

**UNIVERSITATEA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE CHIMIE
ȘCOALA DOCTORALĂ ÎN CHIMIE**

REZUMAT

TEZĂ DE DOCTORAT

**ADEZIV CU MEDIU DE DISPERSIE APOS PE BAZĂ DE
ELASTOMERI**

Doctorand:

Laurenția Alexandrescu

Conducător doctorat:

Prof. Dr. Minodora Leca



2012

INTRODUCERE

Datorită lărgirii considerabile a domeniilor în care sunt utilizați, producția de adezivi s-a extins și s-a diversificat în ultimii ani. Totodată, s-au obținut adezivi cu proprietăți prestabilite optime atât în ceea ce privește obținerea cât și tipurile de îmbinări. Dar, pe lângă valori optime ale proprietăților reologice și de aderență, adezivii trebuie să îndeplinească și alte condiții: să nu fie toxici, inflamabili și să nu polueze mediul. Adezivii clasici, pe bază de compuși organici volatili, nu întrunesc în totalitate aceste cerințe.

În 2004, prin HG nr. 254, Guvernul României a adoptat Directiva Europeană de acordare a etichetei ecologice pentru articolele de încălțăminte și marochinărie, care precizează cantitatea totală de compuși organici volatili (COV) permisă a fi utilizată în timpul asamblării finale (lipire cu adezivi) a articolelor de încălțăminte, respectiv 25 mg COV/pereche la încălțăminte pentru adulți și 20 mg COV/pereche la încălțăminte pentru copii. Din motive de poluare, pericol de incendiu și economice, adezivii cu mediu de dispersie apos au devenit din ce în ce mai utilizați, tinzând să înlocuiască practic complet adezivii pe bază de solvenți organici, dar aceștia trebuie să prezinte performanțe comparabile.

Teza de doctorat este structurată în două părți:

Cercetarea bibliografică, care cuprinde 4 capitole:

Capitolul 1, în care sunt prezentate date de literatură privind noțiunile generale de adeziv și adeziune.

Capitolul 2, care conține obținerea sistemelor disperse cu mediu apos, adezivii cu asemenea mediu, cerințele privind performanțele și factorii care asigură succesul aplicării.

Capitolul 3, care cuprinde date de literatură privind grefarea elastomerilor.

Capitolul 4, ce conține date despre utilizarea adezivilor în industria de încălțăminte.

Cercetarea experimentală, constituită din 5 capitole, și încheiată cu concluziile generale ale lucrării.

Capitolul 5 prezintă reactivii, materialele utilizate, pregătirea probelor și aparatura folosită pentru caracterizarea dispersiilor adezive preparate.

Capitolul 6 cuprinde principalele tehnologii utilizate pentru obținerea dispersiilor adezive de policloropren grefat chimic cu metacrilat de metil, pentru a îmbunătăți aderența perechilor de de suporturi diferite sau identice, care au condus și la o cerere de brevet referitoare la obținere.

Capitolul 7 conține caracterizarea dispersiilor adezive din punctul de vedere al dimensiunilor și al distribuțiilor dimensiunilor particulelor, precum și al comportărilor reologice staționară și dinamică.

Capitolul 8 abordează caracterizarea filmelor obținute din dispersiile preparate prin îndepărtarea controlată a mediului de dispersie prin microscopie optică și electronică, difracție a razelor X și spectrometrie FT-IR.

Capitolul 9 prezintă rezultatele obținute pentru capacitățile de lipire ale dispersiilor adezive preparate pentru diferite perechi de suporturi.

Capitolul 10 prezintă concluziile generale.

1. NOȚIUNI GENERALE PRIVIND ADEZIVII ȘI ADEZIUNEA

În prezent, adezivii se utilizează practic în fabricarea tuturor produselor finite și, în multe cazuri, reprezintă cel mai sigur și convenabil mijloc de îmbinare.

1.1. Scurt istoric privind adezivii și utilizările

Cleipurile se cunosc și se utilizează de mult timp, vechii egipteni utilizându-le la placarea comorilor lui Tutankamon, iar vechiul cuvânt grecesc pentru clei, *κόλλα*, a fost transformat în coloid. Până în secolul 20 s-au utilizat cleiurile de origine vegetală sau animală. În secolul 20 s-au dezvoltat produsele sintetice și s-a introdus noțiunea de adeziv.

1.2. Adezivi și adeziune

Adezivii sunt definiți ca **materiale care, atunci când sunt aplicate pe suprafețele unor obiecte, pot să le îmbine și să reziste separării.**

Termenii **aderent** sau **substrat** se utilizează pentru un corp sau un material care urmează a fi îmbinat cu un adeziv. Alți termeni de bază sunt: **stabilitatea la depozitare (shelf-life)** – perioada în care un adeziv se poate depozita înainte de utilizare – și **timpul de păstrare în recipient (pot-life)** – timpul maxim între ultima amestecare și aplicare.

În principal, un adeziv trebuie să aibă capacitatea de a: [10,12]

(i) **umecta suprafețele**, adică **unghiul de contact cu suprafețele** pe care este aplicat **să fie apropiat de zero** (să se împrăștie sau să se etaleze); pentru aceasta este necesar contactul intim între adeziv și suprafață.

(ii) **întări**, pentru a deveni un solid puternic coeziv; aceasta se poate realiza prin reticulare chimică, eliminarea solventului/mediului de dispersie, sau răcire în cazul termoadezivilor.

Motivele care au dus la dezvoltarea adezivilor sunt:

- într-o imbinare cu adeziv forțele care acționează sunt distribuite pe suprafețe mai mari decât la îmbinările cu șuruburi sau nituri;
- se poate corecta lipsa stabilității dimensionale a materialelor cu proprietăți anizotrope;
- se pot asambla materiale de natură diferită: hârtie cu lemn sau metale, elastomeri sau plastomeni cu lemn sau metale, diferite metale între ele etc.;
- permit lipirea materialelor care nu se pot îmbina prin alte procedee (pulberi, fibre, hârtii, pânze abrazive, fibre neșesute, folii, foi subțiri din hârtie sau din materiale plastice etc.).

Un **dezavantaj** al adezivilor ca mijloc de îmbinare îl constituie micșorarea considerabilă a rezistenței produsă de prezența apei și a vaporilor săi. În plus, temperaturile de exploatare sunt mai mici decât pentru agenții mecanici de îmbinare, fiind limitate de temperatura de vitrifiere a polimerului și de degradarea sa chimică. [13,14]

1.3. Clasificarea adezivilor

Varietatea materiilor prime, posibilitățile de a combina diferite compoziții, starea fizică a fiecărui adeziv, modul de aplicare, procedeul de structurare, proprietățile finale și întrebuințările multiple, corelate cu diversitatea materialelor ce trebuie lipite, conduc la imposibilitatea existenței unui criteriu de clasificare unic. [15, 16]

Tabelul 1.1. Clasificarea adezivilor

Criteriul de clasificare	Grupa	Exemple
Origine	Naturali Sintetici	Cleiuri vegetale, amidon Cleiuri animale Rășini sintetice Rășini fenolice Rășini epoxidice
Natura chimica	Anorganici Organici	Ciment Acetat, rășini pe bază de cauciuc Rășini pe bază de poliesteri
Domeniul de temperatură	Pentru temperaturi joase Pentru temperaturi medii Pentru temperaturi înalte	Rășini fenolice Rășini epoxidice Rășini chinolice
Tipul aderenților	Pentru îmbinări	Metal-metal (loclite) Metal-sticlă Metal-material plastic Material plastic-sticlă Material plastic-lemn

1.4. Forțele de atracție implicate în procesul de adeziune

Aderentul trebuie să fie compatibil cu adezivul, iar interacțiunile dintre aceștia pot consta atât în legături primare cât și secundare. Legăturile primare (ionice, covalente și metalice) se

întâlnesc mai rar în procesele de adeziune, pe când cele secundare, de tip Van der Waals, predomină. [17,18]

1.5. Proprietăți generale ale adezivilor

Pentru evaluarea unui adeziv trebuie luate în considerație o serie de proprietăți generale, care descriu comportarea sa din momentul în care a fost pregătit pentru utilizare și până când s-a distrus îmbinarea la care a participat. Caracteristicile generale ale adezivilor cuprind, de fapt, proprietățile de lucru și constau cu precădere în vâscozitate, timp de păstrare, timp de lucru, putere de penetrare, adezivitate, viteză de tratare etc [23, 24]

1.6. Teorii privind aderența

Există șase teorii referitoare la aderență: a adsorbției fizice, legării chimice, difuziei, electrostatice, de blocare mecanică și a stratului limită de separare slab.

1.7. Îmbinări adezive

La aprecierea calității unei îmbinări obținute prin lipire cu adezivi se are în vedere că, în general, pot fi îmbinate materiale cu proprietăți mecanice diferite. [57] În plus, aceasta poate fi sau nu solicitată mecanic, iar materialele pot fi deformabile sau nu.

1.7.1. Tipuri de solicitări

Lipirea cu suprapunere produce o repartizare omogenă a solicitărilor în stratul de lipire dacă nu este supusă unei alte solicitări mecanice, așa cum se poate vedea în figura 1.4.

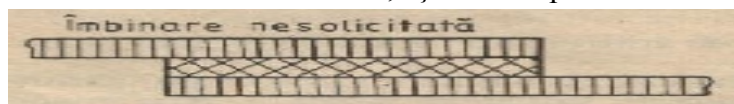


Figura 1.4. Imbinare fără solicitare mecanică

Când materialele ce se lipesc nu pot fi deformate de solicitările paralele cu direcția de lipire, figura 1.5, se produce o repartizare uniformă a acestora în stratul de lipire.

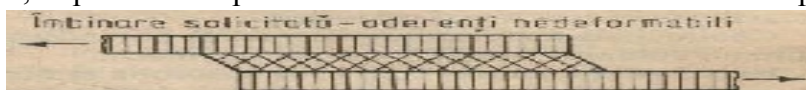


Figura 1.5. Imbinare de materiale nedeformabile solicitată mecanic

Dacă însă materialele sunt deformabile, așa cum se arată în figura 1.6, se produce o deformare mai accentuată a adezivului la ambele capete ale lipiturii (liniile orizontale mai dese) comparativ cu centrul zonei de suprapunere.

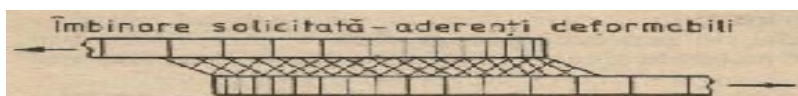


Figura 1.7. Imbinare de materiale deformabile solicitată mecanic

Tipurile de solicitări mecanice aplicabile îmbinărilor cu adezivi sunt următoarele:

1. **tracțiune sau smulgere** – forța se aplică perpendicular pe planul lipiturii;
2. **forfecare și compresie** – forța care acționează în planul stratului de adeziv, de-a lungul celor două suprafețe lipite, tinde să le deplaseze în sensuri opuse;
3. **jupuire** – se determină când unul sau ambii aderenți sunt flexibili;
4. **șoc** – energia absorbită de o probă standard când este lovită brusc de ciocanul unui aparat de încercări;
5. **încovoiere** – forța se aplică epruvetelor paralelipipedice rigide sprijinite la cele două capete, lipite exact la mijloc;
6. **clivaj** – forțele se aplică în sens contrar la unul dintre capetele planului de lipire între doi aderenți rigizi.

Pentru eficiență maximă în alegerea tipului de îmbinare trebuie să se țină seama de următoarele principii generale: [58, 59]

1. adezivul să fie aplicat în direcția solicitării maxime;

2. acesta să acopere cât mai mult posibil din suprafața de contact;
3. aplicarea să fie realizată într-un strat cât mai uniform posibil;
4. să se mențină un film continuu și subțire de adeziv;
5. să fie prevenită concentrarea tensiunilor de îmbinare.

1.7.1. Tipuri de îmbinări

În figurile 1.14-1.18 sunt prezentate tipurile de îmbinări întâlnite în practică.

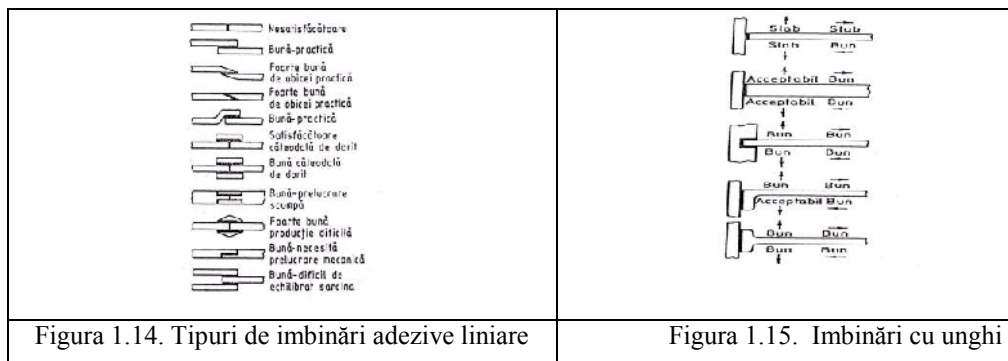


Figura 1.15. Imbinări cu unghi

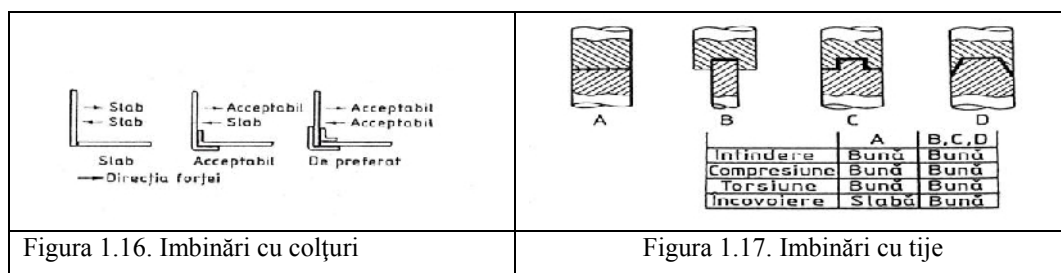
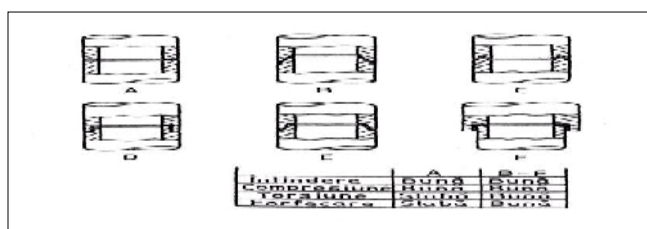
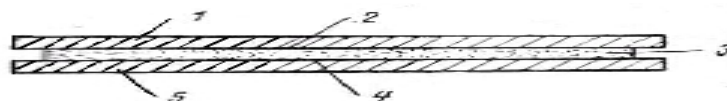


Figura 1.17. Imbinări cu tije



În general, într-o îmbinare adezivă se întâlnesc elementele prezentate în figura 1.9:



Bibliografie

10. Powis, C. N., Some applications of structural Adhesives, în "Aspects of Adhesion", vol. 4, Alner D. J., ed., University of London Press, London, 1968.
11. Cagle, C. V., „Adhesive Bonding Techniques and Applications”, McGraw-Hill, New York, 1968.
12. Panek, J. R. și Cook, J. P., „Construction Adhesives and Sealants”, Wiley, New York, 1991.
13. Dunn, D. J., Sealants and Sealant Technology, în „Adhesives and Sealants”, vol. 3, Engineered Materials Handbook, ASM International, 1990.
14. Reinhart, F. W., Survey of Adhesion and Types of Bonds Involved, în „Adhesion and Adhesives, Fundamentals and Practices”, J. E. Rutzler și R. L. Savage, ed., Soc. Chem. Ind., London, 1954.
15. Wake, W. C., “Sticking Together to Last”, Industrial Research/Development, August 1979.
16. Petri E. M., “Handbook of adhesives and sealants”, McGraw-Hill Handbooks, London, 2002.
17. Mylonas, C. și Bruzue, N. “Adhesion and Adhesives”, Elsevier, Amsterdam, 1951.
18. Zisman, W.A., Recent Advances in Wetting and Adhesion, în “Adhesion Science and Technology, Polymer Science and Technology”, vol. 9A, Plenum Press, New York, 1975.

23. Perry, H. A., Room Temperature Setting Adhesives for Metals and Plastics, în “Adhesion and Adhesives, Fundamentals and Practice”, Rutzler, J. E. și Savage, R. L. ed., Soc. Chemical Industry, London, 1954.
24. Irving, S., “Handbook of Adhesives”, ed. 2-a, Van Nostrand Company, Amsterdam, 1977.
57. Adam, N. K., „The Physics and Chemistry of Surfaces”, Oxford University Press, London, 1941.
58. Wenzel, R. N., Ind. Eng. Chem., **28**, 1936, 988.
59. Griffith, A. A., Phil. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A, **221**, 1920, 163.

2. SISTEME DISPERSE CU MEDIU APOS

Sistemele constituite din particule de diferite dimensiuni dispersate într-un mediu omogen se numesc **sisteme disperse**. Din această categorie fac parte și sistemele **coloidale**.

Un sistem dispers este deci un sistem multifazic constituit din cel puțin două componente: **mediu de dispersie** sau **fază continuă** – care este un compus micromolecular – și **fază dispersată** sau **discontinuuă** – care constituie unitățile cinetice ale sistemului și care au dimensiuni mult mai mari decât moleculele mediului. [1]

2.1. Clasificarea sistemelor disperse

Luând în considerație modul de alcătuire a unităților cinetice (particulelor) din sistemele disperse, precum și interacțiunea acestora cu mediul de dispersie (apa), cel mai adesea sistemele disperse se împart în trei clase distincte: [4, 5]

- Liofobe, constituite din asociate de micro- sau macromolecule, caracterizate prin interacțiune slabă între faza dispersă și mediul de dispersie. În această categorie intră solii liofobi, suspensiile, emulsiile și latexurile.

- Micelare de asociație, pentru care interacțiunea fazei dispersate cu mediul de dispersie este puternică, proprietate care a condus la denumirea de sisteme liofile.

Soluții de compuși macromoleculari, neionici sau ionici, sau coloizi moleculari, cu proprietăți identice cu ale celor micelare privind interacțiunea dintre două faze și stabilitatea.

2.2. Metode de obținere a dispersiilor apoase de polimeri

Dispersiile apoase de polimeri se pot obține prin trei metode: *polimerizare în emulsie*, *dispersarea soluțiilor polimerilor insolubili* în apă dizolvați în solvenți de cuplare în prezență de cantități suficiente de surfactanți sau *dispersarea soluțiilor concentrate ale polimerilor hidrofilii*.

2.3. Clasificarea dispersiilor adezive

Dispersiile adezive sunt emulsii sau latexuri care constau dintr-o fază lichidă stabilă continuă în care este prezentă o a doua fază nemiscibilă cu prima, discontinuuă. În sens larg, acestea pot fi clasificate ca macro - și microdispersii. Clasificarea are la bază dimensiunile particulelor fazei dispersate: macrodispersiile au dimensiuni în intervalul 0,2-50 μm, iar micro- sau nanodispersiile între 10 și 200 nm. [15] Sistemele ale căror particule au diametrele cuprinse între 10 și 1000 nm sunt denumite, în mod obișnuit, **sisteme coloidale**. [16]

În funcție de diametru, particulele coloidale se clasifică în ***fine*** – cu diametre cuprinse între 100 și 2500 nm și ***ultrafine*** – cu diametre având valori de 1 până la 100 nm.

