Neskatoties uz to pēc 28 dienu cietēšanas standartapstākļos šo sistēmu adhēzija pret koka substrātu pārsniedz 3 MPa vērtību, padarot tās par piemērotām strukturālajiem adhezīviem. Receptūra ar *D. E. R. 721* neveido adhēziju pret koka substrātu, arī pēc 28 dienām, netieši apstiprinot iepriekš izteiktos pieņēmumus par polimēra tīkla veidošanos.

Komerčiāli nozīmīgākie epoksīda savienojumi joprojām satur bisfenolu A (*D. E. R. 331*), tomēr uzņēmumi un akadēmiskās institūcijas iegulda lielus līdzekļus, lai to aizstātu ar mazāk bīstamiem savienojumiem, kā, piemēram, bisfenols F vai tā maisījumiem ar bisfenolu A (*D. E. R. 351* un *D. E. R. 3412*), kā arī dažādiem alkil epoksi grupu saturošiem savienojumiem (*D. E. R. 749*, *D. E. R. 721* un *Eponex 1510*). Nodaļā par dažādu epoksīdu ietekmi uz divkomponentu SIL/EP sistēmu, parādīts, ka ne tikai iespējams aizvietot bisfenola A savienojumus, bet arī uzlabot materiālu mehāniskās un adhēzīvās īpašības. Rezultāti parāda, ka kompozīcijas ar *D. E. R. 331* (bisfenols A) iespējams tieši aizvietot ar *D. E. R. 351* un *Eponex 1510*, bet noteiktu adhēzijas īpašību uzlabošanai var izmantot kompozīcijas, kuras satur *D. E. R. 749* prepolimēru. Viens no potenciālajiem nākotnes pētījuma virzieniem varētu būt dažādu epoksīdu savienojumu maisījumu izpēte, jo balstoties uz iegūtajiem rezultātiem, to ietekme uz materiāla mehāniskajām, reoloģiskajām un adhēzīvajām īpašībām ir dažāda un iespējams, ka tos kombinējot var iegūt vēl labākus materiālus no mehānisko un adhēzīvo īpašību viedokļa, taču turpmākajā darbā to neapskatīsim.

3.7. Reālās sistēmas mehānisko, reoloģisko un adhēzīvo īpašību analīze, izmantojot dažādas molekulmasas pašsintezētus sililterminētus prepolimērus

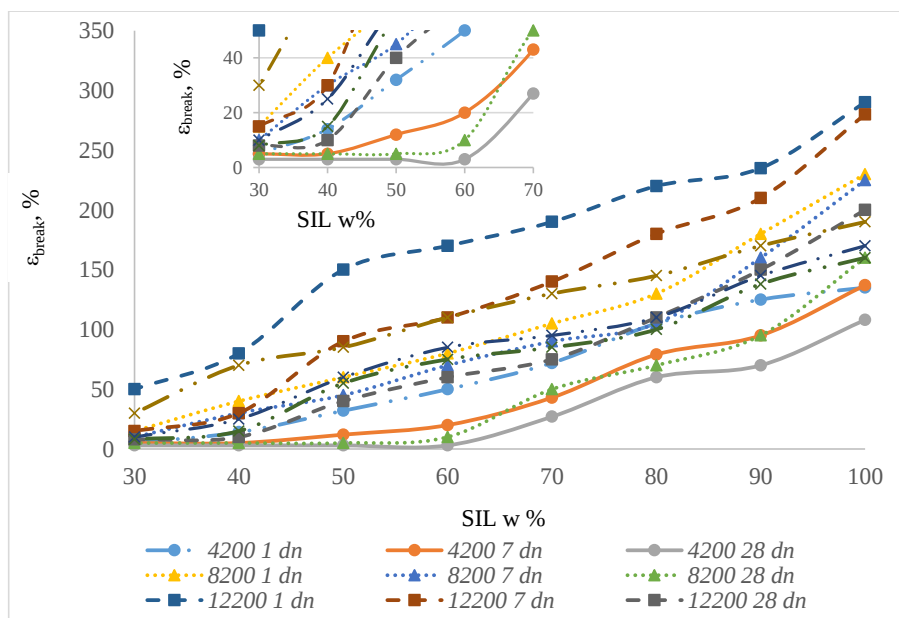
Divkomponentu reālo SIL/EP sistēmu mehānisko īpašību analīze, atkarībā no pielietotā pašsintezētā sililterminētā prepolimēra



3.7.1. att. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu stiprības ar dažādiem pašsintezētiem SIL prepolimēriem (Acclaim 4200-18200).

Divkomponentu SIL/EP reālās sistēmas, kurās SIL komponentē izmantoti pašsintezēti prepolimēri: *Acclaim 4200 - 18200*. Kompozīcijas pēc 1 dienas cietēšanas

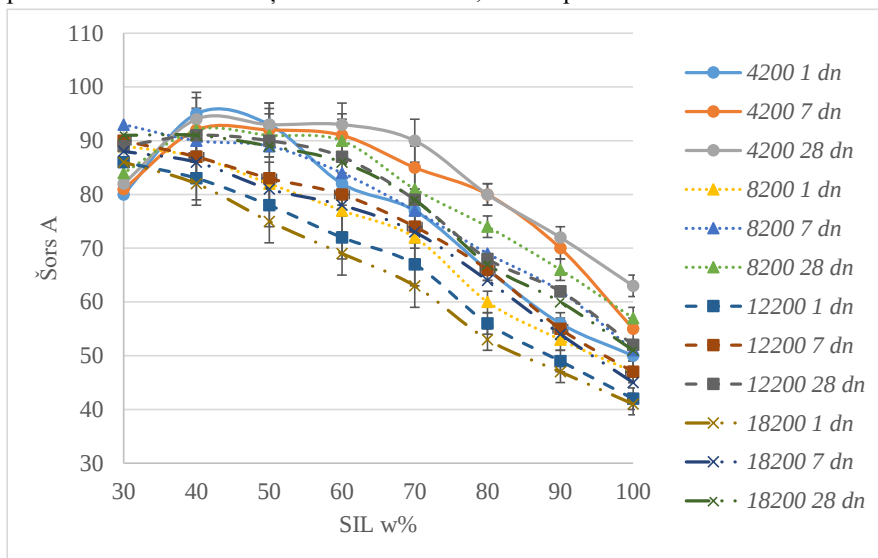
standartapstākļos uzrādīja maksimālo sagraušanas stiprību stiepē SIL/EP attiecībā 40/60 (augstākā vērtība kompozīcijai ar *Acclaim 4200* 4,85 MPa). Testējot kompozīcijas pēc 7 dienām, to maksimālās stiprības vērtības pārbīdījās no SIL/EP attiecības 40/60 uz 70/30. Kompozīciju maksimumos pēc 7 dienām stiprību vērtības: *Acclaim 4200* – 4,9 MPa, *Acclaim 8200* – 6,3 MPa, *Acclaim 12200* – 4,6 MPa un *Acclaim 18200* – 3,8 MPa. Pēc 28 dienām maksimālās sagraušanas stiprības vērtības saglabājās pie tās pašas SIL/EP attiecības, norādot, ka pamatpolimēra tīkls, izveidojies jau pēc 7 dienām. Sistēmu stiprību vērtības stiepē pēc 28 dienām: *Acclaim 4200* – 5,25 MPa, *Acclaim 8200* – 6,65 MPa, *Acclaim 12200* – 4,9 MPa, *Acclaim 18200* – 4,55 MPa. Pēc 28 dienu cietēšanas standartapstākļos, līdzīgi kā modeļu sistēmu gadījumā visaugstāko vērtību uzrādīja sistēma ar pašsintezēto prepolimēru *Acclaim 8200*.



3.7.2. att. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu sagraušanas deformācija stiepē ar dažādiem pašsintezētiem SIL prepolimēriem (*Acclaim 4200-18200*).

Divkomponentu SIL/EP sistēmu sagraušanas deformācija samazinās, palielinoties EP koncentrācijai un materiāla cietēšanas laikam. Kopumā augstākās sagraušanas deformācijas vērtības uzrādīja sistēmas ar *Acclaim 12200*, samazinoties SIL prepolimēra molekulmasai, samazinās deformāciju vērtības. Samazinātas sagraušanas deformācijas vērtības sistēmai ar *Acclaim 18200* skaidrojamas ar polimēra limitēto šķīdību gan modeļsistēmās, gan reālajās sistēmās. Sistēmām cietējot 1 dienu standartapstākļos, sagraušanas deformācijas vērtības SIL/EP attiecībā 70/30: *Acclaim 4200* – 85 %, *Acclaim 8200* – 105 %, *Acclaim 12200* – 190 % un *Acclaim 18200* – 130 %. Materiāliem cietējot, sagraušanas deformācijas vērtības samazinājās – pie maksimālajās sagraušanas stiprības (SIL/EP attiecībā 70/30) pēc 28 dienām uzrādot:

Acclaim 4200 – 27 %, *Acclaim 8200* – 50 %, *Acclaim 12200* – 74 % un *Acclaim 18200* – 86 %. Sagraušanas deformācijas straujo samazinājumu var skaidrot ar to, ka strauji palielinās sistēmas šķērssaišu blīvums, tā padarot materiālu trauslāku.



3.7.3. att. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu cietība pēc Šora A skalas ar dažādiem pašsintezētiem SIL prepolimēriem (*Acclaim 4200* - *18200*).

Materiālu cietību vērtības pieaug, palielinoties EP koncentrācijai un samazinoties SIL prepolimēra molekulmasai, izņemot sistēmai sistēmu ar *Acclaim 4200* SIL/EP *Acclaim 4200* prepolimēru attiecībā 30/70. Cietības samazinājums norāda uz materiāla lielo šķērssaišu blīvumu un stingo elementu, tādējādi veidojās spriegumi starp polimēra virkņu molekulām, izveidojot polimēra tīklā defektus, padarot to trauslu, rezultātā samazinoties materiāla cietības vērtībām. Cietības, stiepes sagraušanas stiprības un sagraušanas deformācijas vienlaicīgs samazinājums *Acclaim 4200* SIL/EP prepolimēru attiecībā 30/70 norāda uz iekšējo defektu izraisītu sistēmas trausluma pieaugumu, ko veicina gan salīdzinoši lielākais šķērssaišu blīvums, gan lielāks stingo EP elementu saturs.

Sistēmu mehāniskās īpašības parāda, ka efektīvākā SIL/EP prepolimēru attiecība ir 70/30 (28 dienas cietēšanas standartapstākļos), kurā pie kuras iegūti sekojoši rādītāji sistēmām ar:

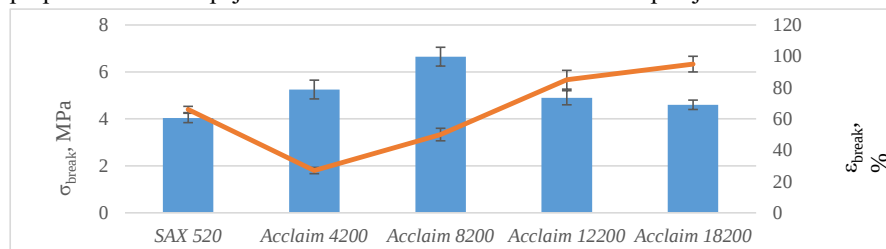
Acclaim 4200: $\sigma_{\text{break}} = 5,25 \text{ MPa}$, $\epsilon_{\text{break}} = 27 \%$, Šors A 90 vienības;

Acclaim 8200: $\sigma_{\text{break}} = 6,65 \text{ MPa}$, $\epsilon_{\text{break}} = 50 \%$, Šors A 81 vienības;

Acclaim 12200: $\sigma_{\text{break}} = 4,9 \text{ MPa}$, $\epsilon_{\text{break}} = 74 \%$, Šors A 79 vienības;

Acclaim 18200: $\sigma_{\text{break}} = 4,55 \text{ MPa}$, $\epsilon_{\text{break}} = 86 \%$, Šors A 78 vienības.

Rezultāti liecina, ka sistēmas ar pašsintezētiem prepolimēriem spēj uzrādīt augstākas stiprības vērtības stiepē, salīdzinot ar standarta pētīto materiālu SAX 520 (3.7.4. att.) , potenciāli izveidojot plašāku iespējamo produktu diapazonu. Izvērtējot stiprības un deformācijas rezultātus ar pašsintezētajiem prepolimēriem, konkrētajā sistēmā visefektīvākie SIL prepolimēri ir ar molekulasmasu 8200 – 12200 g/mol. Tomēr ja konkrētajā pielietojumā nepieciešamas lielākas deformācijas vērtības pašsintezētos prepolimērus iespējams kombinēt ar komerciāli pieejamo SAX 520.



3.7.4. att. Reālo sistēmu mehānisko īpašību salīdzinājums stiepē, sistēmu sagraušanas stiprības maksimumos.

Divkomponentu reālo SIL/EP sistēmu adhezīvo īpašību analīze, atkarībā no pielietotā pašsintezētā sililterminētā prepolimēra

Adhēzijas pētījumiem izmantojām bīdes testu, kurā pētījām kompozīciju SIL/EP attiecībā 70/30 (tabula 3.7.1.), pie kuras tika sasniegtas maksimālās sagraušanas stiprības vērtības stiepē.

3.7.1. tabula

Divkomponentu SIL/EP sistēmu adhezīvās īpašības bīdē pret PVC, nerūsējoša tērauda un koka substrātiem.

