

SiO₂

ДЛЯ ПРОМЫШЛЕННОЙ АДГЕЗИИ

Компания Wacker представила новую реологическую добавку для промышленного клея

Екатерина Егорчева, менеджер по продажам в России и СНГ компании Wacker

Промышленные клеи должны отличаться не только возможностью применения в автоматических процессах, но и безупречной адгезией. Непременным условием является возможность точного регулирования их текучести.

Новая пирогенная двуокись кремния от Wacker позволяет оптимизировать не только адгезионные свойства клеев, но и процесс их производства. Несмотря на выраженные водоотталкивающие свойства, новый компонент быстро встраивается в жидкую матрицу полярных клеев.

Перемычки и химические гвозди

Промышленность все чаще использует технологию крепления с помощью

клеев. Например, для автомобилестроения необходимы устойчивые к деформациям адгезивы, а в строительстве на смену традиционным дюбелям все чаще приходят жидкие, то есть химические.

Для изготовления большинства конструкций с клееными соединениями используются адгезивы на базе эпоксидных и винилэфирных смол или полиуретанов.

Так, лопасти современных ветрогенераторов, имеющие длину до 80 метров и состоящие из двух полушаров, внутри прочно склеены с держащими их жесткими перемычками. Этот способ крепления обеспечивает прочность, необходимую для передачи огромных нагрузок, возникающих под воздействием ветра.

А чтобы обеспечить высокое и постоянное качество автоматизированного процесса соединения склеиваемых

поверхностей, производителям клеев приходится изменять их текучесть с помощью реологических добавок.

Реологические добавки

Новым стандартом реологической эффективности стала пирогенная двуокись кремния HDK H18 компании Wacker, обладающая гидрофобными свойствами. Именно гидрофобность в значительной мере определяет высокую результативность этой добавки. Чтобы ускорить диспергирование и встраивание двуоксида кремния в полярные клеи при использовании HDK H18, необходимы высокопроизводительные смесительные агрегаты.

В 2019 году на специализированной выставке European Coating Show химический концерн представил более совершенную версию добавки — HDK

Лопастей современных ветрогенераторов достигают в длину 80 метров.



Пирогенная двуокись кремния — высокочистый диоксид кремния в аморфной форме. Отличительной чертой продуктов серии HDK является большая удельная поверхность.

H21, которая упрощает процесса смешивания с полярными жидкостями.

Большая удельная поверхность

Заметной особенностью всех видов пирогенной двуокиси кремния является большое значение удельной поверхности, достигающее 400 м² на грамм. Оно обусловлено структурой частиц — чем меньше размер первичных частиц, образующих агрегаты, тем больше суммарная поверхность частиц и меньше размер ячеек структуры.

Такая структура намного лучше противостоит силам сдвига, чем неплотные открытоячеистые структуры. Следовательно, двуокись кремния способна изменять текучесть жидкостей. Эффективность HDK H18 и HDK H21 также обусловлена частицами с большой удельной поверхностью. Всего несколько граммов соединения имеют площадь поверхности, равную размерам футбольного поля.

К поверхности частиц двуокиси кремния крепятся силаноловые группы. Они придают частицам полярный и гидрофильный характер. Реактивные силаноловые группы позволяют целенаправленно модифицировать частицы, например, с помощью кремнийорганических соединений. Поверхность двуокиси кремния становится гидрофобной и неполярной, тем самым частицы диоксида кремния приобретают водоотталкивающие свойства. В результате получают двойной эффект: с одной стороны, уменьшается количество силаноловых групп, доступных для реактивных систем клеев; с другой



Высокостабильный промышленный клей, в состав которого входит HDK H21.

Схема 1. Гидролиз хлорсиланов в пламени.