2.4. Adezivi cu mediu de dispersie apos

Adezivii pe bază de apă au apărut încă din 1970. Faza dispersată este constituită din cauciucuri și conțin anumiți aditivi, cum sunt rășinile sintetice, pentru a mări adeziunea. [18] Aceștia au viscozități reduse, astfel încât se pot aplica pe diferite substraturi în diverse grosimi. Dar nu toți sunt lipsiți complet de solvent (complet ecologici sau solvent-free), ci conțin unii compuși organici volatili, cu consecințe directe asupra vâscozității.

Adezivii pe bază de apă se împart în două categorii: solubili și dispersați în apă. Cei solubili includ cleiurile animale și vegetale, iar cei dispersați conțin polimeri naturali sintetici.

Latexurile sintetice sunt dispersii apoase de polimeri obținute prin polimerizare în emulsie. Asemenea polimeri sunt de tip cloroprenic, butadien-stirenice, ai acetatului de vinil, acrilatilor, clorurii de vinil etc. [19]

Apa este un lichid cu tensiune superficială mare, deci adezivii pe bază de apă sunt buni pentru îmbinarea materialelor cu tensiune superficială mare, ca hârtia. Sunt utilizați în producția de serie mare (long production), deoarece timpul de etalare pe suport este mare.

Adezivii pe bază de apă prezintă însă unele limitări: nu sunt adecvați pentru suporturi cu tensiune superficială mică, ca filmele de materiale plastice, foile metalice, poli(clorura de vinil) și materialele spongioase. Deasemenea, au performanțe mai slabe decât cei pe bază de solvent în ceea ce privește: [20]

- rezistența la jupuire la temperatura camerei;
- rezistența la forfecare la temperaturi înalte;
- flexibilitatea materialelor îmbinate;
- rezistența la umiditate.

Cele mai importante cerințe privind adezivii pe bază de apă sunt: performanța, incluzând rezistența îmbinării, durabilitatea și adaptabilitatea la proces; ușurința de aplicare; tehnologia de reticulare; opțiunile de amestecare.

Trebuie menționat că aplicarea pe suporturi și tehnicile de amestecare implică probleme de fabricare, ca aranjarea echipamentelor în procesul de producție comparativ cu cel utilizat pentru adezivii clasici pe bază de solvenți.

Bibliografie

1. Everett, D. H., *Pure Appl. Chem.* **31**, 1972, 579.
4. Voyutsky, S., „Colloid Chemistry”, Mir Publishers, Moscow, 1975.
5. Mândru, I. și Leca, M., „Chimia colorizilor și a macromoleculelor”, ed. Did. și Ped., București, 1977.
15. Chu, B., „Laser Light Scattering: Basic Principles and Practice”, Academic Press, New York, 1992.
16. Provencher, S. W., *Comp. Phys. Commun.* **27**, 1982, 229.
18. Wendel, W. și Lechner, M. D., *Colloid Polymer Sci.* **286**, 2008, 149.
19. WIPO Patent Application WO/2007/082155.
20. Urban, D., și Takamura, K., „Polymer Dispersion and Their Industrial Application”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Viena, 2002.

3. GREFAREA ELASTOMERILOR

Proprietățile polimerilor pot fi modificate, pentru ca să corespundă aplicațiilor dorite.

Se cunosc trei posibilități de modificare a proprietăților polimerilor: *amestecarea*, *grefarea* și *întărirea*. [1]

Amestecarea fizică a doi sau mai mulți polimeri se efectuează pentru a combina proprietățile acestora și a obține caracteristicile cerute.

Grefarea este metoda prin care catene macromoleculare formate din monomeri identici sau diferiți se leagă covalent de lanțurile polimerului ce trebuie modificat.

Întărirea constă în polimerizarea unui amestec de oligomeri, cu formarea unui strat care aderă la substrat prin forțe de natură fizică.

3.1. Tehnici de grefare

Grefarea polimerilor se poate efectua prin următoarele tehnici: chimică, cu ajutorul radiațiilor, fotochimică, în plasmă și enzimatică.

3.2. Factorii care controlează grefarea

Grefarea este controlată de următorii factori: natura polimerului, monomerului, solventului (dacă grefarea se face în soluție), inițiatorului, aditivilor utilizați și temperatură.

Bibliografie

1. Bhattacharya, A. și Misra, B. N., *Prog. Polym. Sci.* **29**, 2004, 767.

4. UTILIZAREA ADEZIVILOR ÎN INDUSTRIA ÎNCĂLȚĂMINTEI

La fabricarea încălțămintei se utilizează, pe lângă materialele de bază, și alte materiale auxiliare, cum sunt adezivii.

4.1. Clasificarea adezivilor utilizați în industria încălțămintei

Criteriile de clasificare a adezivilor utilizați în industria de încălțămintă sunt: [1, 2]

a) natura chimică a polimerului de bază;

b) natura fizică a polimerului de bază;

c) destinație;

d) modul de trecere a adezivului din stare lichidă în stare solidă.

4.2. Aplicațiile adezivilor în industria de încălțămintă

Scopurile în care sunt utilizați adezivii destinați industriei de încălțămintă sunt sintetizate în tabelul 4. Totodată, în tabel este prezentată și proveniența acestora.

Tabelul 4. Adezivi pentru confecționarea încălțămintei: utilizare, tipuri și proveniență

Utilizarea	Tipuri de adezivi	
	Producția internă	Import
Îndoire margine fețe	Soluție de cauciuc natural	Termociment tip poliamidă
Aplicare căptușeli	Soluție de cauciuc natural	Soluție/latex de cauciuc natural
Îmbrăcare brant	Soluție de cauciuc natural Adezivi policloroprenici în solvenți organici	Soluție de cauciuc natural Adezivi policloroprenici în solvenți organici
Aplicare bombeu	Adezivi policloroprenici în solvenți organici	Bombeu termoadesiv pe bază de poliamidă
Aplicare ștaif	Aracet (latex pe bază de acetat de vinil)	Latex pe bază de acetat de vinil și acilați
Lipire fețe pe brant	Adezivi policloroprenici în solvenți organici	Adezivi policloroprenici în solvenți organici. Latex pe bază de cauciuc natural. Termociment de tip poliamidă
Îmbrăcare toc	Adezivi policloroprenici în solvenți	Adezivi policloroprenici în solvenți organici
Lipire talpă încălțămintă în sistem IL	Adezivi policloroprenici/poliuretani în solvenți organici mono- și bicomponenți	Gama variată de adezivi policloroprenici și poliuretani mono- și bicomponenți în solvenți organici.
Lipire talpă încălță-mintă în sistem IJ	Adezivi poliuretani/poliuretani în solvenți organici	Adezivi poliuretani în solvenți organici; pe bază de cauciuc TR în solvenți organici; policloroprenici în solvenți organici
Lipire acoperiș de brant	Soluție de cauciuc natural	Soluție de cauciuc natural Latexuri de rășini sintetice
Alte operații: îmbră-care margini brant, lipire rame	Adezivi de tip policloroprenic sau poliuretan în solvenți organici	Adezivi de tip policloroprenic sau poliuretan în solvenți organici.

Bibliografie

- 1.Thorsten S., Clemens M., Heaming E. M., Footwear Science, **1**, Canada, 2009, 5.
- 2.Cheung J. Tak-Man, Yu J., Wong Duo Wai-Chi, Zhang M., Footwear Science, **1**, Canada, 2009, 31.

5. MATERIALE ȘI METODE DE CARACTERIZARE

5.1. Materiale

- a) **Policloropren** - NEOPRENE AD 20, produs DuPont.
- b) **Latex de policloropren** DISPERCOLL C 84, care conține: elastomer cloroprenic, apă, 1% hidroxid de potasiu și sare de sodiu a unor rășini acide.
- c) **Metacrilat de metil** – monomer.
- d) **Inițiator** – **peroxid de benzoil**, punct de topire – 108⁰C.
- e) **Inhibitor** – **dodecilmercaptan**,

f) Oxid de zinc:

- **activ** – pulbere albă/slab gălbuie, substanță activă – 99,2%, umiditate – 0,15%, impurități – max. 0,6%.

- **dispersie apoasă** (Borchers VP 9802), substanță activă – 93-95%.

g) Oxid de magneziu (magnezie calcinată) – pulbere albă, substanță activă – 98,5%, umiditate – 0,2%, impurități – max. 0,8%, densitate – 3,2 g/cm³.

h) Dioxid de siliciu – DISPERCOLL S 3030 – soluție coloidală apoasă de acid silicic.

i) Emulsie apoasă a unui derivat al difenilaminei 50 % – RHENOFIT DDA-50 EM.

j) Amestec de fenoli stirenați (Vulcanox SP).

k) Poli(alcool vinilic), pulbere albă sau slab gălbuie cu densitatea 1,21-1,31 g/cm³.

l) Trietanolamină – lichid incolor, punct de topire – 20-21⁰C, punct de fierbere – 277-279⁰C, densitate – 1,124 g/cm³, indice de refracție – 1,4852.

m) Clorură de metilen – lichid limpede cu densitatea 1,323 g/cm³, concentrație – 99,5%, interval de distilare (min. 95%) – 39-41⁰C.

n) Acetat de etil – lichid limpede cu densitatea 0,903 g/cm³, punct de fierbere – 77⁰C, concentrație – 99,95%.

o) Rășină naturală, colofoniu,

p) Agent de reticulare pentru optimizarea rezistenței la desprindere – **Desmodur RE** – soluție 27% de trifenil metan triizocianat în acetat de etil [5], Bayer, Germania. Caracteristici tehnice: lichid albicios care își schimbă consistența și culoarea în spații deschise, densitate – 0,99g/cm³, se ambalează în recipiente de aluminiu care se păstrează închise.

r) Agent de îngroșare – **LAVIOTIX P 1**, argilă naturală purificată utilizată pentru controlul reologic al dispersiilor pe bază de apă,

s) Regulator de pH – soluție apoasă 10% de **KOH**.

5.2. Metode de caracterizare

1. Caracterizarea fazei disperse: *cantitate de substanță uscată, vâscozitate relativă, concentrație de monomer liber, conținut de polimetacrilat, pH, dimensiunile și distribuția dimensiunilor particulelor.*

2. Caracterizarea filmelor obținute din dispersii adezive: *microscopie optică, microscopie electronică, spectrometrie de absorbție în IR cu transformantă Fourier (FT-IR), difracția razelor X, calorimetrie diferențială – DSC pentru determinarea temperaturii de vitrifiere.*

3. Determinarea capacității de lipire.

6. TEHNOLOGII DE OBȚINERE A DISPERSIILOR ADEZIVE

6.1. Tehnologia de obținere a dispersiilor adezive prin grefare chimică în dispersie apoasă

În latexul de policloropren DISPERCOLL C 84 s-a adăugat metacrilat de metil sub agitare, care – în timp și prin încălzire – produce îmbibarea particulelor elastomerului.

După perioada de inducție, în care se consumă eventualii inhibitori prezenți accidental, începe cea de inițiere. Inițiatorul pune în libertate radicali liberi prin încălzire, care inițiază pe de o parte polimerizarea metacrilatului de metil, iar pe de alta extrag atomi de hidrogen sau de clor de pe catenele polimerului, creând radicali liberi pe lanțul macromolecular, care inițiază polimerizarea monomerului, rezultând polimerul grefat. Dodecilmercaptanul întrerupe creșterea lanțului prin cedarea unui atom de hidrogen. La rândul său se transformă în radicali liberi, care sunt însă inactivi din cauza stabilizării prin conjugare.

Instalația este compusă dintr-un balon de sticlă cu trei gâturi, cu capacitatea de 2 L, la care s-au fixat agitatorul și termometrul, al treilea servind pentru alimentare. Pentru agitare eficientă s-a selectat tija pentru dispersii cu vâscozitate medie. În interiorul vasului s-a asigurat presiune scăzută, prin adaptarea la vasul de reacție a unei pompe de vid de laborator cu debitul de 5 m³/h.

Pentru experiențele efectuate s-au utilizat rețetele din tabelul 6.1, din care au rezultat dispersia martor (A0) și cele grefate chimic cu metacrilat de metil (A1-A3).

Componentele introduse au următoarele funcții: trietanolamina – stabilizator de pH, Dispercoll S 3030 – agent de îngroșare, Rhenofit DDA 50 – antioxidant, Borchers VP9802 – stabilizator și agent de reticulare și apa demineralizată pentru obținerea concentrației stabilite.

Modul de lucru: s-a introdus în balon latexul policloroprenic, s-a adaptat agitatorul, pompa de vid și refrigerentul. S-a reglat debitul de apă prin refrigerent, s-a pornit agitarea și încălzirea și s-a adăugat monomerul timp de ½ h. La 80°C s-a introdus inițiatorul și s-a menținut agitarea timp de 5 h la temperatură constantă. S-a adăugat apoi inhibitorul de polimerizare, menținând încălzirea și agitarea încă 1 h. După răcire la temperatura camerei, în s-a adăugat în timp de ½ h restul ingredientelor, s-a scos produsul din vas și s-a caracterizat prin metodele descrise în subcapitolul 5.2. Presiunea în vasul de reacție a fost de 5 mm Hg.

Tabelul 6.1. Rețete tehnologice utilizate pentru dispersiile adezive obținute prin grefarea chimică a cauciucului policloroprenic din latex (părți de masă)

Componente, g	A0	A1	A2	A3
Latex policloroprenic	442,48	442,48	442,48	442,48
Metacrilat de metil	-	8,22	14,03	18,15
Trietanolamină	-	4,11	4,91	6,05
Peroxid de benzoil	-	0,82	0,70	0,61
Dodecilmercaptan	-	1,64	1,40	1,22
Borchers VP9802	17,70	13,15	11,22	9,69
Rhenifit DDA50	11,06	8,22	7,02	6,05
Dispercoll S3030	11,96	8,22	7,02	6,05
Apă demineralizată	17,70	13,15	11,22	9,69
TOTAL	500	500	500	500

Cele patru dispersii adezive obținute s-au caracterizat, într-o primă fază, fizico-chimic, prin: cantitate de în substanță uscată, concentrație de monomer liber, de poli(metacrilat de metil), timp de curgere prin cupă Ford și pH (tabelul 6.2).

Tabelul 6.2. - Caracteristicile fizico-chimice ale dispersiilor adezive obținute prin grefarea chimică a policloroprenului din latex

Caracteristica fizico-chimică/dispersie	A0	A1	A2	A3
Substanță uscată, %	51,98	61,06	58,28	57,84
Concentrație de monomer liber, %	0,00	0,01	0,03	0,05
Concentrație de poli(metacrilat de metil), %	0,00	0,00	0,00	0,00
Timp de curgere prin cupa Ford, s	22	34	28	24
pH	10	13	13	13

6.2. Tehnologia de obținere a dispersiilor adezive prin grefare pe valț

Tehnologia implică trei faze: grefarea chimică a elastomerului cu MMA pe valț folosind rețetele prezentate în tabelul 6.3, urmată de dizolvarea într-un solvent convenabil și dispersare soluțiilor în apă ce conține agenți de stabilizare sterică și electrostatică, și de pH.

Tabelul 6.3. Rețete utilizate pentru obținerea compoundurilor pe bază de policloropren martor și grefate

Componente, g	B0	B1	B2	B3
Cauciuc policloroprenic	200	200	200	200
Peroxid de benzoil	-	1	1	1
Metacrilat de metil	-	20	30	40
Oxid de zinc	10	10	10	10
Oxid de magneziu	8	8	8	8
Fenol stirenat	4	4	4	4
Dodecilmercaptan	-	2	2	2
Total	222	245	255	265

Regimul de amestecare pe valț a fost următorul:

- plastifierea elastomerului - 4 min;
- introducerea peroxidului de benzoil și a agentului de grefare - 30 min;

- introducerea ZnO, MgO și a fenol-stirenului - 10 min;
- răcirea și adăugarea dodecilmercaptanului - 10 min;
- omogenizarea și scoaterea amestecului de pe val - 5 min;

Total: 59 min;

Compozițiile B0-B3 rezultate prin prelucrare pe valț s-au dizolvat în amestec clorură de metilen/acetat de etil 30/70 în volume, iar soluțiile rezultate s-au dispersat în mediu apos. Proba s-a efectuat: s-a introdus, s-a adăugat amestecul de s-a dizolvat într-un balon de sticlă sub agitare cu viteza de 300 rpm. Agitarea s-a menținut 1,5-2,0 h, până la omogenizare.

Pentru prepararea dispersiilor s-au utilizat rețetele prezentate în tabelul 6.4. [18, 19]

Tabelul 6.4. Rețete utilizate pentru obținere dispersiilor prin dispersarea soluțiilor compundurilor B0-B3

Componenti, g	B0	B1	B2	B3
Compound	46,25	50,99	53,07	55,17
Amestec solvenți	33,75	29,01	26,93	24,83
Alcool polivinilic, soluție apoasă 10%	50	50	50	50
Trietanolamină	15	15	15	15
Apă demineralizată	80	80	80	80
KOH, soluție 10%	1	1	1	1
Total	226	226	226	226

Compușii din tabel s-au introdus cu picătura în soluția de elastomer timp de 1 h. [20, 21]

Dispersiile adezive rezultate s-au caracterizat în primă fază fizico-chimic, conform standardelor în vigoare. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 6.5.

Tabelul 6.5. Caracteristicile fizico-chimice ale dispersiilor adezive obținute prin grefare pe valț

Caracteristici fizico-chimice/dispersii	B0	B1	B2	B3
Concentrație în substanțe solide,	48,58	52,06	53,64	57,59
Concentrație de monomer liber, %	0,00	0,03	0,06	0,1
Concentrație de polimetacrilat de metil, %	0,00	0,10	0,14	0,2
Timp de curgere cupa Ford, s	18	17	19	20
pH	13	13	13	13

6.3. Tehnologia de obținere a dispersiilor adezive cu montmorilonit de sodiu prin grefare pe valț

Argilele naturale cu suprafața modificată sunt **silicați stratificați** folosiți la obținerea materialelor polimerice nanocompozite și a adezivilor, datorită proprietăților ce le conferă.

Caracteristicile montmorilonitului de sodiu modificat sunt date de *chimismul intercalării avansate*, care facilitează exfolierea structurilor stratificate în straturi individuale nanometrice, exfoliere care maximizează contactul interfacial și *capacitatea de a modifica chimismul suprafeței* prin reacții de schimb ionic cu cationi organici și anorganici.

S-au preparat două tipuri de compozite policloroprenice: în care s-a adăugat montmorilonit proporțiile 2, 4 și 7% față de policloropren, precum și care conțin 4% montmorilonit care s-au grefat pe valț cu cantități diferite de metacrilat de metil. S-a selectat procentul de 4% datorită faptului că o cantitate mai mare conduce la rigidizarea amestecului. Producătorii indică introducerea a 2-5%.

Tehnologie implică trei faze: compoundarea elastomerului policloroprenic sau a celor grefați cu metacrilat de metil care conțin montmorilonit și ingredientele specifice compundurilor pentru adezivi din tabelul 6.6, dizolvarea produselor rezultate în același amestec de solvenți și dispersarea soluțiilor obținute urmând rețetele din tabelul 6.7.

Compoundurile din tabelul 6.6 s-au prelucrat pe valț în același mod ca cele de policloropren grefat pe valț (seria B). Diferențe apar numai pentru timpul de introducere a oxidului de zinc și de magneziu, fenol-stirenului și montmorilonitului, acesta mărindu-se de la 10 la 15-20 min.

