

Ritvars Bērziņš

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

Promocijas darba kopsavilkums



**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 REOLOĢISKO ĪPAŠĪBU  
RAKSTUROŠANA**

**Promocijas darba kopsavilkums**

Zinātniskais vadītājs

*Dr. sc. ing.* profesors

REMO MERIJS-MERI

RTU Izdevniecība

Rīga 2023

Bērziņš R. Divkomponentu sistēmu izstrāde uz sililterminēto prepolimēru un epoksīdgrupas saturošo savienojumu bāzes, to mehānisko, adhezīvo un reoloģisko īpašību raksturošana. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2023. 59 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 Polimēru institūtā un kompānijā SIA “Tenachem”.



Vāka attēls – wirestock (Freepik)

<https://doi.org/10.7250/9789934229480>

ISBN 978-9934-22-948-0 (pdf)

# PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda 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,

Latvijas Valsts koksnes ķīmijas institūts, Latvija

*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 (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Rītvars Bērziņš ..... (paraksts)

Datums: .....

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, tajā ir ievads, trīs nodaļas, secinājumi, literatūras saraksts, 139 attēli, 31 tabula, kopā 171 lappuse. Literatūras sarakstā ir 78 literatūras avoti.

## PATEICĪBA

Vislielākā pateicība manam 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!

Ritvars Bērziņš

# SATURS

IEVADS .....	8
PROBLĒMAS NOSTĀDNE .....	8
DARBA MĒRĶIS .....	8
DARBA UZDEVUMI.....	8
DARBA ZINĀTNISKĀ NOVITĀTE .....	9
DARBA PRAKTISKĀ NOZĪME.....	9
AIZSTĀVĀMĀS TĒZES .....	10
DARBA SASTĀVS UN APJOMS .....	10
DARBA APROBĀCIJA UN PUBLIKĀCIJAS.....	10
1. LITERATŪRAS APSKATS .....	11
2. METODISKĀ DAĻA .....	11
2.1. PROMOCIJAS DARBĀ IZMANTOTĀS IZEJVIELAS UN DIVKOMPONENTU SISTĒMU IZSTRĀDE .....	11
2.2. PREPOLIMĒRU SINTĒZE .....	19
2.3. MATERIĀLU STIEPES STIPRĪBAS-DEFORMĀCIJU ĪPAŠĪBU NOTEIKŠANA .....	19
2.4. MATERIĀLU CIETĪBAS NOTEIKŠANA .....	19
2.5. MATERIĀLU ATSLĀŅOŠANĀS TESTS .....	19
2.6. MATERIĀLU BĪDES TESTS .....	19
2.7. MATERIĀLU VISKOZITĀTES NOTEIKŠANA .....	20
2.8. MATERIĀLU KOMPLEKSĀS VISKOZITĀTES, ELASTĪBAS UN VISKOZO MODUĻU NOTEIKŠANA .....	20
2.9. IZOCIANĀTGRUPU PROCENTUĀLĀ SASTĀVA NOTEIKŠANA, IZMANTOJOT ATTITRĒŠANAS METODI .....	20
2.10. IZOCIANĀTGRUPU PROCENTUĀLĀ SASTĀVA NOTEIKŠANA, IZMANTOJOT INFRASARKANO FOTOSPEKTROMETRU ...	20
2.11. MATERIĀLU NOVECINĀŠANA KLIMATISKAJĀ KAMERĀ .....	20
3. REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS .....	21
3.1. DIVKOMPONENTU SIL/EP SISTĒMAS KATALĪTISKO SISTĒMU IZVĒRTĒJUMS.....	21
3.2. KOMPATIBILIZATORU IETEKMES PĒTĪJUMI SILITERMINĒTU PREPOLIMĒRU/ EPOKSĪDSVEĶU MODELSISTĒMĀS .....	22
3.2.1. Kompatibilizatoru saturošo divkomponentu SIL/EP modeļsistēmu mehānisko īpašību pētījumi .....	22
3.2.2. Kompatibilizatoru saturošo divkomponentu SIL/EP modeļsistēmu reoloģisko īpašību pētījumi .....	24
3.3. DIVKOMPONENTU SIL/EP MODEĻU SISTĒMU MEHĀNISKO UN REOLOĢISKO ĪPAŠĪBU IZPĒTE .....	26
3.3.1. Divkomponentu SIL/EP modeļu sistēmu mehānisko īpašību izpēte, izmantojot pašsintezētos SIL prepolimērus.....	26
3.3.2. Divkomponentu SIL/EP modeļu sistēmu reoloģisko īpašību izpēte, izmantojot pašsintezētos SIL prepolimērus.....	28
3.3.3. Divkomponentu SIL/EP modeļu sistēmu mehānisko īpašību izpēte, izmantojot pašsintezētos bloķētos SIL prepolimērus .....	29
3.4. DIVKOMPONENTU SIL/EP REĀLO SISTĒMU MEHĀNISKO, REOLOĢISKO UN ADHEZĪVO ĪPAŠĪBU IZPĒTE .....	31
3.4.1. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu izveides tehnoloģiskais process .....	32
3.4.2. Divkomponentu reālo sistēmu mehānisko īpašību salīdzinājums ar tā modeļu sistēmām .....	33
3.4.3. Divkomponentu reālo SIL/EP sistēmu adhezīvo īpašību izpēte bīdē.....	35
3.4.4. Divkomponentu reālo SIL/EP sistēmu reoloģisko īpašību analīze.....	36
3.4.5. Divkomponentu reālo SIL/EP mehānisko īpašību izvērtējums pēc kompozīciju novecināšanas klimatiskajā kamerā .....	36
3.5. DIVKOMPONENTU SIL/EP REĀLO SISTĒMU MEHĀNISKO, REOLOĢISKO UN ADHEZĪVO ĪPAŠĪBU IZPĒTE, IZMANTOJOT DAŽĀDUS KOMERCIĀLI PIEEJAMUS EPOKSĪDUS .....	38

3.5.1. Divkomponentu reālo sistēmu mehānisko īpašību analīze, izmantojot dažādus komerciāli pieejamus epoksīdus .....	38
3.5.2. Divkomponentu reālo sistēmu reoloģisko īpašību analīze, izmantojot dažādus komerciāli pieejamus epoksīdus .....	40
3.5.3. Divkomponentu reālo sistēmu adhezīvo īpašību analīze bīdē, izmantojot dažādus komerciāli pieejamus epoksīdus .....	41
3.6. DIVKOMPONENTU SIL/EP REĀLO SISTĒMU MEHĀNISKO, REOLOĢISKO UN ADHEZĪVO ĪPAŠĪBU IZPĒTE, IZMANTOJOT PAŠSINTEZĒTOS SIL PREPOLIMĒRUS .....	42
3.6.1. Divkomponentu reālo sistēmu mehānisko īpašību analīze, izmantojot pašsintezētos SIL prepolimērus .....	42
3.6.2. Divkomponentu reālo sistēmu adhezīvo īpašību analīze bīdē, izmantojot pašsintezētos SIL prepolimērus .....	44
3.7. REĀLO SISTĒMU IZVEIDE NO PAŠSINTEZĒTIEM SILILTERMINĒTIEM PREPOLIMĒRIEM, KAS SATUR BIOLOĢISKI ATGŪSTAMAS IZEJVIELAS .....	45
3.7.1. Divkomponentu reālo sistēmu mehānisko īpašību analīze, izmantojot bioloģiski atgūstamos poliolus .....	45
3.7.2. Divkomponentu reālo SIL/EP sistēmu adhezīvo īpašību analīze atkarībā no pašsintezētiem sililterminētiem prepolimēriem, kas satur bioloģiski atgūstamas izejvielas .....	47
3.8. DIVKOMPONENTU SIL/EP MATERIĀLA IZVEIDE INDUSTRIĀLĀ DAUDZUMĀ .....	48
3.8.1. Divkomponentu SIL/EP industriālā produkta receptūra un reoloģiskās īpašības .....	49
3.8.2. Divkomponentu SIL/EP industriālā produkta mehānisko un adhezīvo īpašību novērtējums .....	51
3.8.3. Divkomponentu SIL/EP industriālā produkta adhezīvo īpašību novērtējums.....	51
SECINĀJUMI .....	53
<b>PIELIKUMS .....</b>	<b>56</b>

## LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

ABS – akrilonitrila butadiēna stirols

ASTM – Amerikas Materiālu un testēšanas biedrība

benOH – benzilspirts

butOH – butanols

CAS – uz rīcineļļu bāzēts pašsintezēts sililterminēts prepolimērs

CR – centrālā vārpsta

DBU – 1,8 diazabiciklo-7-decēns

DMDEE – 2,2' dimorfolīndietilēteris

EP – epoksīdgrupu saturošs prepolimērs

EPDM – etilēna propilēna monomēra gumija

GEL – gēls

Integr. – integrācija

IPDI – izoforona diizocianāts

KOH – kālija hidroksila skaitlis

MDI – metilēna difenildiizocianāts

m<sub>s</sub> – modeļu sistēma

pH – skala, kas raksturo ūdeņraža jonu koncentrāciju šķīdumā

PMMA – polimetilmetaakrilāts

PV – planetārā pārvada vārpsta

PVC – polivinilhlorīds

RH – relatīvais mitrums

r<sub>s</sub> – reālā sistēma

SIL – sililterminētais prepolimērs

SOL – sols

TDI – toliildiizocianāts



## **Ievads**

Pasaules ekonomiskajam stāvoklim uzlabojoties un patērētāju pirktspējai palielinoties, pieaug arī prasības pret materiālu vispārējām īpašībām, tādējādi paaugstinoties cilvēku dzīves līmenim. Tādēļ arī adhezīvu/hermētiķu industrija meklē jaunas alternatīvas dažādos to segmentos. Viena no iespējām, kas tika apskatīta promocijas darbā, ir apvienot divas dažādas polimēru klases, lai iegūtu alternatīvus materiālus plašā eksploatācijas intervālā. Pētītās sistēmas bija sililterminētu prepolimēru (SIL) un epoksīdgrupu saturošu polimēru (EP) kombinācijas, kurā SIL darbojas kā elastīgā komponente, EP – kā stingā komponente, potenciāli veidojot augstas stiprības adhezīvus. Viena no būtiskākajām divkomponenta SIL/EP sistēmas priekšrocībām ir plašā prepolimēru izvēle, potenciāli veidojot plašu produktu klāstu, konkurējot gan ar ļoti elastīgiem adhezīviem hermētiķiem, piemēram, akrilātiem, gan ar relatīvi stingiem materiāliem, piemēram, epoksīdiem.

## **Problēmas nostādne**

Polimēru industrijas apjomi katru gadu palielinās, un, lai materiāli būtu tehniski konkurētspējīgi, tiem jāatbilst plašam prasību spektram, kurā tiek ietvertas ne tikai materiāla mehāniskās, reoloģiskās, adhezīvās un ilgmūžības īpašības, bet arī prasības pret vides ilgtspēju, kā arī to potenciālā toksicitāte. Adhezīvu un hermētiķu nozarē viens no perspektīvākajiem jaunajiem materiāliem ir sililterminēti prepolimēri, kas ir elastīgi un veido adhēziju pret plašu substrātu klāstu. Attiecīgajā polimēra tīklā integrējot stingus fragmentus (EP polimēru), potenciāli būtu iespējams iegūt relatīvi universālu materiālu, kas būtu izmantojams dažādās tautsaimniecības nozarēs.

## **Darba mērķis**

Literatūras datu analīze liecina, ka adhezīvu un hermētiķu industrijas piedāvātais materiālu klāsts ir visai limitēts, it īpaši materiāliem, kuriem nepieciešamas augstas stiprības un deformatīvās īpašības. Promocijas darba mērķis ir izpētīt un izveidot divkomponenta SIL/EP sistēmas, izmantojot komerciāli pieejamus, kā arī pašsintezētus prepolimērus, pētījumu attīstot līdz industriālas nozīmes produktam.

## **Darba uzdevumi**

1. Konstruēt divkomponenta SIL/EP sistēmu, izpētīt 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, izpētīt to mehāniskās īpašības stiepi 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, to mehānisko, reoloģisko, adhezīvo 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, tā mehānisko, adhezīvo un reoloģisko īpašību izpēte.

### **Darba zinātniskā novitāte**

Sabiedrība izvirza aizvien augstākas prasības pret izstrādājamiem materiāliem, piemēram, to adhezīvo 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, adhezīvu un pārklājumu industrija meklē arvien jaunas polimēru kombinācijas, kas spētu nodrošināt nepieciešamās prasības. Promocijas darbā izstrādātā sistēma būtu nozīmīgs solis pretī kvalitatīvākiem produktiem, kā arī sapratnei, kā ģenerēt vēlāmās īpašības, izmantojot pētītās sistēmas. Darbā gaitā pētītas dažādas alternatīvas katalizatoru un kompatibilizatoru sistēmas, iegūstot padziļinātu informāciju par divkomponentu SIL/EP sistēmu darbību, sintezēti jauni prepolimēri 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 adhezīvos/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, adhezīvu un hermētiķu industrija sāk pievērst arvien lielāku uzmanību sililterminētu prepolimēru izmantošanai divkomponentu sistēmās, konkurējot ar tā individuālā polimēra vienkomponentu sistēmām, kā arī tādām polimēra sistēmām kā akrilāti, poliuretāni, epoksīdi u. c.

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

## **Aizstāvāmās tēzes**

1. SIL/EP divkomponentu sistēmu kompatibilizēšana ar sekundāro amīnu saturošiem silāniem (N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilāns un bis(3-(trimetoksisilil)propilamīns) noteiktās prepolimēru SIL/EP attiecībās dod iespēju iegūt adhezīvus/hermētiķus ar būtiski uzlabotām mehāniskajām īpašībām stiepē.
2. Sintezētie SIL prepolimēri uzskatāmi par perspektīvu alternatīvu divkomponentu SIL/EP sistēmā šobrīd izmantotajiem komerciālajiem SIL preprepolimēriem, nodrošinot apmierinošu uzglabāšanas stabilitāti un uzrāda augstas mehāniskās īpašības stiepē.
3. SIL prepolimērus iespējams sintetēt no dabā atjaunojamām izejvielām (rīcineļļas 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 sastāvs un apjoms**

Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā. Tajā ir ievads, literatūras apskats, metodiskā daļa, eksperimentālā daļa ar rezultātu apkopojumu un izvērtējumu, secinājumi. Darba apjoms ir 166 lappuses, tajā ietverti 139 attēli, 31 tabula, literatūras sarakstā izmantoti 78 informācijas avoti.

## **Darba aprobācija un publikācijas**

Promocijas darba rezultāti aprobēti septiņās pilna teksta publikācijās. Rezultāti prezentēti četrās starptautiskās konferencēs. Iegūta pedagoģiskā pieredze (trīs pilni semestri), docējot vairākus studiju kursus Rīgas Tehniskajā universitātē – “Tekstilķīmija”, “Tehnisko tekstilmateriālu ķīmija un tehnoloģija”, “Adhezīvi un pārklājumi”, “Šķiedrmateriālu ķīmija un tehnoloģija”. Izveidots industriāls materiāla prototips.

## 1. Literatūras apskats

Literatūras apskatā ir raksturotas dažādu adhezīvu un hermētiķu īpašības, kā arī aprakstīta to komerciālā nozīme, īpašu uzmanību pievēršot poliuretāna tipa materiāliem, kas tika izvēlēti kā etalons promocijas darbā izstrādājamiem materiāliem. Literatūras apskatā detalizēti aprakstīta sililiterminēto prepolimēru un epoksīdu sintēze, katalīzes mehānisms, mehāniskās un adhezīvās īpašības, izvērtētas arī adhezīvu/hermētiķu nozarē izmantotās pamata testēšanas metodes, veikta reoloģisko, mehānisko un adhezīvo īpašību analīze.

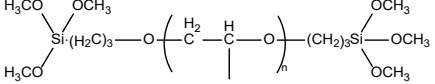
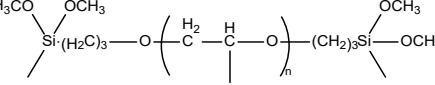
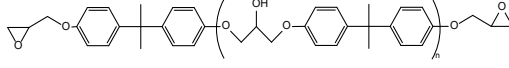
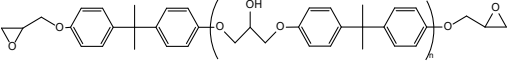
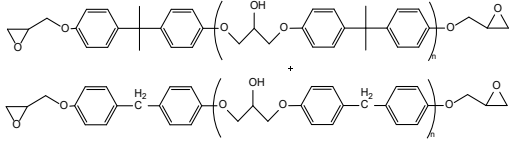
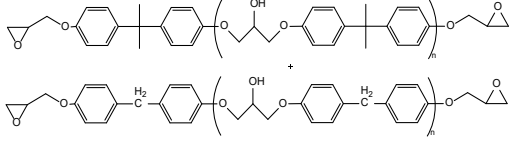
## 2. Metodiskā daļa

Metodiskajā daļā aprakstītas pētāmo sistēmu testēšanas metodes un to raksturlielumi. Pētījumi veikti ar SIA “*Tenachem*” esošajām iekārtām.