Substrāts	Dienas	Parametrs	SIL prepolimērs			
			Acclaim 4200	Acclaim 8200	Acclaim 12200	Acclaim 18200
PVC	7	σ_{break} , MPa	0,1	0,4	0,57	0,5
		ϵ_{break} , %	1,34	4,6	9,3	5,4
		Atslāpošanās raksturs	C10A90	C15A85	C60A40	C50A50
	28	σ_{break} , MPa	0,23	0,43	0,9	0,63
		ϵ_{break} , %	1,94	4,8	12,1	6,1
		Atslāpošanās raksturs	C20A80	C20A80	C70A30	C60A40

3.7.1. tabulas turpinājums

Nerūsējošais tērauds	7	σ_{break} , MPa	3,71	4,32	3,19	1,64
		ϵ_{break} , %	9,4	16,51	19,68	14,52
		Atslāņošanās raksturs	C100	C100	C100	C80A20
	28	σ_{break} , MPa	4,83	5,98	3,92	2,23
		ϵ_{break} , %	8,19	14,37	17,50	12,95
		Atslāņošanās raksturs	C100	C100	C100	C90A10
Koks (osis)	7	σ_{break} , MPa	2,63	3,45	2,85	1,41
		ϵ_{break} , %	9,32	11,79	14,81	12,46
		Atslāņošanās raksturs	C100	C100	C100	C90A10
	28	σ_{break} , MPa	3,74	4,84	3,47	1,95
		ϵ_{break} , %	8,84	11,36	14,28	12,1
		Atslāņošanās raksturs	C100	C100	C100	C100

Divkomponentu SIL/EP sistēmas uzrādīja augstus stiprības rādītājus bīdē pret nerūsējošā tērauda un koka substrātiem, atšķirībā no PVC substrāta. Rezultāti liecina, ka adhēzija pret PVC uzlabojās, palielinoties prepolimēra molekulmasai (izņemot *Acclaim 18200*), šāds efekts izskaidrojams ar to, ka prepolimēra molekulmasai palielinoties, palielinās poliētera saturs, pieaugot polimēra tīkla polaritātei, uzlabojot adhēziju pret PVC substrātu, kā arī pieaug sistēmas elasticitāte, kas ir nozīmīgs parametrs adhēzijas veidošanā. Sistēmas ar *Acclaim 4200*, *8200* un *12200* uzrādīja augstas bīdes stiprības pret nerūsējošo tēraudu, maksimumā sasniedzot 5,98 MPa (*Acclaim 8200*). Stiprības vērtība samazinājās sistēmai ar *Acclaim 18200*, augstāk minēto iemeslu dēļ. Analogiski kā references materiālam (*SAX 520/D. E. R. 331*), sistēmu ar *Acclaim 4200*, *8200* un *12200* adhēzīvās īpašības, analogiski kā references (*SAX 520/D. E. R. 331*) materiālam, pret koka substrātu pasliktinājās, tomēr joprojām uzrādot relatīvi augstas bīdes stiprības vērtības (> 3 MPa). Sistēmas ar *Acclaim 18200* adhēzīvās stiprības vērtības bīdē pret tērauda un koka substrātiem bija viszemākās, ievērojot prepolimēra zemo savietojamību ar EP.

3.8. Reālo sistēmu izveide no bioloģiskas izcelsmes, atjaunojamām izejvielām

Lielākā daļa pasaulē zināmo ķīmikāliju tiek iegūtas vai sintezētas no naftas produktiem, kas izraisa satraukumu, jo naftas rezerves ar katru gadu paliek arvien mazāk, tā samazinot izejvielu pieejamību, kas ilgtermiņā palielina arī to cenu. Minēto iemeslu dēļ uzņēmumi un zinātniskās institūcijas iegulda lielus resursus, lai izveidotu alternatīvus, bioloģiskas izcelsmes, atjaunojamus produktus dažādās nozarēs, ar kuriem varētu pilnībā vai daļēji aizstāt esošos naftas produktus. Šajā darbā apskatīsim divas izejvielu alternatīvas sililterminētā prepolimēra sintēzei: komerciāli pieejamo poliētera tipa polioliu vietā izmantosim bioloģiski atgūstamo rīcinellu un ar baktēriju palīdzību sintezēto hidroksilterminētu polibutadiēna polioliu (*Krasol F3000*).

Sililterminētu prepolimēru sintēze, izmantojot rīcinellu un *Krasol F3000*

Iegūto SIL prepolimēru uz rīcinellās (CAS) un farnesola bāzes (*Krasol F3000*) sintēzes aprakstītas promocijas darba metodiskajā daļā.

Iegūto prepolimēru viskozitātes atšķirās vairāk kā 10 reizes (CAS – 400 Pa*s, *Krasol F3000* – 35,6 Pa*s). CAS paaugstinātā viskozitāte izskaidrojama ar lielo ievadīto izocianātgrupu daudzumu (sintēzes laikā), kuras veido spēcīgas ūdeņraža saites, rezultātā paaugstinoties viskozitātei. Tas apgrūtinā CAS izmantojamību individuāla prepolimēra veidā, tādēļ promocijas darba ietvaros pētīsim tā ietekmi kombinācijā ar komerciāli pieejamo SAX 520. Izvēlējamies 3 CAS koncentrācijas: 1%, 5% un 10% no kopējā SIL prepolimēra daudzuma. *Krasol F3000* tipa prepolimēru reālajā sistēmā izmantojam kā individuālu SIL elementu. Divkomponentu SIL/EP sistēmai kā epoksīdgrupas saturošo izejvielu izvēlējamies *D. E. R. 331*. Reālo sistēmu sastāvi redzami tabulā 3.8.1.

3.8.1. tabula

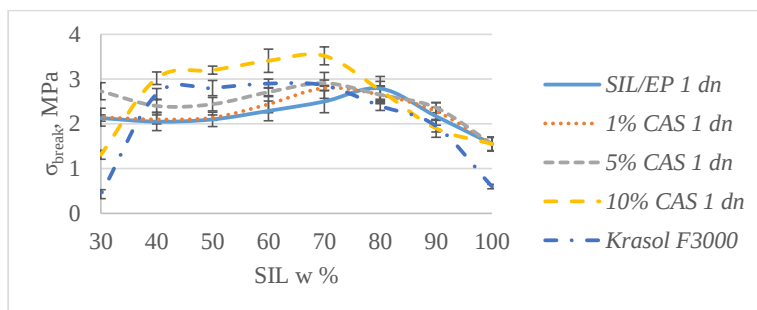
Reālo sistēmu receptūras.

	masa (g)							
SIL/EP	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70
SIL komponente								
SIL*	40	36	32	28	24	20	16	12
<i>Hexamol DINCH</i>	15	13,5	12	10,5	9	7,5	6	4,5
<i>Dynasylan 1189</i>	1	1	1	1	1	1	1	1
<i>Omycarb 1T</i>	17,13	15	13,8	12	10,3	8,6	6,8	5,1
<i>Hakuenka CCR-S10</i>	25	22,5	20	17,5	15	12,5	10	7,5
<i>Dynasylan VTMO</i>	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3
<i>Niax C41</i>	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
EP komponente								
<i>D. E. R. 331</i>	0	4	8	12	16	20	24	28
<i>Hexamol DINCH</i>	0	1,5	3	4,5	6	7,5	9	10,5
<i>Omycarb 1T</i>	0	1,7	2,38	3,69	4,92	6,14	7,45	8,68
<i>Hakuenka CCR-S10</i>	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15	17,5
<i>Tibcat 216</i>	0,2	0,18	0,16	0,14	0,12	0,1	0,08	0,06

Ūdens	0,67	0,6	0,53	0,47	0,4	0,33	0,27	0,2
-------	------	-----	------	------	-----	------	------	-----

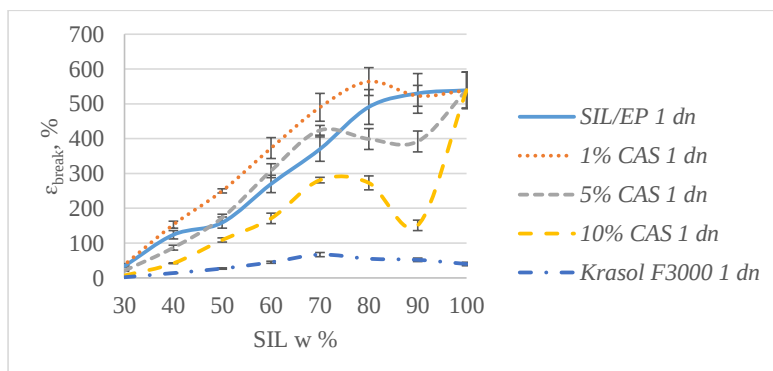
*- 1) 39,6g SAX 520 + 0,4g CAS; 2) 38g SAX 520 + 2g CAS; 3) 36g SAX 520 + 4g CAS; 4) 40g *Krasol F3000*.

Divkomponentu reālo SIL/EP sistēmu mehānisko īpašību analīze, atkarībā no pašsintezētiem sililterminētiem prepolimēriem, kuriem poliola vietā izmantotas bioloģiskas izcelsmes izejvielas



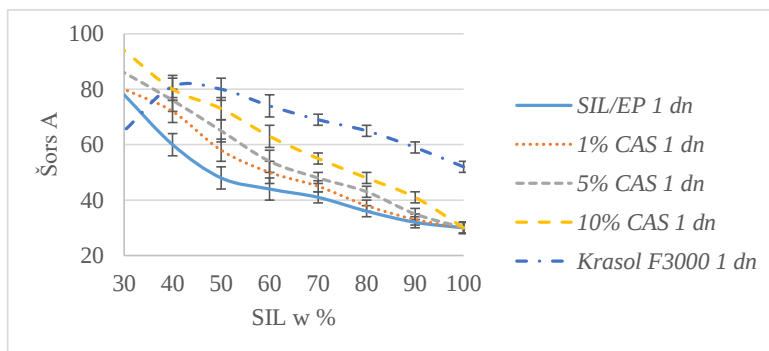
3.8.1. att. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu stiprība stiepē pēc 1 dienas, izmantojot pašsintezētus prepolimērus ar bioloģiskas izcelsmes polioliem.

Attēlā 3.8.1. redzami rezultāti parāda, ka palielinot CAS koncentrāciju noteiktā intervālā SIL/EP (80/20 - 40/60) stiprība stiepē palielinās, salīdzinot ar sistēmu bez CAS. Pie minimālās EP koncentrācijas SIL/EP 90/10, EP izkropļo polimēra tīklu, kas rezultātā noved pie stiprības un deformācijas samazinājuma stiepē. CAS prepolimēram, salīdzinot ar iepriekš apskatītajiem prepolimēriem ir mazāka molekulas, rezultātā veidojot lielāku šķērssienu blīvumu, tādēļ pie CAS koncentrācijas 5% un 10% SIL/EP attiecībā 30/70 strauji samazinās stiprība stiepē, jo samazinās sagraušanas deformācija (materiāls paliek trausls). Pēc 1 dienas kompozīcija ar 10% CAS uzrādīja maksimālu vērtību SIL/EP attiecībā 70/30 (3,52 MPa). Kompozīcijas ar *Krasol F3000* sagraušanas stiprības maksimumu sasniedza SIL/EP prepolimēru attiecībā 40/60 (2,67 MPa).



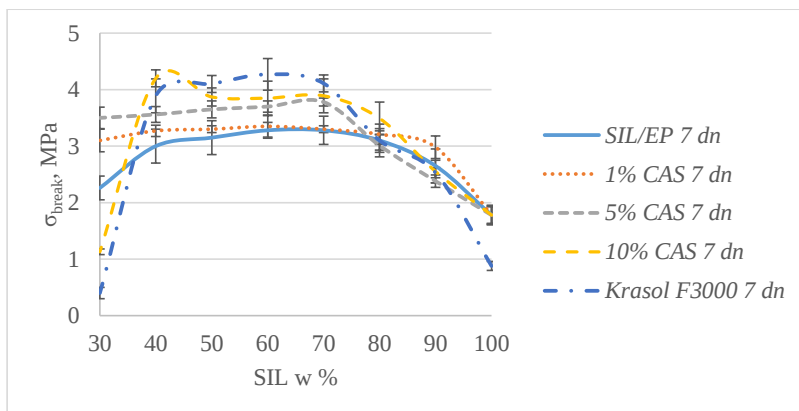
3.8.2. att. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu deformācija stiepē pēc 1 dienas, izmantojot pašsintezētus prepolimērus ar bioloģiskas izcelsmes polioliem.

SAX 520/D. E. R. 331 sistēmai pievienojot, 1 % CAS (attēls 3.8.2.) deformācijas vērtības palielinājās gandrīz visā testēšanas diapazonā, izņemot SIL/EP 90/10, tāds efekts veidojās, jo konkrētajā attiecībā CAS prepolimērs ir spējīgs darboties, kā materiāla piedeva, palielinot polimēra ķēžu attālumu, kas rezultējās deformācijas pieaugumā. SAX 520/D. E. R. 331 sistēmai pievienojot 1 % CAS (attēls 3.8.2.), deformācijas vērtības palielinājās gandrīz visā testēšanas diapazonā, izņemot SIL/EP 90/10, tāds efekts veidojās, jo pie mazākas SIL koncentrācijas (SIL/EP prepolimēru attiecību diapazonā 30/70 - 80/20) CAS prepolimērs nespēj pilnībā iesaistīties šķērssaistītas struktūras veidošanā. Palielinot CAS koncentrāciju, sagraušanas deformācija pakāpeniski samazinās, jo CAS molekulai ir arvien lielāka ietekme uz polimēra režģi, un tādēļ, ka CAS ir mazāka molekulmasa un augstāka funkcionalitāte kā SAX 520, veidojās lielāks šķērssaistīšanās blīvums, rezultātā samazinot materiāla elastību. Sistēmas ar Krasol F3000 uzrāda daudz mazākas sagraušanas deformācijas vērtības, salīdzinājumā ar references materiālu un un visas sistēmās ar CAS, norādot, ka Krasol F3000 ir maza molekulmasa un augsts šķērssaistīšanās blīvums.



