

Artur CHABROS^{a)}, Barbara GAWDZIK^{b)}

^{a)} Zakład Chemii Polimerów, Wydział Chemii UMCS, ul. Gliniana 33, 20–614 Lublin.
e-mail: artur.chabros@poczta.umcs.lublin.pl

^{b)} Zakład Chemii Polimerów, Wydział Chemii UMCS, ul. Gliniana 33, 20–614 Lublin

Wpływ zawartości oraz rodzajów monomerów sieciujących w kopolimerach zawierających poliestr nienasycony modyfikowany izobutanolem na właściwości nienasyconych żywic poliestrowych

Streszczenie: W wyniku polimeryzacji rodnikowej poliestru nienasyconego uzyskano kopolimery ze zmienną zawartością styrenu i dimetakrylanu glikolu dietylenowego jako monomerów sieciujących. Poliestr nienasycony syntezowany był dwuetapowo z łatwo dostępnych surowców: bezwodnika maleinowego, glikoli etylenowego i 1,2-propylenowego oraz alkoholu izobutyloвого. Zbadano wpływ monomerów sieciujących na reaktywność i lepkość nienasyconych żywic poliestrowych (NŻP) oraz scharakteryzowano właściwości mechaniczne i termiczne produktów polimeryzacji.

Słowa kluczowe: nienasycone żywice poliestrowe, emisja styrenu, dimetakrylan glikolu dietylenowego

EFFECT OF CONTENT AND TYPES OF CROSSLINKING MONOMERS IN COPOLYMERS CONTAINING ISOBUTANOL MODIFIED UNSATURATED POLYESTER ON THE PROPERTIES OF UNSATURATED POLYESTER RESINS

Abstract: As a result of radical polymerization of the unsaturated polyester, copolymers with variable content of styrene and diethylene glycol dimethacrylate as crosslinking monomers were obtained. The unsaturated polyester was synthesized in two steps from readily available raw materials: maleic anhydride, ethylene glycol, propylene glycol and isobutyl alcohol. The influence of crosslinking monomers on reactivity and viscosity of unsaturated polyester resins (UPR's) was investigated. The mechanical and thermal properties of the polymerization products were characterized.

Keywords: unsaturated polyester resin, styrene emission, diethylene glycol dimethacrylate

1. WPROWADZENIE

Nienasycone żywice poliestrowe są powszechnie stosowane, jako materiał osnowy w produkcji materiałów kompozytowych z włóknem szklanym. Łatwość w sposobie formowania produktu, jak również dobre właściwości mechaniczne wyrobu końcowego w połączeniu z niską ceną sprawia, że są konkurencyjne w stosunku do tradycyjnych materiałów konstrukcyjnych. Największą popularność zdobyły w przemyśle stoczniovym do wyrobu kadłubów łodzi. Wykorzystywana przy ich wyrobie metoda formowania ręcznego jest najczęściej stosowaną techniką otrzymywania obiektów o wielkich gabarytach.

Nienasycone żywice poliestrowe składają się z prepolymeru – nienasyconego poliestru, rozpuszczonego najczęściej w styrenie. Obecność rozpuszczalnika jest niezbędna, gdyż sam poliestr w temperaturze pokojowej ma postać cieczy o dużej lepkości bądź też ciała stałego w zależności od jego masy cząsteczkowej. Pełni on zarazem funkcję środka sieciującego. Obecność wiązań nienasyconych umożliwia przeprowadzenie reakcji polimeryzacji rodnikowej pomiędzy prepolymerem, a samym rozpuszczalnikiem. Styren stanowi przeważnie 30–50% masy żywicy [1,2]. Powszechne jego użycie podyktowane jest jego niską ceną, łatwą dostępnością jak również wysoką re-