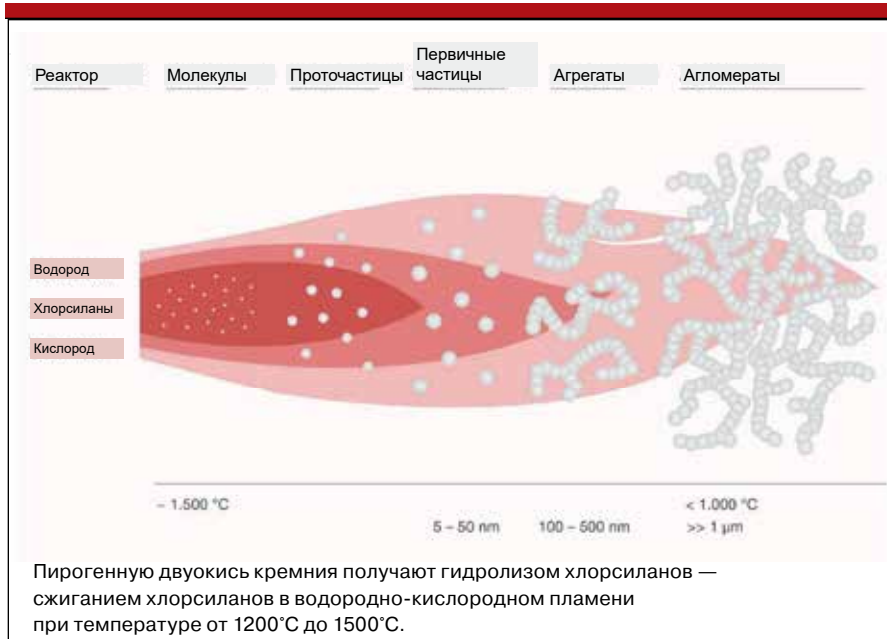
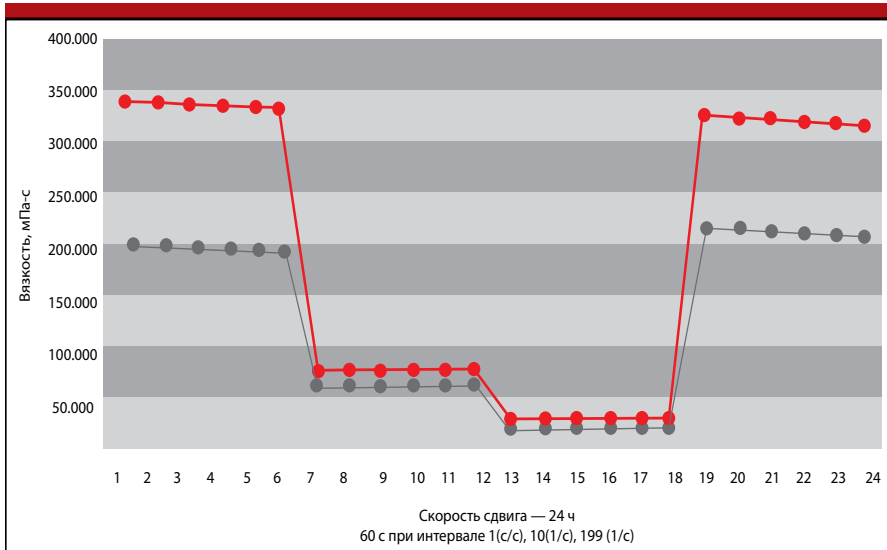
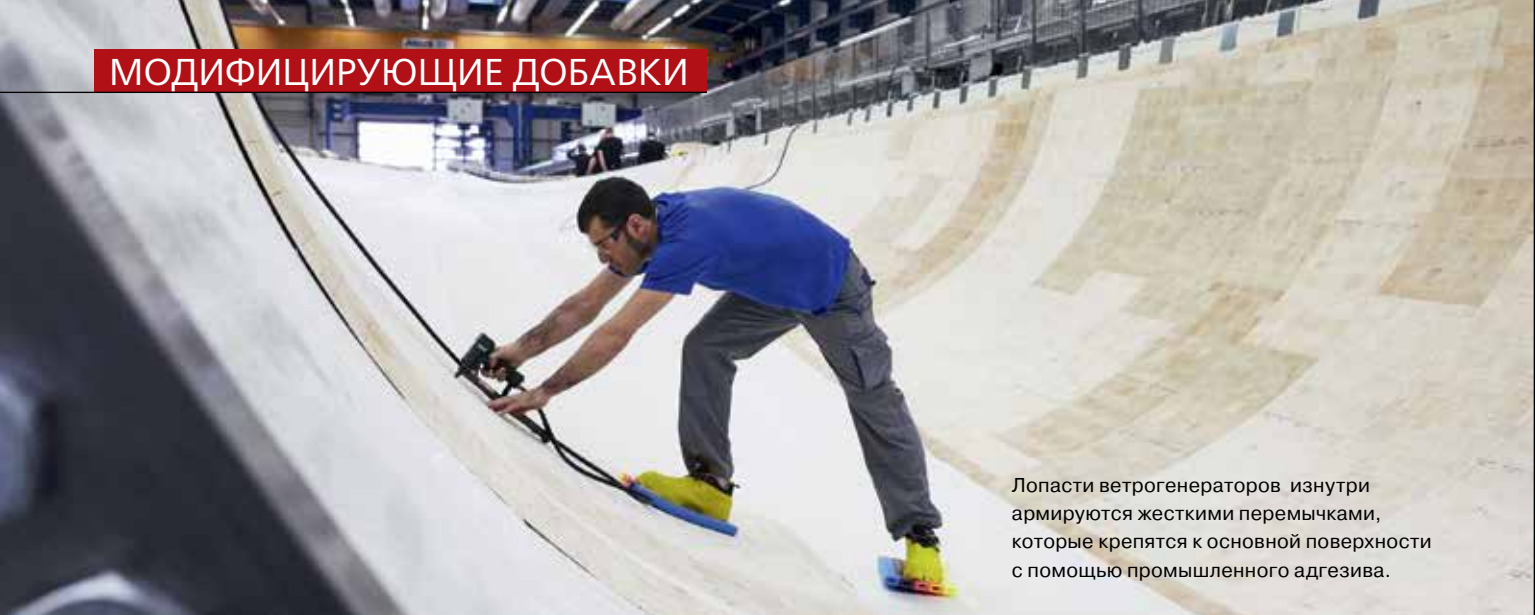