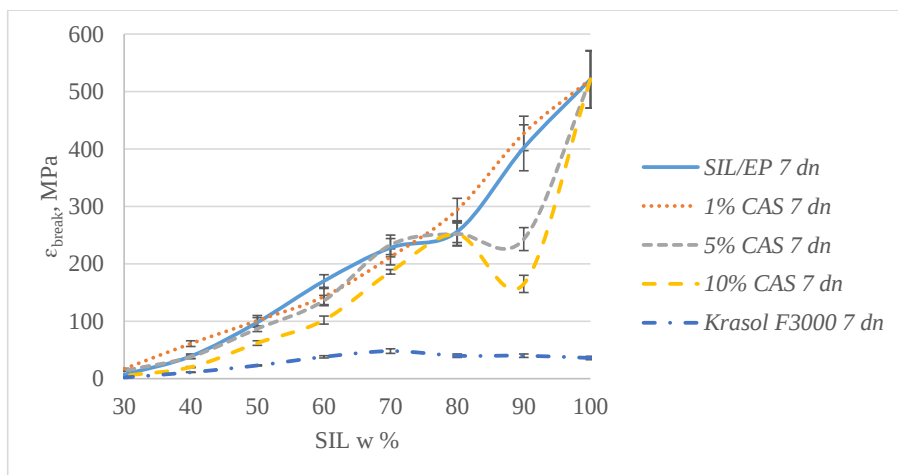
3.8.3. att. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu cietība pēc 1 dienas, izmantojot pašsintezētus prepolimērus ar bioloģiskas izcelsmes polioliem.

Sistēmu cietība palielinās, palielinoties stingā elementa saturam (EP, CAS). Pievienojot standarta sistēmai CAS prepolimēru, materiāla cietība palielinās, sasniedzot maksimālo vērtību 94 Šora A vienības, SIL/EP attiecībā 30/70 (CAS saturs 10 %). Krasol F3000 gadījumā redzams, ka polimēra tīklā veidojās iekšējie spriegumi, padarot materiālu trauslu, samazinot tā cietības vērtības (SIL/EP attiecības 40/60 – 30/70).



3.8.4. att. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu stiprība stiepē, izmantojot pašsintezētus prepolimērus ar bioloģiskas izcelsmes polioliem.

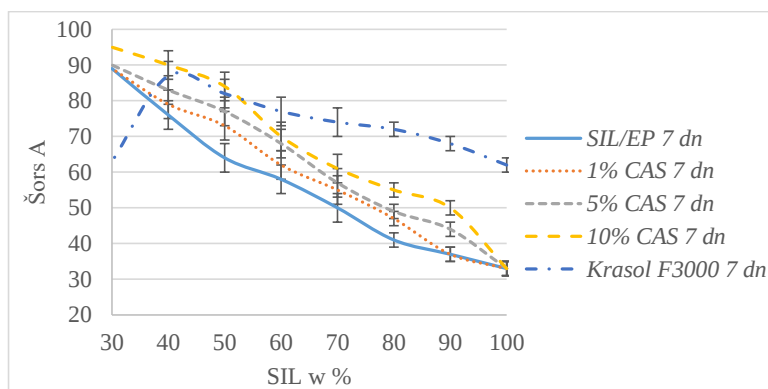
Pēc 7 dienām kompozīciju sagraušanas stiprības stiepē palielinājās (attēls 3.8.4.). Analogiski kā pēc 1 dienas, palielinoties CAS koncentrācijai, palielinājās stiprība stiepē, sasniedzot maksimālo vērtību 4,2 MPa, SIL/EP attiecībā 40/60 (CAS 10 %). Sistēmas ar *Krasol F3000* palielināja stiprību stiepē, sasniedzot līdz 4,27 MPa, kas salīdzinot ar maksimālo vērtību pēc 1 dienas bija par 147 % (2,9 MPa) lielāka. Stiprības pieaugums skaidrojams ar prepolimēra relatīvi mazo (3000 g/mol) molekulmasu, tādēļ nepieciešams ilgāks laiks, lai izveidotu efektīvu polimēra tīklu, rezultātā sasniedzot augstākas stiprības vērtības.



3.8.5. att. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu deformācija stiepē pēc 7 dienām, izmantojot pašsintezētus prepolimērus ar bioloģiskas izcelsmes polioliem.

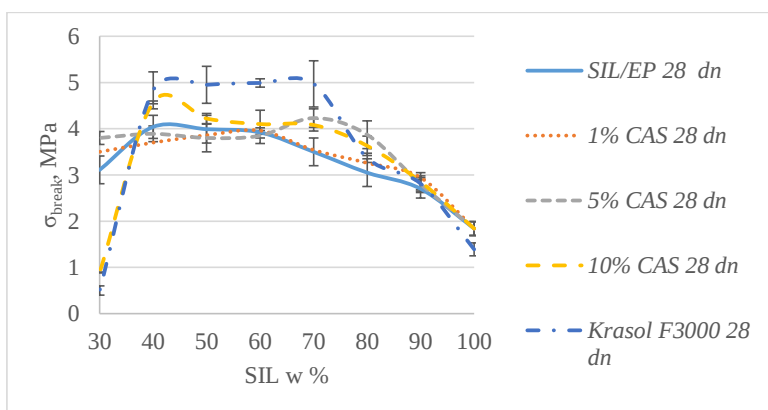
Sistēmām ar CAS prepolimēru pēc 7 dienām samazinās sagraušanas deformācijas vērtības. Sistēmas ar *Krasol F3000* praktiski nemaina deformācijas vērtības, kamēr

attēlā 3.8.4. redzams, ka stiprība stiepē palielinājās divas reizes, tas izskaidrojams ar viendabīga polimēra tīkla veidošanos, kuram nepalielinās šķērsaistīšanās blīvums, palielinoties polimēra tīkla izmēriem.



3.8.6. att. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu cietība pēc 7 dienām, izmantojot pašsintezētus prepolimērus ar bioloģiskas izcelsmes polioliem.

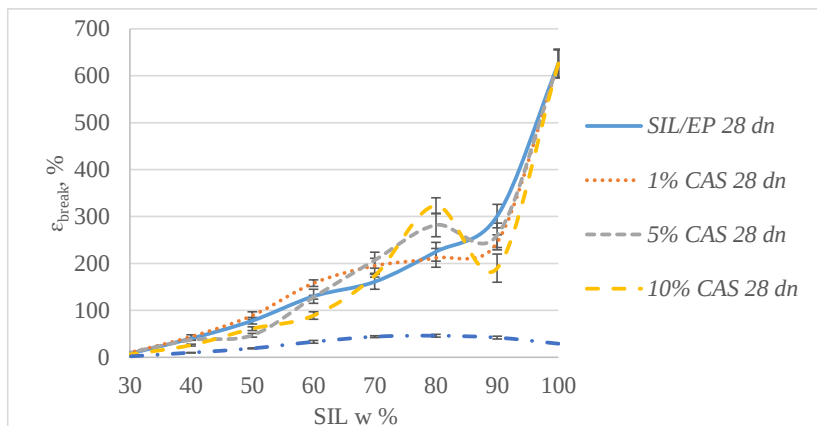
Pēc 7 dienām visām kompozīcijām palielinājās cietība (attēls 3.8.6.), kā arī, analogiski 1 dienas datiem, tā palielinās, palielinoties stingo elementu koncentrācijai sistēmā.



3.8.7. att. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu stiepes stiprība pēc 28 dienām, izmantojot pašsintezētus prepolimērus ar bioloģiskas izcelsmes polioliem.

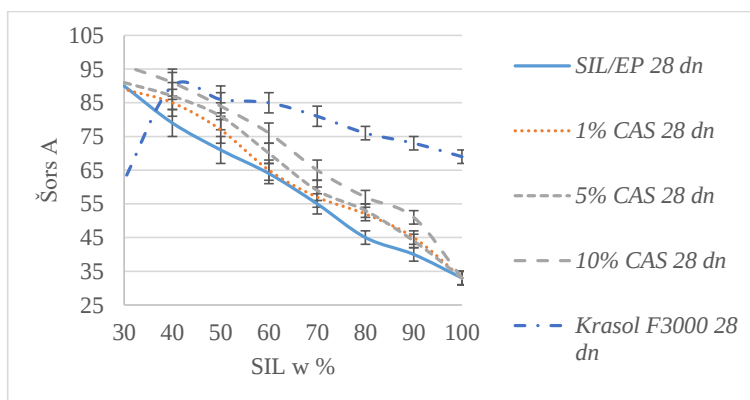
Pēc 28 dienām kompozīciju stiprība stiepē palielinājās (attēls 3.8.7.), analogiski kā pēc 1 un 7 dienām, proti, palielinoties CAS koncentrācijai, palielinājās stiprība stiepē, sasniedzot maksimālo vērtību 4,83 MPa (SIL/EP attiecībā 40/60 (CAS 10 %)). Sistēmām ar CAS, stiprības palielinājums pēc 28 dienām ir relatīvi mazs ($\Delta\sigma_{\text{break}} = 0,63$ MPa), salīdzinot ar 7 dienām, kas liecina, ka polimēra tīkls, praktiski, ir izveidojies jau pēc 7 dienām. Savukārt, kompozīcijām ar Krasol F3000 stiprība stiepē palielinājās

pakāpensiki, maksimumā (SIL/EP 40/60) pēc 1 dienas sasniedzot 2,67 MPa, pēc 7 dienām - 4,27 MPa, un pēc 28 dienām - 5,05 MPa (SIL/EP 40/60).



3.8.8. att. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu deformācija stiepē pēc 28 dienām, izmantojot pašsintezētus prepolimērus ar bioloģiskas izcelsmes polioliem.

Sistēmām ar CAS sagraušanas deformāciju vērtības pēc 28 dienām (attēls 3.8.8.) samazinājās, salīdzinot ar 7 dienu rādītājiem. Sistēmai ar *Krasol F3000* arī pēc 28 dienām ϵ_{break} praktiski nesamazinājās, padarot to par ļoti interesantu pētījuma objektu.

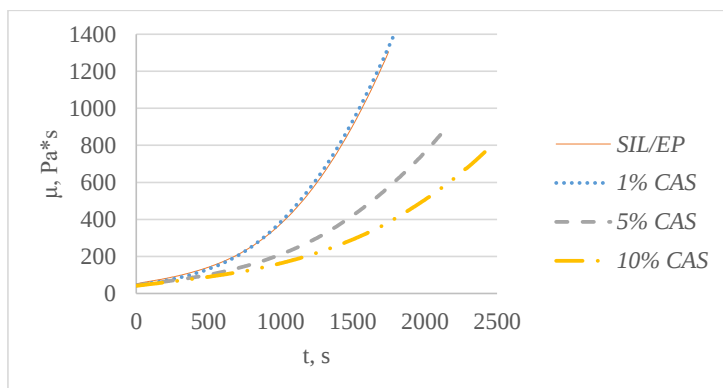


3.8.9. att. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu cietība pēc 28 dienām, izmantojot pašsintezētus prepolimērus ar bioloģiskas izcelsmes polioliem.

Arī cietības vērtības pēc 28 dienām norāda, ka šķērssaistīšanās blīvums pēc 7 dienām praktiski nemainās, nozīmīgi nemainoties arī materiāla cietībai.

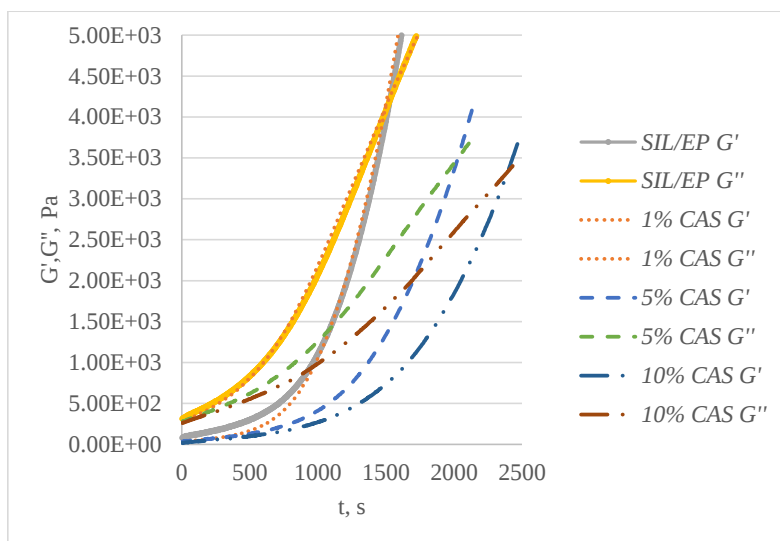
Divkomponentu reālo SIL/EP sistēmu reoloģisko īpašību analīze, atkarībā no pašsintezētiem sililterminētiem prepolimēriem, kuriem poliola vietā izmantotas bioloģiskas izcelsmes izejvielas.

Līdzīgi, kā iepriekšējos gadījumos, reoloģiskos īpašību analīzi veicām references un CAS kompozīcijām, prepolimēru attiecībā 80/20. Sistēmas ar *Krasol F3000* deva mazāk viskozu pastveida produktu salīdzinājumā ar *SAX 520* un *CAS* saturošajām sistēmām, tādēļ to nebija iespējams izmantot reoloģijas eksperimentos bez receptūras modificēšanas vai nemainot reometra programmas iestatījumus, tādēļ izlēmām neveikt reoloģiskos eksperimentus ar šo sistēmu, jo tos būtu nekorekti salīdzināt ar citām sistēmām.



3.8.10. att. Viskozitātes izmaiņas katalīzes laikā divkomponentu SIL/EP kompozīcijām, izmantojot pašsintezētu prepolimēru CAS sistēmas.

Sistēmu viskozitātes pieauguma ātrums samazinās, palielinot CAS prepolimēra koncentrāciju (attēls 3.8.10). Pievienojot 1 % CAS viskozitātes pieauguma ātrums praktiski nemainās, kas korelē ar kompozīciju mehāniskajām īpašībām. Palielinot CAS koncentrāciju, palēninās viskozitātes pieauguma laiks, kas izskaidrojams ar to, ka CAS ir mazākas molekulmasas prepolimērs, kuram nepieciešams ilgāks laiks, lai izveidotu polimēra tīklu, tādējādi palielinot laikā viskozitāti.



