

PIOTR CZUB

Politechnika Krakowska
Samodzielna Katedra Chemii i Technologii Tworzyw Sztucznych
ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków
e-mail: pczub@usk.pk.edu.pl

Zastosowanie epoksydowanego oleju sojowego do regulowania lepkości kompozycji epoksydowych

Streszczenie — Przedstawiono wyniki badań nad możliwością zastosowania epoksydowanego oleju sojowego (EOS) jako reaktywnego rozcieńczalnika do zmniejszania lepkości małowiskozostych żywic epoksydowych (EP). Wyznaczono krzywą upłynnienia kompozycji żywicy „Rütapox 0162”/EOS w funkcji zawartości EOS. Z przebiegu krzywych płynięcia rejestrowanych w różnej temperaturze (25—65 °C) oraz obliczanych na ich podstawie wartości indeksu płynięcia (n), współczynnika konsystencji (k) i energii aktywacji przepływu (E_a) określano charakter reologiczny kompozycji. Wszystkie je uznano za ciecze nienewtonowskie o cechach lepkoplastycznych płynów Binghama. Stwierdzono, że sieciowanie kompozycji z EOS za pomocą izoforonodiaminy przebiega z wydzielaniem mniejszej (nawet o 50 %) ilości ciepła oraz niższym szczytem temperaturowym, co znacznie ułatwia przetwórstwo tych materiałów. Wbudowanie EOS w strukturę usieciowanej żywicy epoksydowej powoduje zmniejszenie jej wytrzymałości na rozciąganie, zginanie i ściskanie oraz twardości, ale jednocześnie zwiększenie udarności (rys. 4) i wydłużenia względnego przy zerwaniu. Uzyskuje się również zdecydowane zmniejszenie wartości T_g . W wyniku doboru zawartości EOS można otrzymać bardzo różne kompozycje EP/EOS — od materiału o cechach tworzywa konstrukcyjnego po elastomery. Zmniejszenie gęstości usieciowania EP w wyniku wprowadzenia fragmentów EOS prowadzi do zmniejszenia stabilności termicznej kompozycji oraz odporności chemicznej, a także do zwiększenia chłonności wody.

Słowa kluczowe: małowiskozostych żywice epoksydowe, epoksydowany olej sojowy, rozcieńczalniki reaktywne, lepkość, właściwości mechaniczne, właściwości cieplne, odporność chemiczna.

APPLICATION OF EPOXIDIZED SOYBEAN OIL FOR THE CONTROL OF VISCOSITY OF EPOXY COMPOSITIONS

Summary — The results of research concerning the possibility of application of epoxidized soybean oil (EOS) as a reactive diluent to reduce the viscosity of low-molecular-weight epoxy resins were presented. Fluxing curve of the composition of the resin „Rütapox 0162” with EOS as a function of EOS content has been determined (Fig. 1). On the base of the courses of flow curves registered at various temperatures, 25—65 °C, (Fig. 2, Table 2) and calculated on this basis the values of flow index (n), consistence coefficient (k) and flow activation energy (E_a), the rheological characters of the compositions were determined. They were classified as non-Newtonian liquids showing the features like of viscoplastic Bingham's liquids. It was found that the curing of EOS containing compositions with isophorone diamine run with decrease in heat release (even to 50 %) and lower peak temperature (Table 5) what significantly facilitated these materials' processing. EOS incorporated into the structure of cured epoxy resin causes decrease in its tensile strength (Fig. 3), flexural strength, compression strength and hardness (Fig. 4) but simultaneously causes increase in impact strength (Fig. 4) and relative elongation at break (Table 6). Significant decrease in T_g value was also observed. As a result of EOS content choice the various EP/EOS compositions can be obtained — showing the features characteristic for the constructional plastic up to elastomers. Decrease in crosslinking density of EP resin, being a result of EOS fragments' incorporation, causes the lowering of thermal stability of the composition (Fig. 5, Table 7) and its chemical resistance (Table 8) as well as higher water absorption.

Key words: low-molecular-weight epoxy resins, epoxidized soybean oil, reactive diluents, viscosity, mechanical and thermal properties, chemical resistance.

