



Anna Boczkowska*, Agata Paszewska, Kamil Babski, Krzysztof J. Kurzydłowski

Politechniki Warszawskiej, Wydział Inżynierii Materiałowej ul. Wołoska 141, 02-507 Warszawa, Poland

e-mail: *abocz@meil.pw.edu.pl

Otrzymano (Received) 13.02.2007

BADANIA ZWILŻALNOŚCI CERAMIKI SiO₂ ELASTOMEREM URETANOWOCZNIKOWYM

Opisano wyniki badań zwilżalności ceramiki SiO₂ elastomerem uretanowocznikowym, z której wytwarzane są infiltrowane kompozyty ceramiczno-elastomerowe. Kompozyty te posiadają strukturę perkolacji faz oraz charakteryzują się wyższą wytrzymałością na ściskanie niż porowata ceramika. Podczas ściskania zachowują kohezję i są zdolne do pochłaniania znacznej energii podczas odkształcenia. Ze względu na metodę wytwarzania kompozytów oraz pożądane silne połączenie między jego składnikami zwilżalność jest ważnym parametrem, decydującym o adhezji oraz o dobrym wypełnieniu porów przez reaktywną mieszaninę substratów, z których powstaje elastomer. W pracy zbadano zwilżalność pomiędzy ceramiką SiO₂ a elastomerem za pomocą kąta zwilżania θ . W celu poprawy zwilżalności zastosowano silanowe promotory adhezji. Stwierdzono, że budowa chemiczna tych związków oraz sposób ich wprowadzenia wpływa na zwilżalność badanych materiałów. Przeprowadzone pomiary lepkości reaktywnych mieszanek poliuretanowych z dodatkami promotorów adhezji wskazują na znaczne zmiany lepkości, zależne od rodzaju wprowadzanego środka. Oceniono zależność pomiędzy kątem zwilżania a wytrzymałością na ściskanie kompozytu ceramika-elastomer. Na podstawie przeprowadzonych badań można wnioskować, że poprawa zwilżalności pomiędzy ceramiką a elastomerem wpływa na podwyższenie wytrzymałości na ściskanie infiltrowanych kompozytów ceramiczno-elastomerowych.

Słowa kluczowe: kompozyty ceramika-elastomer, zwilżalność, adhezja, lepkość

INVESTIGATION OF CERAMICS SiO₂ WETTABILITY BY UREA-URETHANE ELASTOMER

The present work concerns the wettability of SiO₂ ceramic by urea-urethane elastomer, that is used for production of infiltrated ceramic-elastomer composites. Such composites have a microstructure of percolated phases and improved compressive strength than porous ceramics. During compression they retain their cohesion with the ability to absorb deformation energy. Due to the manufacturing technology and desired high bonding between components, the wettability can be a significant factor that effects adhesion and promotes the filling of pores with liquid mixture of substrates. In this work the ceramics wettability by elastomer was investigated. In order to improve wettability, the coupling agents were used. The degree of wetting was estimated by measurement of the contact angle. It was found that chemical composition of this agents and method of their application, effect on wettability. It was found that viscosity varies significantly depending on the kind of a coupling agent used. The correlation between contact angle and compressive strength of composites was investigated. It was found that the increase of wettability increases their compressive strength.

Keywords: ceramic-elastomer composites, wettability, adhesion, viscosity

WPROWADZENIE

Infiltrowane kompozyty ceramiczno-elastomerowe są wytwarzane z porowatych ceramicznych preform, które wypełniane są reaktywną mieszaniną substratów. Reakcja utwardzania elastomeru zachodzi wewnątrz porów, dzięki czemu powstały kompozyt ma strukturę tzw. perkolacji faz [1]. Opisany proces infiltracji prowadzony jest w podwyższonej temperaturze oraz warunkach podciśnienia, co zapewnia dobre wypełnienie porów na skutek niedużej lepkości mieszanki i ograniczenia zamykanych pęcherzy powietrznych. Dobra zwilżalność komponentów kompozytu jest do-

datkowym czynnikiem sprzyjającym infiltracji oraz może świadczyć o ich dobrej adhezji. W pracy do mieszaniny substratów wprowadzono silanowe promotory adhezji, mające obniżyć kąt zwilżania oraz poprawić połączenie między komponentami [2, 3].