3.8.11. att. Elastības un viskozā moduļa izmaiņas katalīzes laikā divkomponentu SIL/EP kompozīcijām, izmantojot pašsintezētus prepolimērus ar bioloģiskas izcelsmes polioliem.

Elastības un viskozā moduļu pieaugumu ātrums samazinās, palielinoties CAS koncentrācijai. Gelpunkta veidošanās laiki parādīti tabulā 3.8.2.:

3.8.2. tabula

Gelpunkta veidošanās laiks SIL/EP sistēmām ar un bez CAS prepolimēra.

Sistēma	$G_{\text{gelpunkts}}, \text{Pa}$	$t_{\text{gelpunkts}}, \text{s}$
SIL/EP	4060	1475
SIL/EP (1 % CAS)	4060	1475
SIL/EP (5 % CAS)	3390	1979
SIL/EP (10 % CAS)	3360	2411

Gelpunkta veidošanās laiki parāda, līdzīgu dinamiku, kā materiāla sagraušanas stiprības vērtības stiepē, palielinoties CAS procentuālajam saturam samazinās gelpunkta veidošanās laiks un vērtība.

Divkomponentu reālo SIL/EP sistēmu adhēzīvo īpašību analīze, atkarībā no pašsintezētiem sililterminētiem prepolimēriem, kuriem poliola vietā izmantoti bioloģiskas izcelsmes izejvielas

Analoģiski iepriekšējo materiālu adhēzijas eksperimentiem bīdē, izvēlējamies divkomponenta adhēzīva SIL/EP attiecību 80/20, saglabājot pētāmo substrātu tipus – PVC, nerūsējošais tērauds un koks. Materiālu testēšanas rezultāti bīdē apkopoti tabulā 3.8.3.

3.8.3. tabula

Divkomponentu SIL/EP sistēmu (bioloģiskas izcelsmes) adhēzīvās īpašības bīdē pret PVC, nerūsējoša tērauda un koka substrātiem.

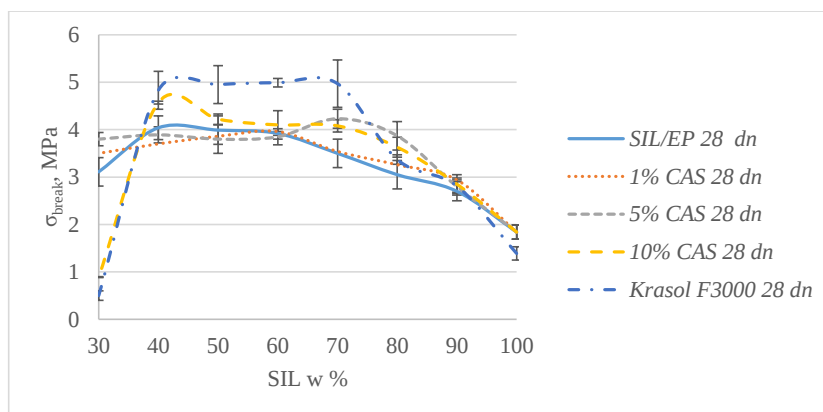
Substrāts	Dienas		SIL/EP	1 % CAS	5 % CAS	10 % CAS	Krasol F3000
PVC	7	σ_{break} , MPa	0.43	0.36	0.51	0.81	0.37
		ϵ_{break} , %	5.1	6.11	5.97	11.21	5.4
		Atslāpošanā s raksturs	C10A90	C10A90	C20A80	C25A75	C10A90
	28	σ_{break} , MPa	0.41	0.46	0.57	1.3	0.43
		ϵ_{break} , %	4.7	7.01	7.98	14.2	6.1
		Atslāpošanā s raksturs	C10A90	C10A90	C30A70	C100	C20A90
Nerūsējošais tērauds	7	σ_{break} , MPa	5.1	5.28	5.20	5.45	4.1
		ϵ_{break} , %	29.32	33.15	23.52	21.16	17.2
		Atslāpošanā s raksturs	C100	C100	C100	C100	C100
	28	σ_{break} , MPa	4.95	5.02	6.26	5.46	4.6
		ϵ_{break} , %	26.08	24.53	22.39	16.92	14.3
		Atslāpošanā s raksturs	C100	C100	C100	C100	C100
Koks (osis)	7	σ_{break} , MPa	3.7	3.88	4.16	4.97	4.07
		ϵ_{break} , %	29.21	29.89	35.01	27.38	19.3
		Atslāpošanā s raksturs	C100	C100	C100	C100	C100
	28	σ_{break} , MPa	4.12	4.58	4.48	5.47	4.32
		ϵ_{break} , %	27.53	26.19	30.5	21.83	15.4
		Atslāpošanā s raksturs	C100	C100	C100	C100	C100

Divkomponentu SIL/EP sistēmai, pievienojot noteiktu CAS prepolimēru daudzumu, uzlabojās adhēzija pret PVC substrātu. Pievienojot 1 % CAS, adhēzija pret PVC nozīmīgi nemainās, taču tai sasniedzot 5 % un 10 % bīdes stiprība attiecīgi palielinās par 39 % un 217 % (pēc 28 dienām). CAS molekulai ir līdzīgi struktūras fragmenti kā D. E. R. 749, no kā var secināt, ka tāda tipa un polaritātes polimēru tīkls labāk mijiedarbojas ar substrāta virsmu, veidojot adhēziju pret PVC substrātu (salīdzinājumam sistēma SAX 520/D. E. R. 749 attiecībā 80/20 pēc 28 dienām veidoja augstu bīdes stiprību pret PVC, $\sigma_{\text{break}} = 3,51$ MPa). Rezultāti liecina, ka, iekļaujot polimēra tīklā, poliestera segmentus, iespējams, nozīmīgi uzlabot adhēziju pret PVC substrātu. Sistēma ar Krasol F3000 saturošu SIL prepolimēru neuzlaboja adhēziju pret

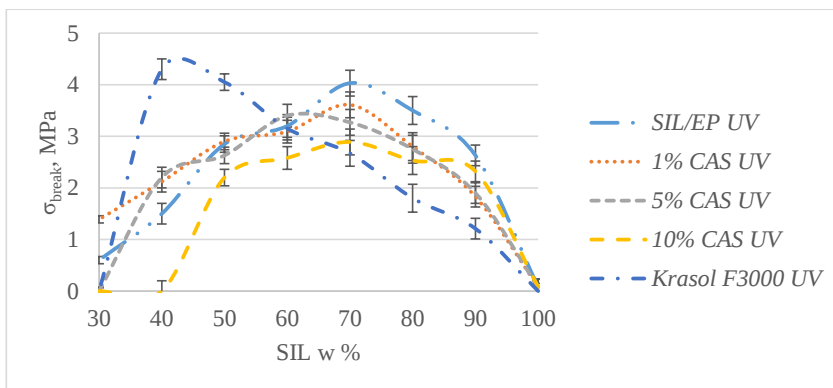
PVC arī pēc 28 dienām, salīdzinot ar references materiālu (SAX 520/D. E. R. 331 polimēru attiecībā 80/20). CAS saturošo sistēmu adhēzija pret nerūsējošo tēraudu pēc 7 dienām faktiski neizmainījās, bet pēc 28 dienām visaugstāko pieaugumu (26 %, salīdzinot ar referenci) uzrādīja sistēma ar CAS 5 % piedevu (6,26 MPa), liecinot par efektīvāko šķērssiāšu tīkla izveidošanos. CAS prepolimēra koncentrāciju palielinot vēl vairāk, palielinās polimēra tīkla stingums, kā rezultātā polimēra struktūra kļūst nekustīgāka, ierobežojot piekļuvi substrāta virsmai un pasliktinoties adhēzijai. Sistēmas ar *Krasol F3000* bīdes stiprība pret nerūsējošā tērauda substrātu bija nedaudz mazāka nekā references materiāla gadījumā ($\sigma_{\text{break}} = 4,95$ MPa), pēc 28 dienām sasniedzot $\sigma_{\text{break}} = 4,6$ MPa. Adhēzija pret koka tipa substrātiem, adhēzija veidojās sliktāk, salīdzinot ar nerūsējošā tērauda substrātu, jo koksne satur dažādas eļļas vai sveķus. Tomēr salīdzinot ar references adhezīvu stiprība bīdē sistēmām ar CAS ir vismaz par 30 % augstāka.

Divkomponentu reālo SIL/EP sistēmu mehāniskās īpašības pēc vecināšanas atkarībā no pašsintezētiem sililterminētiem prepolimēriem, kuriem poliola vietā izmantoti bioloģiskas izcelsmes izejvielas

Divkomponentu sistēmām ar CAS un *Krasol F3000* veicām materiālu novecināšanu klimatiskajā kamerā (504 h), iegūstot mehānisko īpašību datus stiepē un materiāla cietību pēc novecināšanas. Sistēmām netika pievienoti UV gaismas absorbenti vai radikāļu ķērāji, lai novērtētu polimēru sistēmas ietekmi uz materiāla īpašībām pēc tā vecināšanās.



a)

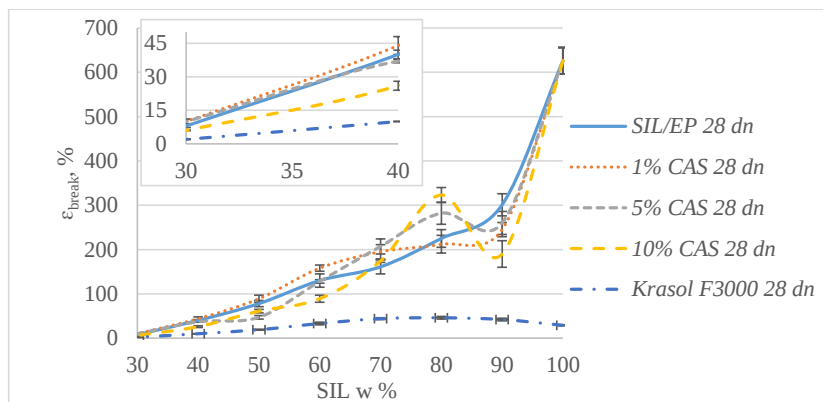


b)

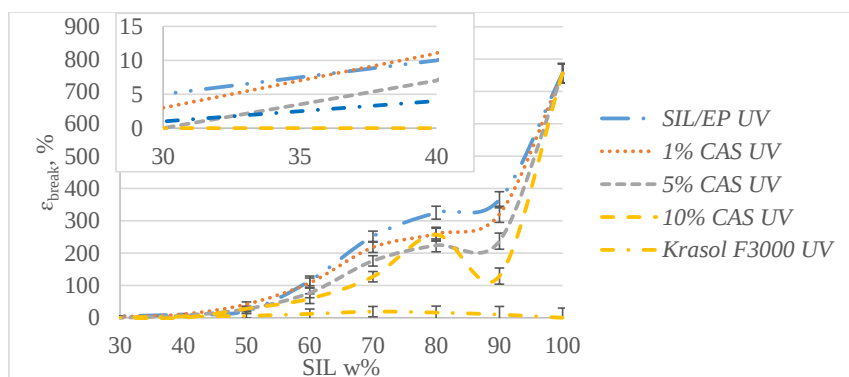
3.8.12. att. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu stiepes stiprība pirms (a) un pēc (b) novecināšanas klimatiskajā kamerā, izmantojot pašsintezētus prepolimērus ar bioloģiskas izcelsmes polioliem

Vecinot tīru sililterminētā prepolimēra komponenti tā strauji zaudē stiprību stiepē (attēls 3.8.12.). Polimēriem, kuri ir bāzēti uz poliētera struktūru, raksturīga slikta izturība pret UV starojumu, ja vien tie nav aizsargāti ar UV absorbentiem vai radikāļu ķērājiem, kuru kombinācija ir visefektīvākais aizsardzības līdzeklis pret šādu vides klimatisko apstākļu nelabvēlīgo iedarbību. Visām sistēmām pievienojot epoksīda komponenti līdz noteiktai koncentrācijai, palielinās materiālu izturība pret vecināšanu. Savukārt CAS saturošo sistēmu stiepes stiprība samazinās pateicoties lielākam viegli hidrolizējamo estersaišu daudzumam. Sistēmām ar nelielu CAS saturu (1 %) mazākais stiepes stiprības samazinājums no sākotnējām nevecināto izejas paraugu vērtībām bija SIL/EP attiecībā no 80/20 līdz 50/50. CAS saturam pieaugot līdz 10 %, SIL/EP attiecību diapazons, pie kura novēroja mazākās vecināto paraugu stiepes stiprības vērtību nobīdes, novirzījās augstāku SIL/EP attiecību virzienā (90/10 - 70/30). Daļa epoksīdu savienojumi dēļ to limitētā kustīguma, standarta apstākļos pilnībā neizreaģē, tādēļ, iedarbojoties uz materiālu ar UV starojumu un temperatūru, notiek neizreaģējošo epoksīdgrupu paškatalīze, palielinot polimēra tīkla šķērssaišu blīvumu, tādējādi samazinot tā deformāciju un stiprību stiepē. Šī iemesla dēļ palielinās starpība starp izejas un vecinātu paraugu stiepes stiprības vērtībām gan nemodificētajām, gan CAS saturošajām SIL/EP kompozīcijām ar EP saturu virs 30 - 40 %. Palielinoties CAS koncentrācijai, sistēmā tiek ievadīts poliestera tipa prepolimērs, kuram ir augsts šķērssaišu blīvums un slikta izturība pret UV starojumu, kas ir iemesls lielākam sagraušanas stiprības samazinājumam salīdzinājumā ar nemodificēto SIL/EP sistēmu. Līdzīgi kā CAS saturošo sistēmu gadījumā, *Krasol F3000* iegūto sistēmu izturība pret UV iedarbību ir zemāka nekā references sistēmai. *Krasol F3000* saturošo sistēmu stiepes stiprības samazinājumu var izskaidrot ar vinilsaišu saturu, kas UV starojuma ietekmē šķērssaistās, izraisot sagraušanas deformācijas vērtību strauju kritumu.