Tabelul 6.6. Rețete pentru obținerea compoundurilor din policloropren negrefat și grefat cu MMA

Component, g/ dispersie	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Policloropren Denka AD 20	200	200	200	200	200	200
Metacrilat de metil	-	-	-	10	20	30
Montmorillonit de Na	4	8	14	8	8	8
Peroxid de benzoil	-	-	-	1	1	1
Dodecil mercaptan	-	-	-	2	2	2
MgO	8	8	8	8	8	8
ZnO	10	10	10	10	10	10
Fenol stirenat	4	4	4	4	4	4
Total	226	230	236	243	253	263

Dispersarea s-a efectuat în instalația prezentată în subcap. 6.2. Compoundurile s-au gonflat $\frac{1}{2}$ h în același amestec de solvenți, apoi s-au introdus în vasul de dizolvare sub agitare (400 rpm) până la omogenizare completă (aprox. 30 min), după care s-a adăugat, cu picătura, soluția de apoasă 10% de poli(alcool vinilic), trietanolamina și apa demineralizată.

Dispersiile adezive rezultate s-au caracterizat fizico-chimic ca și cele din seria B, iar rezultatele sunt prezentate în tabelul 6.8.

Tabelul 6.7. Rețete pentru prepararea dispersiilor din compoundurile C1-C6

Componenti, g	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Compound	47,03	47,87	49,12	50,58	52,63	54,77
Solventi	32,97	32,13	30,88	29,42	27,37	25,23
Alcool polivinilic, soluție apoasă 10%	50	50	50	50	50	50
Trietanolamină	15	15	15	15	15	15
Apă demineralizată	80	80	80	80	80	80
KOH, soluție 10%, ml	1	1	1	1	1	1
Total	226	226	226	226	226	226

Tabelul 6.8. Caracteristicile fizico-chimice ale dispersiilor adezive obținute prin grefare pe valț în prezența montmorillonitului de sodiu

Caracteristică/dispersie	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Concentrație în substanțe solide,	48,58	52,06	53,64	57,59	58,02	56,14
Concentrație de monomer liber, %	0,00	0,00	0,00	0,10	0,16	0,22
Concentrație de polimetacrilat de metil,%	0,00	0,00	0,00	0,10	0,23	0,57
pH	13	13	13	13	13	13
Timp de curgere cupa Ford, s	18	17	19	20	21	20

6.4. Concluzii

S-au preparat trei tipuri de dispersii adezive pe bază de cauciuc policloroprenic modificat prin grefare chimică cu metacrilat de metil prin două tehnologii diferite: grefare în dispersie (latex) și în masa de polimer, prin tehnica pe valț.

Dacă din prima metodă rezultă direct dispersii de cauciuc policloroprenic grefat cu metacrilat de metil, prin cea de a doua de obțin mai întâi cauciucurile grefate, care apoi se dizolvă în amestec de solvenți și soluția se dispersează sub agitare mecanică în apa care conține agenții de stabilizare a dispersiei și de reglare a pH-ului.

Cea de a doua metodă este mai mare consumatoare de timp, iar dispersiile obținute sunt mai groșiere, amestecarea mecanică nepermițând obținerea de dispersii fine, mai ales pentru soluții de polimeri viscoase și când se introduce mediul de dispersie peste soluția de polimer.

Din dispersiile adezive obținute s-au selectat 14, care s-au testat din următoarele puncte de vedere: reologic, structural, al dimensiunilor particulelor, microscopic, al temperaturii de vitrifiere și al aderenței pe suporturi variate.

Bibliografie

18. Alexandrescu L., Ionescu F., Zuga D. și Leca M., „Compozite adezive în mediu apos, realizate cu elastomeri grefați și deșeu de piele cromată”, Conferința Internațională de Chimie și Inginerie Chimică RICCE, București, 22-24 sept. 2005.

19. Alexandrescu L., Ionescu F., Zuga D., Moldovan Z. și Leca M., "Kinetics and mechanism of the grafting reaction of chloroprene elastomer used in preparing environmentally friendly aqueous adhesives", 4-th IUPAC Sponsored International Symposium on Radical Polymerization, Il Ciocco (Lucca)-Tuscany, 3-8 sept., 2006.
20. US Patent 5407993, 1995.
21. US Patent 4141875, 1979.

7. CARACTERIZAREA DISPERSIILOR ADEZIVE

Latexurile, dispersiile sau coloizii polimerici cu mediu de dispersie apos sunt utilizați în special ca agenți de formare a filmelor pentru diverse acoperiri. [1-3]

Formarea filmului polimeric din latex depinde de caracteristicile acestuia (natura polimerului, forma, dimensiunile particulelor și distribuția dimensiunilor etc.) și de condițiile experimentale din timpul uscării (viteza de evaporare a apei, temperatură umiditate).

S-au caracterizat, prin metode specifice, pe de o parte dispersiile adezive selectate, iar pe de altă parte filmele rezultate prin îndepărtarea controlată a mediului de dispersie.

7.1. Dimensiunile particulelor și distribuția dimensiunilor

Dimensiunile particulelor oferă informații importante privind proprietățile optice, stabilitatea, sau viscozitatea sistemului. Totodată, pot elucida aspecte cinetice atât din timpul sintezelor în emulsie, cât și din timpul obținerii unor materiale compozite. [5, 6]

Difuzia dinamică a luminii laser (DLS), cunoscută și sub numele de spectroscopie de corelație fonică (SCP), măsoară fluctuațiile intensității luminii difuzate, dependentă de timp, care apar datorită mișcării browniene a particulelor. [7]

Distribuția dimensiunilor particulelor din latexul inițial de cauciuc policloroprenic și din dispersiile apoase de cauciuc modificat prin grefare cu MMA, procesat sau nu cu substanțe auxiliare pentru a le conferi anumite caracteristici legate de aplicare, s-a determinat cu echipamentul Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, UK) cu lumină laser, care permite determinarea diametrelor particulelor pentru un domeniu larg de dimensiuni, [8, 9] pe intervalul 0,02-2000 μm , cu precizia de $\pm 1\%$. Rezultatul analizei reprezintă distribuția volumelor particulelor și exprimă, pentru fiecare clasă de dimensiuni, proporția de particule din volumul total al particulelor cu un volum mai mare decât o valoare dată. Aceasta se poate converti în distribuție numerică, gravimetrică, a suprafețelor sau diametrelor. Toți parametrii se înregistrează automat și pot fi examinați, prelucrați sau comparați ulterior. [10, 11]

Punctele standard de citire a caracteristicilor distribuției sunt: **D(v, 0.5)**, **D(v, 0.1)** și **D(v, 0.9)**, care au următoarele semnificații:

- **D(v, 0.5)** – valoarea abscisei, în micrometri, pentru care 50% din volumul probei are particule cu diametrul mai mare decât o valoare dată, cunoscută și ca diametru mediu gravimetric (Mass Median Diameter, MMD).
- **D(v, 0.1)** – valoarea abscisei pentru care 10% din volumul probei are diametrul mai mare decât o valoare dată.
- **D(v, 0.9)** – valoarea abscisei pentru care 90% din volumul probei are diametrul mai mare decât o valoare dată.

7.1.1. Distribuția dimensiunilor particulelor dispersiilor obținute prin grefarea chimică a particulelor din latex

În figura 7.5 sunt prezentate, suprapuse, curbele de distribuție a dimensiunilor particulelor pentru dispersiile apoase de cauciuc policloroprenic din latex nemodificat și grefat chimic cu MMA, care au compozițiile din tabelul 6.1 (seria de probe A0-A3). Valorile punctelor standard de citire a caracteristicilor distribuției sunt date în tabelul 7.1.

Dispersia de cauciuc cloroprenic martor cât și cele grefate chimic în stare de latex cu cele trei cantități de MMA prezintă distribuții unimodale. Dimensiunile particulelor și lărgimile distribuțiilor cresc cu cantitatea de MMA folosit în reacția de grefare comparativ cu proba

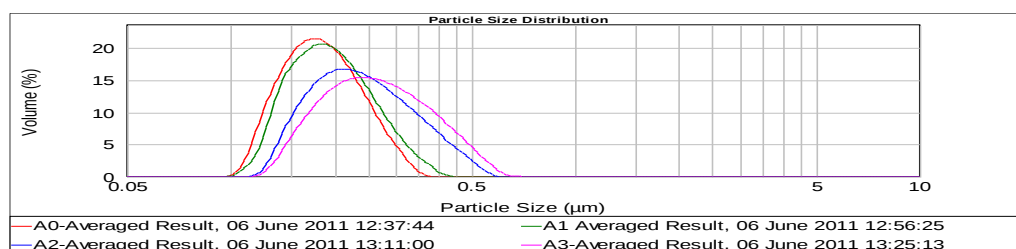


Figura 7.5. Curbele suprapuse ale distribuțiilor dimensiunilor probelor A0 – A3.

Tabelul 7.1. Valorile caracteristice ale distribuțiilor dimensiunilor particulelor probelor de cauciuc cloroprenic Dispercoll 84 inițiale și grefate cu metacrilat de metil

Proba	D(v, 0.1), μm	D(v, 0.5), μm	D(v, 0.9), μm
A0	0,132	0,181	0,259
A1	0,139	0,191	0,282
A2	0,158	0,235	0,383
A3	0,168	0,260	0,426

nemodificată. Astfel, limita inferioară a dimensiunilor se deplasează de la 0,105 la 0,120 μm , pe când cea maximă ajunge la cca. 0,700 μm , comparativ cu aproximativ 0,32 μm . Punctele standard ale distribuției (tabelul 7.1) au, de asemenea, valori crescătoare.

7.1.2. Distribuția dimensiunilor particulelor dispersiilor apoase obținute din policloropren modificat prin grefare pe valț

În figura 7.10 sunt prezentate distribuțiile suprapuse pentru probele B0-B3, pentru a evidenția mai bine diferențele de dimensiuni și de distribuție.

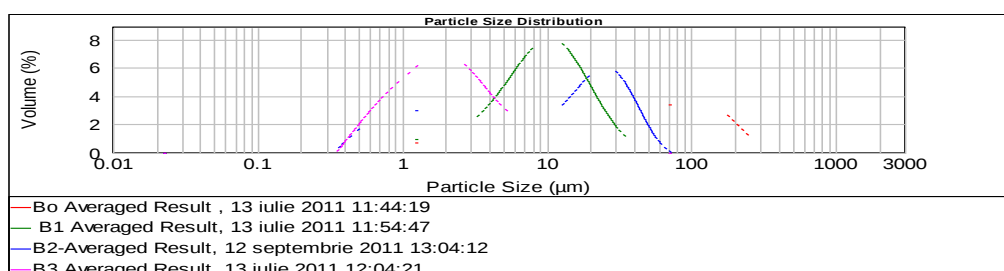


Figura 7.10. Curbele de distribuție suprapuse pentru probele B0 – B3

Din această figură se vede că pe măsură ce crește cantitatea de MMA grefată se obțin particule din ce în ce mai mici, iar distribuțiile dimensiunilor particulelor dispersiilor de cauciuc modificat devin din ce în ce mai înguste.

În tabelul 7.2 sunt date valorile celor trei puncte standard de citire ale caracteristicilor distribuțiilor pentru probele de cauciuc policloroprenic grefat pe valț cu MMA.

Tabelul 7.2. Punctele standard de citire a caracteristicilor distribuțiilor pentru dispersiile obținute prin dispersarea cauciucului policloroprenic grefat pe valț.

Proba	D(v, 0.1), μm	D(v, 0.5), μm	D(v, 0.9), μm
B0	2,256	24,588	143,293
B1	1,846	8,799	21,168
B2	0,815	9,637	35,430
B3	0,738	2,107	10,104

Modificarea policloroprenului prin grefare pe valț cu MMA are asupra distribuției dimensiunilor particulelor dispersiilor obținute prin dispersarea mecanică a soluțiilor efectele:

- menținerea tipului de distribuție polimodală;
- scăderea dimensiunilor particulelor cu creșterea cantității de MMA folosit la grefare, de la 10 la 20 părți raportată la cantitatea de cauciuc, comparativ cu proba martor, excepție făcând proba B2 cu 15 părți MMA, pentru care valorile D(v, 0.5) și D(v, 0.9) sunt mai mari.

7.1.3. Distribuțiile dimensiunilor particulelor dispersiilor apoase obținute din cauciuc policloroprenic modificat pe valț în prezența montmorilonitului

Pentru a stabili influența montmorilonitului asupra distribuției dimensiunilor particulelor s-au preparat probe de cauciuc policloroprenic C1-C3 din tabelul 6.6, care conțin cantități diferite de montmorilonit. Pentru a avea o imagine de ansamblu a dimensiunilor și distribuției dimensiunilor particulelor dispersiilor ce conțin montmorilonit, negrefată sau grefate cu metacrilat de metil, acestea s-au suprapus în figura 7.17.

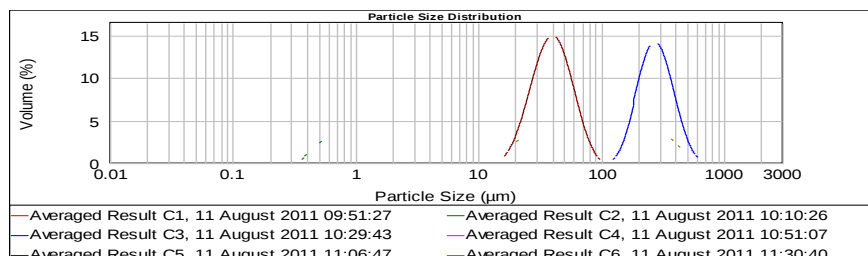


Figura 7.17. Curbele de distribuție a dimensiunilor particulelor suprapuse pentru probele C1-C6

Pentru proba cu cea mai mică cantitate de montmorilonit distribuția este bimodală. Aceasta se datorează, pe lângă modul de obținere a dispersiei –dispersare mecanică, și prezenței montmorilonitului, care are particule cu dimensiuni cuprinse între 13 și 16 μm .

Creșterea cantității de montmorilonit mărește maximul fracției de la dimensiuni mici și medii (apare ca umăr la 7-8 μm în proba C1), iar cel de la dimensiuni mari devine umăr. Cantitatea cea mai mare de montmorilonit utilizată – 7 părți la 100 părți cauciuc – conduce la dimensiuni și la o curbă de distribuție a dimensiunilor complet diferită de a celor anterioare: maximele de la valori mici și medii practic dispar, apar și predomină net particulele cu dimensiuni foarte mari, cuprinse între cca 100 și 700 μm , ceea ce se explică prin aglomerarea particulelor de latex produsă de cantitatea mare de montmorilonit, peste cea indicată.

Grefarea cu metacrilat de metil s-a făcut numai pentru probele de cauciuc policloroprenic cu compoziția C2, din care s-au obținut compundurile C4-C6 din tabelul 6.6.

Dispersia C4, cu aceeași cantitate de montmorilonit ca proba C2 și cea mai mică cantitate de metacrilat de metil grefat are distribuția dimensiunilor particulelor complet diferită de cea prezentată de C2: particulele au dimensiuni cuprinse între 0,12 și cca 600 μm , ponderea cea mai mare având particulele cu diametrele medii de cca 1,02, respectiv 12 μm . Particulele mari, cu diametrele medii de aproximativ 260 μm , au pondere foarte redusă.

Mărirea cantității de MMA conduce la dispersii cu distribuție a dimensiunilor diferită de a celei anterioare, foarte asemănătoare ca formă dar nu ca dimensiuni cu a dispersiei C3. Astfel, curba de distribuție are majoritatea particulelor cuprinse între 15 și 100 μm , fracțiile cu dimensiunile între 0,3 și 1,0 μm , respectiv între 2 și 10 μm , fiind practic neglijabile.

Cantitatea maximă de metacrilat de metil grefat pe policloropren conduce din nou la o distribuție largă, apropiată de a dispersiei C4, dar cu fracțiile de particule cu dimensiuni predominante inversate: predomină fracția cu dimensiuni mari, cu intervalele cuprinse între 10 și 100 μm (maximul la cca 40 μm), urmată de cea dintre 100 și 700 μm și maximul la cca 240 μm , pe când cea cu dimensiunile cele mai mici, între 0,4 și 9 μm , este cu mult mai redusă.

În Tabelul 7.3. sunt prezentate valorile punctelor standard de citire a caracteristicilor distribuțiilor pentru probele C1-C6.

Tabelul 7.3. Distribuțiile dimensiunilor particulelor dispersiilor adezive grefate pe valț cu MMA în prezența montmoriloniului de Na

Proba	D(v, 0.1), μm	D(v, 0.5), μm	D(v, 0.9), μm
C1	1,039	18,351	76,753
C2	0,694	2,703	18,866
C3	4,206	244,891	399,907
C4	0,773	6,892	56,523
C5	20,245	38,204	61,837
C6	2,145	57,269	293,842

Se constată că atât dispersiile de cauciuc cloroprenic martor, care conțin cantități diferite de montmorilonit cât și cele modificate prin grefare chimică cu cantități crescătoare de metacrilat de metil prezintă distribuții polimodale ale dimensiunilor particulelor. Din analiza distribuției dimensiunilor pentru proba C3, care conține 7 părți montmorilonit la 100 părți cauciuc, se observă că populația cea mai mare de particule prezintă dimensiuni mai mari de 200 μm , în timp ce populațiile cu dimensiuni mai mici de 100 μm sunt reduse, astfel încât curba de distribuție poate fi practic asimilată cu tipul unimodal. Același aspect se constată și pentru proba C5, care conține 4 părți montmorilonit și 15 părți MMA raportate la cauciuc, cu diferența că populația cea mai mare de particule prezintă dimensiuni mai mici de 100 μm .

În concluzie, dispersiile obținute prin dispersarea mecanică a soluțiilor probelor de cauciuc obținute prin grefare pe valț au dimensiuni ale particulelor mai mari și distribuții ale dimensiunilor mult mai largi, determinate de metoda de obținere, dispersarea mecanică prezentând ca dezavantaje principale obținerea de particule mari, cu distribuții mai largi, și absența reproductibilității. În plus, datorită viscozităților mari ale soluțiilor de cauciuc, necesare pentru a limita la minimum solvenții, dispersarea s-a făcut prin introducerea mediului de dispersare sub agitare peste soluții și nu prin introducerea de cantități mici de soluție în acesta. Operația inversă ar putea conduce la particule de dimensiuni ceva mai mici.

7.2. Comportarea reologică

Reologia, definită ca știința deformației și curgerii, studiază răspunsurile corpurilor sub acțiunea solicitărilor mecanice exterioare și stabilește modelele matematice care descriu răspunsul acestora la asemenea solicitări.

Caracteristicile reologice ale sistemelor disperse influențează stabilitatea la stocare și proprietățile de utilizare finale ale unei mari varietăți de produse industriale, [12, 13] dau informații privind microstructura [14] și, permițând aprecierea consistenței și plasticității aparente, [15] prezintă importanță pentru prevederea comportării în condiții de aplicare.