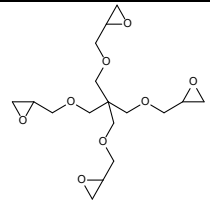
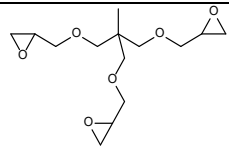
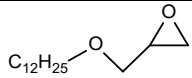
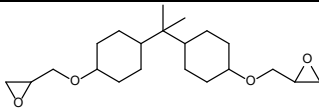
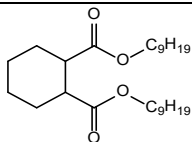
### 2.1. Promocijas darbā izmantotās izejvielas un divkomponentu sistēmu izstrāde

Promocijas darbā izmantotās izejvielas apkopotas 2.1.1. tabulā.

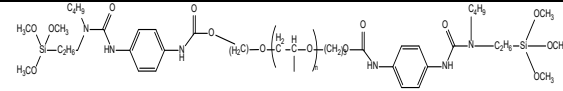
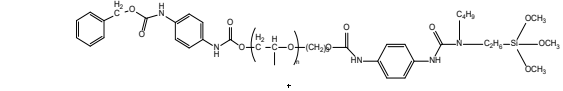
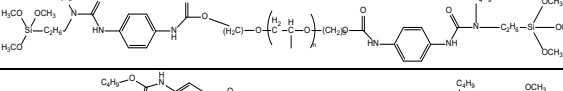
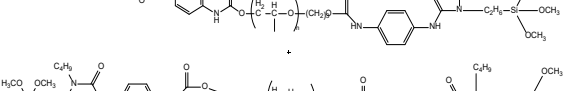
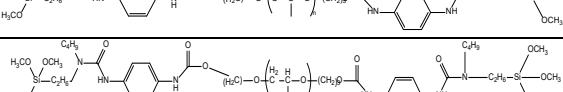
## Promocijas darbā izmantotās ķīmiskās vielas

Tirdzniecības marka/apzīmējums	Ražotājs	Izejvielas lietojums	Izejvielas formula
<i>SAX 520</i>	<i>Kaneka</i>	SIL prepolimērs	
<i>SAX 260</i>	<i>Kaneka</i>	SIL prepolimērs	
<i>D. E. R. 331</i>	<i>DOW</i>	EP prepolimērs	
<i>D. E. R. 321</i>	<i>DOW</i>	EP prepolimērs	
<i>D. E. R. 3412</i>	<i>DOW</i>	EP prepolimērs	
<i>D. E. R. 351</i>	<i>DOW</i>	EP prepolimērs	

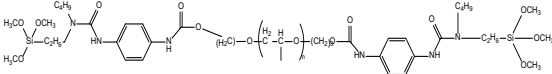
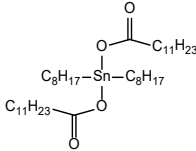
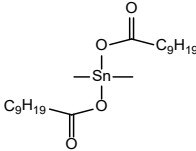
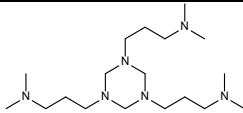

## 2.1.1. tabulas turpinājums

<i>D. E. R. 749</i>	<i>DOW</i>	EP prepolimērs	
<i>D. E. R. 732P</i>	<i>DOW</i>	EP prepolimērs	
<i>D. E. R. 721</i>	<i>DOW</i>	EP prepolimērs	
<i>Eponex 1510</i>	<i>DOW</i>	EP prepolimērs	
<i>Hexamoll DINCH</i>	<i>BASF</i>	Plastifikators	

## 2.1.1. tabulas turpinājums

<i>Acclaim 4200</i>	Pašsintezēts	SIL prepolimērs	
<i>Acclaim 4200 benOH</i>	Pašsintezēts	SIL prepolimērs	
<i>Acclaim 4200 butOH</i>	Pašsintezēts	SIL prepolimērs	
<i>Acclaim 8200</i>	Pašsintezēts	SIL prepolimērs	
<i>Acclaim 12200</i>	Pašsintezēts	SIL prepolimērs	

## 2.1.1. tabulas turpinājums

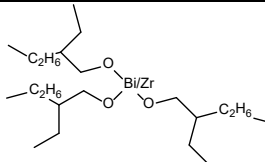
<i>Acclaim 18200</i>	Pašsintezēts	SIL prepolimērs	 A complex chemical structure representing a pre-polymer. It features a central polyether chain with various functional groups, including amide linkages, aromatic rings, and a tin atom coordinated to two methoxy groups.
<i>Tibcat 216</i>	<i>TIB chemicals</i>	Katalizators	 A tin atom coordinated to two octyl groups (C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) and two dodecanoate groups (C <sub>11</sub> H <sub>23</sub> COO).
<i>Tibcat 318</i>	<i>TIB chemicals</i>	Katalizators	 A tin atom coordinated to two nonyl groups (C <sub>9</sub> H <sub>19</sub> ) and two other groups represented by dashes.
<i>Tibcat 410</i>	<i>TIB chemicals</i>	Katalizators	SnO
<i>Niax C41</i>	<i>Air products</i>	Katalizators	 A complex polyamine structure with multiple nitrogen atoms and long alkyl chains.
<i>Dabco 33LV</i>	<i>Air products</i>	Katalizators	 A bicyclic polyamine structure, specifically 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane.



## 2.1.1. tabulas turpinājums

DBU	<i>Air products</i>	Katalizators	
<i>Ancamine K54</i>	<i>Evonik</i>	Katalizators	
DMDEE	<i>Jeffcat catalysts</i>	Katalizators	
<i>Tyzor TOT</i>	<i>Shephard Chemicals</i>	Katalizators	
<i>Bicat 8108M</i>	<i>Shephard Chemicals</i>	Katalizators	

## 2.1.1. tabulas turpinājums

<i>Bicat 3184</i>	<i>Shephard Chemicals</i>	Katalizators	
<i>Omycarb 1TVA</i>	<i>Omya</i>	Pildviela	$\text{C}_{14}\text{H}_{29} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \text{OH} \end{array} + \text{CaCO}_3$
<i>Hakuenka CCR-S10</i>	<i>Omya</i>	Pildviela	$\text{C}_{14}\text{H}_{29} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \text{OH} \end{array} + \text{CaCO}_3$
<i>Microdol 5</i>	<i>Omya</i>	Pildviela	$\text{CaCO}_3$
<i>Hydrocarb 95T</i>	<i>Omya</i>	Pildviela	$\text{C}_{14}\text{H}_{29} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C} \\ \text{OH} \end{array} + \text{CaCO}_3$

Sintezēti astoņi sililiterminēti poliētera prepolimēri (SIL) ar molekulmasu no 4200 līdz 18200 g/mol, divi SIL (*Acclaim 4200*), kuriem tika bloķēta 1/3 funkcionālo grupu, un divi SIL no bioloģiski atgūstamām izejvielām.

Promocijas darba gaitā testētas divkomponentu SIL/EP sistēmu (moduļu un reālo sistēmu) mehāniskās īpašības prepolimēru attiecībās 100/0–30/70.

Modeļu sistēmu iegūšanai tika izmantots “*SpeedMixer DAC 150*” centrifūgas tipa laboratorijas mikseris (ātrums – 2800 apgr./min., maisot 60 sekundes).

Reālo sistēmu iegūšanai izmantots 3 L laboratorijas maisītājs “*Teja Engineering*”. Sākotnēji iemaisot komponentes, kas atrodas šķidrā agregātstāvoklī (prepolimērs, plastifikators, adhēzijas promotors, ūdens atņēmēja aģents), maisīšana tika veikta piecas minūtes pie centrālās vārpstas (CR) un planetārā pārvada vārpstas (PV) darbības ātruma, attiecīgi 1000 apgr./min. un 5 apgr./min. Pēc piecām minūtēm maisījumā, izmantojot ārējo lūku, tika ievadītas pildvielas un paaugstināts maisīšanās ātrums līdz 3500 apgr./min (CR) un 35 apgr./min (PV), maisīšana tika veikta 20 minūtes. Pēc iepriekšējā procesa tika veikta kompozīcijas maisīšana kombinācijā ar vakuumēšanu, maisot un vakuumējot 30 minūtes (CR ātrums – 3500 apgr./min., PV – 35 apgr./min.).

Materiāls industriālā apjomā tika izgatavots 1 m<sup>3</sup> reaktorā. Sākotnēji reaktorā tika iekrauts paredzētais prepolimēra un plastifikatora daudzums. Maisījums tika maisīts piecas minūtes, līdz šķīdums kļuva homogēns (centrālā vārpsta (CV) – 250 apgr./min., planetārā pārvada vārpsta (PV) – 70 apgr./min.). Maisījumam pakāpeniski tika pievienotas cietās pildvielas. Iegūtais maisījums tika maisīts piecas minūtes (CV – 250 apgr./min., PV – 50 apgr./min.). Pēc pildvielu ievadīšanas tika palielināts maisītāju ātrums (CV – 1000 apgr./min., PV – 100 apgr./min.) un vakuumēts (vakuums ne mazāks par 50 mbar), šādā režīmā strādājot 10 minūtes. Turpmākajā izstrādes gaitā tika veikta materiāla žāvēšana, pievienojot 80 % no žāvēšanas aģentiem, vienu minūti tos ievadot pie zemiem maisītāju apgriezieniem (CV – 300 apgr./min., PV – 50 apgr./min.), palielinot maisītāja apgriezienus (CV – 600 apgr./min., PV – 100 apgr./min.) un maisot četras minūtes. Pēc četrām minūtēm tika sākta vakuumēšana, maisot 25 minūtes (vakuums ne mazāk kā 50 mbar). Pēc maisīšanas tika pievienoti atlikušie 20 % ūdens atņēmēja aģenta, vienu minūti to ievadot pie zemiem maisītāju apgriezieniem (CV – 300 apgr./min., PV – 50 apgr./min.), palielinot maisītāja apgriezienus (CV – 600 apgr./min., PV – 100 apgr./min.) un maisot četras minūtes (temperatūra maisīšanas laikā bija diapazonā no 45 °C līdz 65 °C). Maisījumam tika pievienots katalizators, to ievadot pie zemiem maisītāju apgriezieniem (2 min.) (CV – 300 apgr./min., PV – 50 apgr./min.). Palielinot maisītāju ātrumu (CV – 1000 apgr./min., PV – 100 apgr./min.) un pieslēdzot vakuumu (vakuums ne mazāk par 90 mbar), attiecīgais process notika 15 minūtes. Pēc procesa materiāls tika iefasēts tam paredzētajā iepakojumā.

## 2.2. Prepolimēru sintēze

Poliolam ( $m_1$ ) (OH skaitlis) tika pievienots izocionāts *Ongronate 1010* ( $m_2$ ) un 0,03 % katalizators (*Dabco 33 LV*). Maisījums tika maisīts piecas stundas, 60 °C temperatūrā, inertā atmosfērā, statiskais maisītāja ātrums – 200 apgr./min. Maisījumam tika noteikts procentuālais izocianātgrupu saturs. Sintēzes otrajā stadijā maisījumam tika pievienots N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilāns ( $m_3$ ). Par sekmīgu reakcijas norisi liecināja fakts, ka pēc 30 minūtēm infrasarkanajā spektrometrā vairs nebija redzams izocianāta grupai raksturīgais signāls.

## 2.3. Materiālu stiepes stiprības-deformāciju īpašību noteikšana

Mehānisko īpašību testi stiepē tika veikti, izmantojot *Zwick /Roell Z010* universālo testēšanas iekārtu, saskaņā ar *ISO 527* prasībām, izmantojot testēšanas ātrumu 100 mm/min. Testi tika veikti modeļu un reālajām sistēmām pēc vienas, septiņu un 28 dienu izturēšanas 23 ± 2 °C temperatūrā, 50 ± 5 % RH, kā arī paraugiem pēc vecināšanas.

## 2.4. Materiālu cietības noteikšana

Kompozīciju cietības testēšana tika veikta pēc *ISO 7619* standarta, izmantojot cietības mērītāju pēc Šora A skalas *SCHMIDT PHPSA*. Testēšana tika veikta modeļu un reālajām sistēmām pēc vienas, septiņu un 28 dienu izturēšanas 23 ± 2 °C temperatūrā, 50 ± 5 % RH, kā arī paraugiem pēc vecināšanas.

## 2.5. Materiālu atslāņošanās tests

Testēšana tika veikta, atraujot paraugu no substrāta, diagnosticējot atslāņošanas raksturu uz substrāta virsmas (ekspres industriālā metode). Atslāņošanās raksturu iedala: kohezīvs – materiāls palicis uz substrāta virsas; adhezīvs – materiāls nav palicis uz substrāta virsas; plāns slānis – materiāls plānā slānī palicis uz substrāta virsmas. Testētie substrāti: metāla substrāti – sakausējums *5005*, sakausējums *MS 63*, nerūsējošais tērauds, varš, alumīnijs, anodizēts alumīnijs; polimēra substrāti – epoksīdēta stikla šķiedra, polivilhlorīds, etilēna propilēna diēna monomēra gumija (*EPDM*), poliamīds, polimetilmetakrilāts. Paraugi testēti pēc septiņām un 28 dienām, izturot tos 23 ± 2 °C, 50 ± 5 % RH.

## 2.6. Materiālu bīdes tests

Paraugi tika testēti saskaņā ar standartu *EN 1465*. Testētie substrāti: nerūsējošais tērauds, anodizēts alumīnijs, *PVC*, koks. Paraugi testēti pēc septiņām un 28 dienām, izturot tos 23 ± 2 °C temperatūrā, 50 ± 5 % RH.

## 2.7. Materiālu viskozitātes noteikšana

Viskozitātes mērījumi tika veikti pašsintezētajiem prepolimēriem ar reometru *Bohlin CVO 100*. Mērījumi veikti pie konstanta bīdes ātruma  $5 \text{ s}^{-1}$ , izotermiskā režīmā ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ), testa ilgums – 60 sekundes.

## 2.8. Materiālu kompleksās viskozitātes, elastības un viskozo moduļu noteikšana

Reoloģisko īpašību analīze tika veikta, izmantojot *Bohlin CVO 100* rotācijas reometru. Mērījumi veikti ar 20 mm (diametrs) vārpstu plates-plates ģeometrijā (mērījuma zonas sprauga  $1000 \text{ }\mu\text{m}$ ). Mērījumi veikti oscilācijas režīmā: frekvence  $1 \text{ Hz}$ , amplitūda  $0,006$ ,  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ . Reoloģiskie mērījumi veikti hermētiķiem/adhezīviem ar dažādām katalītiskajām sistēmām, dažādiem kompatibilizatoriem modeļu un reālajās sistēmās.

## 2.9. Izocianātgrupu procentuālā sastāva noteikšana, izmantojot attitrēšanas metodi

Sintezētais prepolimērs ( $0,5\text{--}1 \text{ g}$ ) tika ievadīts vārglāzē, izšķīdinot  $5 \text{ ml}$  acetona. Iegūtajam šķīdumam pievienoti  $2\text{--}5$  pilieni metiloranža indikatora šķīduma un  $2 \text{ ml}$  dietilamīna, šķīdums tika attitrēts ar  $1\text{N}$  sāļsskābes šķīdumu, līdz tas krāsojas vāji oranžā krāsā.

## 2.10. Izocianātgrupu procentuālā sastāva noteikšana, izmantojot infrasarkanu fotospektrometru

Infrasarkanais spektrs tika uzņemts intervālā no  $4000$  līdz  $400 \text{ cm}^{-1}$ , skanēšanas reižu skaits –  $24$ , izšķirtspēja –  $4 \text{ cm}^{-1}$ . Iepriekš iegūtie titrēšanas rezultāti tika attiecināti pret paralēli uzņemtajiem prepolimēra spektriem, iegūtais izocionātgrupu procentuālais daudzums pret izocionātgrupas signāla intensitāti. Attiecīgā spektra daļa tika integrēta ar integrācijas metodi L, aprēķinot signāla augstāko punktu norādītajos intervālos. Izocianātgrupas signāla pētītais reģions: kreisā mala –  $2405,5 \text{ cm}^{-1}$ ; labā mala –  $2161,5 \text{ cm}^{-1}$ ; pirmā bāzes līnija –  $2486,8 \text{ cm}^{-1}$ ; otrā bāzes līnija –  $2098,2 \text{ cm}^{-1}$ . Iepriekš aprakstītais signāls tika salīdzināts ar citu, kas reakcijas laikā nemainās, t. i., raksturo reakcijas maisījuma molekulu mugurkaulu (CH): signāla kreisā mala –  $3038 \text{ cm}^{-1}$ ; labā mala –  $2730,7 \text{ cm}^{-1}$ ; pirmā bāzes līnija –  $3173,5 \text{ cm}^{-1}$ ; otrā bāzes līnija –  $2649,4 \text{ cm}^{-1}$ . Mērītajiem signāliem vai to kopām tika iegūtas integrācijas vērtības, noteiktajām vērtībām pielāgojot sākotnējos titrēšanas rezultātus. Atkārtotām sintezēm tika izmantoti tikai infrasarkanā spektrofotometra mērījumi.

## 2.11. Materiālu novecināšana klimatiskajā kamerā

Materiālu novecināšanas apstākļi:  $55 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā,  $95 \text{ \% RH}$  un UV (starojuma diapazons no  $290 \text{ nm}$  līdz  $400 \text{ nm}$ , ( $340 \text{ nm}$  UVA lampas ar UV starojuma spektra pīķi

pie 340 nm) apstarošana. Materiāli tika novecināti 504 stundas, relaksēti 24 stundas standartapstākļos (23 °C temperatūrā, 50 % RH), tiem veikta mehānisko īpašību analīze stiepē un cietības mērījumi.