aktywnością i możliwością kopolimeryzacji w temperaturze pokojowej. Wysoka zawartość styrenu w nienasyconych żywicach poliestrowych oraz jego duża lotność stanowi zasadniczy problem. Naraża pracowników zajmujących się przetwórstwem nienasyconych żywic poliestrowych (NŻP) na toksyczne działanie polegające na podrażnieniu oczu i układu oddechowego, a w przypadku długotrwałej ekspozycji prowadzące do niewydolności ośrodkowego układu nerwowego. Obecnie ze względu na regulacje prawne istnieje duże zainteresowanie żywicami charakteryzującymi się zmniejszoną emisją styrenu [3,4]. Założony cel można osiągnąć poprzez wprowadzenie do żywic styrenowych związków typu parafin lub wosków tworzących na powierzchni żywicy cienką warstwę ograniczającą emisję styrenu. Wadą takiego rozwiązania są właściwości antyadhezyjne warstwy, uniemożliwiające nakładanie kolejnej warstwy żywicy na produkt usieciowany. Powyższy mankament usunięto poprzez wprowadzenie dodatków niwelujących ten efekt [5,6]. Kolejną z metod jest zastosowanie żywic o zmniejszonej zawartości styrenu. Możliwe jest to przez wykorzystanie do otrzymania NŻP poliestrów nienasyconych o zmniejszonej masie cząsteczkowej. Żyvice tak otrzymane charakteryzują się jednak mniejszą odpornością na proces hydrolizy. Bardzo ważne jest by otrzymane roztwory zachowały odpowiednią lepkość zapewniającą łatwość w ich rozprowadzaniu oraz dobrze zwilżały włókna zbrojenia. Blokowanie grup końcowych łańcucha poliestrowego w wyniku reakcji chemicznej zmniejsza polarność otrzymanych cząsteczek. Modyfikacja taka pozwala zredukować ilość niezbędnego monomeru sieciującego w żywicy [7–10]. Alternatywnym rozwiązaniem jest zastąpienie styrenu innym monomerem sieciującym [11]. Bardzo ważnym czynnikiem w doborze jest jego lotność oraz reaktywność otrzymanej żywicy. Generalnie rozwiązanie takie jednak podwyższa koszty produkcji.

2. OPIS BADAŃ

Celem niniejszej pracy było otrzymanie oraz charakterystyka nienasyconych żywic poliestrowych o zmniejszonej emisji styrenu. W pierwszym etapie zsyntezowano poliester nienasycony wykorzystując surowce łatwo dostępne i tanie: bezwodnik maleinowy oraz równomolową mieszaninę glikoli etylenowego i 1,2-propylenowego. Końce łańcuchów poliestrowych (grupy karboksylowe) blokowano alkoholem izobutylovym w reakcji estryfikacji. Kolejny etap obejmował sporządzenie szeregu żywic, rozpuszczając otrzymany poliester w monomerach sieciujących: styrenie i dimetakrylanie glikolu dietylenowego lub ich mieszaninie o różnej zawartości procentowej.

2.1. MATERIAŁY UŻYTE W BADANIACH

- Bezwodnik maleinowy (Erg Pustków),
- Glikol etylenowy (Erg Pustków),
- Glikol 1,2-propylenowy (Erg Pustków),
- Alkohol izobutylovym (Erg Pustków),
- Styren (POCH Gliwice),
- Dimetakrylan glikolu dietylenowego DEGDMA (Zakład Chemii Polimerów UMCS w Lublinie),
- Hydroksytlenek monobutylocyny Fascat 4100 (Arkema Kanada),
- Tert-butylohydrochinon TBHQ (Eastman Chemical B.V.),
- Luperox DHD-9 (Aldrich Chemistry),
- *N,N*-dimetylo-*p*-toluidyna, 10 % roztwór styrenowy (Pergan GmbH),
- Oktanian kobaltu (II), roztwór styrenowy zawierający 1% Co(II) (Pergan GmbH).

2.2. SYNTEZA POLIESTRU NIENASYCONEGO

W kolbie o pojemności 2000 ml zaopatrzonej w mieszadło, wkraplacz, chłodnicę zwrotną z nasadką azeotropową, termometr i kapilarę, umieszczono bezwodnik maleinowy

(686,4g). Zawartość ogrzewano do momentu stopienia, a następnie zaczęto wkraplać izobutanol (233,5g), kontrolując temperaturę egzotermicznej reakcji estryfikacji w przedziale 90–100°C. Następnie mieszaninę ogrzewano w tym zakresie przez 2 godziny. Do otrzymanego kwaśnego estru oraz nadmiaru nieprzereagowanego bezwodnika maleinowego dodano glikol etylenowy (195,5g), glikol 1,2-propylenowy (239,7g) oraz Fascat 4100 (0,95g) – katalizator estryfikacji i TBHQ (0,095g) – inhibitor polimeryzacji, a przez kapilarę zaczęto doprowadzać azot. Proces polikondensacji prowadzono do temperatury 220°C. Wskaźnikiem zakończenia syntezy był założony spadek liczby kwasowej poliestru do wartości 10 mg KOH/g.

