

УДК 668.3:678.01

Адгезійні властивості композицій, які містять суміші наповнювачів, що змінюють агрегатний стан або хімічний склад під час утворення композиції

В.В. Давиденко, О.А. Нестеров, Є.В. Лебедєв

Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України
48, Харківське шосе, Київ, 02160, Україна

Введення різними способами в композицію суміші наповнювача, яка містить CaO, по різному впливає на адгезійну міцність композицій. У випадку використання сухої суміші наповнювачів адгезійна міцність корелює з міцністю композиції на розрив. При використанні сумішей наповнювача з водою адгезійна міцність корелює з середньою молекулярною вагою ланцюга між вузлами шийки.

Органо-неорганічні полімерні системи – новий клас композиційних матеріалів [1–6]. Ці композити формуються із суміші речовин органічного та неорганічного походження під час їхнього сумісного твердіння. Принципово новим в синтезі органо-неорганічних систем є введення в полімерну матрицю мінерального наповнювача або суміші наповнювачів, які на стадії суміщення знаходяться в рідкому (в'язкому) агрегатному стані. В процесі формування композиційного матеріалу неорганічна компонента змінює свій агрегатний стан (твердіє з утворенням поверхні) або хімічний склад, а органічна компонента утворює просторову сітку. В роботі [7, 8] було показано, що наповнення полімерної матриці мінеральним наповнювачем впливає на механізм формування сітчастих полімерів. Вплив наповнювача виявляється в особливостях структуроутворення сітки як поблизу поверхні, так і об'ємі полімерної матриці. Взаємодія полімеру із поверхнею твердого тіла (субстратом, наповнювачем і ін.) призводить до обмеження рухливості полімерних ланцюгів, що в свою чергу еквівалентно утворенню додаткових фізичних вузлів полімерної сітки. Наявність границі поділу може привести як до збільшення середнього числа фізичних вузлів сітки, так і до його зменшення внаслідок зменшення числа зв'язків типу полімер – полімер, а це в свою чергу впливає на величину адгезійної міцності композиційного матеріалу до різноманітних поверхонь, якщо він використовується як адгезив [9].

Введення у поліуретановий форполімер наповнювача, здатного структуруватись одночасно з реакцією полімеризації, зокрема, $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, приводить до утворення композицій з поліпшеними фізико-механічними властивостями [4–6]. Це пов'язано з впливом як технологічних, так і фізико-хімічних факторів на формування композицій [4, 5]. У свою чергу

фізико-механічні властивості наповнених композицій, зокрема адгезія, залежать від умов проведення синтезу та концентрації компонентів (отверджувачів, наповнювачів тощо) [7, 9]. Так, при утворенні поліуретану внаслідок реакції ізоціанатів з водою, виділяється вуглекислий газ [1, 10, 11], що призводить до утворення пор в об'ємі матеріалу і, таким чином, знижує потенційно можливі фізико-механічні характеристики матеріалу. Реакція полімеризації форполімеру і гідратація $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ відбуваються за допомогою води, тому для зв'язування вуглекислого газу можна використати оксид кальцію (CaO), який утворює з водою $\text{Ca}(\text{OH})_2$, який в подальшому реагує з CO_2 , утворюючи CaCO_3 [10, 11]. Зв'язування CO_2 приводить до зниження пористості композиції і поліпшення її фізико-механічних властивостей. Однак, ситуація ускладнюється тим, що присутність CaO генерує появу двох нових типів наповнювачів – $\text{Ca}(\text{OH})_2$ та CaCO_3 , які здатні до структурування [10, 11].

З вищезазначеного витікає, що при формуванні такої системи, одним з головних завдань є визначення оптимального складу композицій – оптимального співвідношення CaO і $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ в суміші, та концентрацію суміші наповнювачів по відношенню до форполімеру. Розв'язання цього завдання має значний науковий і практичний інтерес.