Omawiane kompozyty charakteryzują się znacznie większą odpornością na kruche pękanie i wyższą wytrzymałością na ściskanie niż porowata ceramika [4], a ponadto podczas ściskania zachowują kohezję. Kompozyty ceramika-elastomer są zdolne do pochłaniania energii podczas odkształcenia na poziomie zbliżonym

do pian aluminiowych. Stwierdzono, że wytrzymałość na ściskanie zależy od wymiarów porów ceramicznych preform, budowy chemicznej elastomeru i jego właściwości, a także od kąta zwilżania pomiędzy ceramiką a elastomerem, czyli pośrednio adhezji [5, 6].

Adhezję rozpatruje się najczęściej w dwóch podstawowych układach [7]:

- *ciało stałe-ciecz*, przechodzący następnie w układ ciało stałe-ciało stałe,
- *ciało stałe-ciecz-ciało stałe*, przechodzący następnie w układ ciało stałe-ciało stałe-ciało stałe.

W kontekście właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość i zdolność do pochłaniania energii na skutek odkształceń i zmian w mikrostrukturze, warto wprowadzić pojęcie *praca adhezji* (W_a), która jest pracą wykonaną przeciwko siłom oddziaływań międzycząsteczkowych, koniecznych do utworzenia jednostki powierzchni rozdziału dwóch, znajdujących się w równowadze faz [7]. Praca adhezji jest wartością teoretyczną i nie są znane metody pozwalające na jej bezpośredni pomiar [8]. Biorąc pod uwagę równanie Younga-Dupre, wyrażające się wzorem

$$W_a = \sigma_{lg} (1 + \cos \theta)$$

gdzie:

W_a - praca adhezji,

σ_{lg} - napięcie powierzchniowe,

θ - kąt zwilżania,

stwierdzono w literaturze [8-10], że wielkość W_a w decydującej mierze zależy od parametru kąta zwilżania θ i w mniejszym stopniu od napięcia powierzchniowego σ . *Kąt zwilżania θ (kąt Younga)*, jaki tworzy styczna do powierzchni kropli pomiarowej osadzonej na powierzchni ciała stałego, w punkcie styku trzech faz [7], zależy natomiast od: temperatury i czasu kontaktu, atmosfery (poziom próżni), cząstkowego ciśnienia tlenu w atmosferze, dodatków modyfikujących polimer, dodatków aktywujących proces spiekania ceramiki, porowatości podłoża, procedury wytwarzania kropli, chemicznej modyfikacji podłoża oraz zanieczyszczeń [8-14]. W literaturze [8] na podstawie analizy teoretycznej wpływu różnych czynników na zjawiska zwilżania stwierdzono m.in., że równowagowy kąt zwilżania θ stanowi jeden z głównych czynników kształtujących strukturę i mechaniczne właściwości połączenia. Zmniejszenie kąta zwilżania, który jest szeroko stosowanym parametrem do oceny potencjalnej trwałości połączenia komponentów, sprzyja zwiększeniu wielkości termodynamicznej pracy adhezji W_a .

Znane są liczne sposoby określania kąta zwilżania. Do najczęściej stosowanych należą [7]: metoda pęcherzyka powierzchniowego, metoda geometryczna (polegająca na obliczeniu wartości kąta z wymiarów kropli pomiarowej), metoda pomiaru pośredniego (kapilarnego wzniesienia cieczy) oraz metoda pomiaru bezpośredniego z pomocą goniometru. Do oszacowania kąta

w układzie ceramika-polimer wybrano metodę geometryczną zakładającą, że kropla pomiarowa osadzona na badanym materiale tworzy fragment kuli.