2.3. SPORZĄDZENIE ŻYWIC

Nienasycone żywice poliestrowe otrzymano przez rozpuszczenie zsyntezowanego poliestru nienasyconego schłodzonego do 120°C w monomerach sieciujących: styrenie, dimetakrylanie glikolu dietylenowego (DEGDMA) lub ich mieszaninie. Otrzymano 5 kompozycji o składzie przedstawionym w tabeli 1.

Tab. 1. Skład nienasyconych żywic poliestrowych

Żywica	Składniki (%)		
	Poliester	DEGDMA	Styren
GPGE1	70	-	30
GPGE2	70	20	10
GPGE3	60	30	10
GPGE4	70	30	-
GPGE5	60	40	-

2.4. UTWARDZANIE ŻYWIC

Otrzymane nienasycone żywice poliestrowe sieciowano w formie odlewów stosując układ

inicjator/przyspieszacz składający się z Lupe-roxu DHD-9, roztworu oktanianu kobaltu (II) zawierającego 1% metalu oraz 10% roztworu *N,N*-dimetylo-*p*-toluidyny (w ilościach odpowiednio: 3; 0,9; 1,2 % masowych). Proces utwardzania został podzielony na dwa etapy: pierwszy przebiegał w temperaturze pokojowej przez 24 godziny, drugi polegał na dotwardzeniu odlewów w temperaturze 90°C przez 10 godzin.

2.5. METODY BADAŃ

Przed usieciowaniem zbadano:

- lepkość żywic w temp. 23°C za pomocą lepkościomierza Brookfield DV-III wg normy PN-EN ISO 3219. Pomiar dla każdej z próbek wykonano trzykrotnie;
- emisję monomeru sieciującego w temp. 23°C wg normy PN-86/C-89082/08;
- czas żelowania i szczyty temperaturowe utwardzanych żywic wg normy PN-EN ISO 2535. Wykonano dwie serie badań dla każdej z próbek.

Po usieciowaniu żywic wyznaczono:

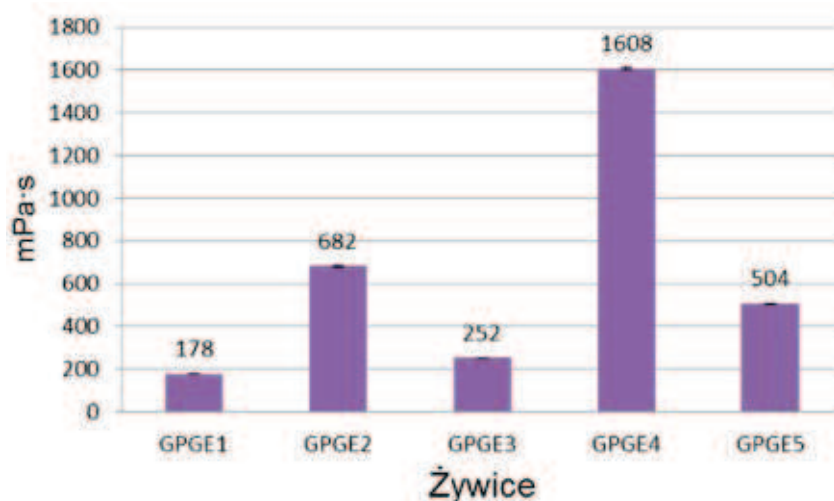
- temperaturę zeszklenia T_g metodą dynamicznej analizy mechanicznej za pomocą aparatu DMA Q800 T.A. (zginanie w zacisku trójpodporowym) w następujących warunkach: szybkość ogrzewania 3°C/min z amplitudą odkształcenia 10µm oraz częstotliwością 1 Hz. Zastosowano próbki w kształcie beleczek o wymiarach 65x10x4 mm. W wyniku tych pomiarów oznaczono również wartości modułu zachowawczego.
- temperaturę ugięcia pod obciążeniem za pomocą urządzenia HDT-Vicat CEAST wg normy PN-EN ISO 75. Do badań wykonano po trzy kształtki dla każdego z kopolimerów o wymiarach 80x10x4mm.
- twardość metodą Brinella za pomocą twardościomierza HPK wg normy PN-EN ISO 2039-1. Jako wynik końcowy przyjęto średnią arytmetyczną z 10 pomiarów.
- wytrzymałość przy statycznym zginaniu stosując aparat Zwick Roell Z010 wg normy