Novecinātām sistēmām ar *Krasol F3000*, maksimālā stiepes stiprība novērojama pie SIL/EP attiecības 40/60. Pie šīs prepolimēru attiecības ir novērojama arī vismazākā stiepes sagraušanas stiprības vērtību samazināšanās salīdzinājumā nevecināto kompozīciju.



a)

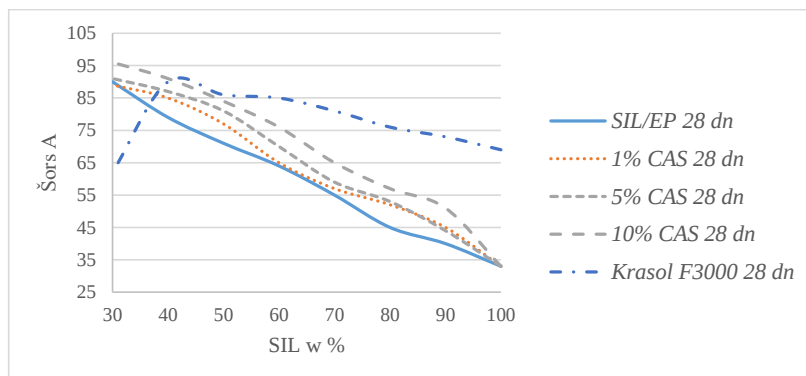


b)

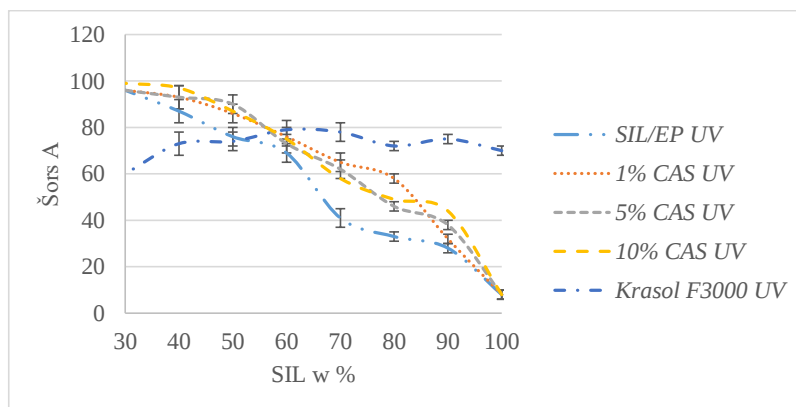
3.8.13. att. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu stiepes deformācija pirms (a) un pēc (b) novecināšanas klimatiskajā kamerā, izmantojot pašsintezētus prepolimērus ar bioloģiskas izcelsmes polioliem.

Analizējot sistēmu deformācijas datus (attēls 3.8.13.), var secināt, ka sistēmām ar CAS un *Krasol F3000* ir maza novirze no tā sākotnējām sagraušanas deformācijas vērtībām, kas liecina par to, ka nenotiek šķērssaišu destrukcija. Vismazāka novirze no sākotnējām vērtībām ir SIL/EP intervālā 80/20 līdz 60/40. Sistēmai tikai ar SIL (SAX 520) pēc vecināšanas palielinājās deformācijas vērtība par 30 %, kas norāda uz materiāla destrukciju. Pie augstām EP koncentrācijām visām kompozīcijām deformācijas vērtības samazinās, tādēļ, ka, pievienojot UV starojuma un temperatūras radīto enerģiju, neizreaģējušās EP molekulas šķērssaista polimēra tīklu, tā samazinot

deformācijas vērtības. Sistēmas ar *Krasol F3000* nozīmīgi nemainīja deformācijas vērtību pēc testa, liecinot, ka prepolimēram *Krasol F3000* ir laba izturība novēcinot to klimatiskajā kamerā.



a)



b)

3.8.14. att. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu cietība pirms (a) un pēc (b) novēcināšanas UV gaismā, izmantojot pašsintezētus prepolimērus ar bioloģiskas izcelsmes polioliem.

Sistēmās ar CAS prepolimēru, vecinot klimatiskajā kamerā, materiāliem palielinājās cietība prepolimēru intervālā 80/20 – 30/70. Intervālā 100/0 – 90/10 sistēmām samazinājās cietības vērtības, norādot uz polimēra destrukciju. Apskatot visu pētīto SIL/EP (CAS) attiecību intervālu, var secināt: 100/0 – 90/10 notiek materiālu destrukcija, 80/20 – 60/40 materiāliem ir augsta izturība pret vecināšanas apstākļiem klimatiskajā kamerā, 50/50 – 30/70 materiāliem paaugstinās cietība, palielinoties materiāla trauslumam, rezultātā samazinoties tā stiprības un deformācijas vērtībām stiepē. Sistēmām ar *Krasol F3000* palielinās cietības vērtības visā intervālā, liecinot, ka sistēmām nepieciešama papildus enerģija, lai iegūtu maksimālo šķērssaistības pakāpi.

SIL/EP intervāla 50/50 – 30/70 cietības vērtības samazinās, šāds efekts notiek, jo pēc šīs attiecības materiāla šķērssaišu blīvums kļūst pārāk liels, veidojot iekšējos spriegumus, rezultātā padarot materiālus trauslus.

3.9. Divkomponentu SIL/EP materiāla izveide industriālā daudzumā

Sadarbībā ar kompāniju *SIA Tenachem (Soudal group)* tika veikti divkomponentu SIL/EP sistēmas pētījumi, lai izveidotu komerciāli nozīmīgu materiālu. Pilni pētījumu rezultāti netiks atainoti promocijas darbā, dēļ noslēgtā konfidencialitātes līguma ar uzņēmumu *SIA Tenachem*, tomēr, vienojoties ar uzņēmumu, tas atļāvis publicēt pētniecības darba ietvaros vienu no industriāli izveidotajām receptūrām.

Divkomponentu SIL/EP adhezīva sastāvs parādīts 3.9.1. tabulā. SIL un EP komponentu izveides tehnoloģija aprakstīta metodiskajā daļā. Rekomendējamā komponentu A un B maisīšanas attiecība ir:

- Pēc tilpuma 100:11,1 (A:B);
- Pēc masas 100:10,48 (A:B).

Izstrādātais adhezīvs potenciāli paredzēts metāla paneļu un karkasu salīmēšanai, kā arī šuvju un grīdas materiālu salīmēšanai.

3.9.1. tabula

Industriālais divkomponentu SIL/EP materiāls.

SIL komponente

$\rho_{\text{SIL}} = 1,76 \text{ g/cm}^3$

<u>Polimērs</u>	w%
SAX 260	16
<u>Plastifikators</u>	
Hexamol DINCH	9,5
<u>Pildvielas</u>	
Micradol 5	46,9
Hydrocarb 95T	25
<u>Žāvēšanas aģenti</u>	
Dynasylan VTMO	0,6
Dynasylan 1189	1
<u>Katalizators</u>	
Niax C41	1

EP komponente

$\rho_{\text{EP}} = 1,66 \text{ g/cm}^3$

<u>Polimērs</u>	w%
Eponex 1510	36
<u>Plastifikators</u>	
Hexamol DINCH	3
Benzilspirts	4
<u>Pildvielas</u>	
Omycarb 1T	52,55
Hakuenka CCR-S10	3,5
<u>Katalizators</u>	
Tibcat 216	0,65
Ūdens	0,3

3.9.1. attēlā parādīts rekomendējamais materiāla iepakojums. A un B komponenti, uzglabāti atsevišķos kārtiņos, tiek samaisīti ar speciāli izveidotu uzgali, kurā iebūvēts ekstrūdera tipa maisītājs. Šajā iepakojumā veikta materiāla paātrināta termiskā

novecināšana, 7 un 28 dienas uzglabājot materiālu pie paaugstinātas temperatūras (70 °C). Izvēlētie vecināšanas apstākļi attiecīgi atbilst 6 mēnešu un 2 gadu uzglabāšanas stabilitātei saskaņā ar uzņēmuma iekšējo standartu. Divkomponentu sistēmas komponentu A un B uzglabāšanas stabilitāte izvērtēta, nosakot viskozitāšu izmaiņu pie 4 dažādiem bīdes ātrumiem ($0,2 \text{ s}^{-1}$, $0,5 \text{ s}^{-1}$, 1 s^{-1} , $10,0 \text{ s}^{-1}$) no kuriem zemākais atbilst praktiski nekustīgam materiālam, bet augstākais ekstrūzijas laikā izraisītajam spriegumam. Šādā veidā tika novērtēta ne tikai materiāla uzglabāšanas stabilitāte, bet arī praktiskā pielietojuma vieglums.



Attēls 3.9.1. Divkomponentu SIL/EP uzglabāšanas iepakojums.

Lai novērtētu reoloģiskās īpašības, tika noteikta materiāla reoloģiskās īpašības pie iepriekš pieņemtajiem bīdes ātrumiem robežās no $0,2 \text{ s}^{-1}$ līdz 10 s^{-1} . Bīdes ātrums $0,2 \text{ s}^{-1}$ raksturo praktiski nekustīga materiāla viskozitāti, bet augstākais bīdes ātrums (10 s^{-1}) attiecināms uz tādiem tehnoloģiskajiem procesiem kā, piemēram, presēšana, sūkņēšana, ekstrūzija.

3.9.2. tabula

Industriālā divkomponentu SIL/EP materiāla A (SIL) un B (EP) komponentu viskozitātes izmaiņa vecināšanas laikā.

	Nevecināts	Vecināts 7 dienas 70 °C temperatūrā	Vecināts 28 dienas 70 °C temperatūrā
<u>A komponents</u>			
$0,2 \text{ s}^{-1}$, Pa*s	1551	1520	1490
$0,5 \text{ s}^{-1}$, Pa*s	827	835	846
1 s^{-1} , Pa*s	515	523	537
10 s^{-1} , Pa*s	136	142	158
<u>B komponents</u>			
$0,2 \text{ s}^{-1}$, Pa*s	569	573	550
$0,5 \text{ s}^{-1}$, Pa*s	281	282	292

1 s ⁻¹ , Pa*s	173	172	189
10 s ⁻¹ , Pa*s	50	49	73

Rezultāti liecina, ka A komponentam ir aptuveni 3x lielāka viskozitāte, nekā B komponentam, tomēr abiem komponentiem viskozitātes ir salīdzinoši zemas gan pie zemiem, gan pie augstiem bīdes ātrumiem, nodrošinot labu komponentu samaisīšanos. Novērojot A un B komponentus, rezultāti liecina, ka pēc 7 dienām 70 °C, komponentu viskozitāte, praktiski nemainījās, kas liecina, ka materiālam ir laba uzglabāšanās stabilitāte. Savukārt pēc 28 dienu novērošanas 70 °C temperatūrā, materiālu viskozitāte pie bīdes ātruma 0,2 s⁻¹ būtiski nemainās, bet pie bīdes ātruma 10 s⁻¹ palielinās, kas liecina, ka SIL un EP prepolimēri ir izveidojuši dimērus, trimerus un citus augstākas molekulmasas savienojumus. Lai arī pie augstiem bīdes ātrumiem SIL un EP komponentu viskozitātes palielinājās attiecīgi par 16 % un 46 % procentiem, tas būtiski neietekmēja materiālu pārstrādājamību, izmantojot iepakojumā integrēto ekstrudera tipa maisītāju. Komponentu viskozitātei būtu jāpaaugstinās aptuveni 5 reizes, lai paredzētais ekstrudera tipa maisītāja izmantošana vairs nebūtu iespējama.

Materiāla dzīvotspēja un cietēšanas dinamika rādītāji

Izstrādātās industriālās divkomponentu SIL/EP sistēmas dzīvotspēja ir 65 minūtes, kas vecinātiem materiālam samazinājās uz 59 minūtēm un 45 minūtēm attiecīgi pēc 7 dienu un 28 dienu vecināšanas 70 °C temperatūrā. Dzīvotspējas samazinājums izskaidrojams ar prepolimēru molekulmasas palielināšanos pēc vecināšanas, tādējādi samazinot polimēra virkņu skaitu, kas nepieciešams, lai sistēma izveidotu gēlu, pie kura vairs nav iespējams iestrādāt materiālu.

Savukārt industriāli izstrādāto SIL/EP sistēmu cietēšanas dinamika rādītāji apkopoti 3.9.3. tabulā. Sākotnēji pie zemākām cietēšanas laika vērtībām pēc komponentu A un B samaisīšanas, nevecināto paraugu cietība ir lielāka nekā izejas paraugam. Neskatoties uz to, sistēmas cietības vērtības izlīdzinās pēc jau 24 stundām.

3.9.3. tabula

Industriālā divkomponentu SIL/EP materiāla cietēšanas dinamika rādītāji pirms un pēc vecināšanas.

	Nevecināts	Vecināts 7 dienas 70 °C temperatūrā	Vecināts 28 dienas 70 °C temperatūrā
Materiāla cietība, Šors A			
2 h	3	7	12
3 h	11	15	20
6 h	32	37	40

24 h	48	49	48
7 dienas	54	55	54

Materiāla mehāniskās īpašības stiepē

Divkomponentu SIL/EP industriālā produkta stiepes stiprības sagraušanas rādītāju un Šora A cietības maiņa termiskās novecināšanas laikā ir parādīta 3.9.4. tabulā.

3.9.4. tabula

Industriālā divkomponentu SIL/EP materiāla mehāniskās īpašības pirms un pēc vecināšanas.