Для отримання суспензії $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ необхідно змішувати $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ з водою в масовому співвідношенні 65:35, вміст води становить 0,54 (вміст води розраховували як відношення ваги води до ваги наповнювача, або суміші наповнювачів). Для отримання технологічно придатної суміші чистого CaO вміст води має становити 1,0–1,2 від ваги CaO [10, 11]. Склад досліджуваних сумішей наповнювачів наведений в таблиці.

Таблиця. Склад сумішей наповнювачів

| Композиція | Вміст CaO, % | Вміст гіпсу, % | Вміст води |
|--------------|--------------|----------------|------------|
| K100-0,54 | 0 | 100 | 0,54 |
| O10-K90-0,54 | 10 | 90 | 0,54 |
| O10-K90-1,0 | 10 | 90 | 1,00 |
| O25-K75-0,8 | 25 | 75 | 0,80 |
| O25-K75-1,0 | 25 | 75 | 1,00 |
| O50-K50-1,0 | 50 | 50 | 1,00 |
| O50-K50-1,2 | 50 | 50 | 1,20 |
| O70-K30-1,2 | 70 | 30 | 1,20 |
| O90-K10-1,2 | 90 | 10 | 1,20 |
| O100-1,2 | 100 | 0 | 1,20 |

Суміші наповнювачів змішували з відповідною кількістю води і вводили у форполімер з кінцевими ізоціанатними групами, який отримували шляхом взаємодії олигооксипропіленгіколю ММ 1000 та 2,4-2,6 толуїлендіізоціанату при співвідношенні функціональних груп NCO:OH = 2:1. Суміші наповнювачів змішані з водою (СНВ) вводили у форполімер у різних концентраціях і вивчали залежність адгезійних властивостей композицій від концентрації СНВ. Для всіх наведених вище перетворень (полімеризація форполімеру, гідратація $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ і реакції за участю СаО) кількість води в системі складала надлишок у порівнянні зі стехіометричною кількістю, що виключало можливість конкуренції перетворень за воду. Для порівняння були вивчені модельні системи, які не містять наповнювачів, але були затверднені еквівалентними кількостями води, тобто кількостями води, які містяться в суспензіях наповнювачів відповідної концентрації при співвідношенні води до наповнювача, рівному 1. Крім того, вивчали системи, які містять суміші, наведені в таблиці, але були затверднені

парами присутньої в атмосфері води, тобто в форполімер вводили сухі суміші наповнювачів.

Без додаткового введення води в таку систему, при використанні її як адгезиву, процес тверднення в тонкому шарі відбувається дуже повільно (5–7 діб). Додаткове введення в систему води приводить до того, що система твердне значно швидше, змінює свою життєздатність та деякі технологічні параметри. Введення 20 % надлишку (від теоретично необхідної кількості) води приводить до прискорення процесу тверднення та отримання максимальної міцності клейового з'єднання Ст 3 – Ст 3 через три доби після склеювання.

Адгезійні властивості композицій при відриві плівки визначали за ГОСТ 14760-69 на модернізованій машині 2166 Р-5, на якій під час випробувань напруга та деформація фіксувалась ЕОМ у вигляді діаграми навантаження – подовження із часовим кроком 0,008 сек. Швидкість руху активного захвату складала 10 мм/хв. Випробування проводили за температури $(20 \pm 2)^\circ\text{C}$. Зразки для випробування готували таким чином. Поверхню сталевих грибків діаметром