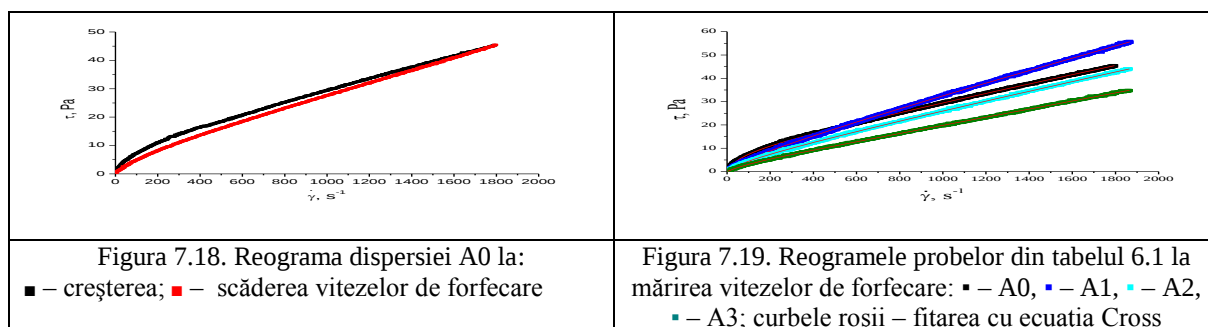
Reologia sub acțiunea **forțelor de forfecare** poate fi **staționară** și **dinamică (oscilatorie)**.

În cazul experimentelor **reologice staționare** deformația de forfecare (γ) se aplică cu o anumită viteză ($\dot{\gamma}$) și se măsoară tensiunea de forfecare rezultată (τ). Se obțin astfel informații privind consistența (viscozitatea) sistemului și dependența sa de viteza de forfecare staționară. Experimentele **reologice dinamice** implică măsurători la amplitudini mici și dau informații privind microstructura sistemelor. Spre deosebire de testele de forfecare staționară, cele dinamice sunt nedestructive, putând fi realizate fără ca microstructura probei să fie afectată.

7.2.1. Comportarea reologică a dispersiilor obținute prin modificarea cauciucului policloroprenic din latex

7.2.1.1. Comportarea reologică staționară

Reogramele obținute pentru dispersia adezivă A0 la mărirea și micșorarea vitezelor de forfecare sunt prezentate în figura 7.18.



Din reograma obținută la mărirea vitezelor de forfecare se constată că: dispersia începe să curgă la tensiune de forfecare de cca 2 Pa; după o comportare ideal plastică la viteze mici, sub 40 s^{-1} , aceasta devine pseudoplastică până la viteza de cca 400 s^{-1} ; peste 400 s^{-1} comportarea

redevine ideal plastică. Deci la viteza de forfecare de cca 40 s^{-1} sistemul a suferit o ușoară destructurare, care i-a modificat comportarea din pseudoplastică în ideal plastică.

Liniarizarea dependenței viscozitate aparentă-viteză de forfecare conduce la o valoare a viscozității la viteză de forfecare zero, η_0 , de 0,276 Pa.s. Aceasta este de fapt valoarea viscozității sistemului la viteza de forfecare 1 s^{-1} , viteză suficient de mică pentru ca toate fluidele să se comporte newtonian, și reprezintă viscozitatea dinamică a sistemului.

Ca rezultat al destructurării, reograma obținută la micșorarea vitezelor de forfecare se situează sub cea înregistrată la mărire, formând o buclă de histeresis. Deci dispersia prezintă comportare reologică dependentă de timp de tip tixotrop. La micșorarea vitezelor de forfecare sistemul își refacă parțial structura. Liniarizarea dependenței viscozităților aparente de vitezele de forfecare la micșorarea acestora dă o valoare η_0 de 0,109 Pa.s, de 2,53 ori mai mică decât cea obținută atunci la mărirea vitezelor, deci dispersia rămâne destructurată parțial. Indicele de tixotropie, calculat ca raport al ariei buclei de histeresis și al celei de sub reograma obținută la mărirea vitezelor de forfecare, exprimat procentual, are valoarea 6,4%.

Reogramele obținute pentru compozițiile A₁-A₃ la mărirea vitezelor de forfecare sunt reprezentate în figura 7.19.

Figura arată că la cantitatea cea mai mică de MMA tensiunea limită de curgere își păstrează valoarea, dar comportarea pseudoplastică este mai puțin accentuată, adică dispersia își distruge structura mai puțin sub acțiunea forfecării. Reograma se situează sub cea a dispersiei A0 la viteze de forfecare sub cca 500 s^{-1} , interval în care comportarea sa este pseudoplastică, și peste aceasta la viteze mai mari, când comportarea devine ideal plastică. Mărirea cantității de MMA face ca reogramele să se plaseze tot sub cea a dispersiei A0, cu atât mai jos cu cât cantitatea de monomer este mai mare. Tensiunile limită de curgere se deplasează spre zero, iar vitezele de forfecare de la care comportarea începe a devini ideal plastică scad.

În tabelul 7.4 sunt prezentate valorile η_0 și η_∞ utilizate în ecuația (7.7), $1/C$ și m , precum și coeficienții de corelare pentru dispersiile A0-A3, valori rezultate din reogramele obținute la mărirea vitezelor de forfecare.

Tabelul 7.4. Valorile η_0 , η_∞ , $1/C$, m și R^2 obținute pentru dispersiile A0-A3 cu relația Cross

Dispersia	η_0 , Pa.s	η_∞ , Pa.s	$1/C$, s^{-1}	m	R^2
A0	0,192	0,018	40	0,841	0,99983
A1	0,161	0,023	10	0,565	0,99982
A2	0,125	0,018	17	0,632	0,99975
A3	0,041	0,017	125	1,055	0,99978

Din tabel se constată că cea mai mare valoare η_0 s-a obținut pentru dispersia care nu conține MMA, iar cea mai mare valoare η_∞ pentru cea care conține cantitatea cea mai mică. Considerând valorile m , cea mai slabă comportare pseudoplastică are dispersia A1, cu cantitate minimă de MMA, și cea mai puternică cea ce conține cantitatea maximă. Coeficienții de corelare sunt foarte apropiați de unitate, deci ecuația Cross descrie foarte bine comportarea tuturor dispersiilor. Același lucru se vede și din figura 7.19, curbele roșii reprezentând ecuația Cross.

Data fiind tensiunea limită de curgere foarte mică sau chiar zero, pentru a obține valorile indicilor de curgere ai dispersiilor A2 și A3 s-a aplicat ecuația Ostwald-de Waele, care descrie comportarea pseudoplastică a fluidelor fără tensiune limită de curgere. [27, 29]

Valorile obținute pentru indicii de curgere ai dispersiilor A0-A3 cu ecuația Ostwald-de Waele sunt rezumate în tabelul 7.5, împreună cu cele ale viscozităților dinamice, η , și ale coeficienților de corelare, R^2 .

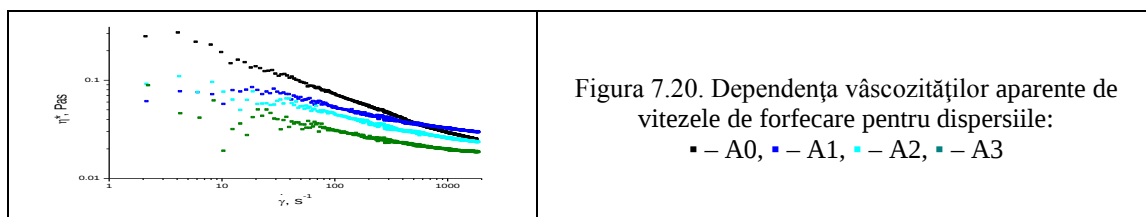
Tabelul 7.5. Viscositățile dinamice ale probelor A0-A3, indicii de curgere și coeficienții de corelare obținuți pentru ecuația Ostwald-de Waele

Dispersie	η_0 , Pa.s	n	R^2
A0	0,276	0,678	0,99784
A1	0,099	0,840	0,99960
A2	0,090	0,821	0,99937
A3	0,048	0,873	0,99931

Tabelul arată că viscozitatea dinamică scade simțitor pentru dispersiile ce conțin policloropren grefat cu metacrilat de metil comparativ cu cea de polimer negrefat, cu atât mai mult cu cât monomerul s-a introdus în cantitate mai mare. Indicii de curgere au variație inversă celei prezentate de viscozitate, așa cum era de așteptat, curgerea având loc cu atât mai ușor cu cât viscozitatea dispersiei este mai mică. Coeficienții de corelare au valori foarte bune, în special pentru dispersiile care conțin policloropren grefat, dar toate valorile sunt puțin mai mici decât cele obținute pentru ecuația Cross.

Viscozitățile aparente, η^* , scad cu mărirea vitezelor de forfecare, variație caracteristică sistemelor cu comportare pseudoplastică.

Variațiile viscozităților aparente ale dispersiilor A0-A3 cu vitezele de forfecare la mărirea acestora este reprezentată în figura 7.20.



Din figură se vede că pentru dispersia ce nu conține MMA viscozitatea aparentă scade practic liniar cu creșterea vitezei de forfecare, pe când pentru toate celelalte dispersii care conțin cantități diferite de monomer scăderea este exponențială. Pentru dispersia A0 viscozitatea scade cel mai mult în intervalul de viteze de forfecare utilizat.

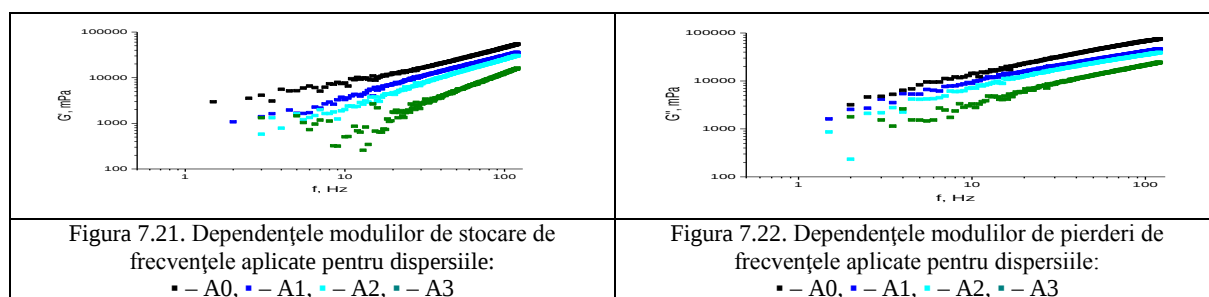
Pentru dispersiile care conțin MMA reogramele înregistrate la micșorarea vitezelor de forfecare se suprapun peste cele obținute la mărirea, deci aceste sisteme nu prezintă comportare reologică dependentă de timp.

7.2.1.2. Comportarea reologică dinamică

Consistența fluidelor viscoelastice este descrisă de reologie cu ajutorul a două componente: viscozitate și elasticitate. Viscozitatea reprezintă rezistența fluidului considerat la curgere iar elasticitatea este proprietatea acestuia de a stoca energia de deformare, în încercarea de a-și recăpăta forma inițială.

Determinarea componentelor viscoasă și elastică a unui fluid se efectuează cu ajutorul reometrelor. Reometrul înregistrează forța de rezistență generată de material în timpul deformației. Dacă amplitudinile de deformare sunt suficient de mici, răspunsul viscoelastic al materialului este liniar. În această situație măsurătorile dinamice permit determinarea modurilor de stocare și de pierdere în funcție de frecvența mișcării oscilatorii.

Dependențele modurilor de stocare de frecvențele aplicate pentru dispersiile din tabelul 6.1, subcapitolul 6.1, sunt prezentate în figura 7.21, iar ale modurilor de pierdere în figura 7.22.



Cele două figuri arată că pentru toate dispersiile valorile modurilor de pierdere cresc practic liniar cu mărirea frecvenței, pe când ale celor de stocare variază ușor exponențial.

Modulii de pierdere au valori doar cu puțin mai mari decât cei de stocare pe întregul interval de frecvențe. Aceasta înseamnă că cele două componente au valori apropiate, cu o ușoară predominanță a celei viscoase.

Dacă se urmărește variația cu timpul a valorilor celor doi moduli la frecvența constantă de 10 Hz pentru cele patru dispersii, se obțin rezultatele din figura 7.23.

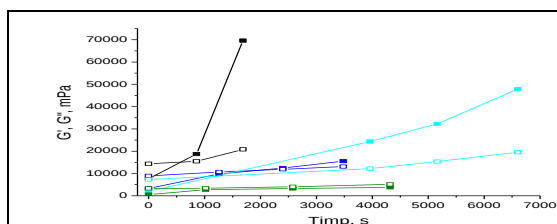


Figura 7.23. Modificările modului de stocare (■) și de pierderi (□) la frecvența de 10 Hz în timp pentru: ■ – A0, ■ – A1, ■ – A2, ■ – A3

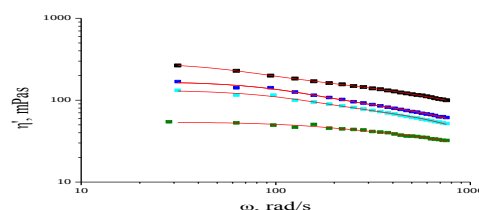


Figura 7.24. Dependențele vâscozităților dinamice de frecvență pentru dispersiile: ■ – A0, ■ – A1, ■ – A2, ■ – A3; curbele roșii reprezintă fitarea cu modelul Maxwell generalizat

Figura arată că, inițial, toate dispersiile au moduli de pierderi puțin mai mari decât cei de elasticitate, deci predomină ușor comportarea viscoasă. Dacă pentru dispersia A0 modulul de pierderi crește slab cu mărirea timpului, cel de stocare crește foarte mult, mărindu-și valoarea de cca 2 ori în 1000 s și de aproximativ 7 ori în 2000 s, deci dispersia devine preponderent elastică sub acțiunea mișcării oscilatorii. În schimb pentru dispersiile în care policloroprenul este grefat cu metacrilat de metil moduli de stocare și de pierderi nu variază practic cu timpul de aplicare a mișcării oscilatorii, cu excepția celor ai dispersiei A2, pentru care în 6500 s modulul de stocare crește de aproximativ 22 ori, iar cel de pierderi de cca 2,5 ori, astfel încât începând cu cca 1200 s de aplicare a mișcării oscilatorii dispersia devine din ce în ce mai elastică pe măsură ce timpul crește (la 6500 s modulul de elasticitate devine de 2,4 ori mai mare decât cel de pierderi).

Data fiind comportarea viscoelastică liniară a sistemelor în intervalul de frecvențe utilizat, rezultatele obținute se tratează cu modele care descriu comportarea viscoelastică a corpurilor. Forma cea mai generală a modelului liniar al viscoelasticității este reprezentată de modelul Maxwell generalizat, cunoscut și ca model Maxwell-Wiechert, [30] constituit din modele Maxwell simple legate în paralel pentru a lua în considerație spectrul de timpi de relaxare.

Dependențele vâscozităților dinamice de frecvență pentru dispersiile A0-A3 sunt reprezentate în figura 7.24. Din figură se observă că vâscozitățile dinamice scad cu creșterea frecvenței aplicate, scăderea cea mai mare obținându-se pentru sistemele A0 și A3, scădere descrisă fidel de ecuația Maxwell generalizată.

În tabelul 7.6 sunt date valorile vâscozităților dinamice și ale timpilor de relaxare obținuți pentru cele trei modele Maxwell simple, ale vâscozităților la frecvență zero și ale coeficienților de corelare obținuți utilizând relația generalizată Maxwell cu 3 modele simple.

Tabelul 7.6. Valorile vâscozităților dinamice și timpilor de relaxare, vâscozităților la frecvență zero și coeficienților de corelare pentru relația generalizată Maxwell cu 3 modele simple

Dispersia	η_{ij} mPas			θ_{ij} ms			η'_0 mPas	r^2
	1	2	3	1	2	3		
A0	95	131	60	0,5	14,1	2,2	286	0,99981
A1	80	89	0	0,8	7,7	0	169	0,99213
A2	69	63	0	0,9	7,1	0	132	0,99351
A3	38	16	0	0,7	4,5	0	54	0,97939

Valorile coeficienților de corelare arată că ecuația Maxwell generalizată descrie comportarea viscoelastică a dispersiilor, în special când nu conțin policloropren grefat cu MMA sau cantitatea de monomer este mai mică. Când frecvența tinde spre zero, vâscozitățile dinamice ale sistemelor devin egale cu suma vâscozităților modelelor simple Maxwell componente.

Comparând vâscozitățile obținute la frecvență zero cu cele pentru viteză de forfecare zero din tabelul 7.4 date de ecuația Cross, se observă o concordanță destul de bună a valorilor.

În concluzie, atât dispersia de cauciuc policloroprenic negrefat cât și cele de polimer grefat cu metacrilat au comportare pseudoplastică cu tensiune limită de curgere zero, care devine cu atât mai puțin accentuată cu cât cantitatea de metacrilat este mai mare. Vâscozitățile la viteză de forfecare zero scad, de asemenea, cu mărirea cantității de MMA, iar indicii de curgere cresc.

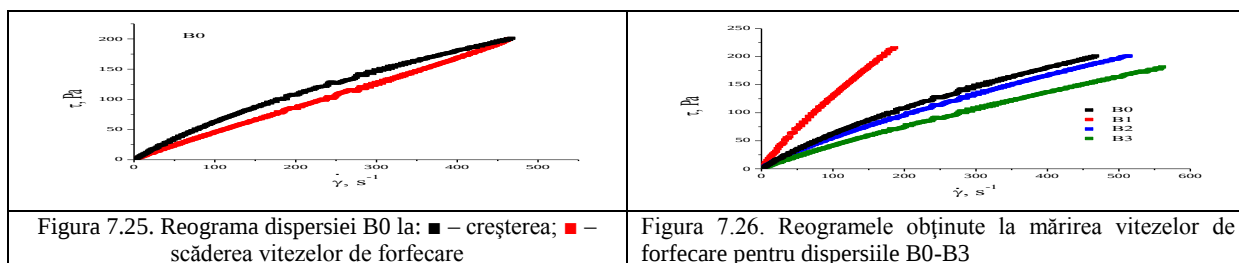
MMA are ca efect și dispariția comportării tixotrope obținute pentru proba cu polimer negrefat, probabil din cauza rigidizării catenelor policloroprenului. Comportarea pseudoplastică este descrisă foarte satisfăcător atât de modelul Cross, cât și Ostwald-de Waele. Măsurătorile reologice dinamice arată că cele două componente – elastică și vâscoasă – sunt foarte bine echilibrate, existând doar o ușoară preponderență a celor viscoase. Comportarea viscoelastică liniară este descrisă foarte satisfăcător de modelul Maxwell generalizat constituit din trei modele Maxwell simple. Viscositățile la frecvență zero sunt în concordanță destul de bună cu cele obținute pentru viteză de forfecare zero date de ecuația Cross.

7.2.2. Comportarea reologică a dispersiilor obținute din cauciucul policloroprenic modificat pe valț

Dacă modificarea cauciucului policloroprenic cu metacrilat de metil s-a efectuat pe valț – seria de probe B – comportarea reologică staționară și dinamică a dispersiilor este ușor diferită de a celor obținute prin modificarea latexului.

7.2.2.1. Comportarea reologică staționară

Reograma obținută pentru proba martor B0 la mărirea și micșorarea vitezelor de forfecare este reprezentată în figura 7.25.



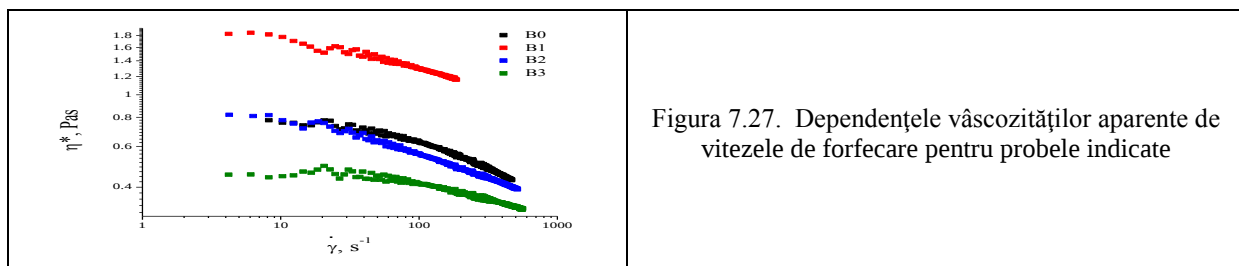
La mărirea vitezelor de forfecare dispersia se comportă pseudoplastic și nu are tensiune de forfecare limită. Sistemul B0 este pseudoplastic pe întregul interval de tensiuni de forfecare.