	Nevecināts	Vecināts 7 dienas 70 °C temperatūrā	Vecināts 28 dienas 70 °C temperatūrā
<u>1 diena</u>			
σ_{break} , MPa	1,78	1,72	1,68
ϵ_{break} , %	526	480	470
Šors A	54	55	54
<u>7 dienas</u>			
σ_{break} , MPa	3,10	2,88	2,71
ϵ_{break} , %	128	115	105
Šors A	55	56	56
<u>28 dienas</u>			
σ_{break} , MPa	3,92	3,8	3,64
ϵ_{break} , %	95	91	82
Šors A	57	58	57

Izstrādātā industriālā divkomponentu SIL/EP sistēma jau pēc 24 stundām sasniedz relatīvu augstu stiprības vērtību (1,78 MPa) stiepē, kas palielinās laikā par 174 % (7 dienas) un 220 % (28 dienas), vienlaikus saglabājot augstu sagraušanas deformācijas vērtību (95 % pēc 28 dienām). Sistēmas uzglabāšanas laikā novecošanas dēļ materiāla mehāniskās īpašības stiepē samazinās, tāds efekts izskaidrojams ar prepolimēru sazarošanos un molekulmasas palielināšanos, kas izraisa dzīvotspējas samazinājumu, tādējādi polimēra virknes nespēj izveidot maksimāli efektīvāko 3D sakārtojumu. Tomēr novērtējot materiāla mehānisko īpašību izmaiņas stiepē (nevecinātam materiālam pret 28 dienas 70 °C temperatūrā vecinātu), stiprības samazinājums bija vien 7 % (par 0,28 MPa), bet deformācijas samazinājums – 13 %. Šāds samazinājums liecina, ka arī pēc materiāla ilgstošas uzglabāšanas (2 gadi), tā mehāniskās īpašības būtiski neizmainās, un to iespējams pielietot.

Materiāla adhezīvo īpašību novērtējums ar atslāņošanas un bīdes testiem

Industriālā divkomponentu SIL/EP materiāla adhezīvās īpašības, veicot atslāņošanas testu, pirms un pēc vecināšanas parādītas 3.9.5. tabulā.

3.9.5. tabula

Industriālā divkomponentu SIL/EP materiāla adhezīvās īpašības, veicot atslāņošanas testu, pirms un pēc vecināšanas.

	Nevecināts	Vecināts 7 dienas 70 °C temperatūrā	Vecināts 28 dienas 70 °C temperatūrā
Betons	C100	C100	C100
Cinks	C100	C100	C100
Nerūsējošais tērauds	C100	C90A10	C80A20
Anodizēts alumīnijs	C100	C90A10	C70A30
Alumīnijs	C100	C100	C90A10
PVC	C100	C80A20	C60A40
Koks	C100	C100	C90A10

Izstrādātā industriālā divkomponentu SIL/EP sistēma pēc 7 dienu izturēšanas standartapstākļos (23 °C temperatūra un 50 % RH) uzrāda 100 % kohezīvu atslāņošanās raksturu pret visiem pētītajiem substrātiem: betons, cinks, nerūsējošs tērauds, anodizēts alumīnijs, alumīnijs, polivinilhlorīds un koks. Palielinoties termiskās novecināšanas laikam, sistēmas adhēzijas raksturs pasliktinās, jo samazinās adhezīvās saites izveides laiks un funkcionālo grupu piekļuve substrāta virsmai. Salīdzinot nevecinātu materiālu ar 28 dienas 70 °C temperatūrā vecinātu sistēmu, vislielākais adhēzijas samazinājums vērojams pret anodizētā alumīnija un polivinilhlorīda substrātiem, adhēzijai attiecīgi samazinoties par 30 % un 40 %.

Vienlaikus izstrādātās industriālās divkomponentu SIL/EP sistēmas veiktspēju raksturoja, novērtējot tās adhezīvās īpašības bīdē pret 3 dažādiem substrātiem - anodizētu alumīniju, PVC un koku, gan pirms, gan pēc novecināšanas (tabula 3.9.6).

3.9.6. tabula

Industriālā divkomponentu SIL/EP materiāla adhezīvās īpašības, veicot bīdes testu, pirms un pēc vecināšanas.

	Nevecināts	Vecināts 7 dienas 70 °C temperatūrā	Vecināts 28 dienas 70 °C temperatūrā
Anodizēts alumīnijs			
σ_{break} , MPa	3,47	3,12	2,73
ϵ_{break} , %	20,1	18,4	16,53
PVC			
σ_{break} , MPa	1,51	1,26	0,87
ϵ_{break} , %	11,72	10,53	9,97
Koks			
σ_{break} , MPa	3,58	3,26	3,05
ϵ_{break} , %	21,41	20,59	19,92

Bīdes stiprība pret anodizētu alumīniju un koku sasniedza, attiecīgi 3,47 MPa un 3,58 MPa, kas salīdzināma ar stiprības vērtībām stiepē, kas liecina, ka pret šiem substrātiem materiālam ir ļoti laba adhēzija un tā sagrūšana būs atkarīga no līmsavienojuma polimēra iekšējās stiprības. Bīdes stiprība pret PVC pēc 7 dienu izturēšanas standartapstākļos (23 °C temperatūra un 50 % RH) sasniedza 1,51 MPa, kas liecina, ka adhēzija pret šo substrātu ir vājāka, salīdzinot ar adhēziju pret koku un anodizētu alumīniju, tomēr neskatoties uz samazinājumu, stiprības un deformācijas vērtības ir augstas, līdz ar ko, izstrādāto industriālo sistēmu var izmantot arī PVC virsmām salīmēšanai/hermetizēšanai dažādas tam paredzētajās nozarēs. Izstrādātās sistēmas uzglabāšanas laikā, novecojot materiāliem, bīdes stiprības un deformācijas vērtības samazinājās. Vecinātajiem materiāliem (pēc 28 dienu izturēšanas 70 °C temperatūrā) adhēzijas veiktspēja pret iepriekš minētajiem substrātiem samazinājās sekojoši:

- pret anodizētu alumīniju stiprība samazinājās par 21 %, bet deformācija par 17 %,
- pret polivilhlorīdu stiprība samazinājās par 42 %, bet deformācija par 15 %,
- pret koku stiprība samazinājās par 14 %, bet deformācija par 7 %.

Šie rezultāti jāapskata kontekstā ar konkrētajai nozarei nepieciešamajām vērtībām, proti, ja adhēzijas samazinājums joprojām nodrošina noteiktās īpašības, izstrādātās industriālās sistēmas iespējams izmantot arī pēc noteikta uzglabāšanas laika.

SECINĀJUMI

1) Izvērtējot SIL/EP divkomponentu sistēmu kompatibilizēšanas iespējas, konstatēts, ka, salīdzinājumā ar sistēmām bez kompatibilizatora un ar kompatibilizatoriem, kuri saturēja epoksi vai amino grupas, visefektīvāk divkomponentu SIL/EP sistēmu savietojamību uzlaboja N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilāns (*sam*) un bis(3-(trimetoksisilil)propilamīns (*bsa*), jo tie saturēja sekundāro amīna grupu, kura selektīvi reaģē ar epoksīdgrupu saturošiem savienojumiem:

a. *sam* kompatibilizatora gadījumā stiepes stiprību bija iespējams palielināt par 288 % (6,18 MPa), bet *bsa* gadījumā par 248 % (5,43 MPa), praktiski nesamazinoties sistēmu sagraušanas deformāciju vērtībām;

b. reoloģisko īpašību eksperimenti liecināja, ka *sam* un *bsa* kompatibilizatori praktiski vienā laika intervālā veidoja gelpunktu, neatkarīgi no prepolimēru SIL/EP attiecības, tādējādi netieši norādot, ka veidojās vienots polimēra tīkls.

2) Aizvietojojot šobrīd plaši izmantoto SAX 520 ar SIL prepolimēriem, sintezētiem no polioliem ar dažādu molekulmasu (4200-18200 g/mol), konstatēts, ka

a. SIL prepolimēru sintēzei vispiemērotākais katalizators ir *Dabco 33LV*, koncentrācijā $w = 0,003 \%$, kas katalizēja prepolimēru sintēzi, kā arī nodrošināja vislabāko uzglabāšanas stabilitāti,

b. trīs no četriem sintezētajiem prepolimēriem uzrādīja par 25 %, 50 % un 4 % (*Acclaim 4200*, *Acclaim 8200* un *Acclaim 12200*) augstākas sagraušanas stiprības vērtības stiepē, salīdzinot ar references sistēmu SAX 520/D. E. R. 331,

c. ievadot pašsintezētos SIL prepolimērus reālajās sistēmās, iespējams sasniegt augstas sagraušanas stiprības vērtības (>8 MPa), tādējādi paverot iespēju izmantot izstrādātās SIL/EP sistēmas automašīnu vējstiklu ielīmēšanai, kā arī citiem atbilstīgiem inženiertehniskajiem pielietojumiem.

3) Integrējot divkomponentu sistēmās mikrobioloģiski sintezētus vai no rīcinellās iegūtus polioli, iespējams uzlabot noteiktas mehāniskās un adhēzīvās īpašības salīdzinājumā ar SAX 520/D. E. R. 331 sistēmām, proti,

a. divkomponentu sistēmas ar prepolimēru, kurš sintezēts no rīcinellās, raksturo ne tikai augsta stiprība stiepē ($\sigma_{\text{break}} = 3,63$ MPa), bet arī uzlabota adhēzija pret PVC (1,3 MPa bīdes stiprība), kas ir trīs reizes lielāka nekā SAX 520/D. E. R. 331 gadījumā;

b. divkomponentu sistēmas ar komerciālu mikrobioloģiski sintezētu prepolimēru *Krasol F3000* raksturo augsta sagraušanas stiprība stiepē ($\sigma_{\text{break}} = 4,97$ MPa), lai arī pie salīdzinoši zemākas sagraušanas deformācijas ($\epsilon_{\text{break}} = 46 \%$) salīdzinājumā ar references sistēmu (SAX 520/D. E. R. 331), kas ļāva sasniegt $\sigma_{\text{break}} = 4,4$ MPa un $\epsilon_{\text{break}} = 66 \%$.

4) Izvērtējot bisfenola A saturošo epoksīda sveķu aizstāšanas iespējas ar videi draudzīgākiem epoksīda tipa savienojumiem, konstatēts, ka

a. divi no pētītajiem EP prepolimēriem (*Eponex 1510* un *D. E. R. 351*) uzrāda ļoti līdzīgas vai pat uzlabotas mehāniskās un adhēzīvās īpašības, salīdzinot ar bisfenolu A saturošo *D. E. R. 331*, norādot, ka tos var izmantot kā alternatīvas. Maksimāli sasniegtā stiepes stiprība sistēmām ar *Eponex 1510* bija $\sigma_{\text{break}} = 4,06 \text{ MPa}$ pie $\epsilon_{\text{break}} = 290 \%$ un $\sigma_{\text{break}} = 4,31 \text{ MPa}$ pie $\epsilon_{\text{break}} = 60 \%$ sistēmām ar *D. E. R. 351* salīdzinājumā ar $\sigma_{\text{break}} = 4,04 \text{ MPa}$ un $\epsilon_{\text{break}} = 66 \%$, kas raksturoja references sistēmas (*SAX 520 / D. E. R. 331*),

b. *D. E. R. 331* aizvietošana ar *D. E. R. 749* ļauj nodrošināt ne tikai labu adhēziju bīdē pret nerūsējošo tēraudu un koku, bet arī pret *PVC*, tādējādi padarot to par visuniversālāko sistēmu no adhēzijas viedokļa.

5) Izvērtējot promocijas darbā ietvaros gūtās zināšanas, īstenota tehnoloģiju pārnese un industriālā apjomā izveidots, kā arī pie klienta pārbaudīts *SIL/EP* adhēzīvs ar relatīvi augstām mehāniskajām īpašībām un adhēziju pret plašu substrātu skaitu, konkrētajā gadījumā to izmantojot metāla karkasu salīmēšanā.