OLEJE ROŚLINNE JAKO SKŁADNIKI KOMPOZYCJI EPOKSYDOWYCH

Oleje roślinne, będące materiałami pochodzenia naturalnego ze źródeł odnawialnych, są obecnie przedmiotem licznych badań dotyczących możliwości ich wykorzystania do syntezy i modyfikacji polimerów. Testowane pod tym kątem są przede wszystkim oleje: sojowy, rycynowy, lniany, rzepakowy, bawełniany, arachidowy i palmowy. Oleje roślinne przeznaczone do syntezy lub modyfikacji polimerów poddaje się wstępnie łatwym do przeprowadzenia procesom jednostkowym. Mianowicie, na pierwszym etapie nienasycone wiązania wyższych kwasów tłuszczowych na ogół utlenia się (najczęściej nadkwasami generowanymi w środowisku reakcji), a następnie prowadzi się reakcje otwarcia utworzonych pierścieni epoksydowych wodą, alkoholami lub glikolami. Chronologicznie pierwsze powszechne zastosowanie epoksydowanych estrów wyższych kwasów tłuszczowych stanowiło użycie ich jako plastyfikatorów i stabilizatorów homo- oraz kopolimerów chlorku winylu, chlorku winylidenu, a także poli(octanu winylu) i chlorowanego kauczuku [1—3]. Hydroksylowe i hydroksymetoksyłowe pochodne oleju rzepakowego służą obecnie z powodzeniem w charakterze modyfikatorów rezolowej żywicy dianowo-formaldehidowej w lakierze odpornym na korozję [4], a produkty reakcji hydroksylowanych triacylogliceroli z tlenkiem etylenu znalazły zastosowanie jako środki przeciwpieniące w przemyśle spożywczym oraz w produkcji papieru, farb i lakierów [5].

Modyfikowane tłuszcze roślinne o małej liczbie jodowej i dużej zawartości grup epoksydowych są dobrym półproduktem do otrzymywania prepolimerów, pianek i elastomerów poliuretanowych, po otwarciu zaś pierścieni epoksydowych związkami dihydroksylowymi mogą, jako surowce odnawialne, zastępować poliole petrochemiczne lub też być jednym ze składników (nawet do 60 % mas.) mieszanin polioliowych [6—9]. Również produkty reakcji epoksydowanego oleju sojowego z kwasem akrylowym lub metakrylowym są używane jako surowce do produkcji pianek poliuretanowych [10], a oleje naturalne (zarówno niemodyfikowane, jak i modyfikowane) znajdują także zastosowanie do wytwarzania materiałów wielowarstwowych, spoiw, klejów oraz do syntezy i modyfikacji żywic poliestrowych [11—13].

W literaturze (naukowej i patentowej) niewiele jest doniesień na temat wykorzystania epoksydowanych olejów roślinnych do modyfikacji i syntezy żywic epoksydowych (EP) lub dodawanych do nich utwardzaczy. Podejmowano próby użycia epoksydowanych olejów jako EP sieciowanych utwardzaczami aminowymi bądź bezwodnikowymi [14] bądź też na drodze polimeryzacji z otwarciem pierścieni epoksydowych [15—16].

Zbadano również możliwość zastosowania glicydylowej pochodnej oleju rycynowego w charakterze składnika kompozycji z cykloalifatyczną EP utwardzanych

promieniowaniem UV [17]. Stwierdzono, że dodanie do takiej kompozycji wspomnianej pochodnej w ilości nawet do 60 % mas. poprawia właściwości powłoki epoksydowej, zwiększając jej elastyczność, połysk oraz ograniczając chłonność wody. Z kolei wprowadzenie do EP bromowanego oleju rycynowego pozwala na zmniejszenie jej palności, ilości wydzielanego podczas palenia dymu, a także na poprawę udarności [18]. Bromowany olej rycynowy dobrze miesza się z ciekłą EP i tylko w niewielkim stopniu zmniejsza sztywność oraz odporność cieplną usieciowanej żywicy.