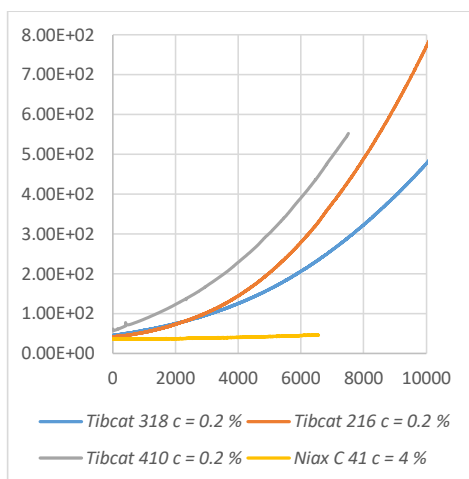
### 3. Rezultāti un to izvērtējums

Promocijas darbā izveidotas divkomponentu SIL/EP sistēmas, izanalizējot to iegūšanai rekomendējamās katalītiskās sistēmas un kompatibilizatoru efektivitāti, izveidotas modeļu un reālās divkomponentu SIL/EP sistēmas, kurām noteiktas mehāniskās, adhezīvās un reoloģiskās īpašības, izmantojot komerciāli pieejamos prepolimērus, tos salīdzinot ar alternatīvām sistēmām, kurās izmantoti pašsintezēti prepolimēri. Darba noslēgumā izveidots un notestēts produkts industriālā līmenī.

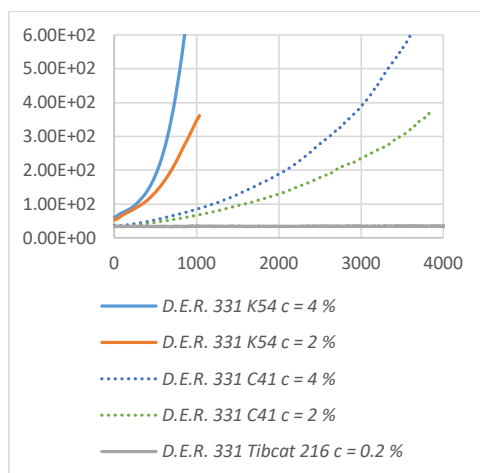
#### 3.1. Divkomponentu SIL/EP sistēmas katalītisko sistēmu izvērtējums

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*); cinku, bismutu un cirkoniju saturošie organometāliskie katalizatori – titāna helāts (*Tyzor TOT*), bismuta neodekanoāts (*Bicat 8108M*), cirkonija/bismuta/cinka neodekanātu maisījums (*Bicat 3184M*).

Katalizatoriem jānodrošina vienas prepolimēra sistēmas katalīze, nekatalizējot otru, tādējādi materiāls reaģē, tikai sajaucot abas komponentes. Samaisot abas komponentes, notiek katalītiska reakcija, veidojot vienotu polimēra tīklu, tādējādi palielinoties viskozitātei laikā. Eksperimenta laikā individuālā prepolimērā tika iejaukts katalizators un ar reometra palīdzību mērīta viskozitātes izmaiņa laikā. Ja tā laikā palielinās, tiek uzskatīts, ka katalizators katalizē attiecīgo prepolimēru un veido polimēra tīklu. Vienkomponentu SIL sistēmās kā katalizatorus tradicionāli izmanto alvu saturošus katalizatorus, veicot eksperimentus, apstiprinājās, ka tie ir visefektīvākie un jau mazās koncentrācijās (0,2 % uz 100 g prepolimēra) spēj katalizēt SIL prepolimēru (3.1.1. a att.).



a



b

3.1.1. att. Maisījumu viskozitātes izmaiņas (a – bāzēti uz *SAX 520* prepolimēru; b – bāzēti uz *D. E. R.* prepolimēru), izmantojot alvas un amīnu tipa katalizatorus.

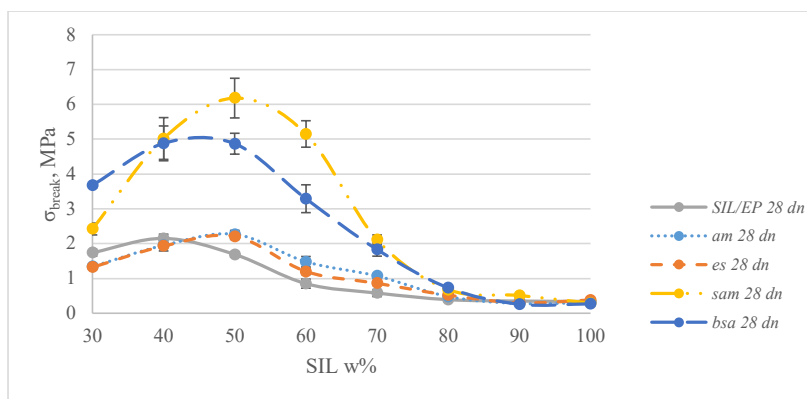
Turpmākajā promocijas darbā, veidojot modeļu un reālās sistēmas, mazās nepieciešamās koncentrācijas dēļ tika izmantots *Tibcat 216* katalizators, kas nozīmīgi neietekmē materiāla tehnoloģiskās izmaksas, kā arī neapgrūtina komponentes dizaina iespējas. Epoksīdgrupas saturošus savienojumus iespējams katalizēt ar trešējā amīna tipa katalizatoriem. Promocijas darbā izkristalizējās divi no tiem: *Ancamine K54* un *Niaux C41* (3.1.2. att.), no kuriem tika izvēlēts *Niaux C41*, jo tas ir mazāk toksisks, tā koncentrācija izvēlēta – 4 % uz 100 g *D. E. R. 331*. 3.1.1. attēlā redzamās sakarības liecina, ka attiecīgi SIL un EP prepolimērus katalizē alvas tipa un amīnu katalizatori (*Ancamine K54*, *Niaux C41*) un tos iespējams izmantot, divkomponentu SIL/EP sistēmas veidošanā.

3.2. Kompatibilizatoru ietekmes pētījumi sililterminētu prepolimēru/ epoksīdsveķu modeļsistēmās

3.2.1. Kompatibilizatoru saturošo divkomponentu SIL/EP modeļsistēmu mehānisko īpašību pētījumi

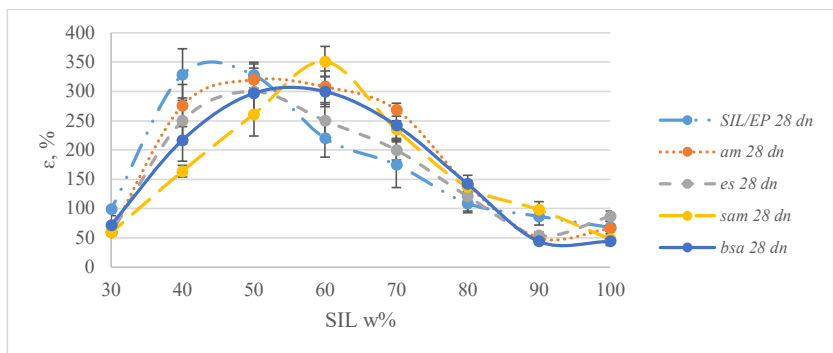
Kompatibilizatoru efektivitātes pētījumiem tika izveidotas modeļsistēmas, kas ietvēra SIL (*SAX 520*) / EP (*D. E. R. 331*) maisījumus intervālā no 100/0 līdz 30/70. Samazinoties prepolimēru attiecībai zem 30/70, eksperimentālie rezultāti liecināja, ka sistēma strauji kļuva trausla (pēc 28 dienām 23 °C 50 %  $\sigma_{\text{break}} = 2,3$  MPa;  $\epsilon_{\text{break}} = 3$  %; *Shore A 96*), un šāda veida sistēmas nav promocijas darba interešu lokā. SIL prepolimēra sistēmai tika izmantots katalizators *Tibcat 216* un ūdeni (*Tibcat* 0,2 g un ūdens 0,67 g uz 100 g SIL prepolimēra), EP prepolimēram *Niaux C41* (2 g uz

100 g prepolimēra). Divkomponenta SIL/EP sistēmas kompatibilizācijai tika izvēlēti četri dažādi silāni: glicidiloksipropiltrimetoksisilāns (*es*), 3-aminopropiltrimetoksisilāns (*am*), N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilāns (*sam*), bis(3-(trimetoksisilil)propilamīns (*bsa*). Vairāku funkcionālo grupu dēļ silāni ne tikai darbojās kā kompatibilizatori, bet arī kā šķērssaistīšanās aģenti, tā potenciāli palielinot materiāla sagraušanas stiprību stiepē un cietību, kā arī samazinot materiāla deformācijas vērtības. Šī aspekta dēļ nepieciešams apskatīt kompatibilizatoru darbību dažādās koncentrācijās. Tika izvēlētas trīs dažādās koncentrācijas – 0,5 %; 1,48 % (~1,5 %) un 2,44 % (~2,5 %) uz 100 g prepolimēra maisījuma. Eksperimentāli tika noteikts, ka efektīvākā kompatibilizatora koncentrācija ir 1,5 % uz 100 g prepolimēra maisījuma. Analizējot mehānisko īpašību pieaugumu, pievienojot kompatibilizatorus, nozīmīgs pieaugums vērojams sistēmām ar *sam* un *bsa* (3.2.1.1. att.), salīdzinot ar sistēmām bez kompatibilizatora. Sistēmas ar pētītajiem kompatibilizatoriem *es*, *am*, *sam* un *bsa* to uzrādītajos maksimumos palielinājās stiprība stiepē, attiecīgi 1,03, 1,04, 2,87 un 2,27 reizes, salīdzinot ar sistēmu bez kompatibilizatora. Deformācijas vērtības stiepē, sistēmām ar kompatibilizatoriem *es*, *am* un *bsa*, to maksimumos samazinājās relatīvi nenozīmīgi, attiecīgi par  $\epsilon_{es} = 32\%$ ,  $\epsilon_{am} = 9\%$  un  $\epsilon_{bsa} = 29\%$ , savukārt *sam* saturošās sistēmas deformācija tās maksimumā pat palielinājās par  $\epsilon_{sam} = 22\%$  (3.2.1.2. att.). Pievienojot sistēmām kompatibilizatorus, to cietība palielinājās (3.2.1.3. att.), izmantojot kompatibilizatorus *sam* un *bsa*, bet praktiski nemainījās sistēmām ar *es* un *am*.

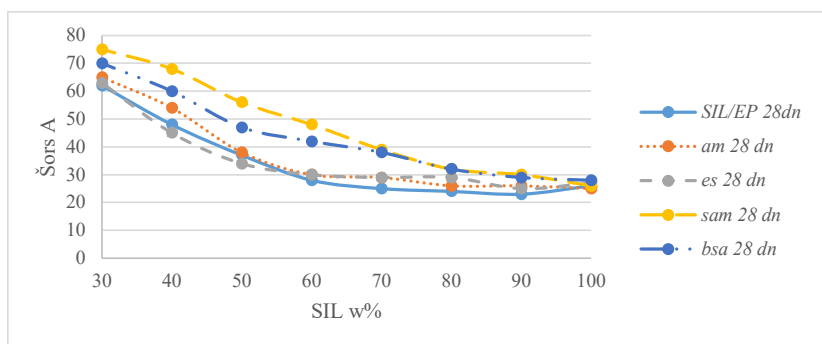


3.2.1.1. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoriem *es*, *am*, *sam* un *bsa* stiepes stiprības pie sagraušanas vidējās vērtības atkarībā no SIL koncentrācijas pēc 28 dienu izturēšanas 23 °C un 50 % mitrumā.





3.2.1.2. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoriem *es*, *am*, *sam* un *bsa* stiepes deformācijas pie sagraušanas vidējās vērtības atkarība no SIL koncentrācijas pēc 28 dienu izturēšanas 23 °C un 50 % mitrumā.



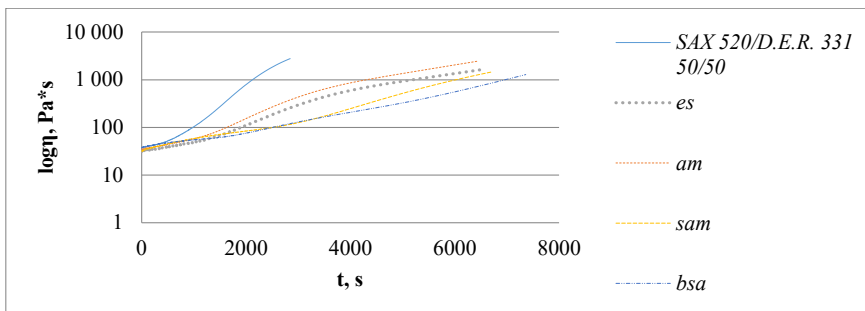
3.2.1.3. att. SIL/EP sistēmu ar kompatibilizatoriem *es*, *am*, *sam* un *bsa* cietības vidējo vērtību atkarība no SIL koncentrācijas pēc 28 dienu izturēšanas 23 °C un 50 % mitrumā.

### 3.2.2. Kompatibilizatoru saturošo divkomponentu SIL/EP modeļsistēmu reoloģisko īpašību pētījumi

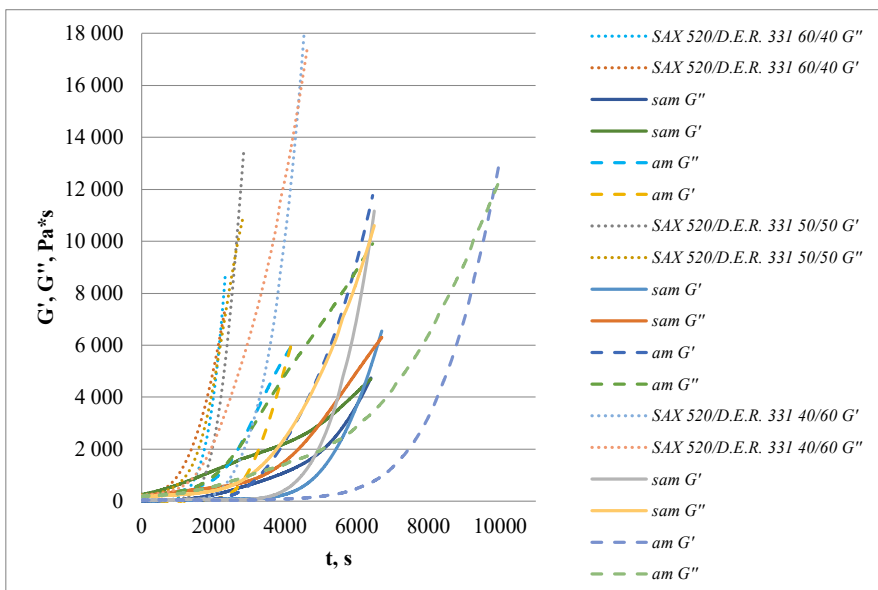
Reoloģiskie eksperimenti (viskozitātes, elastīgā un viskozā moduļa izmaiņas laikā) tika veikti divkomponentu SIL/EP modeļu sistēmām, pētot kompatibilizatoru efektu uz sistēmu katalīzi. Viskozitātes izmaiņas laikā (3.2.2.1. att.) liecina, ka, sistēmām pievienojot kompatibilizatoru, viskozitātes pieaugums laikā samazinās, visvairāk samazinājās pieaugums sistēmām ar kompatibilizatoriem *sam* un *bsa*, norādot, ka šie savienojumi vislabāk kompatibilizē sistēmu. Analizējot sistēmu elastīgā un viskozā moduļa izmaiņas (3.2.2.2. att.), izkristalizējās, ka, sistēmās palielinot stingo komponenti (*D. E. R. 331*), pieaug gēlpunkta moduļa vērtība (*'cross over modulus'*) neatkarīgi no izmantotā kompatibilizatora, norādot, ka sistēma kļūst stingāka. Eksperimentālie rezultāti parādīja arī to, ka sistēmas, kurām bija mazākas stiprības vērtības stiepē (bez kompatibilizatora, *es* un *am*), mainot prepolimēru SIL un EP

attiecību, izmainīja savu gēlpunkta veidošanās laiku, kas netieši liecina, ka veidojās nevienmērīgi polimēra segmenti, tādējādi nepaaugstinot materiāla mehāniskās īpašības, jo sistēma plīst tās vājākajā punktā. Sistēmām ar kompatibilizatoriem *sam* un *bsa* gēlpunkta veidošanās laiks praktiski nemainās (3.2.2.2. att. sistēmas ar *sam*), norādot, ka veidojas vienveidīgs polimēra tīkls, ko netieši apstiprina arī mehānisko īpašību rezultāti stiepē un materiālu cietība.

Turpmākajā promocijas darbā tika izmantots kompatibilizators *sam* (N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilāns; *Dynsylan 1189*).



3.2.2.1. att. Sistēmu viskozitāšu izmaiņas laikā ar un bez kompatibilizatora.



3.2.2.2. att. Sistēmu elastiskā, viskozā moduļa izmaiņas laikā ar un bez kompatibilizatora.