La micșorarea vitezelor de forfecare reograma nu se suprapune peste cea obținută la mărirea, indicând comportare tixotropă, cu refacerea completă a structurii la viteză de forfecare zero. Bucla de histererezis este mai mare decât pentru dispersia A0, ceea ce demonstrează că și tixotropia este mai accentuată. Același lucru este arătat și de viscozitatea la viteză de forfecare zero obținută prin liniarizarea datelor viscozitate aparentă-viteză de forfecare înregistrate la scăderea vitezelor de forfecare, care este de aproape de 3,7 ori mai mică decât cea obținută din datele rezultate la mărirea acestora (0,526 Pa.s, comparativ cu 1,922 Pa.s).

Dispersiile B1-B3, obținute din cauciuc policloroprenic grefat cu cantități crescătoare de metacrilat de metil, nu mai prezintă comportare reologică dependentă de timp (tixotropă), ci reogramele obținute la mărirea și micșorarea vitezelor de forfecare se suprapun.

În figura 7.26 sunt reprezentate reogramele suprapuse, care arată că poziția reogramelor este aceeași ca în cazul dispersiilor din seria A.

Din figura 7.27, în care sunt reprezentate dependențele viscozităților aparente de vitezele de forfecare pentru cele patru dispersii, se poate vedea că, într-adevăr, curba pentru dispersia B1 este situată cu mult peste cea pentru dispersia B0 pe întreg intervalul de viteze de forfecare.



Data fiind absența tensiunilor limită de curgere, parametrii reologici pentru dispersiile B0-B3 s-au calculat cu ecuația Ostwald-de Waele. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 7.7.

Tabelul 7.7. Viscositățile dinamice ale probelor B0-B3, indicii de curgere și coeficienții de corelare obținuți pentru ecuația Ostwald-de Waele

Dispersie	η_0 , Pa.s	n	R^2
B0	1,922	0,759	0,99884
B1	2,657	0,842	0,99921
B2	1,471	0,789	0,99978
B3	0,820	0,853	0,99962

Din tabel se constată că cea mai mare viscozitate dinamică este prezentată de proba B1, urmată de B0, B2 și B3. Rezultă că viscozitatea scade cu mărirea cantității de metacrilat de metil. Indicii de curgere nu urmează strict variațiile viscozităților: ordinea creșterii ar trebui să fie $B3 > B2 > B0 > B1$, pe când cea obținută cu ecuația Ostwald-de Waele este $B3 > B1 > B2 > B0$, deși aceasta este foarte bine urmată de reogramele tuturor dispersiilor, așa cum arată valorile coeficienților de corelare.

Modelul Cross este urmat și mai bine decât Ostwald-de Waele, așa cum arată valorile coeficienților de corelare din tabelul 7.8.

Considerând valorile $1/C$, cel mai îngust interval de comportare plastică ideală este prezentat de dispersia B2 (viteze de forfecare cuprinse doar între 0 și 24 s^{-1}) și cel mai larg de proba B3 ($0-395 \text{ s}^{-1}$).

Tabelul 7.8. Valorile η_0 , η_∞ , $1/C$ și m și R^2 obținute cu ecuația Cross pentru dispersiile B0-B3

Dispersia	η_0 , Pas	η_∞ , Pas	$1/C$, s^{-1}	m	R^2
B0	0,833	0,103	352	0,73	0,99969
B1	2,137	0,208	182	0,44	0,99975
B2	1,421	0,000	24	0,31	0,99984
B3	0,556	0,128	394	0,50	0,99970

Valorile obținute pentru parametrul m arată cea mai slabă comportare pseudoplastică pentru dispersia B2 și cea mai accentuată pentru B0.

Trebuie specificat că toate valorile m sunt mult mai mici decât pentru dispersiile din seria A, ceea ce arată că dispersiile astfel obținute au comportare pseudoplastică mai puțin accentuată decât cele obținute prin modificarea latexului de policloropren.

7.2.2.2. Comportarea reologică dinamică

În figura 7.28 sunt reprezentate dependențele modurilor de stocare de frecvențele aplicate, iar în figura 7.29 cele ale modurilor de pierdere pentru dispersiile B0-B3.

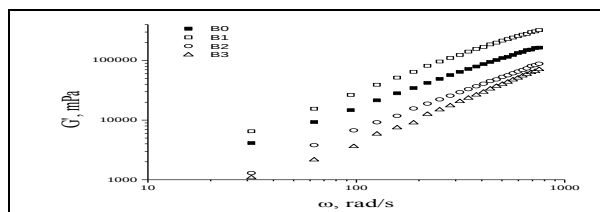


Figura 7.28. Dependenta modurilor de stocare de frecvență pentru sistemele indicate

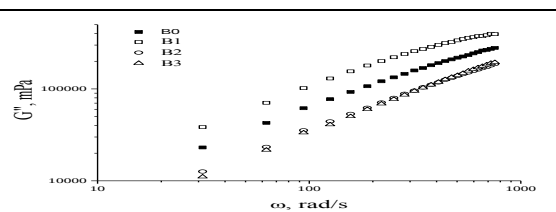


Figura 7.29. Dependenta modului de pierdere de frecvență pentru dispersiile menționate

Figurile arată că modulii cresc cu mărirea frecvenței. Ambii moduli au cele mai mari valori pentru dispersia B1, urmată de B0, pe când B2 și B3 au valori apropiate atât ale elasticității cât și viscozității și că toate probele sunt predominant viscoase.

Dependența viscozităților de frecvență, figura 7.30, arată că acestea scad cu creșterea frecvenței, mai mult pentru dispersiile mai viscoase și mai puțin pentru cele mai fluide.

Curbele trasate cu roșu din figură reprezintă rezultatele obținute pentru fitarea cu modelul Maxwell generalizat constituit din 3 modele Maxwell simple.

Valorile viscozităților dinamice și ale timpilor de relaxare obținuți pentru cele trei modele Maxwell simple, ale viscozităților la frecvență zero și ale coeficienților de corelare rezultați aplicând ecuația generalizată Maxwell cu 3 modele simple sunt date în tabelul 7.9.

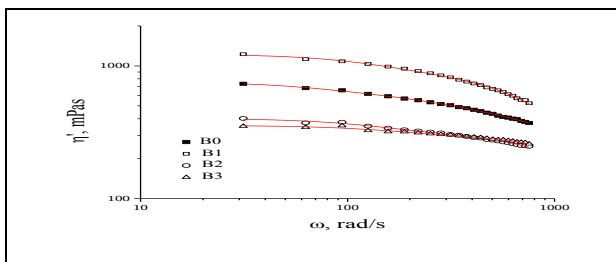


Figura 7.30. Dependențele vâscozităților dinamice de frecvență pentru dispersiile indicate; curbele roșii reprezintă fitarea cu modelul Maxwell generalizat cu 3 modele simple

Și în acest caz comportarea viscoelastică a dispersiilor este descrisă fidel de această ecuație, așa cum se poate vedea și din valorile coeficienților de corelare din tabelul 7.9.

Tabelul 7.9. Parametrii de fitare obținuți pentru ecuația Maxwell generalizată

Proba	η_i , mPa.s			θ_{ri} , ms			η'_0 , mPa.s	R^2
	1	2	3	1	2	3		
B0	200	395	160	2,9	0,6	12,6	755	0,99932
B1	378	843	0	7,1	1,1	0	1221	0,99765
B2	102	299	0	7,1	0,7	0	401	0,99330
B3	62	294	0	6,3	0,5	0	356	0,98323

Viscozitățile la frecvență zero se corelează și pentru aceste dispersii cu cele la viteză de forfecare zero date de ecuația Cross (tabelul 7.8).

Modificările a valorilor celor doi moduli în timp sunt reprezentate în figura 7.31.

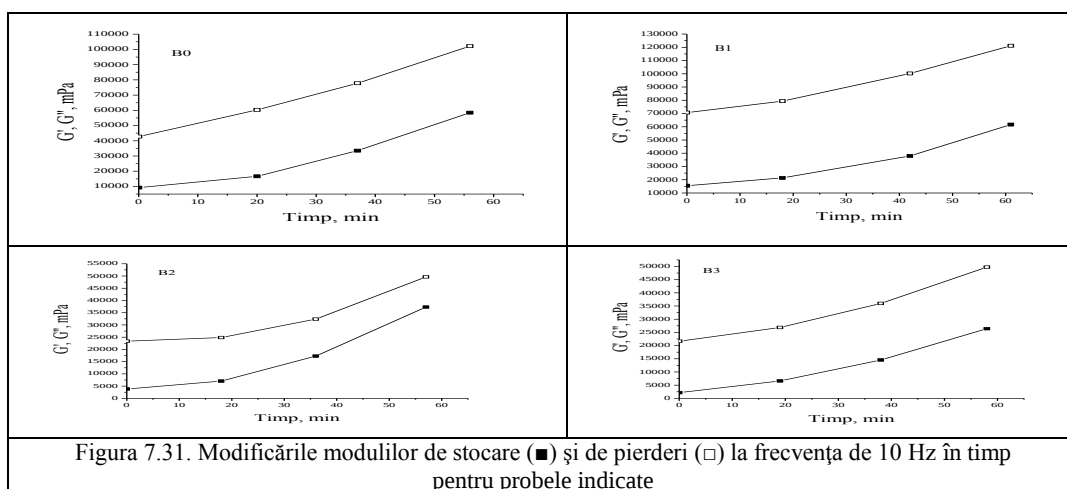


Figura 7.31. Modificările modurilor de stocare (■) și de pierderi (□) la frecvența de 10 Hz în timp pentru probele indicate

Figurile arată că pentru toate dispersiile modulii de pierderi sunt mai mari decât cei de elasticitate, ceea ce demonstrează, așa cum s-a mai spus, că probele sunt predominant viscoase, și că raportul dintre aceștia se menține practic constant în timpul de aplicare a mișcării oscilatorii de o oră în care s-au făcut măsurătorile. Excepție face dispersia B2, pentru care modulul de elasticitate crește încă de la început mai mult decât cel de pierderi, panta crescând cu mărirea timpului. Astfel, în timp de o oră raportul G''/G' scade de la valoarea de aproximativ 4,0 la aproape 1,3, ceea ce înseamnă că timpul are ca efect mărirea elasticității.

7.2.3. Comportarea reologică a dispersiilor obținute din cauciucul policloroprenic cu montmorilonit modificat pe valț

Seria de probe C este constituită din trei probe care conțin cantități crescătoare de montmorilonit (C1-C3) și trei cu aceeași cantitate de montmorilonit ca C2 și cantități crescătoare de metacrilat de metil (C4-C6). Montmorilonitul s-a introdus pentru modificarea proprietăților reologice, în sensul accentuarii comportării pseudoplastice și a tixotropiei.

7.2.3.1. Comportarea reologică staționară

Reogramele probelor C1-C3, cu compozițiile din tabelul 6.6, sunt redată în figura 7.32.

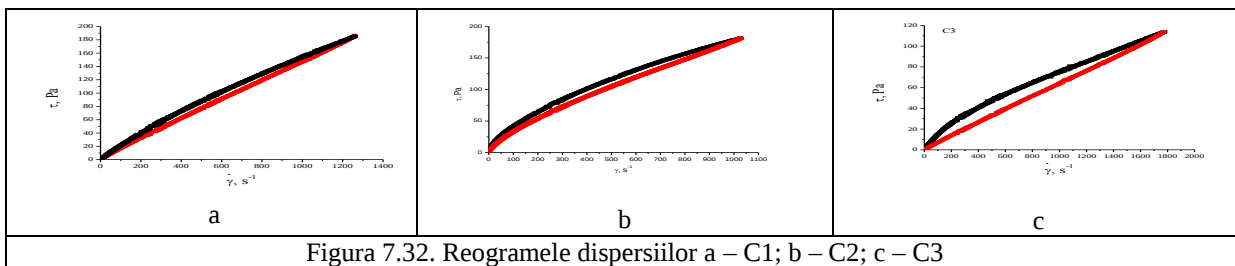


Figura 7.32. Reogramele dispersiilor a – C1; b – C2; c – C3

Din figură se constată că toate probele au comportare pseudoplastică fără tensiune limită de curgere și prezintă timpixotropie, cu atât mai accentuată cu cât cantitatea de montmorilonit este mai mare (suprafețele buclelor de histerezis cresc).

Aplicând ecuația Qstwald-de Waele, care descrie comportarea corpurilor pseudoplastice care nu prezintă tensiune limită de curgere se obțin rezultatele din tabelul 7.10.

Tabelul 7.10. Parametrii reologici obținuți pentru dispersiile C1-C3 cu ecuația Qstwald-de Waele din reogramele înregistrate la mărirea vitezelor de forfecare

Dispersia	η_0 , Pa.s	n	R^2
C1	0.527	0.822	0.99960
C2	1.084	0.858	0.99961
C3	0.648	0.689	0.99936

Reogramele urmează destul de bine ecuația Qstwald-de Waele, așa cum arată coeficienții de corelare, dar valorile viscozităților la viteză de forfecare zero și ale indicilor de curgere nu arată o tendință clară la mărirea cantității de montmorilonit.

Utilizând ecuația Cross se obțin valorile din tabelul 7.11.

Tabelul 7.11. Parametrii reologici ai ecuației Cross pentru dispersiile C1-C3 rezultați din reogramele obținute la mărirea vitezelor de forfecare

Proba	η_0 , Pa.s	η_∞ , Pas	$1/C$, s^{-1}	m	r^2
C1	0,240	0,079	847	0,78	0,99987
C2	0,718	0,342	156	0,81	0,99965
C3	0,175	0,049	309	1,13	0,99980

Dacă η_0 , η_∞ și $1/C$ nu prezintă variații regulate cu mărirea cantității de montmorilonit, valorile m cresc, ceea ce arată că dispersiile devin din ce în ce mai puternic pseudoplastice.

Probele C4-C6, care conțin aceeași cantitate de montmorilonit și cantități crescătoare de metacrilat de metil, prezintă reogramele din figura 7.33.

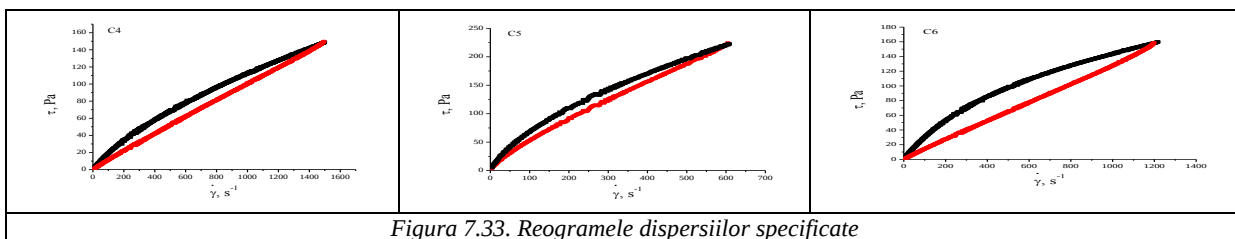


Figura 7.33. Reogramele dispersiilor specificate

Reogramele din figuri sunt caracteristice corpurilor pseudoplastice cu tensiune limită de curgere zero și comportare tixotropă, mai accentuată pentru cantitatea maximă de MMA, contrar așteptărilor, lanțurile poli(metacrilatului de metil) fiind rigide.

Parametrii reologici din tabelul 7.12, obținuți aplicând datelor pentru reogramele obținute la mărirea vitezelor de forfecare ecuația Ostwald-de Waele, nu prezintă regularitate a viscozităților cu creșterea cantității de MMA, ci doar a valorilor n, care se micșorează cu creșterea cantității de monomer grefate, arătând că, pe măsură ce aceasta crește, sistemele curg mai greu.

Tabelul 7.12. Valorile parametrilor de curgere obținuți cu ecuația Ostwald-de Waele

Dispersia	η_0 , Pa.s	n	r^2
C4	0,762	0,722	0,99937
C5	3,432	0,652	0,99926
C6	2.187	0,607	0,99554

Parametrii reologici obținuți cu ecuația Cross sunt prezentați în tabelul 7.15.

Tabelul 7.13. Valorile parametrilor de curgere rezultați din aplicarea ecuației Cross

Dispersia	η_0 , Pa.s	η_∞ , Pa.s	$1/C$, s ⁻¹	m	r ²
C4	0,256	0,032	413	0,65	0,99984
C5	1,520	0,078	58	0,59	0,99972
C6	0,356	0,046	465	1,02	0,99986

Dacă primii trei parametri nu indică o regularitate, cel de al patrulea – valoarea m – dovedește că dispersiile C4 și C5 au comportare pseudoplastică asemănătoare (valorile m sunt foarte apropiate), pe când dispersia C6 este mai puternic pseudoplastică (are valoarea m egală practic cu unitatea).

7.2.3.2. Comportarea reologică dinamică

Pentru a reduce numărul de figuri, variația modurilor de acumulare și de pierderi, precum și a viscozității cu frecvența aplicată și variația în timp a modurilor la frecvența constantă de 10 Hz sunt prezentate împreună.

Variațiile modurilor de stocare cu frecvența aplicată sunt reprezentate în figura 7.34, din care se constată că aceștia cresc practic liniar cu frecvența, cele mai mari valori fiind înregistrate pentru dispersia C6, care conține montmorilonit și cantitate maximă de metacrilat de metil grefat, iar cele mai mici pentru sistemul C1 care conține doar montmorilonit în cantitatea cea mai mică. Dispersiile C2-C5 prezintă valori intermediare destul de apropiate, iar pentru C3 și C5 acestea practic se suprapun, ceea ce arată că efectul montmorilonitului este asemănător cu al metacrilatului de metil, acestea putându-se compensa reciproc.

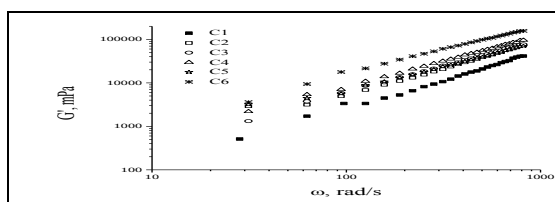


Figura 7.34. Dependenta modulului de stocare de frecvență pentru sistemele indicate

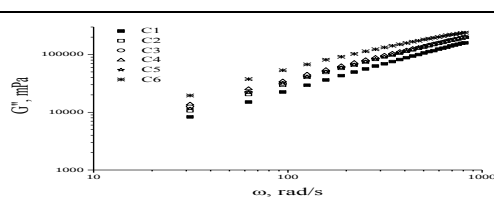


Figura 7.35. Dependenta modulului de pierdere de frecvență pentru sistemele indicate

Figura 7.35 arată dependența modurilor de pierderi de frecvență.

În cazul modurilor de pierderi creșterea cu frecvența este ușor exponențială. Și în cazul acestui modul cele mai mari valori s-au obținut tot pentru proba C6 iar cele mai mici pentru C1. Pentru celelalte probe valorile se suprapun în limita erorilor experimentale.

Pentru toate probele modulii de pierderi sunt mai mari decât cei de elasticitate pe întregul domeniu de frecvențe utilizat, ceea ce arată că dispersiile sunt predominant viscoase.