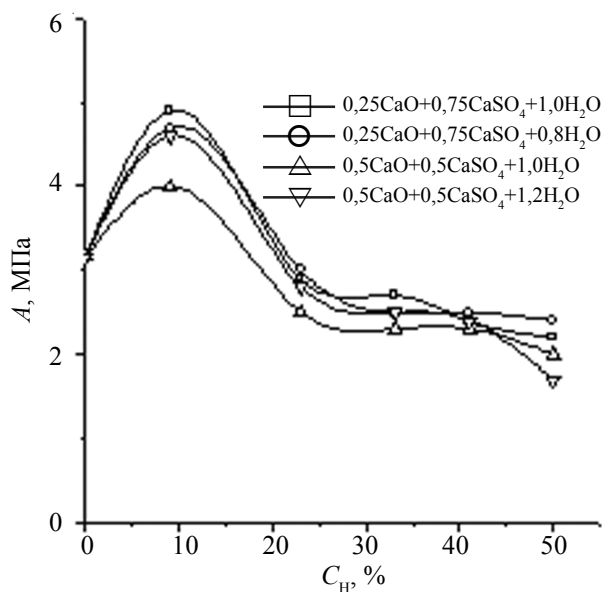


Рис. 1. Залежності адгезійної міцності композицій від кількості води для пар композицій з однаковим складом суміші

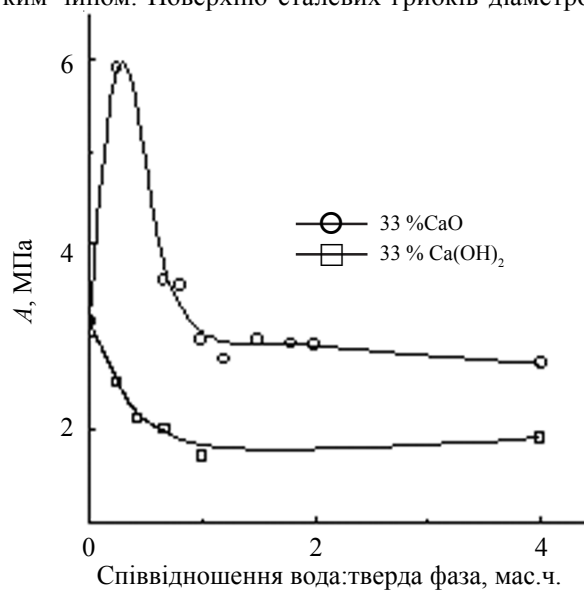


Рис. 2. Залежності адгезійної міцності композицій, які містять 33 % наповнювача, від типу наповнювача та співвідношення вода:тверда фаза

25 мм шліфували, після цього знежирювали і наносили адгезив. Склеєні грибки затискали з навантаженням у спеціально розробленому приладі для отримання паралельності поверхонь. Випробування проводили через 2 тижні після склеювання. Для систем з сухими сумішами наповнювачів спостерігали переважно когезійний характер відриву, а для систем з СНВ – змішаний когезійно-адгезійний характер відриву.

Для отримання технологічно придатних наповнених композицій необхідно використовувати різне співвідношення вода:суміш наповнювача (див. таблицю). Тому, спочатку, треба було вивчити залежність адгезійних властивостей від співвідношення вода:суміш наповнювачів. На рис. 1 наведені залежності адгезійної міцності композицій від концентрації суміші наповнювачів для систем з однаковим складом, але різним співвідношенням вода:суміш наповнювачів. Незалежно від складу композицій і кількості води в системі, зміни адгезійної міцності мають однаковий характер з максимумом для 10 %-вої суміші наповнювачів. Зміна співвідношення вода:суміш наповнювачів для систем з однаковим складом суміші практично не впливає на величину адгезійної міцності. Така поведінка системи добре узгоджується з даними, отриманими при вивченні механічних і фізико-хімічних властивостей таких композицій [12, 13]. Можна зробити висновок, що така закономірність має загальний характер для вивчених систем і може бути сформульована таким чином. Збільшення співвідношення вода:суміш наповнювачів, тобто введення надлишку води порівняно з стехіометричним, практично не впливає на властивості отриманих композицій. Виходячи з цього для вивчення адгезійних властивостей були використані композиції, наведені в таблиці.

Залежність адгезійної міцності композицій (рис. 2), які містять по 33 % CaO та Ca(OH)₂, від співвідношення вода:тверда фаза має різний характер. Для композиції, яка містить CaO, маємо залежність з максимумом, у той же час збільшення співвідношення вода:тверда фаза для Ca(OH)₂ призводить до зниження адгезійних характеристик у порівнянні з ненаповненим полімером. Незважаючи на різний характер залежностей адгезійної міцності, в цьому випадку теж при збільшенні кількості води більше стехіометричного співвідношення, властивості композицій не змінюються. Абсолютні значення адгезійної міцності композицій, таким чином, визначаються типом і складом суміші наповнювачів.