### 3.3. Divkomponentu SIL/EP modeļu sistēmu mehānisko un reoloģisko īpašību izpēte

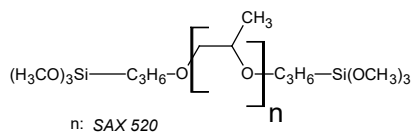
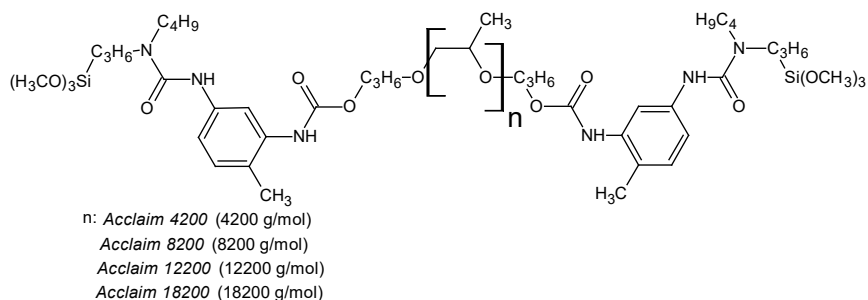
#### 3.3.1. Divkomponentu SIL/EP modeļu sistēmu mehānisko īpašību izpēte, izmantojot pašsintezētos SIL prepolimērus.

Promocijas darba gaitā tika sintezēti SIL prepolimēri, kas integrēti divkomponentu SIL/EP sistēmās, nosakot to īpašības stiepē, kā arī cietību. Divkomponentu SIL/EP sistēmu īpašības tika pētītas prepolimēru attiecībās no 100/0 līdz 30/70. 3.3.1.1. tabulā apkopoti pētīto sistēmu sastāvi.

3.3.1.1. tabula

Divkomponentu SIL/EP modeļeksperimentu receptūra

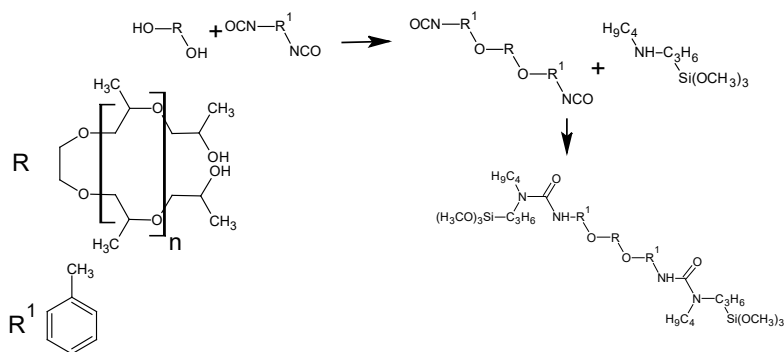
	Masa, g							
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70
SIL	100	90	80	70	60	50	40	30
<i>D. E. R. 331</i>	0	10	20	30	40	50	60	70
<i>Tibcat 216</i>	0,2	0,18	0,16	0,14	0,12	0,1	0,08	0,06
<i>Niax C41</i>	0	0,2	0,4	0,6	0,8	0,1	1,2	1,4
<i>sam</i>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Ūdens	0,67	0,6	0,53	0,46	0,39	0,32	0,25	0,18



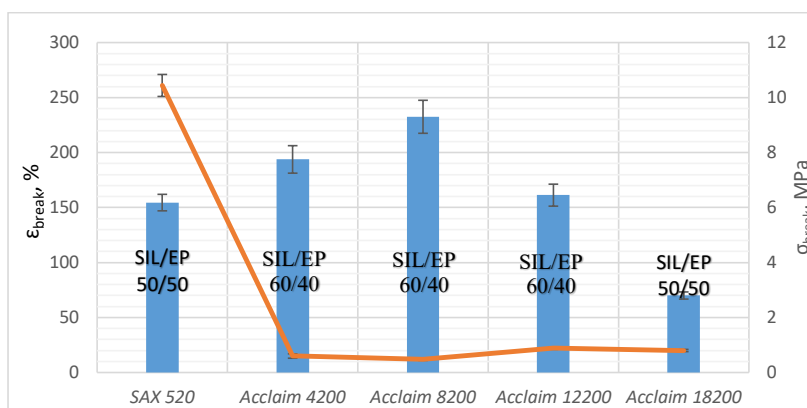
#### 3.3.1.1. att. Pašsintezētie prepolimēri *Acclaim 4200*, *Acclaim 8200*, *Acclaim 12200*, *Acclaim 18200* un komerciāli pieejamais *SAX 520*.

Promocijas darba gaitā tika sintezēti SIL prepolimēri, izmantojot dažādas molekulas *Acclaim* poliolu markas (4200–18200 g/mol). Sintezētie *Acclaim* tipa

prepolimēri tika integrēti iepriekš aprakstītajās sistēmās, aizvietojot *SAX 520*. Testēšana tika veikta SIL/EP prepolimēru attiecībās no 100/0 līdz 30/70. 3.3.1.3. un 3.3.1.4. attēlā redzamas tikai to SIL/EP kompozīciju vērtības sistēmu stiepes stiprības maksimumos pētītajā intervālā. SIL prepolimēru sintēzes shēma redzama 3.3.1.2. attēlā.



3.3.1.2. att. SIL prepolimēru sintēze.

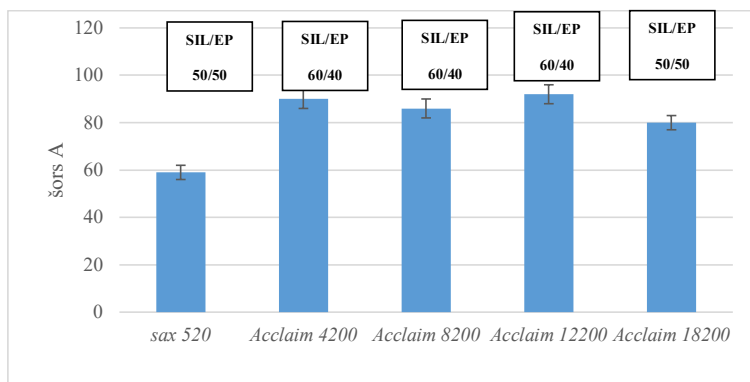


3.3.1.3. att. Izvēlēto SIL/EP sistēmu stiepes stiprība un deformācija pie sagraušanas pēc 28 dienu izturēšanas 23 ° C un 50 % mitrumā (zilās histogrammas – sagraušanas stiprība, oranžā līkne – sagraušanas deformācija).

Divkomponentu modeļu sistēma SIL/EP ar komerciāli pieejamo prepolimēru pēc 28 dienām uzrādīja relatīvi augstu stiprību stiepē 6,15 MPa, saglabājot augstas deformācijas vērtības (stiepes stiprības maksimumā 261 %). Sistēmā nomainīto komerciāli pieejamo prepolimēru ar pašsintezētajiem *Acclaim* tipa prepolimēriem 4200, 8200 un 12200 stiepes stiprības vērtības pieauga attiecīgi 1,26, 1,5 un 1,05 reizes, savukārt deformācija nozīmīgi samazinājās attiecīgi 17,4, 21,75 un 11,9 reizes. Lielais deformācijas samazinājums izskaidrojams ar diviem aspektiem:

- a) sintezēto SIL prepolimēru molekulās iekļaujās izocionāta TDI, aromātiskās grupas, prepolimēru padarot stingāku, mazkustīgāku, kas rezultējās sagraušanas deformācijas samazinājumā, kā arī stiprības pieaugumā;
- b) sintezēto SIL prepolimēru molekulmasas ir mazākas nekā references SIL (*SAX 520*  $M = 32000$  g/mol) prepolimēram, taču to funkcionalitāte nemainās, kas rezultējas blīvākā polimēra tīkla.

3.3.1.3. attēlā redzams, ka efektīvākais pašsintezētais SIL prepolimērs ir ar molekulmasu 8200 g/mol. Sistēmas ar SIL prepolimēru *Acclaim 18200* uzrādīja relatīvi zemas stiprības vērtības stiepē, kas izskaidrojams ar tā sliktāko savietojamību ar *D. E. R. 331* (EP) prepolimēru.

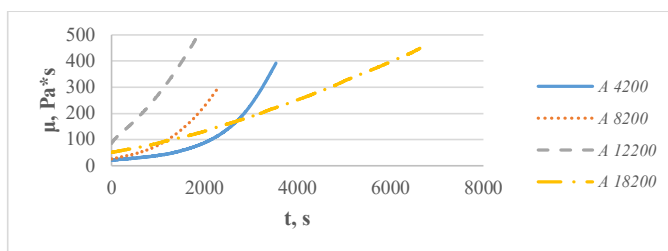


3.3.1.4. att. Izvēlēto SIL/EP sistēmu cietība pēc Šora A skalas pēc 28 dienu izturēšanas 23 ° C un 50 % mitrumā.

Sistēmas ar pašsintezētiem SIL prepolimēriem uzrādīja augstāku cietību, salīdzinot ar references materiālu, kas izskaidrojams ar sistēmā papildus integrētajiem aromātiskajiem segmentiem, kas palielina materiāla stingumu, rezultātā palielinot arī tā cietību.

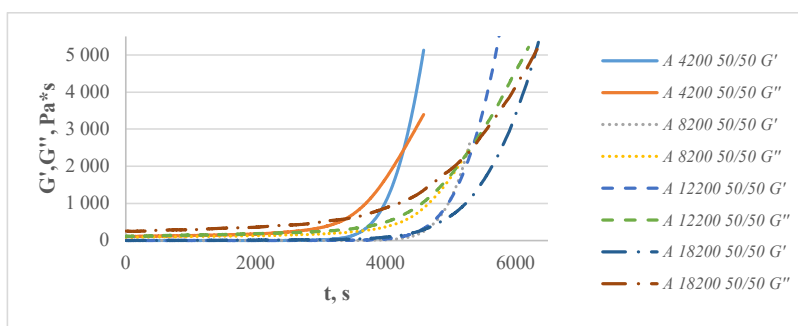
### 3.3.2. Divkomponentu SIL/EP modeļu sistēmu reoloģisko īpašību izpēte, izmantojot pašsintezētos SIL prepolimērus

Sistēmām ar pašsintezētajiem prepolimēriem tika veikti reoloģiskie eksperimenti, reģistrējot viskozitātes un elastiskā/viskoza moduļa izmaiņas laikā. Lai labāk novērtētu sintezēto SIL prepolimēru individuālo ietekmi uz sistēmu cietēšanas specifiku no viskozes konkrētā stāvokļa (3.3.2.1. att.), pētījumā tika izmantotas sistēmas ar 100 % SIL prepolimēru. Mehāniskās īpašības stiepē parāda, ka to maksimālās vērtībās uzrādās SIL/EP attiecību diapazonā 60/40–40/60. Šajā nodaļā autors izvēlējās attēlot SIL/EP attiecību 50/50 (3.3.2.2. att.).



3.3.2.1. att. Viskozitātes izmaiņas katalīzes laikā sistēmām ar SIL pašsintezētajiem prepolimēriem.

Viskozitāšu izmaiņas laikā parāda, ka, palielinoties SIL prepolimēra molekulmasai, sistēmas viskozitāte pieaug lēnāk, jo to prekursoriem ir lielāka molekulmasa, kas rezultējas tīklā ar lielāku šķērssiāšu blīvumu.



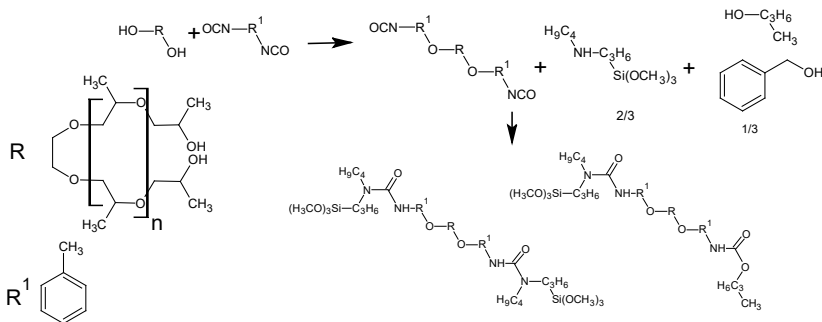
3.3.2.2. att. Elastiskā (moduļa  $G'$ ) un viskozā moduļa  $G''$  izmaiņas SIL/EP attiecībā 50/50, izmantojot SIL pašsintezētos prepolimērus.

Analizējot SIL/EP sistēmu attiecībā 50/50 elastiskā/viskozā moduļa izmaiņas laikā (3.3.2.2. att.), redzams, ka gēlpunktu visātrāk veido sistēma ar *Acclaim 4200* (4235 s). Attiecīgajai sistēmai ir SIL prepolimērs ar mazāko molekulmasu, kas kombinācijā ar EP prepolimēru (*D. E. R. 331*) visātrāk veido 3D polimēra tīklu. Palielinoties SIL prepolimēra molekulmasai, samazinās šķērssiāstīšanās blīvums, tādēļ palielinās gēlpunktu veidošanās laiks: *Acclaim 8200* (5180 s), *Acclaim 12200* (5326 s) un *Acclaim 18200* (6331 s).

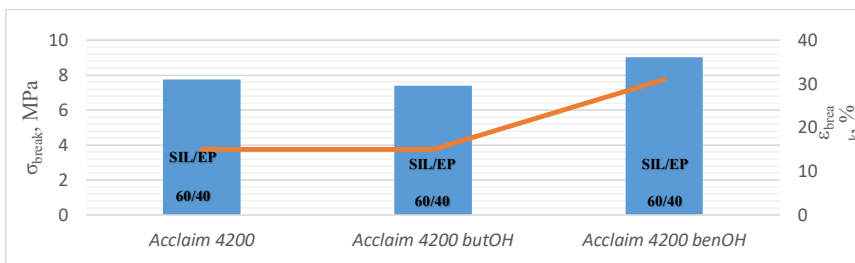
### 3.3.3. Divkomponentu SIL/EP modeļu sistēmu mehānisko īpašību izpēte, izmantojot pašsintezētos bloķētos SIL prepolimērus

Analizējot sistēmu mehāniskās īpašības ar pašsintezētajiem prepolimēriem, izkristalizējās, ka tie spēj attīstīt augstas stiprības vērtības stiepē, taču rezultējoši samazina sagraušanas deformācijas vērtības. Promocijas darba autors izvēlējās modificēt SIL prepolimēru *Acclaim 4200*, jo tas teorētiski veido polimēra tīklu ar visslielāko šķērssiāšu blīvumu. Deformācijas palielināšanai tika samazināta prepolimēra funkcionalitāte, tā potenciāli samazinot polimēra tīkla šķērssiāstīšanās

blīvumu. Funkcionalitāti tika mainīta, otrajā stadijā 1/3 daļu no prepolimēra virknes bloķējot ar n-butanolu vai benzilspirtu (3.3.3.1. att.).

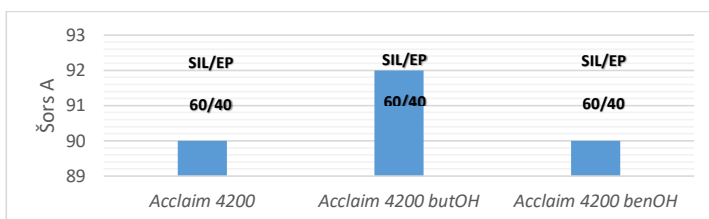


3.3.3.1. att. SIL prepolimēra sintēze, bloķējot 1/3 no funkcionālajām grupām.



3.3.3.2. att. Izvēlētu SIL/EP sistēmu ar *Acclaim 4200* un bloķētiem *Acclaim 4200* stiepes stiprība un deformācija pie sagraušanas pēc 28 dienu izturēšanas 23 °C un 50 % mitrumā (zilās histogrammas – sagraušanas stiprība, oranžā līkne – sagraušanas deformācija).

Bloķētie SIL prepolimēri tika integrēti 3.3.1.1. tabulā redzamajās sistēmās, testējot mehāniskās īpašības stiepē un materiālu cietību SIL/EP prepolimēru attiecībās no 100/0 līdz 30/70. Prepolimēru bloķējot ar n-butanolu, netika novērotas nozīmīgas izmaiņas ne stiprības, ne deformācijas vērtībās. No tā var secināt, ka nozīmīgākais faktors deformācijas samazinājumā ir molekulmasas samazinājums. Prepolimēru bloķējot ar benzilspirtu, paaugstinājās gan stiprība (9,02 MPa), gan deformācija stiepē (31 %), kas izskaidrojams ar brīvās aromātiskās grupas spēju orientēt polimēra tīklu.



3.3.3.3. att. Izvēlētu SIL/EP sistēmu ar *Acclaim 4200* un bloķētiem *Acclaim 4200* cietība pēc Šora A skalas pēc 28 dienu izturēšanas 23 °C un 50 % mitrumā.

Sistēmās integrējot bloķētus SIL prepolimērus, materiālu cietība praktiski nemainījās, netieši norādot, ka SIL prepolimēra virkņu bloķēšana nemaina sistēmas šķērssaistīšanās blīvumu.

### 3.4. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu mehānisko, reoloģisko un adhezīvo īpašību izpēte

Promocijas darbā par reālajām sistēmām tiek uzskatītas sistēmas, kas sastāv no polimēra, plastifikatora, pildvielām, ūdens absorbcijas aģenta un adhēzijas promotora, receptūras – 3.4.1. tabulā.