Variația viscozităților cu frecvența aplicată este dată în figura 7.36.

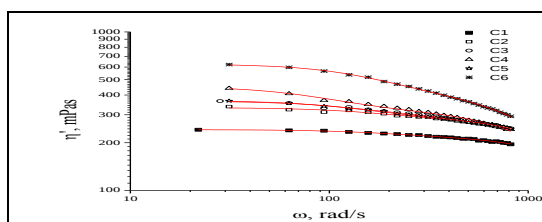


Figura 7.36. Dependenta viscozității dinamice de frecvență pentru dispersiile menționate

Figura arată că viscozitățile pentru dispersiile C3 și C5 se suprapun pe tot domeniul de frecvențe, dovedind aceeași compensare a proprietăților ca și în cazul modurilor de stocare.

Comportarea viscoelastică a probelor C1-C6 este descrisă satisfăcător de modelul Maxwell generalizat constituit din două modele Maxwell simple legate în paralel, așa cum arată liniile trasate cu roșu din figura 7.36, care reprezintă ecuațiile respective.

Parametrii de fitare ai ecuației Maxwell generalizate sunt prezentați în tabelul 7.14. Valorile coeficienților de corelare sunt foarte bune, cuprinse între 0,9945 și 0,99941.

Tabelul 7.14. Parametrii de fitare pentru ecuația Maxwell generalizată constituită din două modele simple

Dispersia	η_p , mPas		θ_{ri} , ms		η'_0 , mPa.s	R^2
	1	2	1,0	2		
C1	26	215	4,5	0,4	241	0,99523
C2	53	280	5,5	0,5	333	0,98797
C3	75	290	7,1	0,6	365	0,99144
C4	141	311	10,5	0,7	452	0,99453
C5	88	281	7,1	0,5	369	0,99678
C6	245	381	5,5	0,7	626	0,99941

Pentru probele (C1-C3) viscozitatea la frecvență zero crește cu cantitatea de montmorilonit, în timp ce pentru celelalte nu se constată nici o regularitate.

Variația în timp a celor doi moduli măsurați la frecvența constantă de 10 Hz este prezentată în figura 7.37.

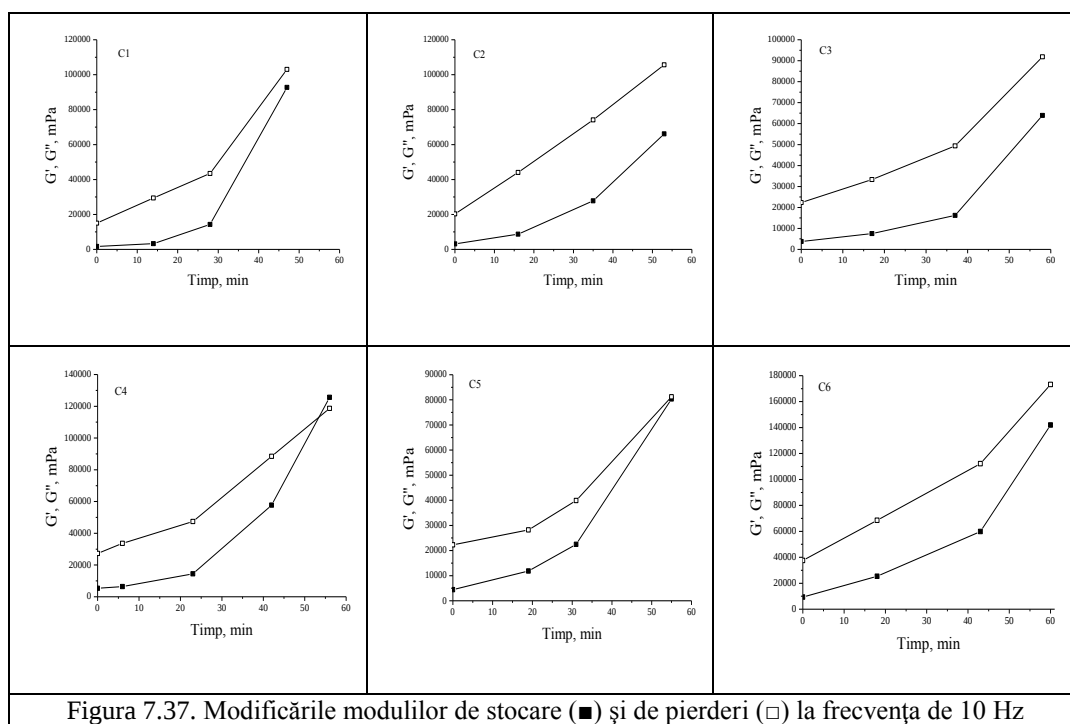


Figura 7.37. Modificările modurilor de stocare (■) și de pierderi (□) la frecvența de 10 Hz

Figura arată că variația este diferită de la probă la probă:

- pentru proba C1 modulul de stocare crește mai repede decât cel de pierderi începând cu cca 28 min, astfel că la 45 min valorile ajung apropiate;
- pentru C2 raportul valorilor G''/G' se mărește în timp până la 35 min, după care rămâne practic același, fără să se apropie;
- pentru C3 valorile cresc la fel în timp (puțin mai mult valoarea G' peste 37 min);
- pentru C4 creșterea G' este mult mai mare începând cu cca 24 min, astfel că la aproximativ 52 min valorile se intersectează, după care G' devine mai mare; punctul de intersecție (crossover point) indică existența unei tranziții sol-gel;
- pentru dispersia C5 are loc același fenomen, dar valorile devin egale după 55 min;
- modulul de elasticitate crește mai mult și pentru ultima probă, valorile apropiindu-se, dar fără a deveni egale sau a se obține un punct de intersecție.

În concluzie, dispersiile obținute prin grefarea latexului de policloropren cu MMA (seria A) sunt mai fluide decât cele obținute prin dispersarea soluțiilor de cauciuc policloroprenic fără sau cu montmorilonit în mediu apos (seria B, respectiv dispersiile C4-C6). [31]

Pentru seria A de dispersii viscozitatea dinamică scade cu mărirea cantității de MMA grefat, iar indicele de curgere crește. Spre deosebire de martor, dispersiile de copolimeri grefați nu mai sunt tixotrope. G' și G'' au valori apropiate, dar primii sunt puțin mai mari pe întregul interval de frecvențe. Pentru probele A0 și A2 G' măsurați la 10 Hz cresc semnificativ în timp.

Probele din seria B au viscozități dinamice mai mari decât A, iar grefarea MMA are același efect, cu excepția probei cu cel mai mic conținut de metacrilat, pentru care se obține cea mai mare viscozitate. Indicii de curgere nu urmează strict variația viscozităților. Valorile G' sunt puțin mai mici decât G'' pe tot domeniul de frecvențe. Ambii cresc în timp aproximativ la fel.

Dispersiile C1-C3, care conțin cantități crescătoare de montmorilonit, sunt tixotrope și sunt mai puțin viscoase decât cele din seria B. G' crește liniar cu frecvența, iar G'' ușor exponențial, primii rămânând puțin mai mici decât ultimii. Ambii moduli cresc în timp, G' mai mult decât G'' , astfel că la 55 min valorile devin apropiate.

Dispersiile C4-C6, cu cantitate constantă de montmorilonit și crescătoare de metacrilat grefat, sunt mai viscoase decât cele anterioare. G' și G'' variază asemănător cu cei pentru dispersiile C1-C3, valoarea pentru ultimii fiind mai mare. Pentru probele C4 și C5 cei doi moduli devin egali, în primul caz după cca 24 min, iar în al doilea după 55 min, ceea ce ar putea indica o tranziție sol-gel în aceste dispersii.

Bibliografie

1. Voigt, A., Lichtenfeld, H., Sukhorukov, G.B., Zastrow, H., Donath, E., Bäumlér și H., Möhwald, H., Ind. Eng. Chem. Res. **38**, 1999, 4037.
2. Mu, L. și Seow, P.H.), Colloid Surf. B **47**, 2006, 90.
3. Rouzes, C., Leonard, M., Durand, A. și Dellacherie, E., Colloid Surf. B **32**, 2003, 125.
5. Ma, Z., Merkus, H. G., Van der Veen, H.G., Wong, M. și Scarlett, B., Part. Syst. Charact. **18**, 2001, 243.
6. Knecht, R., Risselada, H.J., Mark, A.E. și Marrink, S.J., J. Col. Int. Sc. **318**(2), 2008, 477.
7. Busato, F., Macromol. Symp. **187**, 2002, 17.
8. Steward P. A., Hearn J. și Wilkinson M. C., Adv. Colloid Int. Sci. **86**, 2000, 195.
9. Zakaria P., Huchinson J. P., Avdalovic N și Haddad P R., Anal. Chem. **77**, 2005 417.
10. Ramos J., Martin-Molina A., Sanz-Izquierdo M. P., Rus A., Borque L., Hidalgo-Alvarez R., Galisteo-Gonzalez F. și Forcada J., J. Polym. Sci. A: Polym. Chem. **41**, 2003, 2404.
11. Rottstegge J., Kindervater P., Wilhelm M., Landfester K., Heldmann C., Fischer J. P. și Spiess H. W., Colloid Polym. Sci. **281**, 2003, 111.
12. Barnes H. A., „A Handbook of Elementary Rheology”, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics, University of Wales, 2000.
13. Meyger T. G., „The Rheology Handbook”, ed. 2-a, Vincentz Network, Hanover, 2006.
14. Severs E. T., “Rheology of Polymers”, Reinhold, New York, 1962.
15. Moss G. P., Gullick D. R., și McCafferty D. F., Drug Deliv. Ind. Pharm. **32**, 2006, 163.
27. Alexandrescu L., Micutz M., Staicu T. Si Leca M., Preparation and characterization of contact adhesives based on methyl methacrylate grafted polychloropren latex, 17th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, Sinaia, 7-10 September 2011, lucr. S-06-29,
29. Leca M., “Chimia fizică a macromoleculelor”, ed. Universității din București, București, 1998.
31. Alexandrescu L., Micutz M. și Leca M., „Rheological behavior of some adhesive dispersions based on modified polychloropren”, Dynamics of Complex Fluids, Iași, 5-7 May, 2011.

8. CARACTERIZAREA FILMELOR OBTINUTE DIN DISPERSII ADEZIVE

Filmele obținute din dispersiile adezive s-au caracterizat prin microscopie optică și electronică de scanare difracția razelor X, spectroscopie fotoelectronică cu raze X și FT-IR.

8.1. Analiza filmelor prin microscopie optică

Microscopia optică, metodă de analiză nedistructivă, este folosită adesea ca primă tehnică pentru examinarea filmelor înainte de a trece la analize mai sofisticate. [1]

8.1.1. Analiza particulelor din filmele obținute din dispersiile de cauciuc modificat prin grefarea chimică a latexului

În figura 8.1 sunt prezentate imaginile 50X ale filmelor obținute pentru dispersiile A0-A3.

Imaginile arată suprafețe rugoase, poroase, ceea ce produce mărirea aderenței la alte suprafețe. Aspectul cutat se accentuează cu creșterea cantității de monomer grefat.

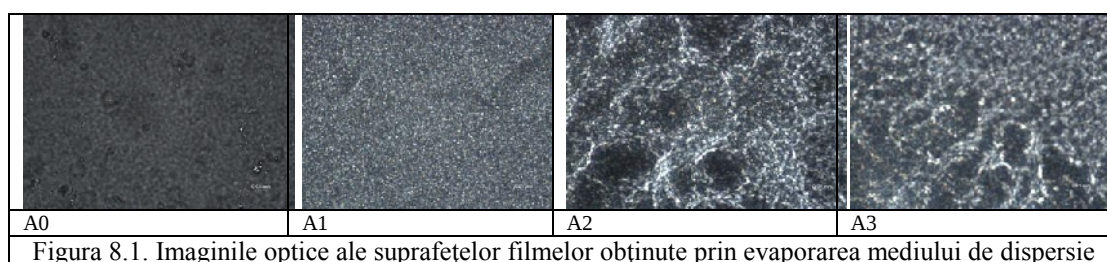


Figura 8.1. Imaginile optice ale suprafețelor filmelor obținute prin evaporarea mediului de dispersie

Toate filmele analizate prezintă tendință de separare de faze, cu formare de clusteri în stare incipientă în structura spinodală a amestecurilor bifazice rezultate prin separare în condițiile de temperatură și compoziție în care s-au obținut probele. Structura spinodală are aspect granular, cu rupturi în unele zone, fragmentele reasezându-se pentru a forma zone relativ ordonate ca dimensiune și în spațiu. Filmele formează structuri compozite cu auxiliarii introduși (ZnO, SiO₂).

8.1.2. Analiza particulelor din filmele obținute din dispersiile de cauciuc modificat prin grefare pe valț

În figura 8.2 sunt arătate imaginile microscopice 50X ale suprafețelor filmelor de cauciuc policloroprenic modificat prin grefate pe valț (probele B din tabelul 6.3).

Imaginile evidențiază o structură mai rugoasă a suprafeței filmelor obținute din dispersiile tip B comparativ cu a celor din probele tip A. Aspectul granular arată tendința de separare de faze și formare de clusteri în stare incipientă. Cel mai neomogen aspect are proba B2, pentru care se observă particule de dimensiuni și consistențe diferite.

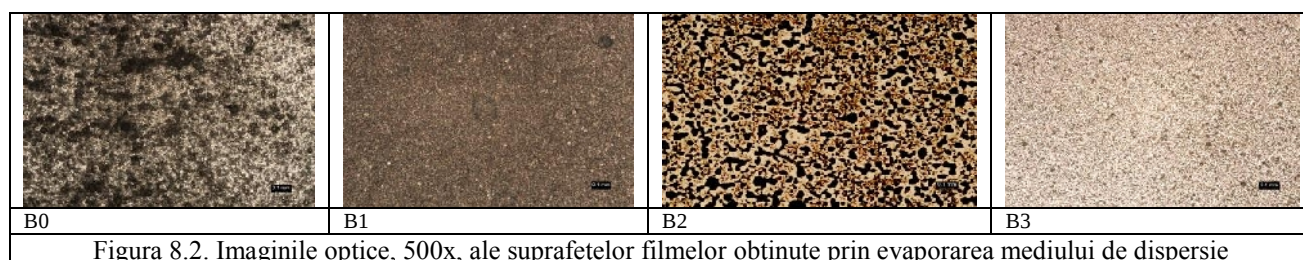


Figura 8.2. Imaginile optice, 500x, ale suprafețelor filmelor obținute prin evaporarea mediului de dispersie

8.1.3. Analiza particulelor din filmele obținute din dispersiile de cauciuc modificat prin grefare pe valț în prezența montmorilonitului

Imaginile suprafețelor filmelor din seria C (tabelul 6.5) sunt prezentate în figura 8.3.

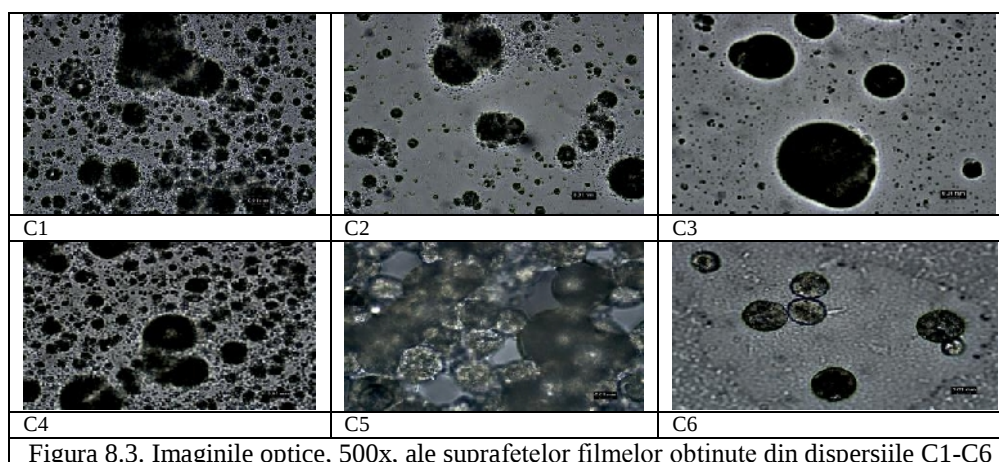


Figura 8.3. Imaginile optice, 500x, ale suprafețelor filmelor obținute din dispersiile C1-C6

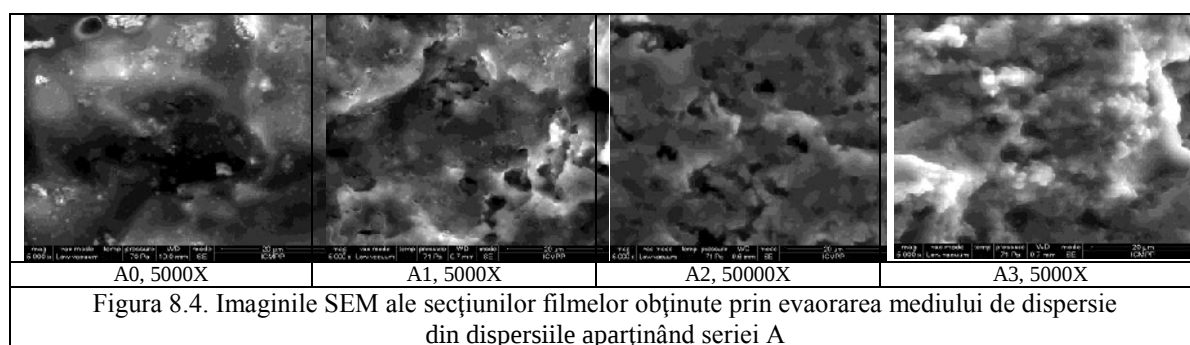
Morfologiile suprafețelor acestor filme evidențiază microparticule distribuite aleator, alături de structuri constituite din auxiliarii dispersați. Toate filmele au tendință de separare de faze, cu formare de clusteri în stare incipientă. Structura spinodală are aspect granular, cu fisuri în unele zone. Microparticulele au un strat superficial subțire și rigid, adică o “coajă”, care

înglobează polimer sau chiar mai multe microparticule. Acestea au colapsat probabil și s-au lipit între ele. Rigiditatea mare a “cojii” se datorează reticulării extensive a lanțurilor polimerice de la suprafață. Acest strat se formează din competiția dintre efectele de curbare a structurii “coaja” și comprimarea masei interioare în momentul evaporării apei și a cutării particulelor.

8.2. Analiza filmelor prin microscopie electronică

Microscopia electronică de scanare este tehnica de imagistică și analiză bazată pe detecția electronilor și a razelor X emise de material când este iradiat prin scanare cu un fascicul de electroni. [2]

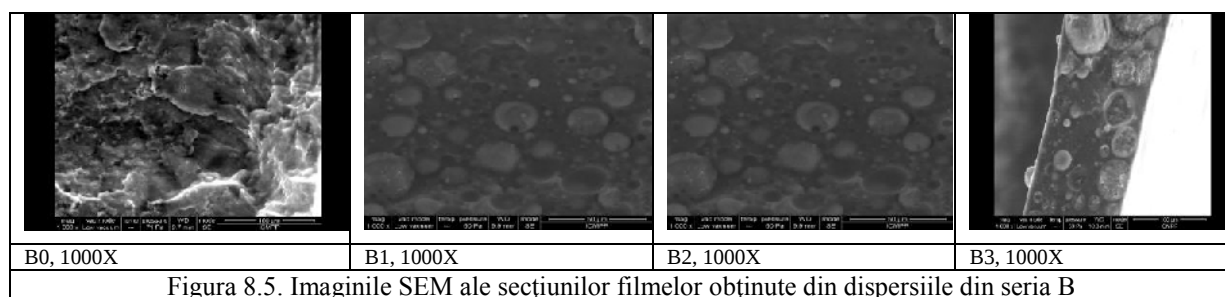
Studiul aspectelor morfologice s-a realizat prin observarea directă a topografiei secțiunilor transversale ale fracturilor filmelor obținute din dispersiile adezive. Fracturarea s-a efectuat după răcire în azot lichid. Secțiunile transversale astfel obținute s-au fixat în suporturi conductoare din aluminiu. Probele s-au examinat cu instrumentul ESEM QUANTA 200, care lucrează în mod vid scăzut (Low Vacuum), echipat cu un detector de tip LFD. Tensiunea de lucru a fost de 20 KV. Rezultatele obținute sunt prezentate în figurile 8.4-8.6.