Диаграмма 1. Соотношение времени и вязкости винилэфирной смолы при добавлении стандартной и модифицированной двуокиси кремния.





Лопастей ветрогенераторов изнутри армируются жесткими перемычками, которые крепятся к основной поверхности с помощью промышленного адгезива.

стороны, гидрофобизация защищает от реакции с адгезивными смолами. Соответственно, увеличивается гарантийный срок хранения клеев.

Технология

Пирогенную двуокись кремния получают методом сжигания хлорсиланов в водородно-кислородном пламени при температуре от 1200°C до 1500°C.

Эта химическая реакция называется гидролизом хлорсиланов.

Вначале в высокотемпературной зоне пламени образуется диоксид кремния в молекулярной форме. Молекулы, перемещаясь в зоны с более низкой температурой, группируются в шаровидные жидкие частицы — прото-частицы. Эти капельки увеличиваются в диаметре, оставаясь в жидкой форме. К концу фазы их диаметр находится в диапазоне от 5 до 50 нанометров, при этом они лишь частично сохраняют жидкую форму и называются первичными частицами. При столкновении первичных частиц они не сливаются в более крупные шарообразные частицы, а срастаются друг с другом, образуя крупные, сильно разветвленные агрегаты диаметром от 100 до 500 нанометров.

В зоне пламени с более низкой температурой эти агрегаты полностью отвердевают и создают образования, удерживаемые водородными мостиками, размеры которых могут превышать 1 микрометр. В этих так называемых агрегатах агрегатные частицы образуют трехмерную структуру.

В процессе дальнейшего охлаждения несколько агрегатов образуют еще более крупные частицы, которые называют конгломератами. Это и есть видимые невооруженным глазом хлопья пирогенной двуокиси кремния.