MATERIAŁY I METODYKA BADAŃ

Do badań wybrano następujące materiały:

- polerowane płytki 10x10 mm z krystalicznego kwarcu;
- segmentowy elastomer nitrylomocznikowouretanowy otrzymywany z:
 - oligo(adypinianu etylenu) (OAE) o nazwie handlowej Purate 2000;
 - dicyjanodiamidu (DCDA), stosowanego w postaci koncentratu w OAE o nazwie handlowej Cigmat;
 - diizocyjanianu 4,4' difenylometanu (MDI);
- promotory adhezji U-15 (N-2-aminoetylo-3 amino-propylotrimetoksylsilan) o wzorze $H_2N(CH_2)_2NH-(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$ i U-18 (3-izocyjanianopropylotrimetoksylsilan) o wzorze $NCO(CH_2)_3Si(OCH_3)_3$, dostarczone przez Polskie Przedsiębiorstwo Innowacyjno-Wdrożeniowe UNISIL Tarnów;
- kształtki porowatej ceramiki SiO₂ o wymiarach ϕ 2 mm i $h = 20$ mm.

Zastosowany elastomer cechował się stosunkiem molowym substratów MDI/(OAE+DCDA) równym 2,5. Syntezy prowadzono metodą jednoetapową w reaktorze próżniowym z mieszadłem obrotowym. Stosowane promotory adhezji wprowadzane były do układu na dwa sposoby: integralnie (bezpośrednio do reaktywnej mieszaniny stosowanej do wytwarzania elastomeru) lub w roztworze lotnego rozpuszczalnika, którym pokrywano powierzchnię ceramiki. Do otrzymywania kompozytów stosowano ceramikę SiO₂ charakteryzującą się porowatością otwartą około 40% oraz średnią wielkością porów 160 μ m.

Zwilżalność oceniano jako wartość kąta zwilżania θ wyznaczonego na podstawie metody geometrycznej według wzoru, dla $\theta < 90^\circ$

$$\theta = \arccos \frac{1 - \left(\frac{h}{r}\right)^2}{1 + \left(\frac{h}{r}\right)^2}$$

gdzie:

h - wysokość kropli,

r - promień kropli.

Badanie polegało na naniesieniu kropli na podłoże ceramiczne i wykonaniu zdjęć układu. Na podstawie zdjęć określano proporcje wymiarowe kropli, służące do obliczenia kąta θ . Do formowania kropli pomiarowych używano mikropipety, a ich objętość ustawiono na 7 μ l. Dodatkowo po utwardzeniu weryfikowano

powtarzalność wykonanych kropeł na podstawie ich masy określonej z dokładnością do 0,0001 g. Do analizy typowano jedynie porównywalne wielkością krople w danym układzie.

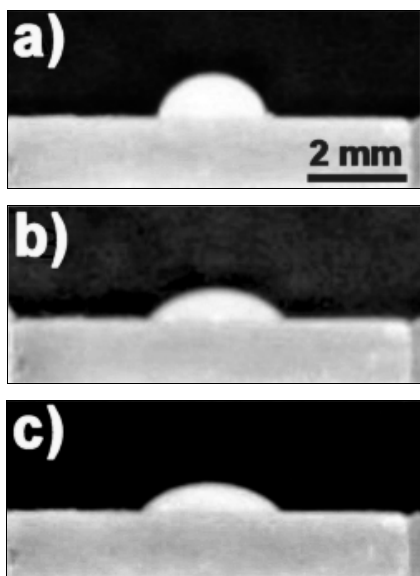
Badanie prowadzono w temperaturze 100°C, takiej samej jak proces infiltracji. Jako podłoże stosowano polerowane płytki kwarcowe. Badania lepkości prowadzono w funkcji czasu przy prędkości ścinania $18,6 \text{ s}^{-1}$ i temperaturze 100°C za pomocą lepkościomierza Brookfield serii DV-II+Pro.