Innym przykładem może być zastosowanie prepolimeru uretanowego na podstawie epoksydowanego oleju rycynowego do otrzymania kompozycji typu IPN (Interpenetrating Polymer Network) z żywicą epoksydową [19]. W ten sposób uzyskano materiały o zwiększonej odporności cieplnej i wytrzymałości na rozciąganie.

Poddany hydrolizie olej rycynowy posłużył jako źródło dehydratowanych kwasów tłuszczowych, z których — w reakcji z kwasem akrylowym, a następnie z różnymi poliaminami — uzyskano reaktywne poliamidy [20]. Sieciowane nimi EP tworzyły kompozycje o dobrych właściwościach powłokowych.

Stwierdzono również, że olej sojowy poddany transestryfikacji, a następnie epoksydacji można wykorzystać do przygotowania kompozycji z dianową żywicą epoksydową, zdolnych, po utwardzeniu, do efektywnego tłumienia drgań mechanicznych [21—22].

Celem opisanych poniżej badań była ocena możliwości wykorzystania epoksydowanych olejów roślinnych jako reaktywnych rozcieńczalników do zmniejszania lepkości małowiskozowych żywic epoksydowych, koniecznego w zastosowaniach EP do produkcji materiałów powłokowych, syciw do laminatów i tłoczyw. Ponadto, użycie EP do wytwarzania surowców do produkcji farb, lakierów, bezspoinowych posadzek przemysłowych oraz kitów, szpachlówek i mas dylatacyjnych wymaga dodatkowego uelastycznienia żywic oraz zwiększenia ich udarności [23]. Właśnie epoksydowane oleje roślinne, niezależnie od funkcji regulowania lepkości kompozycji, mogłyby potencjalnie pełnić również rolę plastyfikatorów wewnętrznych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Epoksydowany olej sojowy (producent Zakłady Chemiczne i Tworzyw Sztucznych Boryszew SA w Boryszewie) o liczbie epoksydowej (LE) = 0,353 mol/100 g, lepkości 400 mPa · s (w temp. 25 °C) i gęstości 0,96 g/cm³.

— „Rütapox 0162” (producent Bakelite AG, Niemcy), małowiskozowa dianowa żywica epoksydowa o LE = 0,582 mol/100 g, lepkości 4500 mPa · s (w temp. 25 °C) i gęstości 1,18 g/cm³.

— „Aradur 46” (producent Vantico AG, Niemcy), izoformodiamina, utwardzacz o wynoszącym 95 równoważniku aktywnych protonów.

— „BYK A 530” (producent BYK-Chemie GmbH, Niemcy), środek silikonowy ułatwiający odpowietrzanie i odpienianie kompozycji epoksydowych.

Przygotowanie kompozycji

Do oceny przydatności epoksydowanego oleju sojowego jako środka upłynniającego żywice epoksydowe przygotowano kompozycje z żywicą „Rütapox 0162” o zawartości oleju: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50 i 60 % mas. Składniki kompozycji mieszano ręcznie w temperaturze pokojowej.

Sieciowanie kompozycji

Do kompozycji o założonej lepkości dodawano 1 % mas. odpowietrzacza „BYK A 530”, a następnie, po dokładnym wymieszaniu, odpowiednią ilość utwardzacza „Aradur 46”. Połączone składniki kompozycji ogrzewano w ciągu 10 min w temp. 60 °C w celu ułatwienia ich odpowietrzenia i odpienienia. Sieciowanie prowadzono w formach przez 24 h w temperaturze pokojowej, a następnie, po wyjęciu z form, kształtki dotwardzano w ciągu 24 h w temp. 80 °C.

Metodyka badań

— **Badania reologiczne** — czyli ocenę zdolności epoksydowanego oleju sojowego do upłynniania żywicy „Rütapox 0162”, a także charakterystykę reologiczną kompozycji żywic z olejem o uprzednio zmierzonej wartości lepkości — przeprowadzono za pomocą wiskozymetru rotacyjnego „DV-2P” model R, firmy Anton Paar GmbH, z zastosowaniem cylindrycznego układu do pomiarów małych objętości cieczy oraz trzpieni TR 8 i TR 9 (szybkość ścinania $\dot{\gamma} = 0,3\text{--}200\text{ s}^{-1}$, przedział badanej lepkości dynamicznej $\eta = 200\text{--}13 \cdot 10^6\text{ mPa} \cdot \text{s}$).