3.4.1. tabula

Divkomponentu reālo sistēmu receptūras

SIL/EP	w%, g							
	100/0	90/10	80/20	70/30	60/40	50/50	40/60	30/70
	SIL komponents							
SIL prepolimērs ( <i>SAX 520</i> )	40	36	32	28	24	20	16	12
Plastifikators ( <i>Hexamol DINCH</i> )	15	13,5	12	10,5	9	7,5	6	4,5
Adhēzijas promotors ( <i>Dynsylan 1189</i> )	1	1	1	1	1	1	1	1
Pārklāts sīkdisperss kalcija karbonāts ( <i>Omycarb 1T</i> )	17,13	15	13,8	12	10,3	8,6	6,8	5,1
Pārklāts, izgulsnēts sīkdisperss kalcija karbonāts ( <i>Hakuenka CCR- S10</i> )	25	22,5	20	17,5	15	12,5	10	7,5
Ūdens absorbcijas aģents ( <i>Dynsylan VTMO</i> )	1	0,9	0,8	0,7	0,6	0,5	0,4	0,3
Katalizators ( <i>Niax C41</i> )	0	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2	1,4
	EP komponents							
EP prepolimērs ( <i>D. E. R. 331</i> )	0	4	8	12	16	20	24	28



## 3.4.1. tabulas turpinājums

Plastifikators ( <i>Hexamol</i> <i>DINCH</i> )	0	1,5	3	4,5	6	7,5	9	10,5
Pārklāts sīkdisperss kalcija karbonāts ( <i>Omycarb 1T</i> )	0	1,7	2,38	3,69	4,92	6,14	7,45	8,68
Pārklāts, izgulsnēts sīkdisperss kalcija karbonāts ( <i>Hakuenka CCR-</i> <i>S10</i> )	0	2,5	5	7,5	10	12,5	15	17,5
Katalizators ( <i>Tibcat 216</i> )	0,2	0,18	0,16	0,14	0,12	0,1	0,08	0,06
Katalizators (ūdens)	0,67	0,6	0,53	0,47	0,4	0,33	0,27	0,2

## 3.4.1. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu izveides tehnoloģiskais process

Reālo sistēmu kompozīcijās parasti ietilpst plastifikators un pildvielas, abi elementi sākotnēji parasti satur ūdeni, kas var izraisīt SIL prepolimēra priekšlaicīgu paškondensāciju, rezultējoties viskozitātes palielinājumā, radot materiāla izstrādes problēmas. Tādēļ promocijas darba gaitā tika pievērsta uzmanību komponentu izgatavošanas tehnoloģiskajam procesam. Tika apskatītas fizikālās (temperatūra + vakuums) un trīs ķīmiskās ūdens absorbcijas metodes, kurās kā ūdens absorbenti tika izvēlēti: trīs angstrēmu molekulāros sieti, monofunkcionālo izocionātu un silānu maisījums (*Dynasytan VTMO* 80 %, *Dynasytan AMMO* 20 %). Cietvielas ķīmisko absorbents (molekulārais siets) tika izmantots 5 % no kopējās masas, vielas šķidrā stāvoklī – 1 % no kopējās izejvielu masas. SIL komponenti pēc izgatavošanas tika uzglabāti plastmasas iepakojumā. Ūdens absorbentu koncentrācijas tika izvēlētas, balstoties industrijas ekspertu ieteikumos.

Lai analizēto viskozitātes izmaiņas, izmantota reoloģijas metode, kurā viskozitāte tika mērīta pie četriem dažādiem ātrumiem ( $0,2 \text{ s}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ s}^{-1}$ ,  $1,0 \text{ s}^{-1}$  un  $10 \text{ s}^{-1}$ ) pēc materiālu vecināšanas. Lai imitētu ilgāku materiāla uzglabāšanas laiku, materiāli tika novecināti paaugstinātā temperatūrā septiņas dienas (sešus mēnešus) un 28 dienas (divus gadus)  $50 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrā. Attiecīgie uzglabāšanas apstākļi paaugstinātā temperatūrā izvēlēti, balstoties speciālistu pieredzē, kas projicēta uzņēmuma iekšējā standartā.

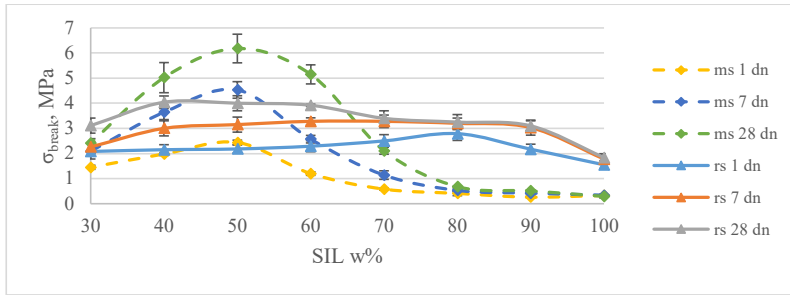
SIL komponentes viskozitāšu izmaiņas pēc materiāla uzglabāšanas paaugstinātā temperatūrā

Izmantotais mitruma sorbcijas veids	Bīdes ātrums pēc tehnoloģiskā procesa izveides (Pa·s)				Bīdes ātrums pēc 7 dienu izturēšanas 50 °C, Pa·s				Bīdes ātrums pēc 28 dienu izturēšanas 50 °C, Pa·s			
	0,2	0,5	1	10	0,2	0,5	1	10	0,2	0,5	1	10
24 h maisīšana + vakuums (50 °C)	230	110	71	31	529	253	170	59	1036	454	291	77
5 % molekulārais siets	225	108	75	30	540	327	360	76	952	403	265	98
1 % monofunkcionālais izocionāts	198	113	78	40	127	95	80	54	273	211	176	97
1 % silānu maisījums	180	105	70	72	154	104	85	50	135	101	85	58

Viskozitāšu izmaiņu rezultāti (3.4.1.1. tab.) liecināja, ka efektīvākais ūdens absorbcijas veids (SIL komponentes stabilizācijai) ir 1 % silānu maisījumu. Visneefektīvākā tehnoloģija materiāla uzglabāšanai bija, izmantojot molekulāros sietus, pie augstiem bīdes spriegumiem ( $10 \text{ s}^{-1}$ ) viskozitāte palielinājās (pēc 28 dienām 50 °C) par 226 %. Izmantojot monofunkcionālu izocionātu, uzglabāšanās stabilitāte bija apmierinoša pēc septiņām dienām, palielinoties tikai par 35 % ( $10 \text{ s}^{-1}$ ), tomēr pēc 28 dienām 50 °C viskozitātes palielinājums bija jau 142 %. Sistēmā ievadot silānu maisījumu, viskozitātes palielinājums pēc 28 dienām 50 °C bija tikai 38 %. Silānu maisījuma gadījumā brīvais ūdens spēj reaģēt ar mazmolekulārāko silānu. Turpmākajā promocijas darbā tika izmantots silānu maisījums kā ūdens absorbcijas aģents SIL komponentē.

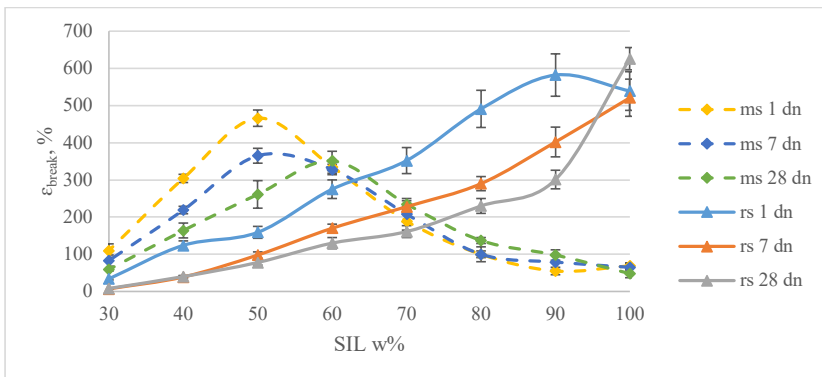
3.4.2. Divkomponentu reālo sistēmu mehānisko īpašību salīdzinājums ar tā modeļu sistēmām

Sistēmās integrējot (3.4.1. tab.) pildvielas, plastifikatoru un citas piedevas, tās nozīmīgi ietekmēja materiāla vispārējās īpašības. 3.4.2.1. un 3.4.2.2. attēlā redzams reālo un modeļsistēmu mehānisko īpašību izmaiņu salīdzinājums stiepē SIL/EP sistēmu cietēšanas laikā.



3.4.2.1. att. Divkomponentu SIL/EP reālo un modeļsistēmu stiprības stiepē izmaiņas cietēšanas laikā.

Modeļu sistēmās pie mazām EP koncentrācijām stiprības vērtības stiepē bija zemas, jo lineārajām SIL prepolimēra virknēm nav pietiekami daudz stingo elementu, kas orientētu makromolekulas, kas ļautu sasniegt to potenciālās mehāniskās īpašības. Palielinot stingo elementu koncentrāciju, sistēmas stiprība stiepē pieaug, sasniedzot maksimumu SIL/EP intervālā 60/40–40/60. Reālas sistēmās stiprības pieaugumu (sistēmas sapakojumu) papildu stingais elements ir pildvielas, kas palīdz strukturēt sistēmu. 3.4.2.1. attēlā redzams, ka tikai pēc vienas dienas cietēšanas reālās sistēma ar 100 % SIL komponenti sasniedza 1,55 MPa stiprību stiepē, kas bija par piecām reizēm vairāk, salīdzinot ar modeļsistēmas vērtībām pēc 28 dienām (0,3 MPa). Polimēra, plastifikatora un pildvielu balanss izlīdzināja stiprību vērtības stiepē visā SIL/EP pētītajā intervālā. Kompozīcijas testējot, pēc vienas dienas rs sistēmu maksimālā sasniedzamā stiepes stiprība bija augstāka nekā ms gadījumā. Tomēr jau pēc septiņām dienām ms maksimuma (SIL/EP 50/50) stiepes stiprības vērtība sasniedza 4,53 MPa, kas bija augstāka nekā reālajām sistēmām pat pēc 28 dienām (4,04 MPa). Reālās kompozīcijas uzrādīja zemākas stiepes stiprības vērtības vairāku iemeslu dēļ: piedevas limitē polimēra tīkla veidošanos, tādēļ rs kompozīciju stiprības vērtības ir mazākas, salīdzinot ar ms; ms sistēmās iespējams ievadīt lielāku polimēru koncentrāciju (stingie elementi), tādējādi nodrošinot augstākas stiprības vērtības.



3.4.2.2. att. Divkomponentu SIL/EP reālo un modeļsistēmu deformācija stiepē izmaiņas cietēšanas laikā.

Sistēmas plastifikatora un pildvielu ietekme uz kompozīciju īpašībām labi redzama, pētot sistēmas deformatīvās īpašības (3.4.2.2. att.). Iepriekš aprakstīts, ka pie zemāka stingo EP elementārvienību satura SIL/EP kompozīciju strukturēšanas piedalās pildvielas un EP prepolimērs. Šī iemesla dēļ 100 % SIL komponentei piemīt augstas deformācijas vērtības stiepē (521 % pēc vienas dienas un pat 600 % pēc 28 dienām), deformācijas vērtības neviena no ms sistēmām nesasniedza tik augstas vērtības. Rs kompozīcijās, palielinot stingo EP komponentes koncentrāciju, deformācijas vērtības samazinās. Neskatoties uz to, ir redzams, ka pētītajās rs SIL/EP sistēmās iespējams koriģēt deformācijas īpašības no 521 % (SIL/EP 100/0) līdz 34 % (SIL/EP) atkarībā no polimēru attiecības, dodot iespēju veidot dažāda tipa produktus atkarībā no industrijas pieprasītajām vajadzībām.

### 3.4.3. Divkomponentu reālo SIL/EP sistēmu adhezīvo īpašību izpēte bīdē

3.4.3.1. tabulā apkopotas divkomponentu reālo sistēmu adhezīvās īpašības bīdē pret dažādiem substrātiem trīs dažādās SIL/EP prepolimēru attiecībās, attiecīgi 100/0; 80/20; 50/50.

3.4.3.1. tabula

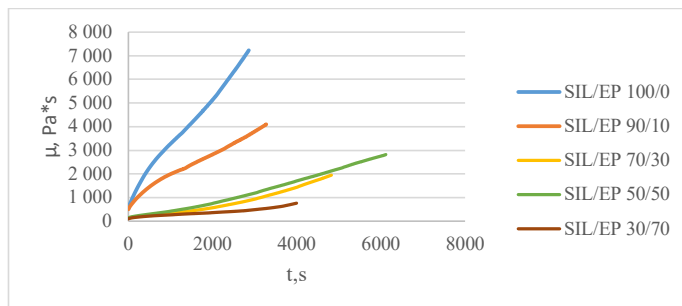
Divkomponentu SIL/EP sistēmu adhezīvās īpašības bīdē

Substrāts	Dienas	Parametrs	SIL/EP		
			100/0	80/20	50/50
<i>PVC</i>	28	$\sigma_{break}$ [MPa]	0,09	0,21	0,25
		$\epsilon_{break}$ [%]	13	9	8
		Atslāņošanās raksturs	A100	C20A80	C30A70
Nerūsējošais tērauds	28	$\sigma_{break}$ [MPa]	1,42	5,5	6,2
		$\epsilon_{break}$ [%]	124	14	10
		Atslāņošanās raksturs	C100	C100	C100
Koks (osis)	28	$\sigma_{break}$ [MPa]	1,6	4,3	4,7
		$\epsilon_{break}$ [%]	210	30	15
		Atslāņošanās raksturs	C100	C100	C100

Divkomponentu SIL/EP sistēmas visās pētītajās koncentrācijās uzrādīja labu adhēziju (100 % kohezīvs atslāņošanās raksturs) pret nerūsējošā tērauda un koka substrātiem, bet sliktu pret *PVC* substrātu. Analogiski mehāniskajām īpašībām stiepē mainījās arī adhezīvās īpašības bīdē – palielinoties EP komponentei, palielinājās stiprības, bet samazinājās deformācijas vērtības.

### 3.4.4. Divkomponentu reālo SIL/EP sistēmu reoloģisko īpašību analīze

Reoloģiskajos eksperimentos tika analizētas reālo divkomponentu sistēmu viskozitāšu izmaiņas laikā SIL/EP prepolimēru intervālā no 100/0 līdz 30/70.

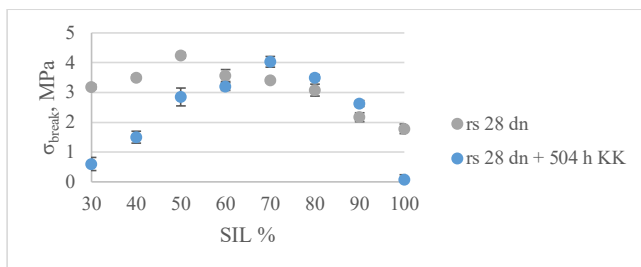


3.4.4.1. att. Viskozitātes izmaiņas katalīzes laikā sistēmām ar SIL/EP attiecību intervālā 100/0–30/70.

Pērtajā divkomponentu SIL/EP komponentu intervālā viskozitātes pieaugums laikā samazinājās, palielinoties EP koncentrācijai (3.4.4.1. att.), sasniedzot SIL/EP attiecību 70/30, materiālu viskozitāšu pieaugumu ātrumi praktiski izlīdzinājās. SIL prepolimēram ir lielāka molekulmasa un funkcionalitāte ( $f = 6$ ) nekā EP prepolimēram ( $f = 2$ ), kas izskaidro to, ka viskozitāte palielinājās ātrāk sistēmām, kurās SIL prepolimēra koncentrācija bija lielāka. Palielinoties EP prepolimēra koncentrācijai, nozīmīgākais viskozitātes pieaugums veidojās, SIL prepolimēram reaģējot ar EP prepolimēru, veicot papildu reakciju caur kompatibilizatoru (*sam*), tomēr attiecīgais process notika ilgāk, kas atspoguļojās arī viskozitātes pieaugumā laikā. Viskozitātes pieauguma grafiki parāda, ka EP prepolimēru iespējams izmantot ne tikai tāpēc, lai ietekmētu materiāla mehāniskās un adhezīvās īpašības, bet arī tāpēc, lai kontrolētu materiāla iestrādes īpašības.

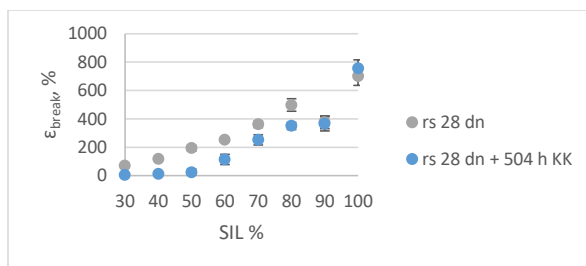
### 3.4.5. Divkomponentu reālo SIL/EP mehānisko īpašību izvērtējums pēc kompozīciju novecināšanas klimatiskajā kamerā

Divkomponenta SIL (*SAX 520*)/EP (*D. E. R. 331*) reālās kompozīcijas tika vecinātas 504 stundas klimatiskajā kamerā, SIL/EP prepolimēru attiecību intervālā no 100/0 līdz 30/70. Kompozīcijām netika pievienoti UV stabilizatori, lai izvērtētu prepolimēru izturību agresīvās vidēs.