Залежність адгезійної міцності композицій (рис. 3) від вмісту суміші наповнювачів (C_H) і складу суміші (C_O – концентрація CaO в суміші) для сухих сумішей має складний характер з чіткою областю підвищеної адгезійної міцності для концентрації суміші наповнювачів від 0 до 40 % з вмістом CaO в суміші 10–20 % і максимумом для $C_H=25$ і $C_O=60$ %. Розташування області підвищеної адгезійної міцності та максимуму співпадають з областю карбонатного твердіння CaO та утворенням міцної структури наповнювача в композиції [12].

При введенні в форполімер сухої суміші наповнювачів полімеризація відбувається за рахунок води, яка знаходиться в повітрі. Перетворення наповнювачів (гідратація гіпсу та твердіння CaO) теж відбувається за рахунок води з повітря. Ці умови можна охарактеризувати перетвореннями в умовах нестачі води і відповідно конкуренцією за воду, тобто кількість води в системі набагато нижча стехіометричної і перетворення (як полімеризація, так і твердіння наповнювачів) відбуваються дуже повільно.

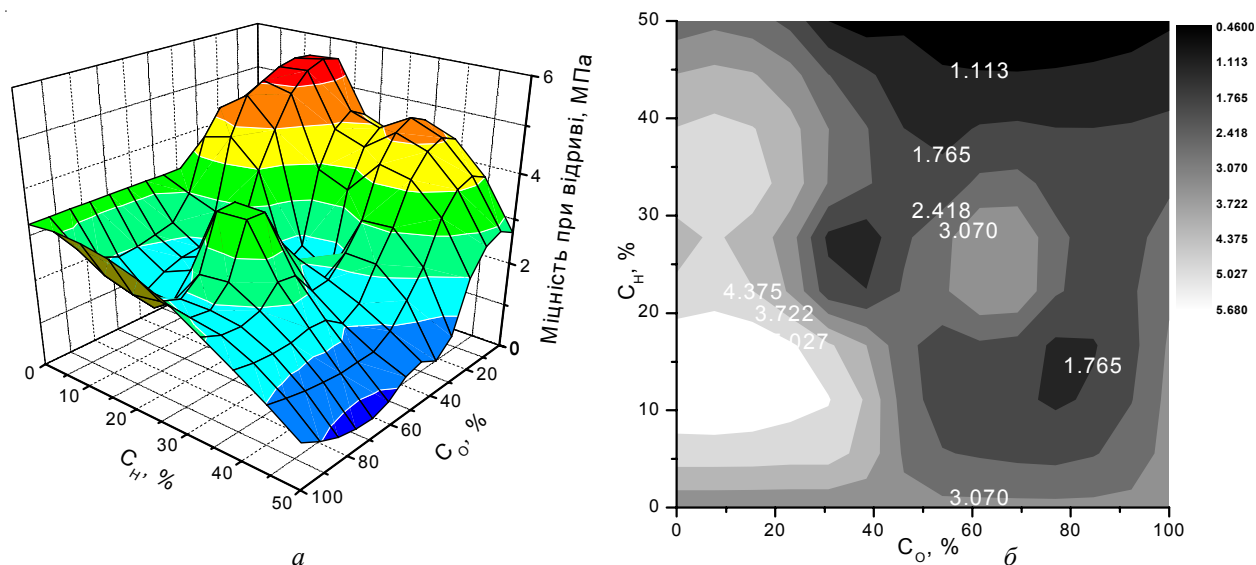


Рис. 3. Тривимірний (а) та контурний графіки (б) залежності адгезійної міцності композицій, які містять сухі суміші наповнювача, від концентрації суміші наповнювачів і складу суміші