Wykonano pomiary kąta zwilżania dla następujących zestawów próbek:

1. PU/SiO₂ - elastomer na podłożu ceramicznym;
2. PU+1%U-15/SiO₂ - elastomer z dodatkiem 1% wag. U-15 na podłożu ceramicznym;
3. PU+1%U-18/SiO₂ - elastomer z dodatkiem 1% wag. U-18 na podłożu ceramicznym;
4. PU/SiO₂+U-15 - elastomer na podłożu ceramicznym modyfikowanym roztworem U-15;
5. PU/SiO₂+U-18 - elastomer na podłożu ceramicznym modyfikowanym roztworem U-18.

WYNIKI

Przykładowe zdjęcia uzyskanych kropeł, na podstawie których określano kąt zwilżania, przedstawiono na rysunku 1. Ze względu na zmiany układu bezpośrednio po naniesieniu kropli pomiary prowadzono w funkcji czasu.

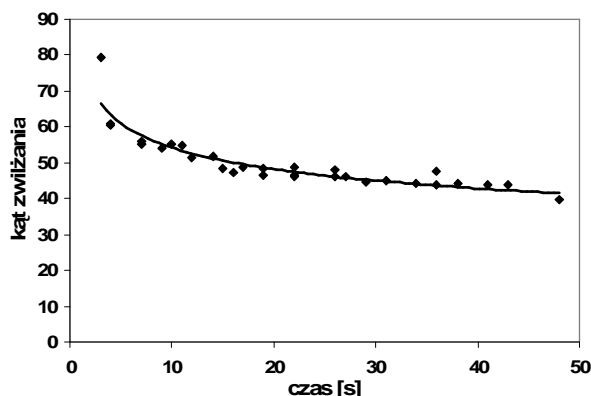


Rys. 1. Kropla elastomeru na podłożu SiO₂ bez środka sprzęgającego po czasie: a) 5 s, b) 25 s, c) 50 s

Fig. 1. Elastomer droplet without coupling agents on SiO₂ base as a function of time: a) 5 s, b) 25 s, c) 50 s

Wartość średnią wyznaczano z linii trendu uzyskanych wyników. Przykładową otrzymaną charakterystykę kąta zwilżania w funkcji czasu przedstawiono na rysunku 2.

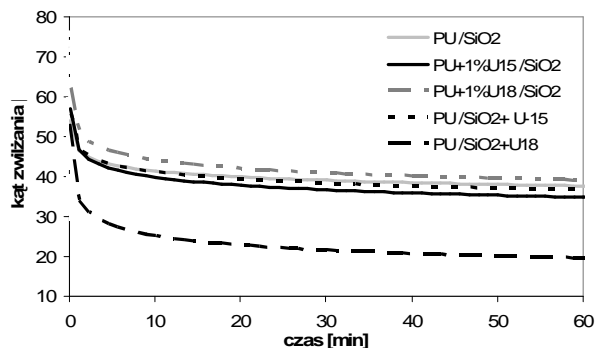
Każdy punkt pomiarowy jest wartością średnią z co najmniej trzech kropli najbardziej zbliżonych masą w danym układzie. Wykres na rysunku 2 pokazuje, że kąt zwilżania jest zależny od czasu styku kropli z podłożem zwłaszcza w początkowej fazie pomiaru. Zjawisko to można tłumaczyć zarówno dużą lepkością badanej cieczy, jak również ewentualną reakcją zachodzącą na granicy styku kropla-podłoże.



Rys. 2. Kąt zwilżania w funkcji czasu dla układu PU/SiO₂

Fig. 2. Contact angle vs. time for PU/SiO₂ system

Charakterystyki zależności kąta zwilżania od czasu styku kropli z podłożem przedstawiono dla wszystkich badanych układów na rysunku 3.