3.4.5.1. att. Stiprība stiepē divkomponentu SIL/EP reālai sistēmai (rs) pirms un pēc noviecināšanas klimatiskajā kamerā (KK).

Divkomponenta SIL/EP reālajām sistēmām, pievienojot EP prepolimēru, noteiktos intervālos nozīmīgi uzlabojās materiālu stabilitāte, tos vecinot klimatiskajā kamerā. Reālo sistēmu SIL/EP intervālā no 90/10 līdz 60/40 ir vismazākā stiprības vērtību novirze stiepē, liecinot par to, ka, ievadot EP prepolimēru polimēra tīklā, tas darbojas ne tikai kā polimēra stingrais elements, bet arī kā stabilizators pret UV starojuma iedarbību. Tomēr, EP saturam sistēmā palielinoties virs 40 %, vērojams, ka vecinātie paraugi sāk strauji samazināt stiprību stiepē, kas liecina par materiāla destrukciju (trauslumu). Tas izskaidrojams ar epoksīda aromātisko struktūru, palielinot tā koncentrāciju, samazinās tās potenciāls reaģēt sfērisko efektu dēļ, tā rezultātā, palielinot temperatūru, notiek *post curing* efekti, kas palielina materiāla šķērssaistīšanās blīvumu. Noviecinot kompozīciju, kas saturēja tikai SIL prepolimēru, pēc vecināšanas vērojama pilnīga materiāla destrukcija, stiprības vērtībai stiepē samazinoties par 2125 %. Šāds efekts izskaidrojams ar SIL prepolimēra pamatķēdes (poliēteris) vājo izturību pret UV starojumu.



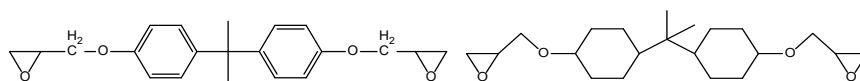
3.4.5.2. att. Deformācija stiepē divkomponenta SIL/EP reālai sistēmai (rs) pirms un pēc noviecināšanas klimatiskajā kamerā (KK).

Kompozīciju deformācijas vērtību izmaiņas stiepē pēc noviecināšanas parāda, ka, palielinot epoksīda komponentes koncentrāciju sistēmā, to sagraušanas deformācijas vērtības samazinās. Deformācijas samazinājumu var izskaidrot ar to, ka noviecināšanas laikā var notikt sistēmas šķērssaistīšanās paaugstinātās temperatūras un mitruma dēļ.

3.5. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu mehānisko, reoloģisko un adhezīvo īpašību izpēte, izmantojot dažādus komerciāli pieejamus epoksīdus

3.5.1. Divkomponentu reālo sistēmu mehānisko īpašību analīze, izmantojot dažādus komerciāli pieejamus epoksīdus

Divkomponentu SIL/EP sistēmas sastāv no divām prepolimēru grupām. Sililterminēto prepolimēru ieguldījums jau vairākkārt tika apskatīts iepriekšējās nodaļās. Šajā apakšnodaļā analizēta dažādu EP saturošu savienojumu ietekme uz sistēmas īpašībām. Lai analizētu tās, tika izmantots SIL prepolimērs *SAX 520*, kas iepriekš uzrādījis augstas mehāniskās un adhezīvās īpašības. Tika izpētītas sešas alternatīvas *D. E. R. 331*.



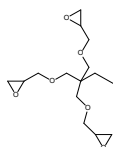
*D.E.R. 331*

*Eponex 1510*

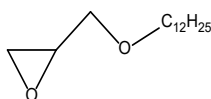


*D.E.R. 3412*

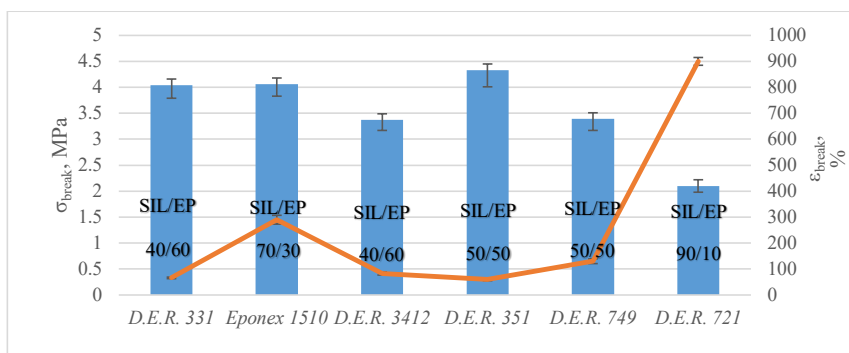
*D.E.R. 351*



*D.E.R. 749*

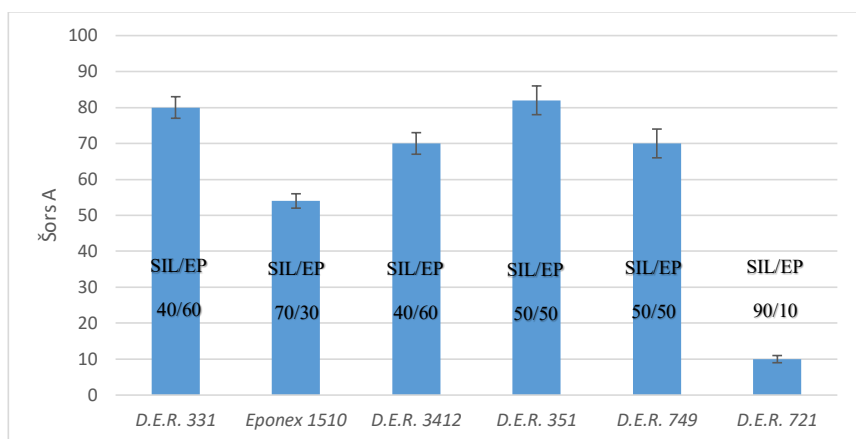


*D.E.R. 721*



3.5.1.1. att. SIL/EP sistēmu stipnes stiprība un deformācija pie sagraušanas pēc 28 dienu cietēšanas standartapstākļos – 23 °C un 50 % mitrumā (zilā histogramma – sagraušanas stiprība, oranžā līkne – sagraušanas deformācija).

3.5.1.1. attēlā redzamas maksimāli sasniedzamās stiprības vērtības stiepē pēc 28 dienu izturēšanas 23 °C 50 % mitrumā, ar pētītajiem epoksīdiem (promocijas darbā izpētītas SIL/EP komponentu attiecības no 100/0 līdz 30/70). Viens no galvenajiem pētījuma iemesliem bija bisfenola A saturošā *D. E. R. 331* potenciālā nomaīņa ar videi draudzīgākām alternatīvām. Četri no pieciem pētītajiem epoksīdiem uzrādīja salīdzinoši mazas procentuālās stiprības izmaiņas. Redzams, ka, analizējot mehānisko īpašību izmaiņas, tuvākais *D. E. R. 331* aizvietotājs bija *D. E. R. 351* (bisfenola A un F maisījums) un *Eponex 1510* (cikliskais epoksīds). Savukārt sistēmas stiprības vērtības stiepē strauji samazinājās, izmantojot monofunkcionālo *D. E. R. 721*, kas bloķēja polimēra ķēdes. Analizējot materiālu sagraušanas deformācijas vērtības (stiprības maksimumā), redzams, ka alternatīvo EP ievadīšana būtiski neizmainīja sistēmu īpašības (*D. E. R. 3412*, *D. E. R. 351* un *D. E. R. 749*) vai pat tās nedaudz palielināja (*Eponex 1510* un *D. E. R. 721*).



3.5.1.2. att. SIL/EP sistēmu cietība pēc Šora A skalas tās maksimālajās stipnes stiprības vērtībās pēc 28 dienu izturēšanas standartapstākļos – 23 °C un 50 % mitrumā.

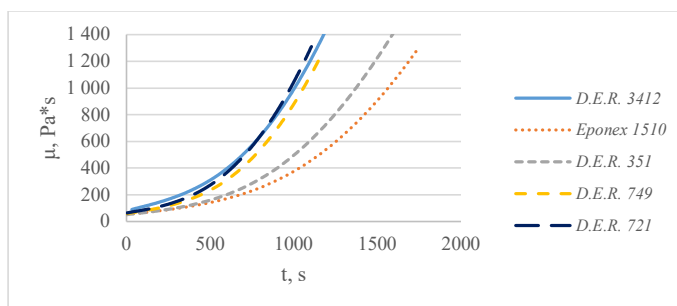


Cietību vērtības sistēmai ar *D. E. R. 351*, analogiski stiprības vērtībai stiepē, praktiski sakrita ar *D. E. R. 331*, savukārt sistēmām ar *D. E. R. 749*, *D. E. R. 3412* un *Eponex 1510* cietības vērtības samazinājās. Materiāla cietības straujais samazinājums (87 %) sistēmai ar *D. E. R. 721* ir vēl viens apliecinājums tam, ka monofunkcionālais epoksīds efektīvi bloķē polimēra ķēdi.

Rezultāti parāda, ka uz bisfenola A bāzēto *D. E. R. 331* visefektīvāk iespējams aizstāt ar sistēmu, kas satur *D. E. R. 351*. Sistēmu ar *D. E. R. 331* potenciāli iespējams aizstāt arī ar materiāliem, kas satur *Eponex 1510*, *D. E. R. 3412* un *D. E. R. 749*, taču tad jāreķinās ar lielākām mehānisko īpašību novirzēm.

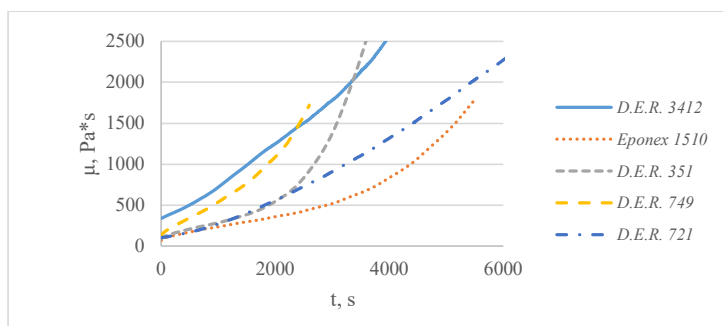
### 3.5.2. Divkomponentu reālo sistēmu reoloģisko īpašību analīze, izmantojot dažādus komerciāli pieejamus epoksīdus

Viskozitātes izmaiņas reālajām divkomponentu SIL/EP sistēmām pētītas pie prepolimēru attiecībām 80/20 un 50/50. Attiecīgās prepolimēru attiecības izvēlētas, tādēļ, ka pie prepolimēru attiecības 80/20 EP prepolimērs sāka būtiski ietekmēt sistēmas mehāniskās īpašības, savukārt pie SIL/EP attiecības 50/50 daudzi no materiāliem (*D. E. R. 351*, *D. E. R. 749* un *D. E. R. 3412*) uzrādīja maksimālās stiprības vērtības. Vēl vairāk palielinot EP prepolimēra koncentrāciju, materiāla stiprības un deformācijas vērtības strauji samazinājās.



#### 3.5.2.1. att. Viskozitātes izmaiņas laikā reālajām divkomponentu SIL sistēmām ar dažādiem EP, prepolimēru attiecība 80/20.

Kā redzams 3.5.2.1. attēlā, vislielākā ietekme uz viskozitātes izmaiņām ir *D. E. R. 351* un *Eponex 1510*, būtiski samazinot viskozitātes pieauguma ātrumu. Sistēmām ar *D. E. R. 3412*, *D. E. R. 749* un *D. E. R. 721* viskozitātes pieaugums praktiski neatšķīrās no *D. E. R. 331* sistēmas, kas liecina, ka pie šīs prepolimēru attiecības vislielākā ietekme uz viskozitātes izmaiņām ir SIL prepolimēram (*SAX 520*).



3.5.2.2. att. Viskozitātes izmaiņas laikā reālajām divkomponentu SIL sistēmām ar dažādiem EP, prepolimēru attiecība 50/50.

Palielinot EP prepolimēra koncentrāciju līdz 50 %, viskozitāšu pieauguma ātrumi samazinājās, liecinot, ka EP prepolimēra reaktivitāte ir mazāka nekā SIL prepolimēram. Visstraujākais viskozitātes pieaugums vērojams sistēmai ar epoksīdu *D. E. R. 749*, kas izskaidrojams ar tā augstāko funkcionalitāti ( $f = 3$ ). Vismazākie viskozitāšu pieauguma ātrumi vērojami sistēmām ar *Eponex 1510* un *D. E. R. 721*: epoksīds *Eponex 1510* ir cikliskais alkilepoksīds, kas ir mazāk reaģētspējīgs, salīdzinot ar aromātiskajiem epoksīdiem, savukārt *D. E. R. 721* ir ne tikai alkil tipa epoksīds, bet arī sistēmas bloķētājs, linearizējot polimēra ķēdi.

3.5.3. Divkomponentu reālo sistēmu adhezīvo īpašību analīze bīdē, izmantojot dažādus komerciāli pieejamus epoksīdus

Divkomponentu reālo sistēmu adhezīvo īpašību novērtēšanai tika izmantoti bīdes testi pret trim dažādiem substrātiem – polivinilhlorīdu (*PVC*), nerūsējošo tēraudu un koku (osis). Balstoties iepriekšējos rezultātos, tika izvēlēta kompozīcija, kurā SIL/EP attiecība bija 80/20.

Tikai viena no pētītajām sistēmām (*D. E. R. 749*) uzrādīja augstākas īpašības bīdē, kā arī 100 % kohezīvu sagraušanas raksturu pret *PVC* substrāta virsmu. Sistēmas uzrādīja augstas adhezīvās īpašības (izņemot sistēmu ar *D. E. R. 721*) pret nerūsējošā tērauda un koka virsmām. Pret attiecīgajiem substrātiem visaugstākās stiprības vērtības bīdē uzrādīja materiāli ar *D. E. R. 331*, *D. E. R. 351* un *Eponex 1510*. Sliktas adhezīvās īpašības pret visiem testētajiem substrātiem uzrādīja materiāls ar EP prepolimēru *D. E. R. 721*. Tas izskaidrojams ar to, ka attiecīgais epoksīds ir monofunkcionāls un bloķē polimēra tīkla virknes. Bīdes testu rezultāti parādīja, ka vislabākās vispārējās adhezīvās īpašības uzrādīja sistēma, kas saturēja *D. E. R. 749*.

3.5.3.1. tabula

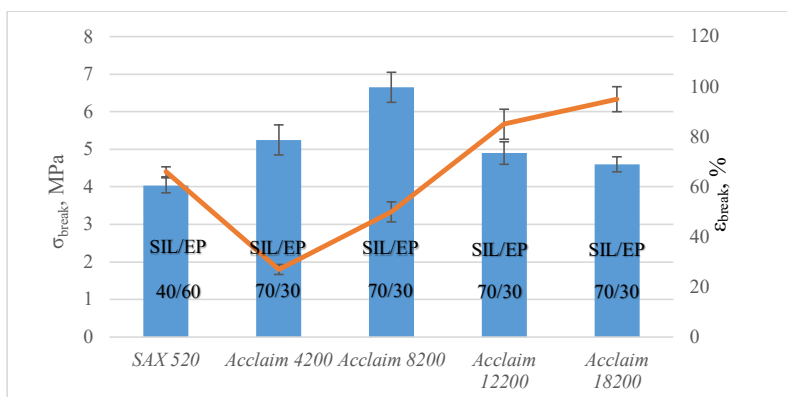
Divkomponentu SIL/EP sistēmas adhezīvās īpašības bīdē ar komerciāli pieejamiem epoksīdiem, SIL/EP attiecība 80/20

Substrāts	Dienas		Epoksīda tips					
			<i>D. E. R.</i> 331	<i>D. E. R.</i> 3412	<i>D. E. R.</i> 351	<i>D. E. R.</i> 749	<i>D. E. R.</i> 721	<i>Eponex</i> 1510
PVC	28	$\sigma_{\text{break}}$ , MPa	0,21	0,36	0,58	3,51	0,5	0,38
		$\epsilon_{\text{break}}$ , %	9	8,66	11,50	42	32	4,69
		Atslāņošanās raksturs	C10A90	C15A95	C25A75	C100	C20A80	C20A80
Nerūsējošais tērauds	28	$\sigma_{\text{break}}$ , MPa	5,5	4,37	5,85	4,34	0,47	5,81
		$\epsilon_{\text{break}}$ , %	14,5	41,43	17,50	27,1	30	36
		Atslāņošanās slānis	C100	C100	C100	C100	C10A90	C100
Koks (osis)	28	$\sigma_{\text{break}}$ , MPa	4,3	3,98	5,20	3,52	0,49	4,62
		$\epsilon_{\text{break}}$ , %	30	30,50	21,08	30,8	30,2	26,3
		Atslāņošanās slānis	C100	C100	C100	C100	C15A85	C100

3.6. Divkomponentu SIL/EP reālo sistēmu mehānisko, reoloģisko un adhezīvo īpašību izpēte, izmantojot pašsintezētos SIL prepolimērus

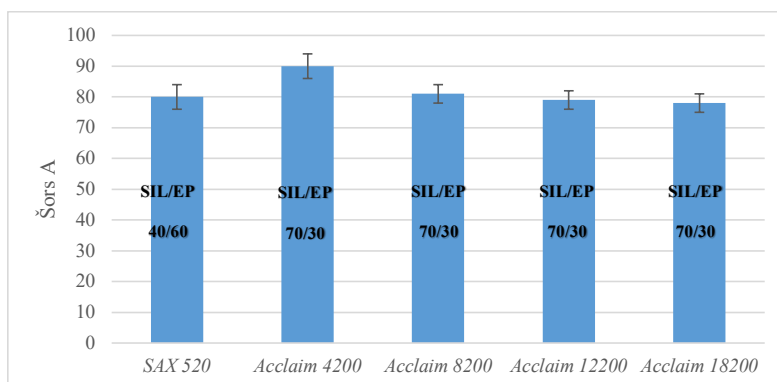
3.6.1. Divkomponentu reālo sistēmu mehānisko īpašību analīze, izmantojot pašsintezētos SIL prepolimērus

3.4.2. apakšnodaļā izklāstītie rezultāti par reālo un modeļsistēmu mehāniskajām īpašībām stiepē liecina, ka, sistēmai pievienojot piedevas, materiālu maksimālā sagraušanas stiprība samazinās, taču deformācijas vērtības palielinās. Šāds efekts tiek novērots piedevu (pildvielas, plastifikators u. c.) ietekmes uz materiāla īpašībām dēļ, praktiski izlīdzinot materiāla sagraušanas stiprības vērtības SIL/EP prepolimēru intervālā no 90/10 līdz 40/60. Modeļeksperimenti ar pašsintezētajiem prepolimēriem parādīja, ka daži no tiem spēj vēl vairāk paaugstināt materiāla sagraušanas stiprības vērtības, tādēļ tika izveidotas reālās sistēmas ar tiem, noteiktas to mehāniskās īpašības stiepē un materiālu cietība.