PN-EN ISO 178. Użyto beleczek o wymiarach 80x10x4 mm, przy trzy punktowej próbie zginania z prędkości zginania 5 mm/min oraz rozstawie podpór 64 mm. Moduł Younga wyznaczony został metodą sieczną.

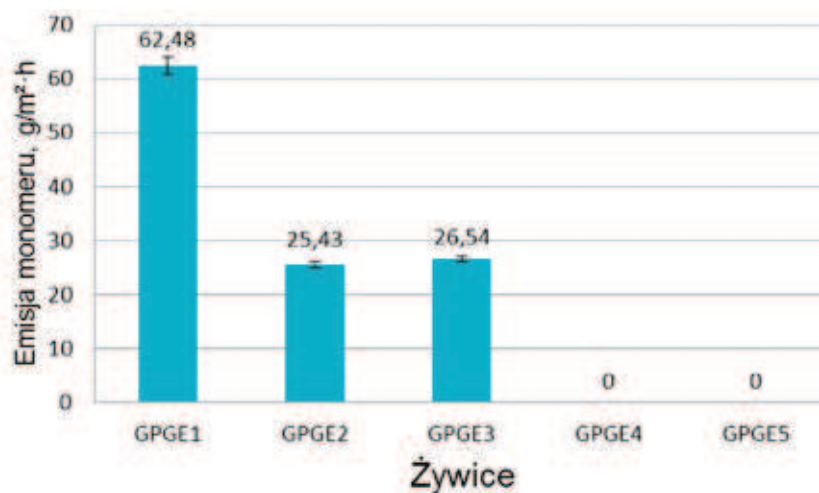
3. WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki badań lepkości otrzymanych NŻP zamieszczono na Rys. 1. Można zauważyć, że najmniejszą lepkością charakteryzuje się żywica styrenowa GPGE1 oraz żywica GPGE3, zawierająca 30% DEGDMA i 10% styrenu przy zredukowanej do 60% stężeniu poliestru. Zastosowanie jako monomeru sieciującego wyłącznie DEGDMA w znacznym stopniu zwiększa lepkość żywic. W przypadku żywicy GPGE4 wartość ta jest największa. Rys. 2. przedstawia wyniki badań emisji monomerów. W przypadku żywic zawierających w swym składzie styren (GPGE1, GPGE2, GPGE3), miała miejsce emisja monomeru, natomiast dla żywic GPGE4 i GPGE5 poziom emisji monomeru sieciującego do atmosfery jest praktycznie równy zero. Obecność styrenu wpływa również na reaktywność żywic. Najwyższymi szczytami temperaturowymi (Rys. 3) oraz najkrótszymi czasami żelowania cechowały się żywice styrenowe. Świadczy to o tym, że styren w porównaniu z DEGDMA, jest bardziej reaktywnym kopolimerem. Potwierdzeniem