После высокотемпературной обработки следует обработка полидиметилсилоксаном (ПДМС). На этой стадии получают гидрофобную двуокись кремния HDK.

Показатель гидрофобизации находится в прямой зависимости от содержания углерода, который привносится в двуокись кремния метиловыми группами ПДМС. Содержание углерода в HDK H21 достигает примерно 5,5%. Этот показатель является значимым даже для двуокиси кремния с большой удельной поверхностью.

Управление текучестью

Полученные материалы позволяют эффективно управлять текучестью полярных клеев.

Высокогидрофобные и неполярные диоксиды кремния являются эффективными реологическими добавками для полярных адгезивных систем. Разная полярность гидрофобной неполярной двуокиси кремния и полярной адгезивной системы обуславливают более активное взаимодействие агрегатов двуокиси кремния между собой и менее активное — с матрицей клея. Взаимодействие частиц приводит к образованию устойчивых структур агломератов, что, в свою очередь, позволяет получить нужные реологические свойства.

С другой стороны, гидрофобные диоксиды кремния очень плохо смачиваются полярными адгезивными системами. Как правило, разная полярность требует значительных временных затрат на встраивание двуокиси кремния в адгезивную систему и требует специального оборудования. Соответственно, применение гидрофобных диоксидов кремния представляет сложности для производителя.

Компании Wacker удалось существенно изменить смачивающие свойства двуокиси кремния, гидрофобизированной ПДМС, и значительно сократить время ее встраивания в полярные адгезивные системы. Тем самым существенно оптимизируется процесс работы с двуокисью кремния.

Короткое время встраивания

Результаты исследований эпоксидных, изоцианатных, полиоловых и винилэфирных систем подтвердили, что образование агломератных структур пирогенной двуокиси кремния в жидкостях является обратимым. Под воздействием силы сдвига такие агломераты могут переходить в агрегаты или небольшие скопления, а после прекращения воздействия образовываться повторно. В процессе хранения жидких адгезивных систем домены структуры двуокиси кремния способствуют повышению вязкости, обозначая предел текучести и тем самым препятствуя оседанию компонентов клеев, например, наполнителей.

Таким образом, использование двуокиси кремния позволяет производить исключительно стойкие смеси, которые в момент нанесения имеют минимальную вязкость. Иначе все этапы производства, например, смешивание, перекачивание насосом, нагнетание, требовали бы очень больших затрат. Под воздействием сил сдвига, прилагаемых к содержащим двуокись кремния системам, агломератные структуры распадаются.

Образование обратимых структур двуокиси кремния в адгезивных системах обуславливает двойной эффект: высокую вязкость жидких смесей в состоянии покоя и низкую вязкость во

время подготовки и применения. Такое поведение называют сдвиговым разжижением, или структурной вязкостью. В технической литературе используется также термин «тиксотропия».

Этот эффект позволяет добиться надежной и высококачественной адгезии при склеивании наклонных поверхностей, что необходимо в производстве полусфер для лопастей ветрогенераторов или кузовов автомобилей. Клей не стекает со склеиваемых поверхностей вниз.

То же требование предъявляется и к химическим дюбелям, которые используются для соединения тяжелых элементов строительных конструкций. В несущем элементе конструкции сверлят отверстия, и в эти отверстия вклеивают так называемые стержневые анкеры. Они служат крепежными элементами для других конструктивных элементов, например, балконов. При правильно подобранных реологических свойствах используемого конструкционного клея он не будет вытекать из отверстий, поэтому после отверждения стержень надежно фиксируется в отверстии.

Прецизионное управление реологическими свойствами

Чтобы добиться значительной величины тиксотропии, полярность жидкой фазы и HDK должны существенно отличаться, поскольку агрегатные частицы с существенными различиями в полярности стремятся к образованию агломератных структур с относительно высоким сопротивлением сдвигу.