3.6.1.1. att. SIL/EP reālo sistēmu stiepes stiprība un deformācija pie sagraušanas pēc 28 dienu cietēšanas 23 °C un 50 % mitrumā.

Divkomponentu SIL/EP modeļsistēmas ar pašsintezētajiem SIL prepolimēriem pēc 28 dienām uzrādīja augstākas (maksimumos) sagraušanas stiprības vērtības, salīdzinot ar reālo sistēmu, kurā izmantots komerciāli pieejamais SIL prepolimērs SAX 520. Materiālu sagraušanas deformāciju vērtības palielinājās, palielinoties SIL prepolimēru molekumai: *Acclaim 4200* ( $\epsilon_{\text{break}} = 27\%$ ) < *Acclaim 8200* ( $\epsilon_{\text{break}} = 50\%$ ) < *Acclaim 12200* ( $\epsilon_{\text{break}} = 85\%$ ) < *Acclaim 18200* ( $\epsilon_{\text{break}} = 95\%$ ). Iepriekš apskatītajos modeļsistēmu eksperimentos ar pašsintezētajiem prepolimēriem (3.3.1. apakšnodaļa) tika secināts, ka materiālu sagraušanas stiprība stiepē palielinās, taču strauji samazinās deformāciju rādītāji, kas varētu apgrūtināt to lietojamību. Šo trūkumu daļēji atrisina sistēmā ievadītās piedevas, kas materiāla sagraušanas deformāciju vērtības paaugstināja attiecīgi no 1,8 (*Acclaim 4200*) līdz 4,75 (*Acclaim 18200*) reizēm, salīdzinot ar šo modeļsistēmu vērtībām, tādējādi paaugstinot arī to potenciālās lietošanas iespējas.



3.6.1.2. att. SIL/EP reālo sistēmu cietība pēc Šora A skalas tās maksimālajās stiepes stiprības vērtībās pēc 28 dienu izturēšanas 23 °C un 50 % mitrumā.

Trīs no četrām pētītajām reālajām sistēmām ar pašsintezētajiem SIL prepolimēriem uzrādīja praktiski vienādas materiālu cietības vērtības. Sistēma ar SIL prepolimēru *Acclaim 4200* uzrādīja augstāko cietību, jo tai ir lielākais šķērssaišu blīvums.

3.6.2. Divkomponentu reālo sistēmu adhezīvo īpašību analīze bīdē, izmantojot pašsintizētus SIL prepolimērus

Kompozīciju adhēzijas novērtēšanai tika izmantots bīdes tests pret trim dažādiem substrātiem – polivinilhlorīdu (*PVC*), nerūsējošo tēraudu, koku (osis). Balstoties iepriekšējos rezultātos, tika izvēlēta kompozīcija ar SIL/EP attiecību 80/20.

3.6.2.1. tabula

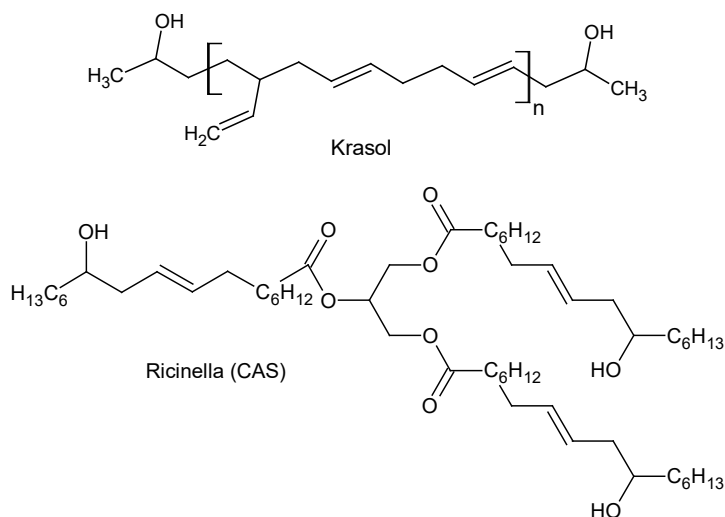
Divkomponentu SIL/EP sistēmas adhezīvās īpašības bīdē ar pašsintezētajiem SIL prepolimēriem, SIL/EP attiecība 80/20

Substrāts	Dienas		SIL prepolimērs			
			<i>Acclaim 4200</i>	<i>Acclaim 8200</i>	<i>Acclaim 12200</i>	<i>Acclaim 18200</i>
<i>PVC</i>	28	$\sigma_{\text{break}}$ , MPa	0,23	0,43	0,9	0,63
		$\epsilon_{\text{break}}$ , %	1,94	4,8	12,1	6,1
		Atslāņošanās raksturs	C20A80	C20A80	C70A30	C60A40
Nerūsējošais tērauds	28	$\sigma_{\text{break}}$ , MPa	4,83	5,98	3,92	2,23
		$\epsilon_{\text{break}}$ , %	8,19	14,37	17,5	12,95
		Atslāņošanās raksturs	C100	C100	C100	C90A10
Koks (osis)	28	$\sigma_{\text{break}}$ , MPa	3,74	4,84	3,47	1,95
		$\epsilon_{\text{break}}$ , %	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, taču salīdzinoši sliktus pret *PVC*. Adhēzija pret *PVC* uzlabojās, palielinoties prepolimēru molekulmasai, jo palielinās poliētera saturs un līdz ar to arī sistēmas polaritāte, uzlabojot adhēziju pret *PVC* substrātu. Pazeminātos rezultātus ar *Acclaim 18200* savukārt var izskaidrot ar tā slikto savietojamību ar EP prepolimēru (skat. modeļeksperimentu rezultātus). Sistēmas ar *Acclaim 4200*, *Acclaim 8200* un *Acclaim 12200* uzrādīja bīdes stiprību virs 3 MPa, maksimumā sasniedzot 5,98 MPa (*Acclaim 8200*). Rezultāts liecina, ka limitējošais faktors ir nevis adhezīvā saite, bet gan materiāla stiprība, tādēļ augstāko rezultātu uzrādīja sistēma ar *Acclaim 8200*. Stiprības vērtība samazinājās sistēmai ar *Acclaim 18200* iepriekš minēto iemeslu dēļ. Sistēmu adhezīvās īpašības, analogiski kā references (*SAX 520/D. E. R. 331*) materiālam, pret koka substrātu pasliktinājās, tomēr joprojām uzrādīja relatīvi augstas bīdes stiprības vērtības.

3.7. Reālo sistēmu izveide no pašsintezētiem sililterminētiem prepolimēriem, kas satur bioloģiski atgūstamas izejvielas

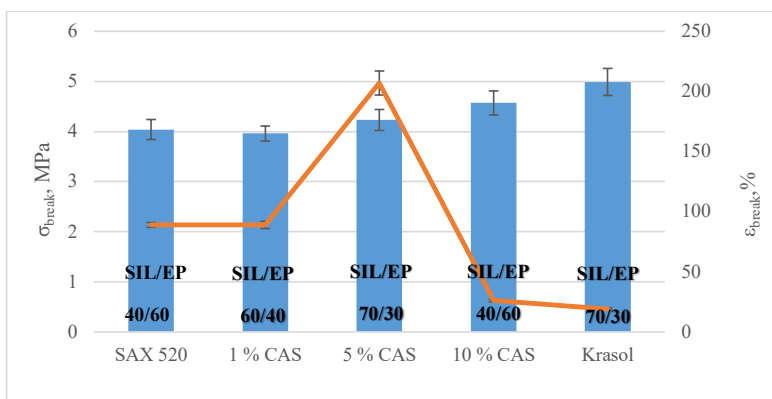
Promocijas darba gaitā sintezēti divi SIL prepolimēri no rīcineļļas un farnesola, no kura izveidots poliols, izmantojot baktērijas.



3.7.1. att. Bioloģiski atgūstami polioli (*Krasol* un rīcineļļa).

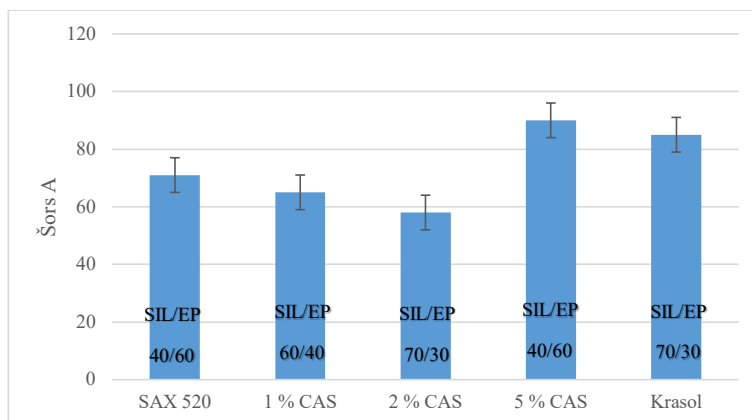
3.7.1. Divkomponentu reālo sistēmu mehānisko īpašību analīze, izmantojot bioloģiski atgūstamos polioli

Naftas rezervēm samazinoties, aizvien lielāka uzmanība tiek pievērsta bioloģiski atgūstamajām izejvielām, lai ar tām aizstātu naftas produktus vai samazinātu to koncentrāciju. Promocijas darbā tika apskatītas divas bioloģiski atjaunojamas izejvielas: rīcineļļa (*CAS*) un no farnesola (ar baktēriju palīdzību) iegūts poliols (*Krasol*). No šiem polioliem tika sintezēti SIL prepolimēri (3.7.1. att.): *CAS* un *Krasol*, kas tika integrēti reālo sistēmu receptūrās, testējot to mehāniskās un adhezīvās īpašības. Receptūrās SIL prepolimēru bija iespējams 100 % aizstāt ar *Krasol*, savukārt *CAS* prepolimēra gadījumā to nebija iespējams izdarīt prepolimēra augstās viskozitātes dēļ (400 Pa\*s), tādēļ tika izmantots komerciālais *SAX 520*, kas daļēji tika aizstāts ar *CAS* 1 %, 5 % un 10 % no kopējā SIL satura.



3.7.1.1. att. SIL/EP reālo sistēmu (SIL prepolimēriem no bioloģiski atjaunojamām izejvielām) stiprība un deformācija pie sagraušanas pēc 28 dienu cietēšanas 23 °C un 50 % mitrumā.

Komerציālo SIL prepolimēru aizvietojo ar CAS prepolimēru, sistēmas sagraušanas stiprība palielinājās. Maksimālā sagraušanas stiprība stiepē tika sasniegta pie 10 % CAS koncentrācijas – 4,57 MPa (13 %), tomēr sistēmas deformācija nozīmīgi samazinājās: 26 % (242 %). 3.7.1.1. attēlā redzams, ka testēto materiālu sagraušanas deformāciju vērtības nozīmīgi atšķiras, tas skaidrojams ar to, ka maksimālā materiālu sagraušanas stiprība bija pie dažādām prepolimēru SIL/EP attiecībām – SAX 520 (50/50), 1 % CAS (60/40), 5 % CAS (70/30), 10 % CAS (40/60), Krasol (50/50).



3.7.1.1. att. SIL/EP reālo sistēmu (SIL prepolimēriem no bioloģiski atjaunojamām izejvielām) cietība pēc Šora A skalas tās maksimālajās stiepes stiprības vērtībās pēc 28 dienu izturēšanas 23 °C un 50 % mitrumā.

Šora A cietību vērtību svārstības (sagraušanas stiprības maksimumos) sistēmās ar CAS prepolimēru atkarīgas no SIL/EP attiecības, jo lielāka bija EP koncentrācija, jo

materiāla cietība bija augstāka. References sistēmai ar komerciālo prepolimēru *SAX 520* sagraušanas stiprības maksimums ir tajā pašā *SIL/EP* prepolimēru attiecībā, kā tas ir sistēmai ar *Krasol*, tomēr sistēmai ar *Krasol* stiprības un cietības vērtības palielinājās, savukārt deformācijas vērtības samazinājās, norādot, ka sistēmai ar *Krasol* ir lielāks šķērssaīšu blīvums.

Analizējot iegūtos rezultātus, iespējams secināt, ka visefektīvāk materiāla mehāniskās īpašības stiepē paaugstināja sistēma, kurā aizstāti 5 % no komerciālā *SAX 520* ar *CAS* prepolimēru, kas sintezēts no rīcineļļas. Reālās sistēmas sagraušanas stiprība (maksimumā) palielinājās par 5 %, kā arī deformācija palielinājās par 133 %. Tas skaidrojams ar to, ka *CAS* prepolimērs ir ar augstu šķērssaistīšanās blīvumu, kas noteiktā intervālā pastiprina polimēra tīklu, kā arī to orientē, bet, turpinot palielinot tā koncentrāciju, palielina šķērssaīšu blīvumu, padarot materiālu trauslu, samazinot sistēmas mehāniskās īpašības.

3.7.2. Divkomponentu reālo *SIL/EP* sistēmu adhezīvo īpašību analīze atkarībā no pašsintezētiem sililterminētiem prepolimēriem, kas satur bioloģiski atgūstamas izejvielas

Analoģiski iepriekšējiem materiālu adhēzijas eksperimentiem bīdē, tika izvēlēta divkomponenta adhezīva *SIL/EP* attiecību 80/20, saglabājot pētāmo substrātu tipus – *PVC*, nerūsējošais tēraudu un koku. Materiālu testēšanas rezultāti bīdē apkopoti 3.7.2.1. tabulā.



3.7.2.1. tabula

Divkomponentu SIL/EP sistēmas adhezīvās īpašības bīdē ar pašsintezētajiem SIL prepolimēriem no bioloģiski atgūstamiem polioliem, SIL/EP attiecība 80/20

Substrāts	Dienas		SIL/EP	1 % CAS	5 % CAS	10 % CAS	Krasol F3000
PVC	28	$\sigma_{\text{break}}$ , MPa	0,41	0,46	0,57	0,81	0,43
		$\epsilon_{\text{break}}$ , %	5,1	6,11	5,97	11,21	5,4
		Atslāņošanās raksturs	C10A90	C10A90	C30A70	C100	C20A80
Nerūsējošais tērauds	28	$\sigma_{\text{break}}$ , MPa	4,95	5,02	6,26	5,46	4,6
		$\epsilon_{\text{break}}$ , %	26,08	24,53	22,39	16,92	14,3
		Atslāņošanās raksturs	C100	C100	C100	C100	C100
Koks (osis)	28	$\sigma_{\text{break}}$ , MPa	4,12	4,58	4,48	5,47	4,32
		$\epsilon_{\text{break}}$ , %	27,53	26,19	30,5	21,83	15,4
		Atslāņošanās raksturs	C100	C100	C100	C100	C100

3.7.2.1. tabulā apkopotie rezultāti liecina, ka nozīmīgu adhēzijas uzlabojumu pret PVC substrātu iespējams panākt, pievienojot sistēmai vismaz 5 % CAS prepolimēra. Rezultāti korelē ar iepriekš iegūtajiem rezultātiem – CAS molekulai ir līdzīgi struktūras fragmenti kā D. E. R. 749 prepolimēram, kas kombinācijā ar SAX 520 uzrādīja augstu adhēziju pret PVC substrātu. Sistēma ar Krasol F3000 saturošu SIL prepolimēru neuzlaboja adhēziju pret PVC, salīdzinot ar referenes materiālu. Pievienojot sistēmai CAS prepolimēru, adhēzija pret nerūsējošo tēraudu uzlabojās, salīdzinot ar referenes materiālu, tomēr, vēl vairāk palielinot CAS prepolimēra koncentrāciju, adhēzija samazinās, jo palielinās šķērssaišu blīvums, samazinoties polimēra mobilitātei. Palielinot šķērssaišu blīvumu līdz noteiktai koncentrācijai (5 %), materiāla mehāniskās un adhezīvās īpašības palielinās, pārsniedzot šo robežu, materiāls paliek stings un nespēj efektīvi piekļūt substrāta virsmai, tā samazinoties adhēzijai. Analizējot literatūras datus par adhēziju pret koka tipa substrātiem, adhēzija veidojās sliktāk, salīdzinot ar nerūsējošā tērauda substrātu, jo koksne satur dažādas eļļas vai sveķus.