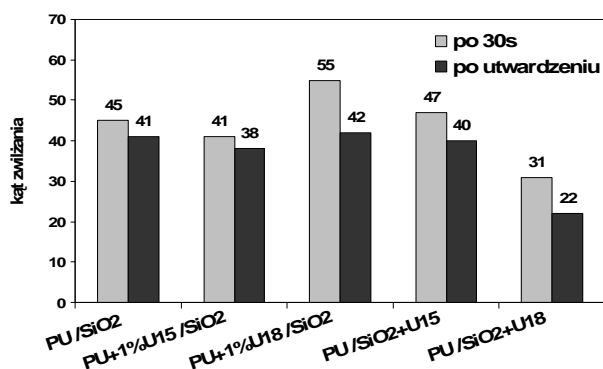
Rys. 3. Kąt zwilżania dla badanych układów w funkcji czasu kontaktu z podłożem

Fig. 3. Contact angle for examined systems as a function of contact time with base

Jak można zaobserwować (rys. 3), kąt zwilżania zmniejsza się w czasie dla każdego badanego układu. Największe zmiany zachodzą w początkowej fazie od postawienia kropli na podłożu. Układem o najniższym kącie zwilżania θ jest układ, w którym podłoże pokryte było środkiem U-18. Również układ PU+1%U-15/SiO₂ odbiega od pozostałych wyników i cechuje się lepszą zwilżalnością niż elastomer bez dodatków. W pozostałych przypadkach wartości kąta są na podobnym poziomie.

Za reprezentatywne uznano wartości kąta zwilżania po 30 sekundach i po utwardzeniu elastomeru. Stwier-

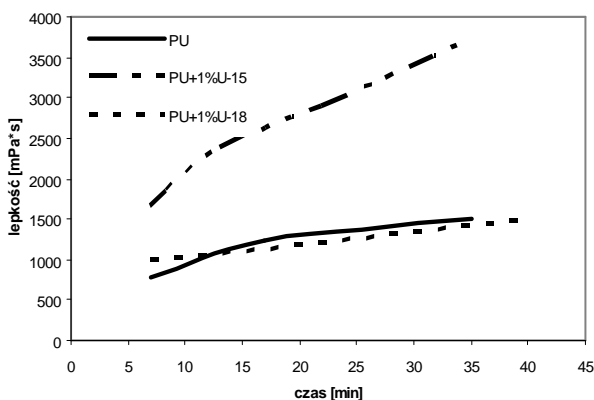
dzono, że czas 30 sekund ma największe znaczenie dla procesu infiltracji, a mierzone wartości kąta zwilżania po tym czasie zachowują takie same relacje jak po utwardzeniu (rys. 4).



Rys. 4. Kąt zwilżania po 30 s i po utwardzeniu elastomeru
Fig. 4. Contact angle after 30 s and after curing of elastomer

Porównując kąty zwilżania po 30 s i po utwardzeniu elastomeru (rys. 4) stwierdzono, że układem o najlepszej zwilżalności jest ten, w którym podłoże jest pokryte U-18, zaś najmniejszej ten, gdzie U-18 był wprowadzony integralnie. Zbliżonymi wynikami do układu bez promotorów adhezji cechują się PU+1%U-18/SiO₂ oraz PU/SiO₂+U-15. Zastosowanie środka U-15 do pokrycia podłoża ceramicznego skutkuje niższym kątem zwilżania niż w przypadku podłoża, na którym nie stosowano promotorów adhezji. Na tej podstawie można stwierdzić, że użyte promotory adhezji wpływają na zwilżalność, a efekt ich działania znacząco zależy od sposobu wprowadzania środka do układu. W przypadku użycia U-15 lepsze rezultaty daje wprowadzenie integralnie do elastomeru, natomiast dla U-18 lepszym rozwiązaniem jest pokrycie nim powierzchni podłoża.

W celu określenia wpływu promotorów adhezji na lepkość mieszanek stosowanych do infiltracji przeprowadzono pomiar lepkości dla reaktywnej mieszanki bez i z zawartością 1% wag. środków U-15 i U-18. Wyniki zestawiono na rysunku 5.