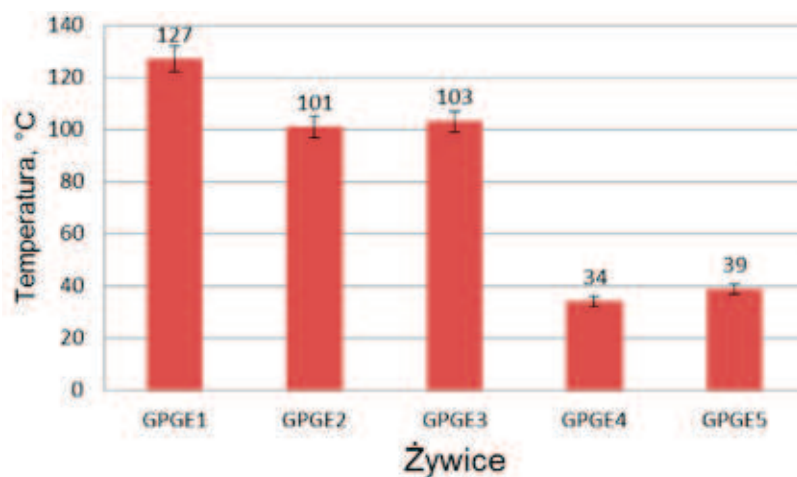
tego są również wyniki badań termicznych i mechanicznych polimerów usieciowanych, których właściwości zebrano i przedstawiono w Tabeli 2. Najwyższą temperaturą ugięcia pod obciążeniem HDT charakteryzowała się żywica GPGE1, bez udziału DEGDMA, co oznacza, że zastosowanie DEGDMA jako monomeru wpływa na zmniejszenie gęstości usieciowania. Potwierdzają to również uzyskane wartości temperatur zeszklenia T_g , wyznaczone z tangensa kąta przesunięcia fazowego w stosunku do naprężenia, będącego stosunkiem modułu stratności do modułu zachowawczego[12]. Wszystkie żywice bezstyrenowe, miały wartości najniższe. Ilustracją zależności właściwości termomechanicznych od składu żywic są Rys. 4 i 5, na których przedstawiono zależności tangensa delta i moduły zachowawcze E' . Analiza szerokości pików tangensa delta w połowie ich wysokości (FWHM) pozwala na ocenę zależności stopnia heterogeniczności otrzymanych polimerów od użytych monomerów sieciujących. Największa niejednorodność struktur polimerowych występowała dla żywic bezstyrenowych (GPGE4 i GPGE5). Zastąpienie styrenu DEGDMA ma również wpływ na twardość żywic. W przypadku żywicy GPGE4 jest ona około dwukrotnie mniejsza w porównaniu z żywicą GPGE1. Wyniki badań mechanicznych i termomechanicznych żywic zostały zawarte w tabeli 2



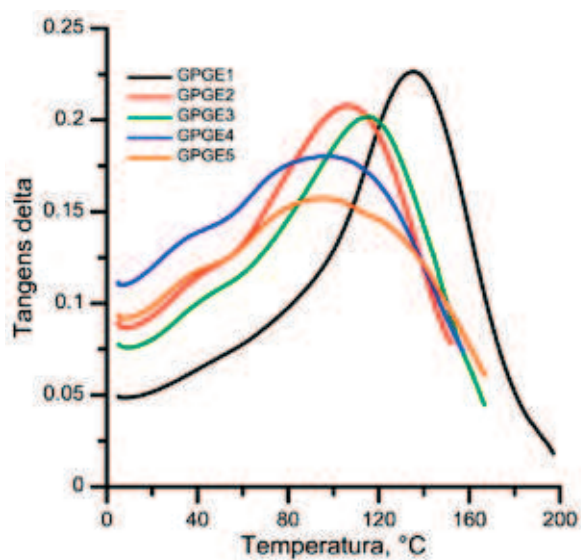
Rys. 1. Lepkości żywic



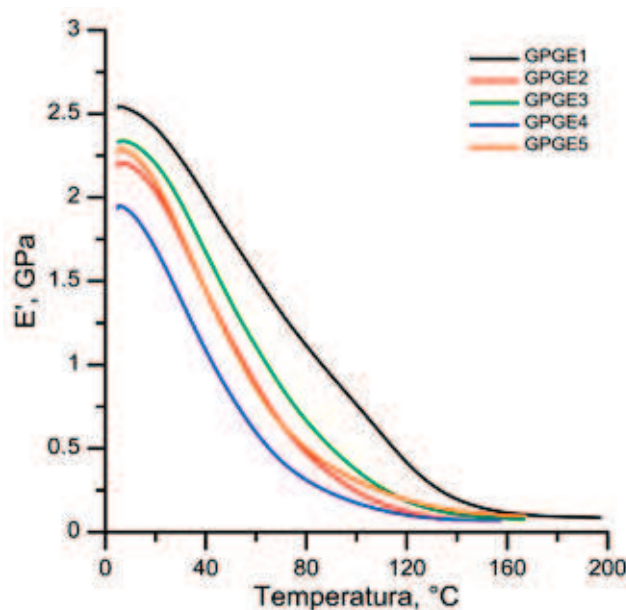
Rys. 2. Emisja monomeru sieciującego z żywic