### 3.8. Divkomponentu SIL/EP materiāla izveide industriālā daudzumā

Sadarbībā ar kompāniju SIA “Tenachem” tika veikti divkomponentu SIL/EP sistēmas pētījumi, lai izveidotu komerciāli nozīmīgu materiālu. Pilni pētījumu rezultāti promocijas darbā atainoti netiks ar uzņēmumu noslēgtā konfidencialitātes līguma dēļ. Tomēr, vienojoties ar uzņēmumu, pētniecības darbā ir atļauts publicēt vienu no industriāli izveidotajām receptūrām.

### 3.8.1. Divkomponentu SIL/EP industriālā produkta receptūra un reoloģiskās īpašības

Divkomponentu SIL/EP sistēmas receptūra parādīta 3.8.1.1. 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).

3.8.1.1. tabula

#### Divkomponentu SIL/EP sistēmas receptūra

##### SIL komponente

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

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

##### EP komponente

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

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

3.8.1.1. attēlā redzams rekomendējamais materiāla iepakojums. A un B komponenti, uzglabāti atsevišķos kārtiņdos, tiek samaisīti ar speciāli izveidotu uzgali, kurā iebūvēts ekstrūdera tipa maisītājs.



3.8.1.1. att. Divkomponentu SIL/EP uzglabāšanas iepakojums.

Materiāla novecināšana tika veikta 3.8.1.1. attēlā redzamajā iepakojumā, septiņas un 28 dienas uzglabājot materiālu paaugstinātā temperatūrā (70 °C). Izvēlētie vecināšanas apstākļi attiecīgi atbilst sešu un divu gadu uzglabāšanas stabilitātei saskaņā ar uzņēmuma iekšējo standartu. Divkomponentu sistēmas komponentu A un B uzglabāšanas stabilitāte izvērtēta, nosakot viskozitāšu izmaiņu četros dažādos bīdes ātrumos (0,2 s<sup>-1</sup>; 0,5 s<sup>-1</sup>; 1 s<sup>-1</sup>; 10,0 s<sup>-1</sup>), no kuriem zemākais atbilst praktiski nekustīgam materiālam, augstākais – ekstrūzijas laikā izraisītajam spriegumam.

3.8.1.2. tabula

Industriālā divkomponentu SIL/EP materiāla A (SIL) un B (EP) komponentu viskozitāšu maiņa vecināšanas laikā

	Nevecināts	Vecināts 7 dienas 70 °C temperatūrā	Vecināts 28 dienas 70 °C temperatūrā
<b>A komponents</b>			
0,2 s <sup>-1</sup> , Pa*s	1551	1520	1490
0,5 s <sup>-1</sup> , Pa*s	827	835	846
1 s <sup>-1</sup> , Pa*s	515	523	537
10 s <sup>-1</sup> , Pa*s	136	142	158
<b>B komponents</b>			
0,2 s <sup>-1</sup> , Pa*s	569	573	550
0,5 s <sup>-1</sup> , Pa*s	281	282	292
1 s <sup>-1</sup> , Pa*s	173	172	189
10 s <sup>-1</sup> , Pa*s	50	49	73

3.8.1.2. tabulā apkopotie rezultāti liecina, ka A komponentam ir aptuveni trīs reizes lielāka viskozitāte nekā B komponentam. Novecinot A un B komponentus, rezultāti liecina, ka pēc septiņām dienām 70 °C komponentu viskozitātes praktiski nemainās, salīdzinot ar sākotnējām vērtībām, kas liecina, ka materiālam ir laba uzglabāšanas stabilitāte vismaz sešus mēnešus. Novecinot materiālu 28 dienas 70 °C temperatūrā, viskozitāte pie 0,2 s<sup>-1</sup> bīdes ātruma būtiski nemainās, pie 10 s<sup>-1</sup> bīdes ātruma – palielinās, kas liecina, ka SIL un EP prepolimēri ir izveidojuši dimērus, trimerus un citus augstākas molekulmasas savienojumus. Komponentu viskozitātes palielinājās attiecīgi par 16 % (A komponents) un 46 % (B komponents), kas būtiski neierobežo materiāla samaisīšanu un izspiešanu no kārtidža. Komponentu viskozitātei būtu jāpaaugstinās aptuveni piecas reizes, lai nevarētu izmantot paredzēto ekstrūdera tipa maisītāju.

### 3.8.2. Divkomponentu SIL/EP industriālā produkta mehānisko un adhezīvo īpašību novērtējums

Divkomponentu SIL/EP industriālā produkta stiepes stiprības sagraušanas rādītāju un Šora A cietības maiņa termiskās novecināšanas laikā redzama 3.8.2.1. tabulā.

3.8.2.1. tabula

Industriālā divkomponentu SIL/EP materiāla mehānisko īpašību izmaiņas vecināšanas laikā

	Nevecināts	Vecināts 7 dienas 70 °C temperatūrā	Vecināts 28 dienas 70 °C temperatūrā
<b>24 h</b>			
$\sigma_{\text{break}}$ , MPa	1,78	1,72	1,68
$\epsilon_{\text{break}}$ , %	526	480	470
<i>Shors A</i>	54	55	54
<b>7 dienas</b>			
$\sigma_{\text{break}}$ , MPa	3,10	2,88	2,71
$\epsilon_{\text{break}}$ , %	128	115	105
<i>Shors A</i>	55	56	56
<b>28 dienas</b>			
$\sigma_{\text{break}}$ , MPa	3,92	3,8	3,64
$\epsilon_{\text{break}}$ , %	95	91	82
<i>Shors A</i>	57	58	57

Nevecinātais materiāls jau pēc 24 stundām sasniedza relatīvu augstu stiprības vērtību (1,78 MPa) stiepē, kas palielinājās laikā par 174 % (septiņas dienas) un 220 % (28 dienas), joprojām saglabājot augstu sagraušanas deformāciju 95 % (28 dienas). Materiālu novecinot, mehāniskās īpašības stiepē samazinājās, kas izskaidrojams ar prepolimēru sazarošanos un molekulmasas palielināšanos, kas izraisa dzīvotspējas samazinājumu, tādējādi polimēra virknes nespēj izveidot maksimāli efektīvāko 3D sakārtojumu. Tomēr materiāla mehānisko īpašību izmaiņas stiepē (nevecinātam materiālam pret 28 dienas 70 °C vecinātu) bija niecīgas – 7 % ( $\sigma_{\text{break}}$ ) un 13 % ( $\epsilon_{\text{break}}$ ). No tā var secināt, ka materiālu var arī lietot pēc divu gadu uzglabāšanas.

### 3.8.3. Divkomponentu SIL/EP industriālā produkta adhezīvo īpašību novērtējums

3.8.3.1. tabulā apkopotas divkomponentu SIL/EP materiāla adhezīvās īpašības, kas noteiktas atslāņošanas testa laikā. Redzams, ka nevecinātiem paraugiem pēc septiņu dienu izturēšanas standartapstākļos (23 °C temperatūrā un 50 % RH) raksturīgs 100 % kohezīvs atslāņošanās raksturs pret visiem pētītajiem substrātiem: betons, cinks, nerūsējošais tērauds, anodizēts alumīnijs, alumīnijs, polivinilhlorīds (PVC) un koks.

Vecinātiem komponentiem adhēzijas raksturs pasliktinājās sazarotāku un augstākas molekulas prepolimēru veidošanās dēļ, kas samazināja makromolekulu kustīgumu, apgrūtinot to piekļuvi substrātu virsmai.

### 3.8.3.1. tabula

Industriālā divkomponentu SIL/EP materiāla adhēzīvo īpašību (atslāņošanas tests) izmaiņas vecināšanas laikā

	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

Izveidotajam materiālam tika veikti bīdes testi, lai novērtētu tā adhēzīvās īpašības bīdē pret trīs dažādiem substrātiem: anodizēta alumīnija, polivihlorīda (*PVC*) un koka (3.8.3.2. tab.). Pirms vecināšanas bīdes stiprība pret anodizētu alumīniju un koku sasniedza attiecīgi 3,47 MPa un 3,58 MPa, kas salīdzināmas ar stiprības vērtībām stiepē. Tas liecina, ka pret attiecīgajiem substrātiem ir laba adhēzija un limitējošais faktors testā ir adhēzīva iekšējā stiprība. Vienlaikus bīdes stiprība pret *PVC* substrātu pēc septiņu dienu izturēšanas standartapstākļos (23 °C temperatūrā un 50 % *RH*) sasniedza 1,51 MPa, kas liecina, ka adhēzija pret šo substrātu ir vājāka, salīdzinot ar adhēziju pret koka un anodizēta alumīnija substrātiem. Novecinot komponentus, bīdes stiprības un deformācijas vērtības samazinājās, tādējādi liecinot par adhēzijas pasliktināšanos, vecinot materiālu. Vecinātajiem materiāliem (28 dienas 70 °C) bīdes stiprības uz anodizētu alumīniju samazinājās par 21 % (deformācija 17 %), *PVC* – par 42 % (deformācija 15 %), koku – par 14 % (deformācija 7 %). Prognozēts, ka hermētiķi/adhēzīvu iespējams izmantot tādās nozarēs kā būvniecība, autobūve.

Industriālā divkomponentu SIL/EP materiāla adhezīvo īpašību (bīdes tests) izmaiņas vecināšanas laikā

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

## Secinājumi

Promocijas darba gaitā pētītas divkomponentu sililterminētu prepolimēru (SIL)/epoksīdsaturošu prepolimēru (EP) kompozīcijas. Analizēta tādu sistēmas elementu kā prepolimēru (SIL, EP), katalizatoru, kompatibilizatoru, plastifikatoru, pildvielu, ūdens absorbācijas aģentu ietekme uz sistēmu mehāniskajām, reoloģiskajām, adhezīvajām un vecošanas īpašībām. Promocijas darba literatūras apskatā analizētas vairākas polimēru sistēmas un to vispārējās ķīmiskās īpašības, kā arī izvērtēti adhezīvu un hermētiķu tirgū pieejamie materiāli. Šīs analīzes rezultātā promocijas darbā izstrādāti jauni industriālas nozīmes divkomponentu materiāli. Promocijas darbā apskatīti ne tikai komerciāli pieejami prepolimēri, bet arī veikta alternatīvu SIL prepolimēru sintēze no dažādiem poliētera un bioloģiski atjaunojamiem polioliem. Izvērtēts iegūto materiālu potenciālais lietojums, izveidojot divkomponenta SIL/EP hermētiķi industriālā apjomā.

- Izvērtējot SIL/EP divkomponentu sistēmu kompatibilizēšanas iespējas, konstatēts, ka, salīdzinot ar sistēmām bez kompatibilizatora un ar kompatibilizatoriem, kas 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, kas selektīvi reaģē ar epoksīdgrupu saturošiem savienojumiem:
  - sam* kompatibilizatora gadījumā stiepes stiprību bija iespējams palielināt par 288 % (6,18 MPa), *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 gēlpunktu neatkarīgi no prepolimēru SIL/EP attiecības, tādējādi netieši norādot, ka veidojās vienots polimēra tīkls.
2. Aizvietojot šobrīd plaši izmantoto *SAX 520* ar SIL prepolimēriem, sintezētiem no polioliem ar dažādu molekulu masu (4200–18200 g/mol), konstatēts, ka:
- SIL prepolimēru sintēzei vispiemērotākais katalizators ir *Dabco 33LV* koncentrācijā  $w = 0,003 \%$ , kas katalizēja prepolimēru sintēzi, kā arī nodrošināja vislabāko uzglabāšanas stabilitāti;
  - trīs no četriem sintezētajiem prepolimēriem (*Acclaim 4200*, *Acclaim 8200* un *Acclaim 12200*) uzrādīja par 25 %, 50 % un 4 % augstākas sagraušanas stiprības vērtības stiepē, salīdzinot ar references sistēmu *SAX 520/D. E. R. 331* (6,18 MPa);
  - ievadot pašsintezētos SIL prepolimērus reālajās sistēmās, iespējams sasniegt augstas sagraušanas stiprības vērtības ( $> 8$  MPa), tādējādi paverot iespēju izmantot izstrādātās SIL/EP sistēmas automašīnu vājstiklu ielīmēšanai, kā arī citiem inženiertehniskajiem lietojumiem.
3. Integrējot divkomponentu sistēmās mikrobioloģiski sintezētus vai no rīcineļļas iegūtus polioliem, iespējams uzlabot noteiktas mehāniskās un adhēzīvās īpašības, salīdzinot ar *SAX 520/D. E. R. 331* sistēmām, proti:
- divkomponentu sistēmas ar prepolimēru, kas sintezēts no rīcineļļas, 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;
  - 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 ( $\epsilon_{\text{break}} = 46 \%$ ), salīdzinot 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:
- 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*, liecinot par to, ka tos var izmantot kā alternatīvas. Maksimāli sasniegtā stiepes stiprība sistēmām ar *Eponex 1510* bija  $\sigma_{\text{break}} = 4,06$  MPa pie  $\epsilon_{\text{break}} = 290 \%$  un  $\sigma_{\text{break}} = 4,31$  MPa pie  $\epsilon_{\text{break}} = 60 \%$  sistēmām ar *D. E. R. 351*, salīdzinot ar  $\sigma_{\text{break}} = 4,04$  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 darba gaitā gūtās zināšanas, īstenota tehnoloģiju pārnese un industriālā apjomā izveidots, kā arī pie klienta pārbaudīts SIL/EP adhezīvs ar relatīvi augstām mehāniskajām īpašībām un adhēziju pret plašu substrātu skaitu, konkrētajā gadījumā to izmantojot metāla karkasu salīmēšanā.



### Promocijas darba īss kopsavilkums/rekomendācijas

Promocijas darba gaitā 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, kas iegūtas ne tikai no komerciāli pieejamiem prepolimēriem, bet arī laboratorijā sintezētiem polioliem, daļa no kuriem bija no videi draudzīgām ilgtspējīgām izejvielām.

Promocijas darbā 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*), kas katalizē reakciju jau pie salīdzinoši mazām koncentrācijām ( $w = 0,2\%$ ), gan amīnu saturošo DBU katalizatoru, kas ir efektīvs 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 tika dota *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, kas saturēja sekundāro amīna grupu – N-butil-3-aminopropiltrimetoksisilāns (*sam*) un bis(3-(trimetoksisilil)propilamīns (*bsa*), kas ļāva iegūt sistēmas ar augstākām mehāniskajām īpašībām stiepē, salīdzinot ar sistēmām bez kompatibilizatora un sistēmām ar kompatibilizatoriem, kas 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, liecinot, 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 liecinot par to, ka veidojas 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), kas 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, uzglabāšanas laikā viskozitātei būtiski nemainoties;
- b) palielinoties pašsintezēto SIL prepolimēru molekulmasai, samazinās to šķīdība/savietojamība ar epoksīda sveķiem;
- c) sistēmas ar sintezētiem SIL prepolimēriem ar molekulmasu 4200 g/mol 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 ( $\epsilon_{\text{break}} = 18 \%$ ), savukārt, 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 lietotā SIL prepolimēra ir iespējams mainīt materiāla īpašības plašā diapazonā, kas potenciāli dod iespēju materiālu izmantot dažādās nozarēs.

Promocijas darbā izpētītas vairākas ūdens absorbcijas metodes, ko 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, kas ne tikai visefektīvāk palielināja tās uzglabāšanas stabilitāti, bet arī potenciāli uzlabo materiāla adhēziju.

Sākotnējie pētījumi tika veikti, 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 uzlabojās pret visiem pētītajiem substrātiem (*PVC*, sakausējumiem MS 63 un 5005, nerūsējošo tēraudu, varu, stikla šķiedras epoksīda kompozītu, *EPDM*, poliamīdu un *PMMA*), savukārt 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 uzlabojās 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 darbā 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 gaitā 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, salīdzinot ar *D. E. R. 331/SAX520* bāzētajām sistēmām, liecinot, 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, kas sintezēti no bioloģiski atjaunojamiem resursiem (rīcinella 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 pašsintezētos SIL prepolimērus reālajās sistēmās, 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, kas sintezēts no rīcinellas, ne tikai paaugstinājās stiprību stiepē ( $\sigma_{\text{break}} = 3,63$  MPa SIL/EP attiecībā 80/20), bet arī uzlabojās materiāla adhēziju pret *PVC* substrātu, sasniedzot stiprību bīdē 1,3 MPa, kas bija trīs reizes lielāka nekā sistēmai bez SIL prepolimēra uz rīcinellas bāzes;
- d) divkomponentu sistēmās ar *Krasol F3000* prepolimēru paaugstinājās sagraušanas stiprības vērtības stiepē ( $\sigma_{\text{break}} = 4,97$  MPa), taču samazinājās sagraušanas deformācijas vērtības ( $\epsilon_{\text{break}} = 46$  % sagraušanas stiprības maksimumā).

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