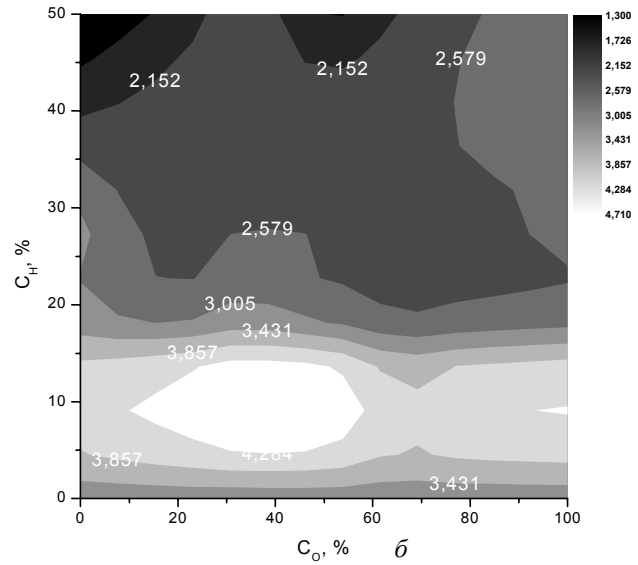
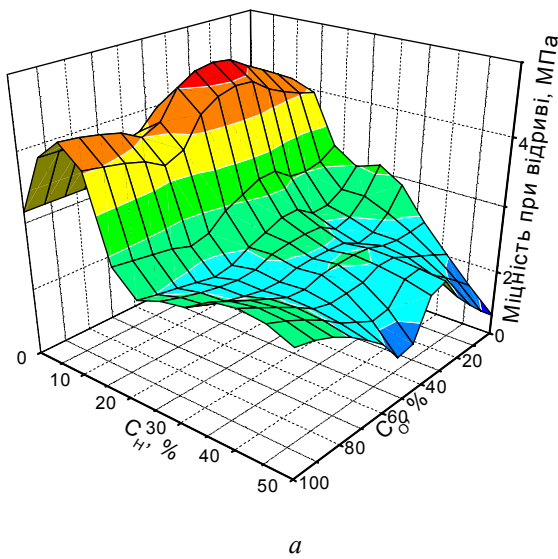


Рис.4. Тривимірний (а) та контурний графіки (б) залежності адгезійної міцності композицій, які містять СНВ, від концентрації суміші наповнювачів і складу суміші

В цих умовах переважно карбонатне твердіння СаО можливо при відносно невисокій концентрації СаО в суміші, максимальні величини адгезійної міцності відповідають 10 %-вому вмісту СаО в суміші при концентрації суміші 10 %. При збільшенні як концентрації суміші наповнювачів, так і вмісту СаО в суміші величини адгезійної міцності зменшуються, що відповідає утворенню слабкої структури Са(ОН)₂, тобто переважно гідратному твердінню наповнювача [12]. При загальній схожості областей карбонатного твердіння для адгезійної міцності і міцності на розрив [12] є відмінності, пов'язані з тим, що міцність на розрив вимірювали, використовуючи композиції, отримані з невеликим надлишком води, тому максимальні величини міцності відповідають більшим концентраціям як суміші наповнювача, так і кількості СаО в суміші.

Тривимірний і контурний графіки (рис. 4) залежностей адгезійної міцності композиції від вмісту суміші наповнювачів (C_n) і складу суміші (C_o – концентрація СаО в суміші) для СНВ свідчать, що у випадку введення сумішей наповнювачів з водою адгезійна міцність сильно відрізняється від такої для сухих сумішей наповнювача. Якщо для сухих сумішей максимальні величини адгезійної міцності були отримані для широкого діапазону концентрацій суміші, але вузького діапазону вмісту СаО, то для сумішей наповнювачів з водою максимальні величини адгезії розташовані в широкому діапазоні концентрацій СаО і вузькому діапазоні концентрації суміші. Аналізуючи отриману залежність можна зробити висновок, що область максимальних величин адгезійної міцності композицій співпадає з гілкою мінімальних величин середньої молекулярної ваги між вузлами сітки, яка паралельна осі C_o [13]. Ця область відповідає вмісту C_n приблизно 10 % та C_o від 10 до 90 %. Раніше було