Rys. 3. Szczyty temperaturowe żywic



Rys. 4. Tangens delta w funkcji temperatury



Rys. 5. Moduł zachowawczy w funkcji temperatury

Tab. 2. Właściwości termomechaniczne żywic utwardzonych

Właściwości	ŻYWICA				
	GPGE1	GPGE2	GPGE3	GPGE4	GPGE5
Moduł zachowawczy (GPa), wg DMA (25°C)	2,33	1,92	2,10	1,55	1,95
Temperatura zeszklenia T_g , wg DMA (°C)	135,5	106,5	117,8	102,4	101,6
FWHM (°C)	61	65	70	87	94
Moduł Younga (GPa)	2,31±0,012	1,34±0,015	1,74±0,018	0,75±0,021	1,21±0,024
Wytrzymałość na zginanie (MPa)	77,5±5,2	56,3±4,8	60,7±5,6	38,3±3,3	48,9±3,6
Odształcenie przy zniszczeniu (%)	4,18±0,30	8,72±0,72	4,74±0,44	8,19±0,71	6,65±0,49
Twardość wg Brinella (MPa)	109±0,15	80±1,55	93±1,96	50±0,78	76±1,57
Temperatura ugięcia HDT (°C)	86±0,6	53±0,6	62±0,5	47±0,6	54±0,7

4. PODSUMOWANIE

Zastosowane do otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych monomery sieciujące: styren oraz dimetakrylan glikolu dietylenowego wpływają na zmianę właściwości termicznych i mechanicznych produktów usie-

ciowanych. Lepszymi parametrami charakteryzują się kopolimery styrenowe jak również układy trójskładnikowe. Niewątpliwą zaletą żywic zawierających wyłącznie DEGDMA jest jednak praktycznie zerowy poziom emisji monomeru do atmosfery. Skłania to do dalszych badań w tym zakresie.

BIBLIOGRAFIA

1. Królikowski W., Kłosowska-Wońkiewicz Z., Penczek P.: *Żywice i laminaty poliestrowe*, WNT, Warszawa 1986, s.73.
2. Matynia T, Gawdzik B.: *Właściwości i zastosowanie nienasyconych żywic poliestrowych wytwarzanych w fabryce Polifarb Becker Dębica SA (artykuł promocyjny)*. Polimery 1999, vol.44, s. 775–776.
3. Offic. J. Europ. Commun: Directive 2004/42/CE.
4. Dz. U. z 2014r. poz.817.
5. Hamer G. D., Russel R. F.: *Unsaturated polyester resin*. Patent, USA, nr 4336169, 1982.
6. Neumann D.J.: *Styrene suppressed unsaturated polyester resin composition*. Patent, USA, nr 4269745, 1981.
7. Raju K.S.: *Chain – stopped unsaturated polyester resin*. Patent USA, nr 518783, 1992.
8. Smeal T.W., Brownell G.L.: *Laminating resin having low organic emission*. Patent USA, nr 5393830, 1995.
9. Księżopolski J., Matynia T.: *Synteza i właściwości nienasyconych żywic poliestrowych o zredukowanej emisji monomerów sieciujących*. Przemysł Chemiczny 2012, vol.91, nr 7 s.1396–1399.
10. Chabros A., Gawdzik B., Osypiuk-Tomasik J.: *Synteza i charakterystyka modyfikowanych dicyklopentadienem nienasyconych żywic poliestrowych o zmniejszonej emisji styrenu*. Przemysł Chemiczny 2016, vol.95, nr 7, s.1315–1318.
11. Wu Y., Li K.: *Replacement of styrene with acrylated epoxidized soybean oil in an unsaturated polyester resin from propylene glycol and maleic anhydride*. Journal of Applied Polymer Science 2017, vol.134 nr 28, 45056.
12. Raszczuk A., Kohman Z.: *Dynamiczne metody badania własności mechanicznych polimerów*. Polimery-Tworzywa Wielkocząsteczkowe, 1965, s. 278–284.

Data wpłynięcia artykułu do redakcji: 10–05–2017

Data akceptacji publikacji do druku: 26–05–2017