Imaginea 1000 X a probei A0 evidențiază o structură este de tip lamelar pentru filmul obținut din latexul de Dispercoll 84. La mărirea 5000X se observă că elementele de umplură auxiliare sunt dispersate fin în interiorul filmului.

Probele A1-A3, preparate din cauciuc policloroprenic grefat chimic cu cantități diferite de MMA, au aspecte deosebite de a probei A0: morfologia este de tip bifazic, cu particule cu formă sferoidă, al căror număr crește cu gradul de grefare, distribuite într-o matrice lamelară.

În figura 8.5 sunt prezentate imaginile suprafețelor fracturate criogenic ale filmelor obținute din cauciuc policloroprenic Denka AD 20 nemodificat și modificat cu MMA prin grefare pe valț.



Suprafața fracturii filmului obținut din proba B0 are aspect heterogen, cu zone ce prezintă diferențe de rugozitate. În diferite porțiuni se disting domenii cu particulele puternic segregate, în care suprafața este mai rugoasă, secțiunea apărând puternic vălurită, sau cu particule mai puțin segregate și mai uniform distribuite, pentru care imaginea secțiunii este mai netedă.

Secțiunile filmelor obținute din probele modificate prin grefare pe valț, ale căror imagini sunt prezentate în aceeași figură, prezintă morfologie bifazică, particulele având dimensiuni micronice, deci dispersia este relativ grosieră. Substanțele auxiliare au dus la structuri compozite, cu aspect granular, fără însă a prezenta caracter bifazic bine definit. Creșterea gradului de grefare duce la apariția de domenii sferice mai fin structurate. Apare și tendința de coalescență, care se poate explica prin includerea de materiale auxiliare între particulele individuale, ceea ce determină interconectarea acestora sub forma unor ciorchini.

În figura 8.6 sunt prezentate imaginile suprafețelor fracturilor filmelor obținute din dispersii de policloropren C1-C6.

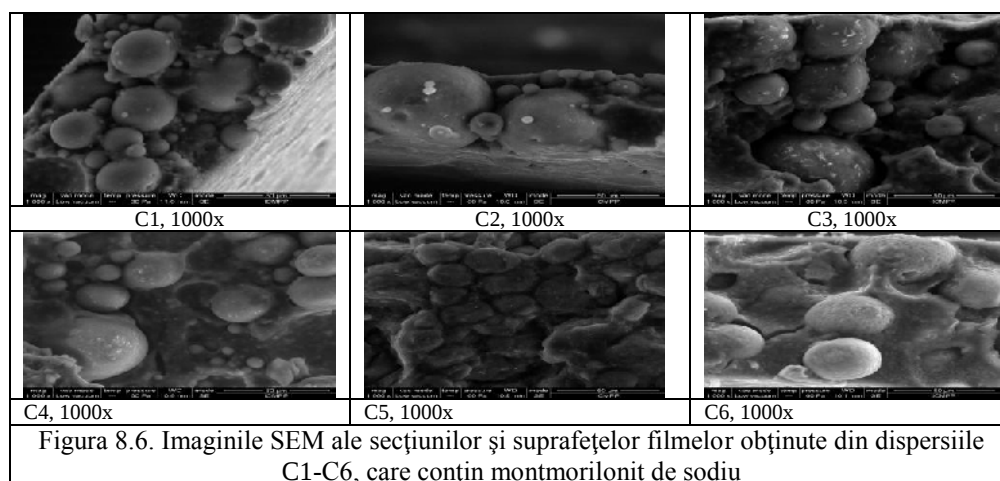


Figura 8.6. Imaginile SEM ale secțiunilor și suprafețelor filmelor obținute din dispersiile C1-C6, care conțin montmorilonit de sodiu

Probele C1-C3, care conțin cauciuc policloroprenic negrefat, dar au 2, 4, respectiv 7 % montmorilonit, prezintă morfologie de tip globular, constituită din particule sferice mari, de ordinul zecilor de microni. Se observă însă și material nestructurat. Atât în particulele sferice, cât și în materialul nestructurat, există agregate dispersate constituite din montmorilonit.

Imaginile SEM ale suprafețelor secțiunilor filmelor obținute din dispersiile C4-C6, constituite din policloropren grefat pe valț cu 10, 15 și 20% MMA în prezența a 4% montmorilonit, sunt prezentate tot în figura 8.6. Morfologia acestora este tot de tip globular, dar particulele sferice sunt mai fin dispersate. Particulele prezintă coalescență evidentă, care dă naștere la globule cu dimensiuni de sute de microni distribuite într-o matrice de material nestructurat. Ca și în cazul probelor B, particulele sferice și materialul nestructurat conțin agregate dispersate constituite din montmorilonit.

Prezența montmorilonitului este evidențiată și de spectrele EDX, care prezintă picuri de absorbție specifice elementelor din care este constituită argila: Na, Si, Al.

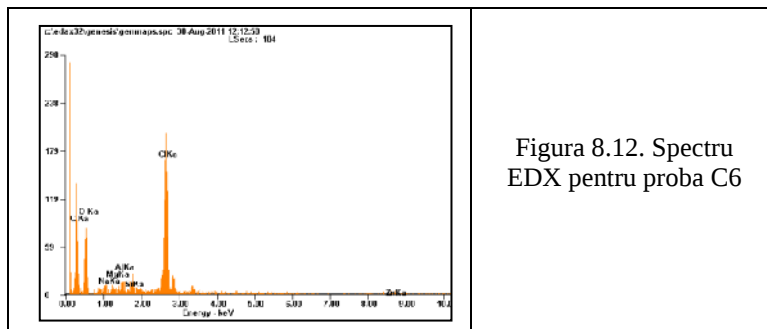


Figura 8.12. Spectru EDX pentru proba C6

Spectrele de raze X dispersive în energie permit, pe baza energiilor emisiilor caracteristice, identificarea elementelor componente din microaria examinată cu electroni secundari. Numărul total al impulsurilor captate caracteristice unui element este proporțional cu cantitatea în care se găsește în zonă. Astfel se identifică elementele existente și concentrația acestora. [7, 8] Figura 8.12 evidențiază prezența montmorilonitului pentru proba C6.

8.3. Analiza filmelor prin spectrometrie FT-IR

Determinările s-au efectuat cu un spectrometru de absorbție moleculară în IR cu fascicul dublu, în domeniul $4000-400\text{ cm}^{-1}$, utilizând aparatul FT-IR 4200 prevăzut cu ATR cu cristal de diamant și cap de safir. Eșantioane din dispersiile adezive s-au uscat pe lame de sticlă. Acestea s-au secționat și filmele rezultate s-au analizat.

Spectrul FT-IR al probei A0 este prezentat în figura 8.14.

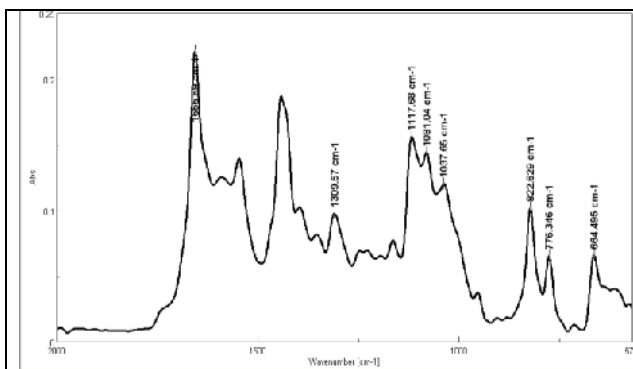


Figura 8.14. Spectrul FT-IR al probei A0

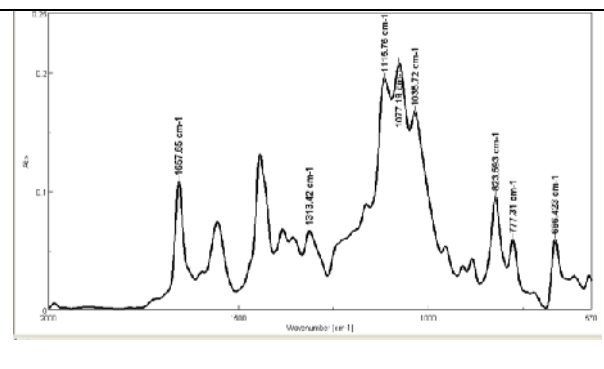


Figura 8.17 Spectrul FT-IR al probei A3

Comparând spectrele amestecurilor de cauciuc policloroprenic martor A0, B0, C1, C2 și C3 cu cel al cauciucului cloroprenic neprelucrat, se constată că în cazul amestecurilor apar benzi slabe în jur de 1150 cm^{-1} , ce corespund unor vibrații ale legăturii C-Cl. Deplasările mici se pot pune pe seama plastifierii cauciucului în urma prelucrării pe valț.

Spectrele FT-IR ale probelor obținute din dispersiile de cauciuc grefat cu MMA în intervalul spectral $2500\text{--}570\text{ cm}^{-1}$ sunt prezentate în lucrare în figurile 8.15–8.27, iar în prezentul rezumat este redat, în figura 8.17, numai spectrul pentru proba A3.

În spectrele cauciucului grefat se modifică intensitatea unor benzi comparativ cu cele din cauciucul negrefat: scade accentuat intensitatea benzii de la 1150 , proporțional cu cantitatea de metacrilat introdusă, mai intense fiind pentru probele B1–B3 și C4–C6 prelucrate pe valț. Apariția benzii de la 1730 cm^{-1} , din spectrul MMA, poate fi pusă pe seama legării sale de policloropren. Apare, de asemenea, o bandă slabă la 1200 cm^{-1} , atribuită vibrației $\nu\text{C=O}$ din grupa $-\text{COOCH}_3$. Micșorarea intensității benzii de la 1150 cm^{-1} poate fi considerată rezultatul grefării metacrilatului de metil pe lanțul policloroprenului. [17, 18]

Atribuirile de mai sus sunt susținute și de absența metacrilatului și poli(metacrilatului de metil) în toate dispersiile în care a fost introdus monomer.

Cantitățile maxime de monomer și polimer s-au determinat experimental pentru proba C6, dar acestea sunt foarte reduse: 0,22% metacrilat și 1% poli(metacrilat de metil).

8.4. Caracterizarea dispersiilor adezive prin difracția razelor X

Difracția razelor X este o tehnică versatilă, nedistructivă, care furnizează informații privind structura cristalină, [19–21] oferind soluții complete pentru caracterizarea materialelor.

Difractogramele filmelor polimerice obținute din dispersiile probelor din seria A și B s-au înregistrat cu difractometrul Bruker D8 Advance cu aliniere în configurația Bragg-Brentano, utilizând radiația $\text{CuK}\alpha$ ($\theta = 1,5406\text{ \AA}$). [26, 27]

În figura 8.29. sunt prezentate difractogramele suprapuse pentru probele din seria A.

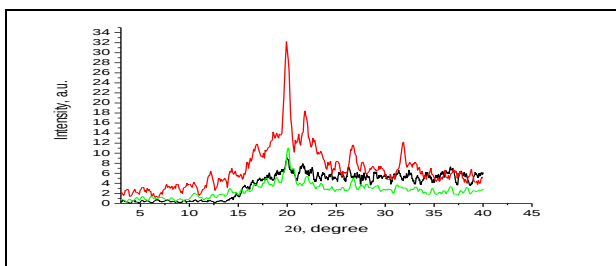


Figura 8.29. Difractogramele suprapuse ale probelor din seria A: (—) A1; (—) A2; (—) A3

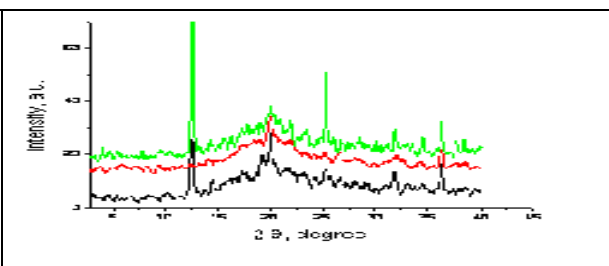


Figura 8.33. Difractogramele suprapuse ale probelor din seria B: (—) B0; (—) B1; (—) B3

Acestea arată că procesul de grefare induce modificări în aspectul difractogramelor: apare și crește în amplitudine difracția largă caracteristică poli(metacrilatului de metil), concomitent cu scăderea amplitudinii maximului caracteristic cauciucului policloroprenic de la 2θ cca $19^\circ 30'$.

Difractogramele probelor din seria B, prezentate în figura 8.33, arată aceeași alură ca pentru seria A, cu halouri pentru faza amorfă, amplitudinile crescând cu cantitatea de MMA.

În concluzie, spectrele de difracție a razelor X arată creșterea cantității de poli(metacrilat de metil) cu mărirea cantității de monomer introduse, atribuită grefării.

8.5. Determinarea temperaturilor de vitrifiere ale cauciucurilor grefate prin calorimetrie diferențială

Calorimetria diferențială este cea mai utilizată metodă pentru determinarea tranzițiilor termice și a proceselor fizico-chimice care au loc în polimeri și compozite polimerice.

Analizele DSC s-au efectuat cu echipamentul Pyris Diamond DSC – Perkin Ekmer calibrat cu Indiu (puritate 99%) atât pentru temperatură cât și pentru energie, în intervalul $(-60) \div 140^{\circ}\text{C}$, cu viteza de încălzire de $15^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Probele, cu masa de 5-7 mg, s-au plasat în creuzete de aluminiu ne-ermetizate. Pentru a asigura omogenitatea termică, prin celula s-a trecut un flux de azot. În figura 8.34 sunt prezentate curbele DSC pentru probele A0, A3, B0, B2, C2 și C6. Temperaturile de vitrifiere, T_v , sunt indicate pe fiecare termogramă.

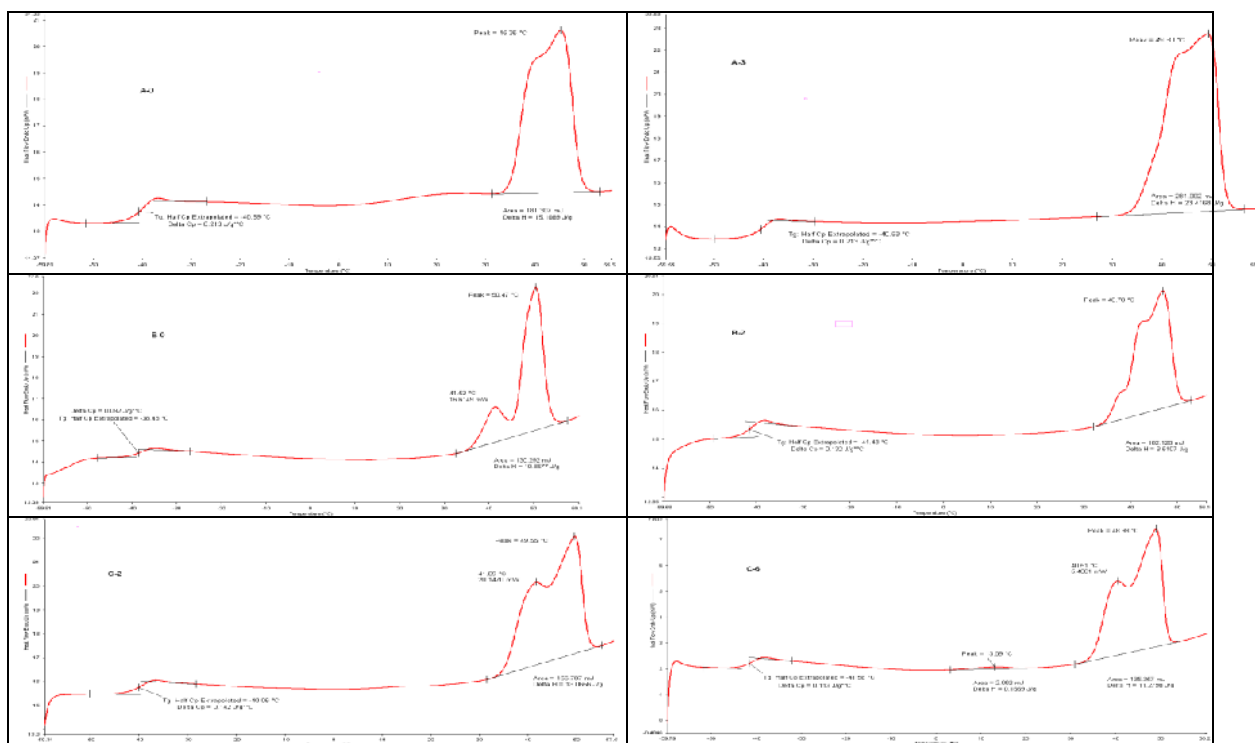


Figura 8.34. Termograme DSC pentru probele menționate

În general valorile T_v reflectă modificări minore ale probelor. Pentru probele A0 și A3, pe bază de Dispercoll 84, grefarea nu aduce diferență semnificativă în temperatura de vitrifiere.

În cazul probelor B0 și B2, pe bază de policloropren Denka AD 20, grefarea micșorează T_v cu cca 3°C , datorită măririi volumului liber produs de grefe.

Introducerea a 4% montmorilonit reduce T_v a policloroprenului negrefat cu cca $1,5^{\circ}\text{C}$ (probele B0 și C2), montmorilonitul fiind agent de modificare a viscozității.

În prezența montmorillonitului T_v a policloroprenului scade mai puțin în urma grefării, doar cu $1,5^{\circ}\text{C}$ (probele C2 și C6).

Bibliografie

1. Radhakrishnan N., Periyaruppan P. R. și Srinivasan, K. S. V., J. Adhesion, **61**, 1997, 27.
2. Lyons D. și Christell L.A., Water Borne Polychloroprene Adhesives. Adhesives & Sealants Industry, 1997.
7. Yunshu X., Yibei F., Yoshii K. and Makuuchi K., Rad. Phys. Chem., **53**, 1998, 669.
8. Wallen P.J., Spectrochim. Acta., **47**, 1991, 1321.
17. Alexandrescu L., Fica M., Leca M. și Moldovan Z., „Grafted Chloroprene Elastomer for Ecologic adhesive nanodispersions. Part. I – Spectrometric method of Assessing the Grafting reaction”, Rev. Pielarie Incaltaminte, **10**, 2010, 63.

- 18.Nallasamy P., Anbarasan P. și Mohan S., Turk. J. Chem., **26**, 2002, 105.
- 19.Dong Z., Liu Z., Han B., He J., Jiang T. și Yang G., J. Mater. Chem., **12**, 2002, 3565.
- 20.Tomar K., Suman M. și Shyam K., Adv. Appl. Sci. Res., **2**, 2011, 327.
- 21.Fattuom F., Gmati N., Bholi M. și Mohamed A. B., J. Phys. D: Appl. Phys., **41**, 2008, 954.
- 26.Baskaran R., Selvasekarapandian S., Kuwata N., Kawamura J. și Hattori T., Solid State Ionics, **177**, 2006, 2679.
- 27.Elashmawi I. S. și Hakeem N. A., Polym. Eng. Sci., **48**, 2008, 895.