встановлено [4, 14], що C_n 10 % або еквівалентна концентрація води оптимальна для таких систем і відповідає максимальній міжфазній поверхні і, відповідно, максимальній швидкості реакції полімеризації. З ростом вмісту СаО в суміші ця область стає ширшою, що свідчить про зростання рівноважної міжфазної поверхні. Вплив СаО можна вважати подібним до впливу ПАР, введення якого приводить до збільшення міжфазної поверхні (зменшення міжфазної енергії)

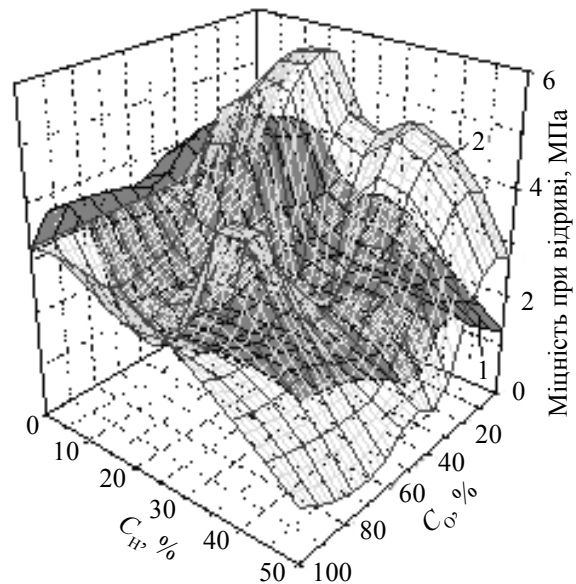


Рис. 5. Порівняльний тривимірний графік залежності адгезійної міцності композицій від концентрації суміші наповнювачів і складу суміші, отриманих різним способом введення наповнювача: 1 – сухі суміші; 2 – СНВ

і, таким чином, до збільшення швидкості реакції за рахунок того, що більша кількість води може вступати в реакцію, обмежену дифузією, тобто поверхнею розподілу олігомер – суспензія наповнювача. Внаслідок цього спостерігається зростання адгезійної міцності композиції у вищезазначеному діапазоні концентрацій суміші наповнювачів і складів суміші. З іншого боку можна зробити висновок, що тип твердіння CaO (карбонатний або гідратний) не впливає на величини адгезійної міцності композицій, які містять суміші наповнювачів з водою.

Рис. 5 наглядно демонструє відмінності зміни адгезійної міцності композицій у залежності від способу введення суміші наповнювачів. Видно, що для композицій (поверхня 2), які містять тільки гіпс або невелику кількість CaO, введення води зменшує адгезійну міцність композицій у порівнянні з сухим наповнювачем (поверхня 1). Причому різниця адгезійної міцності є постійною величиною і не залежить від концентрації наповнювача. З ростом концентрації CaO в суміші поведінка систем змінюється в бік збільшення адгезійної міцності композицій, які містять СНВ. Адгезійна міцність композицій з СНВ меншою мірою залежить від концентрації та складу суміші наповнювачів, ніж композицій з сухими сумішами. Це пояснюється присутністю в композиції води, яка зменшує взаємодію композиції з поверхнею,

за відсутності води збільшення вмісту сухої суміші та/або кількості CaO в суміші призводить до зменшення міцності композиції, що в свою чергу зменшує адгезійну міцність.