LITERATŪRAS APSKATS

- 1) Handbook Adhesives 3 rd. ed. /Schiels, J. - London: Butterworths 1984, Chapter 1;
- 2) “Some Applications of Structural Adhesives”, in Aspects of Adhesion, D.J. Alner ed./ Powis C.N. - London, University of London Press 1968, vol. 4;
- 3) “Introduction” Structural adhesive: Chemistry and Technology/ Horshorn, S.R. - New York: Plenum Press 1986, Chapter 1;
- 4) Construction Adhesives and Sealants/ Panel J.R. and Cook J.P. - New York: John Wiley & Sons, Inc., 1991, Chapter 2;
- 5) Handbook Engineered Materials “Sealants and Sealant Technology”, in Adhesives and Sealants/ Dunn, D.J. - ASM International, 1990, vol. 3;
- 6) Philip Bruce. Bonding and Sealing Technology Conference in Ljubjana, 8 March 2017;
- 7) Chm. Strobech. Polyurethane adhesives // International Journal of Adhesion and Adhesives, July 1990, 10 (3) 225-228 pp.;
- 8) Handbook of Adhesives and Sealants, Chemistry of polyurethane adhesives and sealants/D.M. Segura, A.D. Nurse, A. McCourt, R. Phelps, A. Segura - 2005, vol. 1, chapter 3, pages 101-162;
- 9) A. Hutchinson and A. Pagliuca. MS Sealants A Comparative study of Performance Properties // Adhesive Age, April 1996;
- 10) Handbook of Adhesive and Sealants/E.M. Petrie - McGraw Hills, New York, 2017;
- 11) K. Hashimoto. Silyl-Terminated Polyethers for Sealant Use: Performance Updates // Adhesive Age, August 1998;
- 12) Gary M. Lucas. Moisture Curable Sealants, 2002/0198308, Patent 2003;
- 13) C. Jeffrey Brinker, George W. Scherer. The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing // Academic Press, Inc, 1990, pages 462;
- 14) Kamesh R. Vyakaranam, Ling Zhang, William A. Koonce, Juan Carlos Medina, Ganesh Kailasam, Rajat Duggal Nathan Wilmot. Tin free silyl-terminated polymers, US8877885B2, Patent 2010;
- 15) G. Brode, L. Coute. Vulcanizable silicon terminated polyurethane polymers, US3632557A, Patent, 1972;
- 16) M. Berger, W. Mayer, R. Ward, R. Silane – Containing Isocyanate – Terminated Polyurethane Polymers, EP0082528A1, Patent 1983;
- 17) J. Xu, W. Shi, W. Pang. Polymer // 2006, vol. 47, 457-465 pp;
- 18) Sui-Wu Chow, Donald Foss Smith, Jr. Peter William Kopf. Silane containing isocyanate prepolymers, European Patent Application EP0158893A1, 1985;
- 19) Mitchell H. Berger, Walter P. Mayer, Robert J. Ward. Silane-containing isocyanate-terminated polyurethane polymers, US Patent Application US4374237A, 1983;

- 20) Juan V. Couich-Rodriguez, Lerma H. Chan-Chan, Fernando Hernandez-Sanchez and Jose M. Cervantes. Degradation of Polyurethanes for Cardiovascular Applications // *Biomaterials*, March 27th 2013;
- 21) Robin J. Hofmann, Matea Vlatkovic, Frank Wiesbrock. Fifty Years of Hydrosilylation in Polymer Science: A Review of Current Trends of Low-Cost Transition-Metal and Metal-Free Catalysts, Non-Thermally Triggered Hydrosilylation Reactions, and Industrial Applications // *Polymers*, 2017, vol. 9 (10), 534 pp;
- 22) Sophie M. Guillaume. Advance in the synthesis of silylmodified polymers (SMPs) // *Polymer Chemistry*, 2018, issue 15;
- 23) Qingzhao Shi, Weihong Qiao. Synthesis of Siloxane Polyether Surfactants and Their Solubility in Supercritical CO₂ // *Journal of Surfcantants and Detergents*, 2017, vol. 20, 453-458 pp;
- 24) European Adhesives & Sealants Market Report 2012-2015;
- 25) P. Schlack. Verfahren zur Herstellung hochmolekularer Polyamine, DE Patent 676117, 1939;
- 26) Castan Pierre. Process of preparing synthetic resins, US Patent 2324483, 1943;
- 27) Greenlee Sylvan Owen. Synthetic drying compositions, US Patent 2456408A 1948;
- 28) K. Sadagopan, D. Ratna, A.B. Sammi. Synthesis and characterization of liquid-crystal line epoxy and its blend with conventional epoxy // *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2003, vol. 41 (21), 3375-3383 pp;
- 29) Sagheer Gul, Ayesha Kausar, Mazhar Mehmood, Bakhtiar Muhamood. Progress on Epoxy/Polyamide and Inorganic Nanofiller-Based Hybrids: Introduction, Application and Future Potencial // *Polymer- Plastics Technology and Engineering*, 2016, vol. 55(17);
- 30) Tereza Žalmanova, Kristyna Hoškova, Jan Nevorál, Šarka Prokešova. Bisphenol S instead of bisphenol A: A story of reproductive disruption by regretable substitution – A review // *Czech Journal of Animal Science*, 2016, vol. 61(10), 433-449 pp;
- 31) Maria K. Bjornsdotter, Jacob de Boer, Ana Maria Ballesteros-Gomez. Bisphenol A and replacements in thermal paper: A review, *Chemosphere*, 2017, vol. 182;
- 32) H. P. Liu, A. Uhlherr, R. Varley, M. K. Bannister. Influence of substituents on the kinetics of epoxy/aromatic diamine resin systems // *J. Polym. Sci. Pol. Chem.*, 2004, vol. 42(13), 3143-3156 pp;
- 33) E. Girard-Reydet, C. C. Riccardi, H. Sautereau, J. P. Pascault. Epoxy-aromatic diamine kinetics. 1. modeling and influence of the diamine stucture // *Macromolecules*, 1995, vol. 28(23), 7599-7607 pp;
- 34) S. L. Roder. Novolac-epoxy resin foam and method of making novolac-epoxy resin foam, US Patent 6727293, 2004;

- 35) P. G. Patel, G. R. Patel, T.S. Parmar, Epoxy based thermal stabilizer for polyvinylchloride. *Polym. Campos.*, 9(4), 283-290, 2001;
- 36) A. Chateauminois, V. Sauvart, J. L. Halary. Structure property relationships as a tool for formulations of high performance epoxy-amine networks // *Polym. Int.*, 2003, vol. 52(4), 507-513 pp;
- 37) P. Cardiano, P. Mineo, S. Sergi, R. C. Ponterio, M. Triscari, P. Piraino. Epoxy-silica polymers as restoration materials. Part II // *Polymer*, 2003, vol. 44(16), 4435-4441 pp;
- 38) P. Cardiano. Epoxy-silica hybrids as stone restoration materials // *Ann. Chim.*, 2003, vol. 93(11), 947-958 pp;
- 39) E. R. Kenawy. Polymers for agricultural applications. Controlled release polymeric formulations with pedant 2,6-dichlorobenzaldehyde // *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 2001, vol. 40(4), 437-450 pp;
- 40) S. Rimdust, H. Ishida. Development of new class of electronic pack aging materials based on ternary systems of benzoxazine epoxy and phenolic resins // *Polymer*, 2000, vol. 42(22), 7941-7949 pp;
- 41) M. A. Olshavsky, H. R. Allcock. Polyphosphazenes with high refractive indices: synthesis, characterization and optical properties // *Marcromolecules*, 1995, vol. 28(18), 6188-6197 pp;
- 42) Y. Ohe, M. Kume, Y. Demachi, T. Taguchi, K. Ichimura. Application of novel photopolymer to a holographic head up display // *Polym. Ad. Technol.*, 1999, vol. 10(9), 544-553 pp;
- 43) K. S. Anseth, C. N. Bowman, L. Bronnon- Peppas. Mechanical Properties of Hydrogels and their Experimental Determination // *Biomaterials*, 1996, vol. 17, 1647-1657 pp;
- 44) F. Chambon, H. H. Winter. Linear Viscoelasticity at the Gel Point of Crosslinking PDMS with Imbalanced Stoichiometry // *Journal of Rheology*, 1987, vol. 31, 683-697 pp;
- 45) A. J. Crosby. Combinatorial Characterization of Polymer adhesion // *Journal of Material Science*, 2003, vol. 38, 4439-4449 pp;
- 46) G. M. Kavanagh, S. B. Ross Murphy. Rheological Characterization of Polymer Gels // *Progress in Polymer Science*, 1998, vol. 23, 533-562 pp;
- 47) H. H. Winter, F. Chambon. Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point // *Journal of Rheology*, 1986, vol. 30, 367-382 pp;
- 48) Degussa Schriftenreihe. Pigmente (Nr. 11); Grundlagen von Aerosil (Nr. 16); Hydrophobe Aerosil-Typen und ihr Einsatz in der Lackindustrie (Nr. 18), Fine Particle (Nr. 18)l Untersuchungsmethoden für synthetische Kieselsäuren und Silikate, Hanau, 2005;
- 49) H. G. Elias. Grosse Moleküle // Springer, Berlin, 1985;
- 50) W. Ostwald, R. Auerbach. Über die Viskosität kolloider Lösungen im Struktur, Laminar und Turbulenzgebiet, *ibid*, 1936;

- 51) M. Rahl, W. Gleissle, H. M. Lann. Praktische Rheologie der Kunststoffe und Elastomere, VDI, Dusseldorf, 1995;
- 52) The Rheology Handbook 4th Edition/ Thomas G. Mezger - Vincentz Network, Hanover, Germany, 2014;
- 53) W. M. Kulicke. Fließverhalten von Staffen und Stoffgemische, Huthig & Wepf, Basel, 1986;
- 54) W. M. Kulicke, C. Clasen. Viscosimetry of polymers and electrolytes, Springer, Berlin, 2004;
- 55) T. W. Selby. The use of scanning Brookfield technique to study the critical degree of gelation of lubricants at low temperatures // SAE paper 9100746, Soc. of Automotive Eng. 1991;
- 56) Jyotishkumar Parameswaranpillai, Abhilash George, Jurgen Pionteck, Sabu Thomas, Investigation of Cure Reaction, Rheology. Volume Shrinkage and Thermomechanical Properties of Nano-TiO₂ Filled Epoxy/DDS Composites // Journal of Polymer, 2013, 17 pp;
- 57) Handbook of Adhesives and Sealants, P. Cognard, Ed./ J. Comyn. - Elsevier, 2006; vol. 2, 1-50 pp;
- 58) Wacker. For Powerful Connections – Organofunctional Silanes; 2010;
- 59) E. P. Plueddemann, Silane Coupling Agents, Plenum Press, 1982;
- 60) Y. Leung, P. Zhon, M. Womg, K. Mitchell. Applied Surface Science, 1992, vol 59, 23 pp;
- 61) J. Fang, B. J. Flinn, Y. L. Leung, P. C. Wong, K. A. R. Mitchell. Journal of Materials Science Letters 1997, vol. 16, 1675-1676 pp;
- 62) Tzu Hsuan Chiang, T. E. Hsieh. The effect of organo-functional silanes on adhesion of epoxide resins to ITO glass // Journal of Adhesion Science Technology, vol. 19 (1), 2005, 1-18 pp;
- 63) F. Awaya, M. Gilbert, G. Kellya, B. Foxa, P. J. Pigramb. Progress in Polymer, 2009, vol. 34, 948-968 pp;
- 64) J. Vega-Bandrit, M. Sibaja-Ballesteroa, P. Vazquez, R. Torregrosa-Marcia, J. M. Martin-Martinez. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2007, vol. 27, 469-479 pp;
- 65) W. R. Broughton, R. D. Mera, G. Hinopoulos. Creep Testing of Adhesive Joints, T-Peel Test, 1999;
- 66) E. Alexander, Sergei Bogdanovich, P. Yushanov. Progressive Failure Analysis of Adhesive Bonded Joints with Laminated Composite Adherends // Journal Of Reinforced Plastics and Composites, 1999;
- 67) Christopher White, Kar Tean Tan, Donald Hunston, Kristen Steffens, Deborah L. Stanley, Sushil K. Satija, Bulent Akgun and Bryan D. Vogt. Mechanisms of criticality in enviromental adhesion loss // Soft Matter, 2015, vol. 11, 3994 pp;
- 68) In Handbook of Adhesives and Sealants, P. Cognard, Ed./G. Rabillond - Elsevier, 2006, 265-266 pp;

- 69) Alamelu Suriya Subramanian, Ju Nie Tey, Liying Zhang, Bo Hui Ng. Synergistic Bond Strengthening in Epoxy adhesives using Polydopamine/MWCNT Hybrids // Polymer, 2015;
- 70) Ang Khoo Poh, Choy Sin Lee, Sit Foon Cheng, Cheng Hock Chuah. Polyurethane wood adhesive from palm oil-based polyester polyol // Journal of Adhesion Science and Technology, 2014, vol. 28(11);
- 71) Jelena Milisavljevic-Syed, Emina Petrovic, Ivan Ciric, Marko Moncic. Tensile test for different types of polymers // Adria Symposium on Advance in Experimental Mechanics, 2012;
- 72) Josue Garcia Quini, Gerson Marinucci. Polyurethane Structural Adhesive Applied in Automotive Composite Joints // Materials Research, 2012, vol. 15(3), 434-439 pp;
- 73) T. T. Wang, H. Schonhorn. Tensile Properties of Polymer-Filler Composites // Journal of Applied Physics, 1969, vol. 40, 5131 pp;
- 74) A. Zankel, P. Poelt, M. Gahleitner, E. Ingolic, C. Grein. Tensile test of polymers at low temperatures in the environmental scanning electron microscope: an improved cooling platforms // 2007, vol. 29 (6); 261-269 pp;
- 75) 3M Industrial Adhesives and Tapes Division, Printed in USA, 2017;
- 76) <http://www.soudal.com/soudalweb/images/upload/Professional%20Range%20Brochure-2016-LR.pdf>;
- 77) <https://gcc.sika.com/content/dam/dms/gcc/e/DISTRIBUTION%20CATALOG.pdf>;
- 78) https://www.bostik.com/globalassets/countries/australia/brochures/smart-technology-smart-products-catalogue_lw.pdf;
- 79) R. Aro, L. Jalukse, I. Leito. Karl Fischer titration usage and uncertainty evaluation. Deliverable 4.1.6 University of Estonia 2016;
- 80) S.A. Torry, A. Campbell, A.V. Cunliffe, D.A. Tod. Kinetic analysis of organosilane hydrolysis and condensation. Inter. J. Adhesion & Adhesives 2006, 26, 40-49.
- 81) B. Bereska, J. Iłowska, K. Czaja, A. Bereska. Hardeners for epoxy resins. Przemysł Chemiczny 2014, vol 93, pp 443-448.

Promocijas darba īss kopsavilkums/ rekomendācijas

Promocijas darba ietvaros tika pētītas divkomponentu sililtermiņētu prepolimēru (SIL)/ epoksīdsaturošu prepolimēru (EP) kompozīcijas. Analizēta tādu sistēmas elementu kā prepolimēru (SIL, EP), katalizatoru, kompatibilizatoru, plastifikatoru, pildvielu, ūdens absorbcijas aģentu ietekme uz sistēmu mehāniskajām, reoloģiskajām, adhezīvajām un vecošanas īpašībām. Promocijas darbā pētītas divkomponentu SIL/EP sistēmas, kuras iegūtas ne tikai no komerciāli pieejamiem prepolimēriem, bet arī laboratorijā sintezētiem polioliem, daļa no kuriem bija no videi draudzīgām ilgtspējīgām izejvielām.