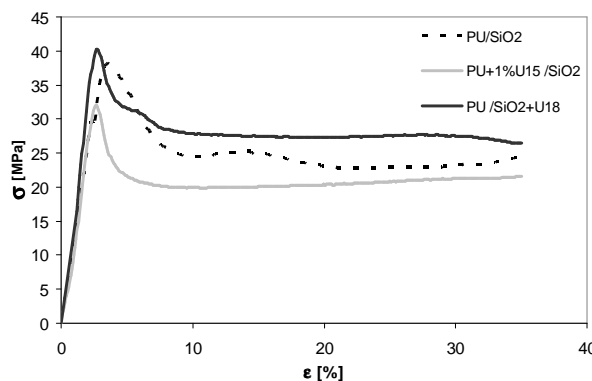


Rys. 5. Lepkość mieszanek poliuretanowych w funkcji czasu zelowania

Fig. 5. Viscosity of polyurethane mixtures as a function of curing time

Z pomiarów lepkości wynika, że dodanie 1% wag. U-15 wyraźnie podwyższa lepkość reaktywnej mieszanki poliuretanu, natomiast dodanie 1% wag. U-18 nieznacznie ją obniża. Wysoka lepkość mieszanki wpływa na odczyt kąta zwilżania jedynie bezpośrednio po ułożeniu kropli. Dla pomiarów wykonywanych po ok. 30 sekundach lepkość nie jest parametrem decydującym o wartości kąta zwilżania.

Oceniono także wpływ zwilżalności ceramiki elastomerem na wytrzymałość na ściskanie infiltrowanych kompozytów. Przykładowy wykres ściskania przedstawiono na rysunku 6.



Rys. 6. Porównanie zależności σ - ϵ dla kompozytów PU/SiO₂; PU+1%U-15/SiO₂ i PU/SiO₂+U-18

Fig. 6. Diagrams of σ - ϵ for PU/SiO₂, PU+1%U-15/SiO₂ and PU/SiO₂+U-18 composites

Stwierdzono, że wprowadzenie promotorów adhezji ma wpływ na wytrzymałość na ściskanie kompozytu ceramika-elastomer. Najwyższą wytrzymałość wykazał kompozyt PU/SiO₂+U-18, w którym przed rozpoczęciem infiltracji powierzchnię ceramiki modyfikowano środkiem U-18, czyli układ, dla którego kąt zwilżania był najniższy. Wzrost wytrzymałości jest jednak niewielki, znacznie mniejszy niż oczekiwano. Natomiast na uwagę zasługuje przebieg drugiej fazy ściskania, obserwowanej na wykresie jako plateau, w której zachodzi pękanie ceramiki, a rolę osnowy przejmuje elastomer. Dla kompozytu PU/SiO₂+U-18 poziom plateau jest na wyraźnie wyższym poziomie niż w pozostałych przypadkach.

PODSUMOWANIE I WNIOSKI

Z przeprowadzonych badań wynika, że ceramika SiO₂ charakteryzuje się dobrą zwilżalnością przez wprowadzony ciekły elastomer uretanomocznikowy (kąt $\theta < 45^\circ$). Stosując promotory adhezji, można wpływać na wartość kąta zwilżania oraz na lepkość elastomeru w badanym układzie. Stwierdzono, że efekt działania wyraźnie zależy zarówno od rodzaju, jak i od sposobu wprowadzenia środka proadhezyjnego do układu. W przypadku U-15, mającego w swojej budowie grupę aminową, najlepszym rozwiązaniem jest bezpośrednie wprowadzenie do mieszanki elastomero-

wej. Za pomocą U-18, który zakończony jest grupą izocyjanianową, najlepszy efekt uzyskuje się, modyfikując powierzchnię ceramiki.