9. DETERMINAREA CAPACITĂȚII DE LIPIRE

Determinarea capacității de lipire s-a efectuat conform standardului SR EN 1392:2006, testul purtând numele de „încercarea la desprindere la $(23 \pm 2)^{\circ}\text{C}$ ”.

În scopul asigurării unei comparații a proprietăților adezive și coezive ale dispersiilor studiate cu probele martor, precum și între ele, metodologia aplicată a fost următoarea:

1. Testele de aderență s-au efectuat pe următoarele tipuri de suporturi: amestec de cauciuc standard cu duritate de 85°ShA; amestec de cauciuc pentru galoșare BTA₅; țesătură de bumbac; pânză de in; piele; șpalt; piele sintetică.

2. Efectuarea probelor în aceleași condiții tehnologice; în lipsa unei camere de condiționare măsurătorile s-au efectuat în aceeași zi sau în aceeași perioadă în zile diferite.

Determinarea aderenței a cuprins următoarele faze: pregătirea suportului; aplicarea adezivului pe suprafețe; îmbinarea epruvetelor; desprinderea.

În compoziția dispersiilor adezive obținute s-au adăugat agenți de mărire a capacității de lipire: rășină de tip colofoniu și agentul de reticulare **Desmodur RE** – soluție 27% de trifenil metan triizocianat în acetat de etil, separat și împreună. Soluția de rășină s-a preparat separat și s-a dozat direct în dispersiile adezive, în proporțiile rășină/dispersie adezivă 5/100, 10/100 și 15/100. Înainte de utilizare rășina a fost prereacționată cu oxid de magneziu, pentru formare de chelați ce măresc coeziunii peliculelor adezive la temperaturi înalte. Testele preliminare au arătat că ultimele două rapoarte nu îmbunătățesc vizibil rezistența la desprindere, ceea ce a condus la renunțarea la aceste proporții.

În tabelele 9.1-9.4 din lucrare sunt prezentate valorile rezistențelor la desprindere pentru dispersiile adezive A0-A3 în absența și în prezența celor doi agenți de de mărire a capacității de lipire, introduși separat sau ca amestec în cantități egale.

Rezultatele arată că latexul de cauciuc conduce, după condiționare 24 h la temperatura camerei, la rezistențe la desprindere foarte mici, de maximum 0,2 N/mm în cazul suporturilor Cs/Cs. Mărirea timpului de condiționare crește valoarea. Condiționarea 3 h la 50°C urmată de păstrare 72 h la temperatura camerei nu modifică valoarea, pe când încălzirea 168 h la 70°C urmată de condiționare același timp la temperatura camerei mărește rezistența la desprindere de 34 de ori, ajungând la valoarea 6,8 N/mm, mult mai mare decât cea impusă adezivilor pe bază de solvent conform standardului SREN 15307/2007: 3 N/mm pentru fixarea fețelor și 4 N/mm pentru fixarea feței pe talpă. Cei mai performanți adezivi policloroprenici pe bază de apă, obținuți de Bayer, Germania, au rezistența la desprindere, conform prospectului, de maximum 2 N/mm.

Adăugarea a 5% izocianat mărește rezistențele la desprindere de 18 ori pentru perechea Cs/spalt, de 10 ori pentru Cs/in, de 8 ori pentru Cs/bumbac, de 5 ori pentru Cs/Cs și Cs/piele sintetică și doar de 2 ori pentru C/piele, dar valorile rămân inferioare celor cerute pentru adezivii pe bază de solvenți. În schimb încălzirea 168 h la 70°C urmată de păstrarea 72 h la temperatura camerei aduce rezistența la desprindere la valoarea 8,7 N/mm, mai mare de 2,9, respectiv 2,2 ori decât valorile din standardul pentru adezivi pe bază de solvenți.

5% rășină colofonică mărește de 20 ori aderența pentru Cs/bumbac, de 19 pentru Cs/in, de 18 pentru Cs/spalt, de 8 ori pentru Cs/Cs, de 7 pentru Cs/piele sintetică și de 4 pentru Cs/piele, dar toate valorile sunt sub 2 N/mm, cu excepția ultimei valori, de 3,1 N/mm. Amestecul celor doi agenți produce mărimi ale rezistenței mai reduse decât atunci când aceștia sunt folosiți separat.

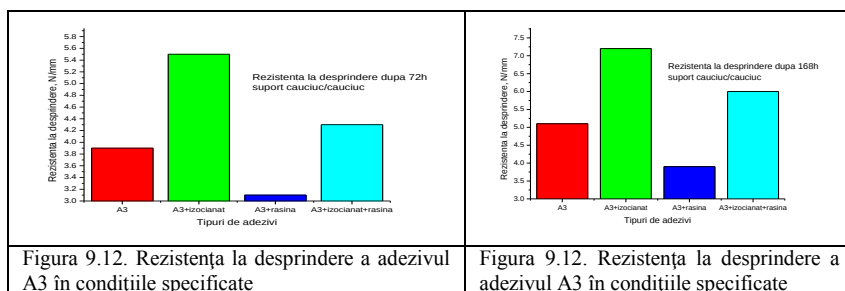
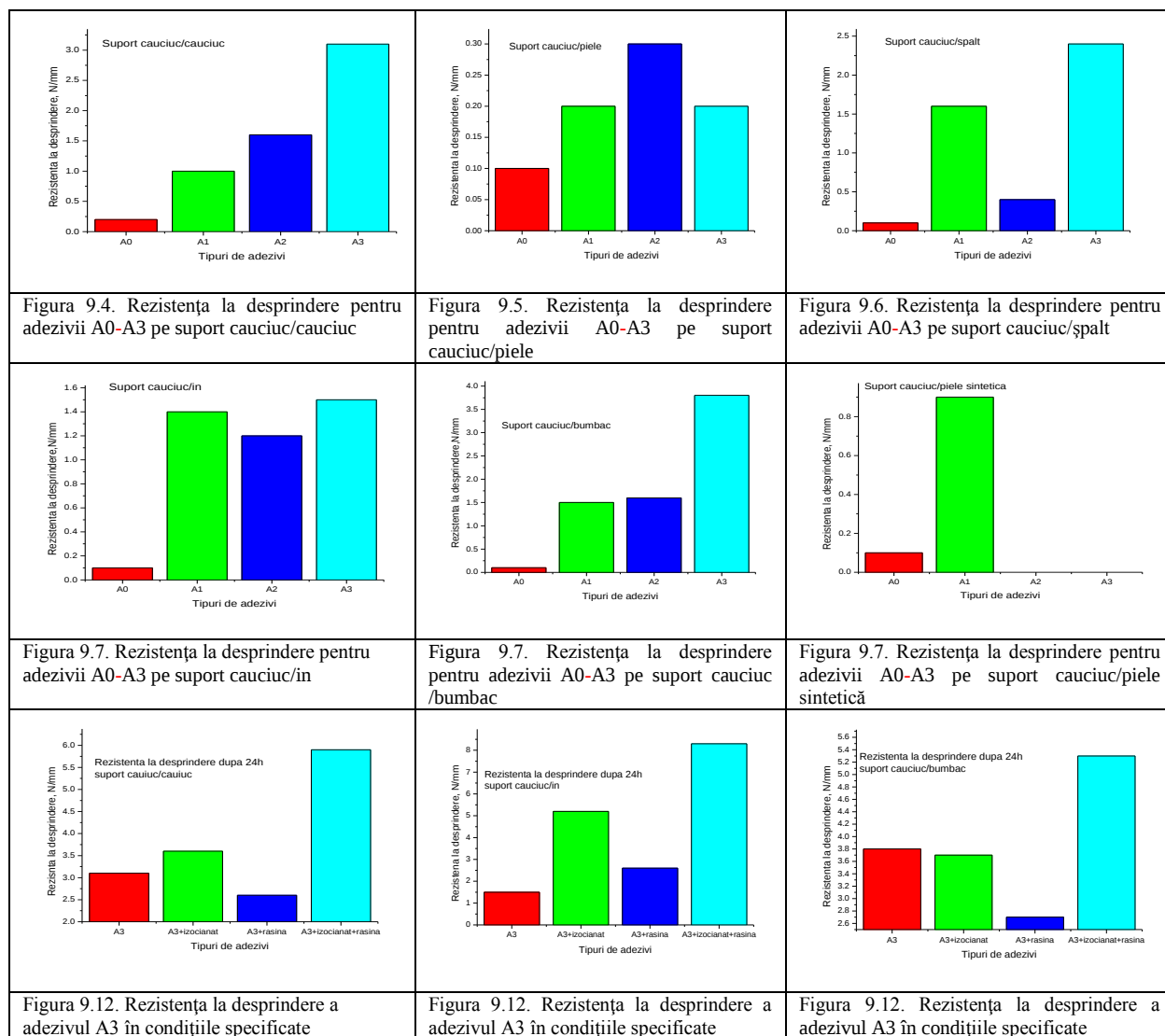
Dacă se grefează policloroprenul cu cantitatea minimă de MMA rezistențele la desprindere cresc, în special pentru Cs/spalt, Cs/bumbac, Cs/in Cs/piele sintetică, dar valorile rămân sub 3 N/mm, cu excepția încălzirii la 70°C, când ajunge la 3,8 N/mm.

Izocianatul apropie valorile rezistenței la rupere de cele cerute pentru adezivii pe bază de solvent pentru Cs/spalt și Cs/in, dar rămân mai mici de 3 N/mm.

Rășina mărește de asemenea valorile rezistențelor la desprindere, valori peste 3 N/mm obținându-se pentru Cs/in – 3,5 N/mm și Cs/Cs condiționată la 70°C. Din nou introducerea amestecului celor doi agenți nu este justificată decât pentru condiționarea la 70°C (tabelul 9.2).

Pentru cantitatea maximă de metacrilat grefat rezistența la desprindere are valoare mare, apropiată de a adezivilor pe bază de solvenți: 3,8 N/mm pentru Cs/bumbac, urmată de Cs/Cs – 3,1 N/mm, dar rămâne mică pentru C/piele și este zero pentru C/piele sintetică. Cea mai mare valoare – 5,6 N/mm – se obține prin încălzire 168 h la 70°C. Izocianatul mărește mult valoarea pentru Cs/in (5,2 N/mm), dar rămâne zero pentru Cs/piele sintetică. Rășina conduce la valori mai mici, măbind-o doar în cazul Cs/piele, Cs/piele sintetică și Cs/Cs încălzit la 70°C. Amestecul conduce la valori foarte mari pentru Cs/in – 8,3 N/mm, urmată de Cs/Cs condiționată la 70°C – 8,0 N/mm, Cs/Cs condiționată la temperatura camerei – 5,9 N/mm și de Cs/bumbac – 5,3 N/mm.

În figurile 9.4-9.15 sunt reprezentate rezistențele la desprindere pentru probele A0-A3.



În tabelele 9.5.-9.8 sunt date valorile rezistențelor la desprindere pentru dispersiile adezive obținute din cauciuc grefat pe valț din seria B.

În absența agenților de optimizare a aderenței – dispersia B0 – valorile sunt mai mari decât cele obținute pentru latex, iar cei doi agenți și amestecul nu aduc îmbunătățiri. Nici grefarea nu contribuie prea mult la mărirea rezistenței la desprindere. Cea mai mare valoare – 1,9 N/mm – s-a obținut pentru Cs/piele când s-a utilizat dispersia B3 în prezența amestecului celor doi aditivi.

Tabelele 9.8.-9.14 din lucrare prezintă valorile rezistenței la desprindere pentru dispersiile de cauciuc ce conțin montmorilonit negrefate – C1-C3 – și grefate pe valț, C3-C6.

Dispersiile C1-C3, tabelul 6.6, dau valori mici pentru rezistențele la desprindere. Acestea sunt mărite puțin de agenții de optimizare a aderenței, de mărirea timpului de condiționare la temperatura camerei, de condiționarea și la 50°C, dar sunt mai mari când condiționarea se face și la 70°C. Cele mai mari valori s-au obținut pentru proba cu 4 g montmorilonit/100 g cauciuc în prezența amestecului agenților când condiționarea se face 168h la temperatura camerei (1,8 N/mm), sau în absența aditivilor când aceasta se face (1,7 N/mm). Cele mai mici valori s-au obținut, pentru toate perechile de suporturi, când proba conține 8 g montmorilonit la 100 g cauciuc.

Dispersiile C4-C6, ce conțin 4 g montmorilonit/100 g cauciuc grefat au capacități de lipire mai mari decât cele obținute din C2, în care cauciucul nu este grefat, pentru toate tipurile de perechi de suporturi și situațiile în care s-a făcut condiționarea. Astfel, pentru probele grefate cu cantitatea minimă de monomer niciuna dintre rezistențe nu scade sub 1 N/mm iar valoarea maximă este 2,3 N/mm pentru proba ce conține amestecul de agenți de optimizare a aderenței și pentru perechea Cs/Cs condiționată 168 h la temperatura camerei; pentru cele grefate cu cantitatea mai mare acestea nu scad sub 1,3 N/mm iar valoarea maximă – 2,5 N/mm – s-a obținut când condiționarea s-a făcut în condițiile, iar pentru cantitatea maximă de monomer valorile nu scad sub 1,5 N/mm și cea maximă este 3,5 N/mm pentru perechea C/spalt condiționată 24 h la temperatura camerei.

Grefarea cu metacrilat de metil a probei cu această compoziție conduce la mărirea rezistenței la desprindere, care este cu atât mai mare cu cât cantitatea de monomer utilizată este mai mare, dar valorile rămân cu mult inferioare celor obținute cu dispersiile din seria A.

10. CONCLUZII

TEHNOLOGII DE OBȚINERE A DISPERSIILOR ADEZIVE

➤ Materialul de bază este policloroprenul, datorită proprietății sale de a cristaliza, care imprimă adezivilor rezistență mecanică deosebită.

➤ Modificarea policloroprenului prin grefare cu metacrilat de metil s-a efectuat prin două tehnologii diferite: grefarea latexului și grefare în masă a polimerului prin prelucrare pe valț.

➤ Prin prima metodă se obțin direct dispersii de cauciuc policloroprenic grefat – seria de probe A0-A3, pe când prin cea de a doua de obține cauciuc grefat, care apoi se dizolvă în amestec de solvenți și se dispersează sub agitare mecanică în apa care conține agenți de stabilizare a dispersiei și de reglare a pH-ului.

CARACTERIZAREA DISPERSIILOR ADEZIVE

Dimensiunile particulelor și distribuțiile dimensiunilor prezintă următoarele aspecte:

- Grefarea particulelor de latex păstrează:
 - distribuția unimodală a latexului de cauciuc inițial;
 - particulele își măresc ușor dimensiunile medii;
 - limita maximă a dimensiunilor se deplasează spre valori mai mari;
 - crescând lărgimea distribuției, scade ponderea fracției preponderente din dispersii.
- Dispersiile obținute prin dispersarea mecanică a soluțiilor probelor de cauciuc obținute prin grefare pe valț au:
 - dimensiuni ale particulelor și mai ales distribuții ale dimensiunilor mult mai largi,
 - distribuție bimodală și chiar polimodală.

CARACTERIZAREA FILMELOR OBTINUTE DIN DISPERSII ADEZIVE

- Microscopia optica arată că:
 - filmele obținute din seria de dispersii A au structură rugoasă, poroasă, a suprafețelor;
 - filmele din seria B au suprafețe mai rugoase decât cele obținute din dispersiile tip A;
 - filmelor obținute din dispersiile C1-C3 conțin microparticule distribuite aleator, alături de structuri formate din auxiliarii dispersați. Toate filmele prezintă tendință de separare de faze, cu formare de clusteri în stare incipientă;
 - în filmele din dispersiile C4-C6 microparticulele au un strat superficial subțire și rigid, adică o “coajă”, care înglobează masa de polimer sau chiar mai multe microparticule.
- Imaginile SEM :
 - Probele A1-A3 au aspecte deosebite de al probei A0: morfologia este de tip bifazic, constituită din particule cu formă sferoidă distribuite într-o matrice cu morfologie lamelară, al căror număr crește pe măsură ce se mărește gradul de grefare.
 - Probele modificate prin grefare pe valț prezintă morfologie bifazică, particulele având dimensiuni micronice. Prezența substanțelor auxiliare a condus la structuri compozite cu aspect granular, fără caracter bifazic bine definit. Mărirea gradului de grefare duce la apariția de domenii sferice mai fin structurate. Apare și tendința de coalescență, explicată prin includerea materialelor auxiliare între particulele individuale, determinând interconectarea sub formă de ciorchini.
 - Suprafețele filmelor obținute din dispersiile C1-C3 au morfologie de tip globular, particulele sferice mari, cu dimensiuni de zeci de microni, coexistând cu material nestructurat. Atât în particule, cât și în materialul nestructurat apar dispersate agregate de montmorilonit.
 - Filmele din dispersiile C4-C6, ce conțin 4% montmorilonit iar cauciucul este grefat cu 10, 15 și 20% MMA, prezintă tot morfologie de tip globular, dar particule sferice sunt mai mici. Coalescența dă naștere la globule cu dimensiuni de sute de microni distribuite în matricea de material nestructurat. Ca și în cazul probelor B, atât în particulele sferice cât și în materialul nestructurat se observă agregate dispersate constituite din montmorilonit.

Spectroscopia fotoelectronică cu raze X, efectuată pentru probele C1-C6, evidențiază prezența montmorilonitului, prin picurile specifice elementelor din care este constituit argila.

Spectrometria FT-IR, combinată cu absența MMA și a poli(metacrilatului de metil) chiar și în proba cu cantitatea maximă de metacrilat – C6 (20%) – conduce la concluzia că banda din jur de 1730 cm^{-1} poate fi atribuită grefării lanțurilor polimetacrilice pe lanțul policloroprenic.

Difracția razelor X, efectuată pentru filmele obținute din dispersiile aparținând seriilor A și B, arată scăderea intensității maximului de la $19^{\circ}30'$ caracteristic caucicului policloroprenic pe măsură ce crește cantitatea de MMA introdusă și creșterea difracției difuze caracteristice poli(metacrilatului de metil).

DETERMINAREA CAPACITĂȚII DE LIPIRE

- Grefarea MMA pe lanțul policloroprenic conduce la creșteri ale aderenței cu 15-40% la toate suporturile utilizate, în funcție de cantitatea introdusă.
- Introducerea a 4 % montmorilonit produce creșteri ale aderenței.
- Procente mai mari de montmorilonit produc reticularea elastomerului, ceea ce conduce la aglomerarea particulelor în dispersii.
- Stabilitatea dispersiilor este cuprinsă între 30 și 40 zile de la preparare.
- Dispersiile obținute prin grefare chimică în prezența a 4 % montmorilonit prezintă valori ale rezistenței la desprindere pe suporturi de piele, șpalt, in și bumbac apropiate sau chiar mai mari decât cele impuse adezivilor clasici (3 N/mm).
- Adaosul de colofoniu conduce la creșteri semnificative ale rezistenței la desprindere pentru toate tipurile de dispersii.
- Valori ridicate ale rezistenței la desprindere s-au obținut și pentru îmbinările efectuate la temperatură ridicată (100°C), ceea ce conduce la concluzia că dispersiile adezive preparate pot fi utilizate și pentru îmbinări rezistente la temperaturi mai mari.