Promocijas darba ietvaros tika pētīta katalizējošo sistēmu ietekme uz SIL un EP prepolimēru katalīzi, parādot, ka :

a) darbā izmantoto SIL prepolimēra (SAX 520) katalīzei var izmantot gan alvas katalizatorus (e.g. *Tibcat 216*, *Tibcat 318*, *Tibcat 410*), kuri katalizē reakciju jau pie salīdzinoši mazām koncentrācijām ($w = 0,2 \%$), gan amīnu saturošo *DBU* katalizatoru, kas ir efektīvāks tikai pie augstākām koncentrācijām ($w = 4 \%$),

b) darbā izmantoto EP prepolimēru (*D. E. R. 331*) spēj katalizēt amīnu saturošie katalizatori (*Niax C41* un *Ancamine K54*), no kuriem priekšroka dodama *Niax C41*, tā mazākās toksicitātes dēļ,

c) alvas tipa katalizatoru *Tibcat 216* un *Niax C41* lietošana ļauj selektīvi katalizēt tikai viena komponenta prepolimēru, nodrošinot iespēju izveidot divkomponenta sistēmu.

Iegūtie rezultāti par dažādu divkomponentu SIL/EP sistēmas kompatibilizatoru darbību parādīja, ka:

a) visefektīvāk divkomponentu SIL/EP sistēmu kompatibilizēja kompatibilizatori, kuri saturēja sekundāro amīna grupu – N-butil-3-aminopropiltrimetoksilāns (*sam*) un bis(3-(trimetoksisilil)propilamīns (*bsa*), kuri ļāva iegūt sistēmas ar augstākām mehāniskajām īpašībām stiepē, salīdzinot ar sistēmām bez kompatibilizatora un sistēmām ar kompatibilizatoriem, kuri saturēja epoksi vai amino grupas,

b) salīdzinot ar sistēmu bez kompatibilizatora, SIL/EP sistēmu prepolimēru attiecību diapazonā no 100/0 līdz 30/70, visefektīvāk stiprības vērtības paaugstināja *sam* un *bsa* kompatibilizatori, attiecīgi par 288 % (līdz 6,18 MPa) un 248 % (līdz 5,43 MPa), praktiski nesamazinoties sistēmu deformācijas vērtībām,

c) palielinot kompatibilizatora koncentrāciju, sistēmas deformatīvās īpašības samazinājās, norādot, ka *sam* un *bsa* darbojas ne tikai kā sistēmas kompatibilizatori, bet arī šķērssaistītāji,

d) reoloģisko īpašību eksperimenti apstiprināja mehānisko īpašību eksperimentos iegūtos rezultātus, parādot, ka *sam* un *bsa* kompatibilizatori praktiski vienā laika intervālā veidoja gēlpunktu, neatkarīgi no prepolimēru SIL/EP attiecības, tādējādi netieši norādot uz to, ka veidojās vienots polimēra tīkls,

e) attīstot pētāmās divkomponentu sistēmas, iesakāms izmantot *sam* tipa kompatibilizatoru koncentrācijā $w = 1,5 \%$, pateicoties tā lielākajai efektivitātei.

Darbā tika veikta arī SIL prepolimēru sintēze no polioliem ar dažādu molekulmasu (4200-18200 g/mol), kuri tika izmantoti, lai veidotu modeļu un reālās sistēmas, analizējot materiālu mehāniskās īpašības stiepē. Iegūtie rezultāti parādīja, ka:

a) SIL prepolimēru sintēzei vispiemērotākais katalizators ir *Dabco 33LV*, koncentrācijā $w = 0,003 \%$, kas katalizēja prepolimēru sintēzi, kā arī nodrošināja tā uzglabāšanas stabilitāti, viskozitātei būtiski nemainoties uzglabāšanas laikā,

b) palielinoties pašsintezēto SIL prepolimēru molekulmasai, samazinās to šķīdība/savietojamība ar epoksīda sveķiem,

c) sistēmas ar sintezētiem SIL prepolimēriem ar molekulmasu 4200 un 8200 g/mol uzrādīja visaugstākās stiepes stiprības vērtības, attiecīgi 7,75 MPa un 9,3 MPa, taču nozīmīgi samazinājās šo sistēmu sagraušanas deformācijas vērtības, attiecīgi līdz 15 % un 12 %, salīdzinot ar references sistēmu,

d) samazinot SIL prepolimēra *Acclaim 4200* funkcionalitāti ar butanolu nozīmīgi neizdevās mainīt sagraušanas deformācijas vērtības ($\epsilon_{\text{break}} = 18 \%$), bet prepolimēru bloķējot ar benzilspirtu, ne tikai palielinājās deformācijas vērtības (stiepes sagraušanas stiprības maksimumā – 31 %), bet arī palielinājās stiepes stiprības vērtības, maksimumā sasniedzot 9,02 MPa (pēc 28 dienu uzglabāšanas 23 °C temperatūrā un 50 % RH),

e) divkomponentu SIL/EP sistēmas spēj uzrādīt augstas stiprības vērtības stiepē, kā arī, atkarībā no pielietotā SIL prepolimēra, ir iespējams mainīt materiāla īpašības plašā diapazonā, kas potenciāli dod iespēju materiālu izmantot dažādās nozarēs.

Promocijas darbā izpētītas vairākas ūdens absorbcijas metodes, kuras izmantojot, iespējams samazināt ūdens saturu reālajās sistēmās, nodrošinot to ilgtermiņa stabilitāti. Pētījumu rezultāti parādīja, ka efektīvākās ir ķīmiskās ūdens absorbcijas metodes, it īpaši silānu maisījuma (*AMMO + VTMO*) izmantošana, kura ne tikai visefektīvāk palielināja tās uzglabāšanas stabilitāti, bet arī potenciāli uzlabo materiāla adhēziju.

Sākotnējie pētījumi tika izdarīti, lietojot modeļsistēmas, taču šādā veidā adhēzīvi un hermētiķi tirgū netiek piedāvāti, tādēļ tika izveidotas pilnas, reālas divkomponentu sistēmas ar prepolimēriem, pildvielām, plastifikatoru un citām piedevām. Pilnajām sistēmām tika noteiktas mehāniskās, reoloģiskās, novecināšanas un adhēzīvās īpašības. Pētījumu rezultāti parādīja, ka:

a) pievienojot sistēmai pildvielas, palielinās stingo elementu saturs, kā rezultātā palielinās materiāla trauslums, tādējādi samazinoties EP prepolimēra koncentrācijai, ko iespējams integrēt sistēmā, saglabājoties pietiekamai materiāla deformējamībai;

b) pilno divkomponentu SIL/EP sistēmu ar prepolimēriem SAX 520/D. E. R. 331 raksturo stiepes stiprības vērtības diapazonā no $\sigma_{\text{break}} = 1,84$ (SIL/EP 100/0) līdz $\sigma_{\text{break}} = 4,04$ MPa (pēc 28 dienu izturēšanas 23 °C temperatūrā un 50 % RH) bez izteiktas maksimuma vērtības pie noteiktas SIL/EP attiecības, kas skaidrojams ar plastifikatoru, minerālo pildvielu, ūdens absorbcijas aģentu, katalizatorus un kompatibilizatoru saturošās piedevu paketes komplekso mijiedarbību ar SIL un EP prepolimēriem;

c) paaugstinot EP koncentrāciju līdz noteiktai vērtībai (SIL/EP 50/50), adhēzija uzlabojas pret visiem pētītajiem substrātiem (PVC, sakausējumiem MS 63 un 5005, nerūsējošo tēraudu, varu, stikla šķiedras epoksīda kompozītu, EPDM, poliamīdu un PMMA), kamēr pie augstākas EP koncentrācijas, sistēma kļūst trauslāka, tādējādi adhēzija pasliktinās pret visiem pētītajiem substrātiem;

d) bīdes testā divkomponentu sistēmas pie noteiktas SIL/EP koncentrācijas uzrādīja bīdes stiprību augstāku par 4 MPa pret nerūsējošo tērauda un koka substrātiem;

e) pievienojot EP prepolimēru noteiktās SIL/EP attiecībās (90/10 līdz 50/50), nozīmīgi uzlabojas pilno divkomponentu sistēmu izturība pret UV starojuma, mitruma un temperatūras kombinētu iedarbību, salīdzinot ar sistēmu uz 100 % SIL prepolimēra bāzes, ko nodrošināja EP prepolimēra (D. E. R. 331) aromātiskie gredzeni, kas strādā kā UV absorberi.

Promocijas darba ietvaros tika pētīta ne tikai SIL prepolimēru, bet arī dažādu EP prepolimēru iedarbība uz divkomponentu sistēmas īpašībām, pētījumu rezultātiem parādot, ka:

a) mainot sistēmā EP prepolimēru veidu un koncentrāciju, iespējams variēt ar mehāniskajām īpašībām stiepē plašā diapazonā: promocijas darba ietvaros iegūti materiāli ar sagraušana stiprību stiepē: 0,35 – 4,33 MPa, deformāciju stiepē: 25 – 1041 %, cietību pēc Šora A skalas 10 – 95 vienībām,

b) divi no pētītajiem EP prepolimēriem (*Eponex 1510* un *D. E. R. 3412*) ļāva iegūt sistēmas ar ļoti līdzīgām mehāniskajām un adhezīvajām īpašībām, salīdzinājumā ar *D. E. R. 331/SAX520* bāzētajām sistēmām, norādot, ka tos var izmantot bisfenolu A saturošā *D. E. R. 331* aizvietošanai,

c) *D. E. R. 749* uzlaboja divkomponenta SIL/EP sistēmas adhēziju, uzrādot labu adhēziju bīdē, ne tikai pret nerūsējošā tērauda un koka substrātiem, bet arī pret PVC, sasniedzot bīdes stiprību 3,51 MPa (pēc 28 dienu izturēšanas 23 °C temperatūrā un 50 % RH), kas to padara par visuniversālāko sistēmu no adhēzijas viedokļa;

Reālās sistēmas tika veidotas ne tikai ar komerciāli pieejamajiem SIL un EP prepolimēriem, bet arī ar pašsintezētajiem *Acclaim 4200 – 18200*, kā arī SIL prepolimēriem, kuri sintezēti no bioloģiski atjaunojamiem resursiem (rīcinellā un farnesēns). Iegūto pētījumu rezultāti parādīja, ka:

a) trīs no četriem sintezētajiem prepolimēriem (*Acclaim 4200*, *Acclaim 8200*, *Acclaim 12200*) ļāva iegūt SIL/EP sistēmas ar augstākām sagraušanas stiprības vērtībām stiepē, bet samazinātām deformācijas vērtībām, salīdzinot ar references materiālu (*D. E. R.331/SAX 520*),

b) ievadot reālajās sistēmās pašsintezētos SIL prepolimērus, iespējams sasniegt ļoti augstas sagraušanas stiprības vērtības, tādējādi paverot iespēju izmantot adhezīvu, piemēram, automašīnu vējstiklu ielīmēšanai (>8 MPa), kur šobrīd pilnībā dominē poliuretāna materiāli;

c) divkomponentu sistēmās ar prepolimēru, kurš sintezēts no rīcinellā, ne tikai paaugstinājās stiprību stiepē ($\sigma_{\text{break}} = 3,63 \text{ MPa}$ SIL/EP attiecībā 80/20), bet arī uzlabojās materiāla adhēziju pret PVC substrātu, sasniedzot stiprību bīdē 1,3 MPa, kas bija 3 reizes lielāka nekā sistēmai bez SIL prepolimēra uz rīcinellā bāzes;

d) Divkomponentu sistēmās ar *Krasol F3000* prepolimēru paaugstinājās sagraušanas stiprības vērtības stiepē ($\sigma_{\text{break}} = 4,97 \text{ MPa}$), bet samazinājās sagraušanas deformācijas vērtības ($\epsilon_{\text{break}} = 46 \%$, sagraušanas stiprības maksimumā).

Lai pārbaudītu promocijas darba ietvaros izstrādāto SIL/EP sistēmu praktisko pielietojumu, veikta tehnoloģiju pārnese un industriālā apjomā izveidots SIL/EP hermētiķis, kuram noteiktas uzglabāšanas, mehāniskās, reoloģiskās un adhezīvās īpašības. Iegūtie rezultāti parādīja, ka izveidotais divkomponentu SIL/EP materiāls atbilst visām nepieciešamajām īpašībām ($\sigma_{\text{break}} = 3,92 \text{ MPa}$, $\epsilon_{\text{break}} = 95 \%$, Šors A = 57, adhēzija pret anodizētu alumīniju, PVC un koku – atbilstoši 3,47 MPa, 1,51 MPa and 3,58 MPa), lai to izmantotu gan celtniecībā, gan metāla karkasu salīmēšanai, kam materiāls tika paredzēts.



Ritvars Bērziņš dzimis 1988. gadā Tukumā. Ieguvis inženierzinātņu bakalaura grādu ķīmijas tehnoloģijā 2011. gadā un inženierzinātņu maģistra grādu ķīmijas tehnoloģijā 2013. gadā. No 2014. līdz 2016. gadam strādājis SIA "Tenachem" par ķīmijas inženieri pētnieku, no 2016. līdz 2020. gadam – par produktu attīstības vadītāju, no 2020. līdz 2021. gadam bijis SIA "Skonto CC" produktu attīstības vadītājs un tehnologs, no 2021. līdz 2022. gadam – SIA "Skonto Prefab" attīstības vadītājs. Patlaban ir Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Polimēru katedras lektors un zinātniskais asistents, kā arī AS "Valmieras stikla šķiedra" projektu attīstības vadītājs un SIA "Tenachem" vadošais produktu attīstības inženieris. Zinātniskās intereses saistītas ar tekstilķīmijas un adhezīvu nozarēm.