Na podstawie przeprowadzonych badań kąta zwilżania oraz wytrzymałości na ściskanie można stwierdzić, że jedynie dla przypadku, w którym do układu wprowadzano U-18 poprzez pokrycie podłoża, zwilżalność jest zdecydowanie największa (najmniejszy kąt θ), a wytrzymałość na ściskanie takiego kompozytu jest wyraźnie wyższa. W pozostałych przypadkach, dla podobnych kątów zwilżania, wytrzymałość jest zbliżona. Na tej podstawie można wnioskować, że poprawa zwilżalności pomiędzy ceramiką a elastomerem wpływa na podwyższenie wytrzymałości na ściskanie infiltrowanych kompozytów ceramiczno-elastomerowych, jednakże sama ocena wpływu siły adhezji komponentów kompozytu na jego wytrzymałość wymaga dalszych badań i zastosowania innych metod pomiarowych.

Podziękowania

Autorzy artykułu dziękują Panu Prof. Mikołajowi Szafranowi z Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej za współpracę i wykonanie kształtek porowatej ceramiki do infiltracji oraz Przedsiębiorstwu UNISIL z Tarnowa za przekazane promotory adhezji.

Praca finansowana w ramach projektu badawczego nr 3T08E 00928.

LITERATURA

- [1] Szafran M., Boczkowska A., Konopka K., Kurzydłowski K., Rokicki G., Batorski K., Kompozyt ceramiczno-polimerowy i sposób wytwarzania kompozytu ceramiczno-polimerowego, Zgłoszenie patentu nr P.353130, 2002.
- [2] Marciniec B., Silanowe środki wiążące, *Polimery* 1990, 35, 1992, 37, 1993, 38, 1995, 43, 2, 3, 4, 1998, 40, 2, 3.
- [3] Heliński J., Kaźmierski K., Zastosowanie organofunkcyjnych silanów, *Rynek Chemiczny* 2001, 1.
- [4] Boczkowska A., Konopka K., Schmidt J., Kurzydłowski K.J., Badania wpływu budowy elastomeru i adhezji na wytrzymałość na ściskanie kompozytów ceramika-elastomer, *Kompozyty (Composites)* 2004, 9, 41.
- [5] Boczkowska A., Konopka K., Babski K., Szafran M., Kurzydłowski K.J., Improvement of wetting and bonding of SiO₂ ceramics and urea-urethane elastomer, E-MRS 2005 FALL MEETING Warsaw 5-9.10.2005, Conference proceedings, 158.
- [6] Paszewska A., Boczkowska A., Wpływ adhezji elastomeru i ceramiki na wytrzymałość kompozytów ceramika-elastomer (praca niepublikowana).
- [7] Żenkiewicz M., Adhezja i modyfikowanie warstwy wierzchniej tworzyw wielkocząsteczkowych, WNT, Warszawa 2000.
- [8] Sobczak N., Zjawisko zwilżania jako czynnik kształtujący strukturę i właściwości materiałów metalowo-ceramicznych wytwarzanych metodami ciekło-fazowymi, Instytut Odlewnictwa, Kraków 2004.
- [9] Sobczak N., Improvement of wetting and bonding of dissimilar materials, *Interfacial Science in Ceramic Joining*, NATO ASI Series 3. High Technology, vol. 58, A. Bellosi, T. Kosmac, A.P. Tomsia (eds.), Kluwer Academic Publishers, 1998, 27-42.
- [10] Sobczak N., Książek S., Radziwiłł W., Stobierski L., Mikulowski B., Wetting - bond strength relationship in Al/AlN system, *Transaction of Joining and Research Institute (Japa)* 2001, 30, 125-130.
- [11] Sobczak N., Zwilżalność, struktura i właściwości granic rozdziału w układzie Al/Al₂O₃, *Kompozyty (Composites)* 2003, 3, 7.
- [12] Sobczak N., Effects of titanium on wettability and interfaces in aluminium system, *Ceramic Transactions* 2004, 146, 83-90.
- [13] Sobczak N., Wettability and reactivity between molten aluminium and selected oxides, *Solid State Phenomena* 2005, 1001-102, 221-226.
- [14] Sobczak N., Effect of alloying elements on wettability and interfaces in aluminium - carbon system, *Proceedings of the International Conference on Light Alloys and Composites*, Zakopane 1999, 341-350.