Такие агрегаты взаимодействуют преимущественно с себе подобными образованиями, а не с молекулами жидкой фазы, обладающими другими физическими свойствами. В основе существенных различий в показателе вязкости — высокая скорость сдвига, при которой отсутствуют агломератные структуры HDK, и низкая скорость сдвига, при которой снова образуются структуры.

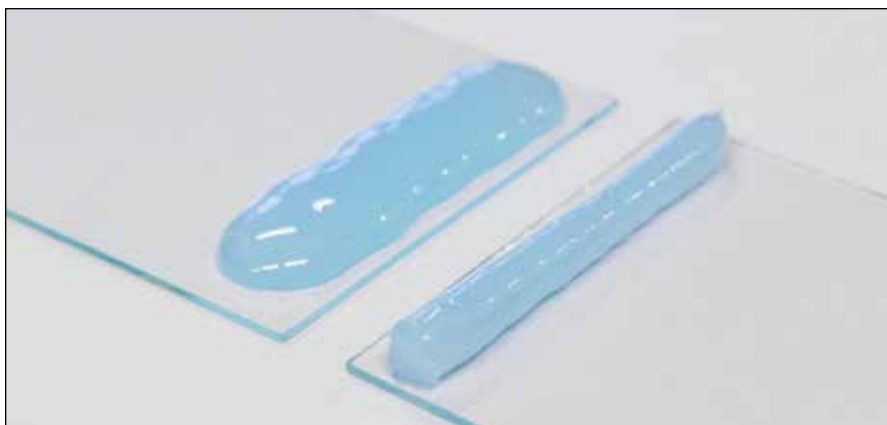
Производитель имеет возможность прецизионно управлять реологическими свойствами, изменяя количество HDK.

Для эффективного управления текучими свойствами полярного промышленного клея необходим неполярный и, соответственно, высокогидрофобный продукт, например, HDK H21.

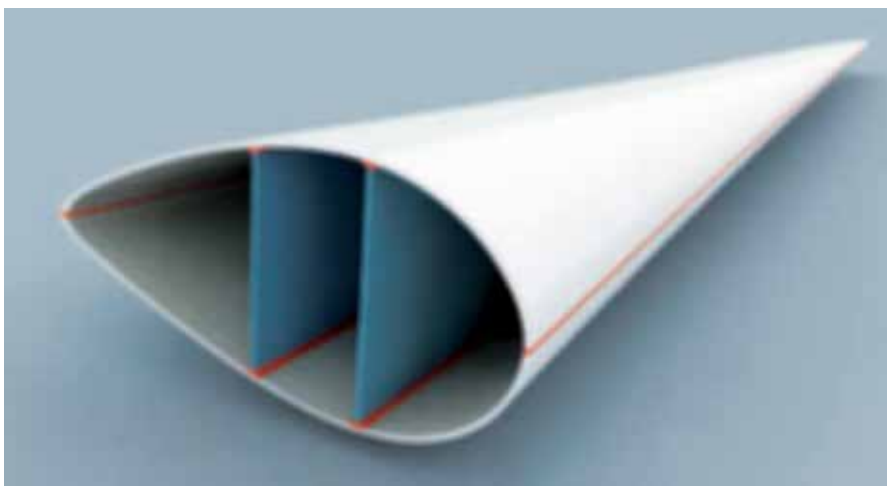
Благодаря исключительной реологической эффективности HDK H21 в высокополярных смесях можно снизить концентрацию двуокиси кремния, что, в свою очередь, существенно снижает затраты. П



Промышленные клеи, в состав которых входит пирогенная двуокись кремния HDK H21, не стекают по наклонным или изогнутым склеиваемым поверхностям.



Эпоксидный клей. Слева — без HDK 21, справа — содержащий HDK 21. На левом образце клей сразу же стекает; на правом — остается стабильным.



При изготовлении лопастей для ветрогенераторов полусферы (белые) склеиваются с жесткими перемычками (синие) с помощью эпоксидного клея. Клей наносится толстым слоем (красные линии) на склеиваемые поверхности. Пирогенная двуокись кремния обеспечивает стабильность клея и позволяет точно регулировать его тиксотропные свойства.