Введення різними способами в композицію суміші наповнювача, яка містить CaO, по різному впливає на адгезійну міцність композицій. У випадку використання сухої суміші наповнювачів адгезійна міцність корелює з міцністю композиції на розрив. Адгезійна міцність (міцність на розрив) обумовлюється типом переважного твердіння наповнювача, тобто міцністю структури наповнювача, що утворюється (міцної – карбонатної, або слабкої – гідратної), при цьому ступінь взаємодії поліуретану з поверхнею не впливає на адгезійну міцність. Натомість, при використанні сумішей наповнювача з водою адгезійна міцність корелює з середньою молекулярною вагою ланцюга між вузлами зшивки. Тобто, адгезійна міцність визначається властивостями поліуретанової матриці – величиною взаємодії полімерої матриці з поверхнею, яка корелює з середньою молекулярною вагою [12,13]. Очевидно величина цієї взаємодії за присутності води менша ніж міцність композиції з слабкою структурою наповнювача, тому міцність композиції на розрив не впливає на адгезійну міцність такої композиції.

Література

1. *Ищенко С.С., Придатко А.Б., Лебедев Е.В.* // Высокомолекуляр. соединения. Сер.А. – 1995. – 37, № 7. – С. 1125–1129.
2. *Лебедев Е.В., Ищенко С.С., Придатко А.Б.* // Композиц. полимер. материалы. – 1999. – 21, № 1. – С. 3–12.
3. *Ищенко С.С., Лебедев Е.В.* // Укр. хім. журн. – 2001. – 67, № 8. – С. 116–119.
4. *Давиденко В.В., Куксин А.Н., Лебедев Е.В.* // Доп. НАН України. – 2003, № 9. – С. 144–149.
5. *Давиденко В.В., Нестеров А.А., Лебедев Е.В.* // Доп. НАН України. – 2005. – № 11. – С. 129–133.
6. *Давиденко В.В., Нестеров А.А., Лебедев Е.В.* // Полімер. журн. – 2005. – 27, № 3. – С. 139–142.
7. *Липатов Ю.С.* Физико-химия наполненных полимеров. – Киев: Наук. думка, 1967. – 234 с.
8. *Липатова Т.Э.* Каталитическая полимеризация олигомеров, формирование полимерных сеток. – Киев: Наук. думка, 1974. – 208 с.
9. *Липатов Ю.С., Керча Ю.Ю., Сергеева Л.М.* Структура и свойства полиуретанов. – Киев: Наук. думка, 1970. – 279 с.
10. *Пащенко А.А.* Вяжущие материалы. – Киев: Вища школа, 1985. – С. 18–46.
11. *Волженский А.В.* Минеральные вяжущие вещества. – М.: Стройиздат, 1986. – 464 с.
12. *Давиденко В.В., Нестеров О.А., Лебедев Е.В.* // Полімер. журн. – 2007. – 29, № 1. – С. 10–15.
13. *Давиденко В.В., Пенчук В.В., Лебедев Е.В.* // Полімер. журн. – 2007. – 29, № 4. – С. 100–105.
14. *Давиденко В.В., Куксин А.Н., Лебедев Е.В.* // Доп. НАН України. – 2004. – № 6. – С. 149–153.

Надійшла до редакції 14 листопада 2007 р.

Адгезионные свойства композиций, содержащих смеси наполнителей, которые изменяют агрегатное состояние или химический состав во время образования композиции

В.В. Давиденко, А.А. Нестеров, Е.В. Лебедев

Институт химии высокомолекулярных соединений НАН Украины
48, Харьковское шоссе, Киев, 02160, Украина

Введение разными способами в композицию смеси наполнителей, которая содержит CaO, по-разному влияет на адгезионную прочность композиций. В случае использования сухой смеси наполнителей адгезионная прочность коррелирует с прочностью композиции на разрыв. При использовании смесей наполнителя с водой адгезионная прочность коррелирует со средней молекулярной массой между узлами шивки.

Adhesion properties of composition containing mixtures of fillers changing aggregative state or chemical composition during polymer composite formation

V.V. Davidenko, O. A. Nesterov, E.V. Lebedev

Institute of Macromolecular Chemistry NAS of Ukraine
48, Kharkivske shause, Kyiv, 02160, Ukraine

The filler mixture containing CaO insertion into composite method influences on the composite adhesion strength in different ways. In case of use of dry filler mixture the adhesion strength correlates with composite tensile strength. Using wet filler mixture the adhesion strength correlates with average molecular weight between network knots.