— **Przebieg procesów sieciowania** otrzymanych kompozycji badano metodą skaningowej kalorymetrii różnicowej aparatem DSC 200 firmy Netzsch. Odważone ilości kompozycji żywica/olej i utwardzacz mieszano ze sobą bezpośrednio przed pomiarem; masa każdej próbki wynosiła ok. 10 mg. Ogrzewano je z szybkością 10 °C/min w zakresie temperatury 25—300 °C w atmosferze argonu (przepływ 50 cm³/min). Do kalibracji posłużyła próbka wzorcowa indu.

— **Do badań właściwości mechanicznych** utwardzonych kompozycji przygotowywano kształtki w postaci wiosełek i beleczek zgodnie z odpowiednimi normami. Wytrzymałość przy statycznym rozciąganiu i wydłużenie względne przy zerwaniu (wg normy ISO 527:1993), wytrzymałość przy statycznym zginaniu (ISO 178:2001) oraz ścisaniu (ISO 604:1993) określano aparatem Zwick 1445 z ekstensometrem, a twardość metodą

wciskania kulki (ISO 2039:2001) — przy użyciu aparatu Zwick 3106.

— **Stabilność termiczną** utwardzonych kompozycji oceniano metodą analizy termogravimetrycznej, za pomocą aparatu TG 209 firmy Netzsch. Próbkę o masie ok. 10 mg ogrzewano w naczyniu korundowym z szybkością 10 °C/min (w przedziale temperatury 25—600 °C), w atmosferze argonu.

— **Odporność chemiczną** na działanie 10-proc. HNO₃, 40-proc. NaOH, 75-proc. H₂SO₄ i octanu etylu badano zgodnie z normą ISO 175:1999, określając zmianę masy próbek zanurzonych w wybranych roztworach lub w rozpuszczalniku organicznym po upływie 1 doby, a następnie 7 i 14 dób. W analogiczny sposób oceniano chłonność wody badanych materiałów.

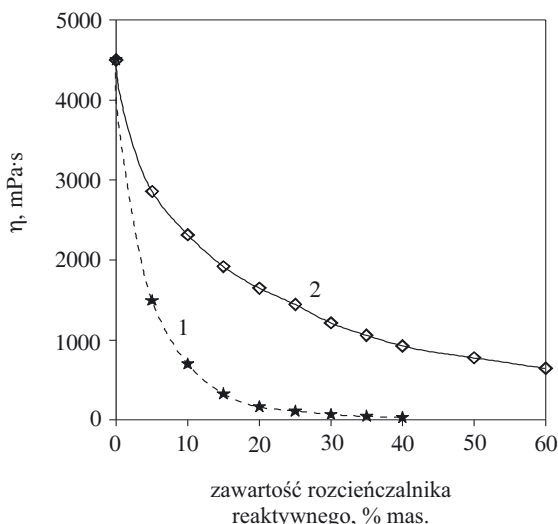
— **Temperaturę zeszklenia** utwardzonych kompozycji wyznaczano metodą dynamicznej analizy termomechanicznej przy użyciu aparatu DMA 242 C firmy Netzsch (zginanie z trójpunktowym podparciem, długość odcinka do zginania 20 mm). Badania przeprowadzono w warunkach szybkości ogrzewania 2 °C/min, w przedziale temperatury od -50 do 200 °C, w atmosferze powietrza; maksymalna przyłożona siła wynosiła 6,66 N, maksymalna amplituda odkształcenia $\pm 40\text{ }\mu\text{m}$, częstotliwość 1 Hz. Zastosowano próbki w kształcie beleczek o wymiarach 20 × 10 × 2 mm.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Ocena zdolności do upłynniania

W pracy [24] autorzy zaproponowali wykorzystanie epoksydowanego oleju sojowego bądź rycynowego jako rozcieńczalników reaktywnych do EP, jednak nie przedstawili krzywych upłynniania, charakteryzujących zdolność wymienionych olejów do zmniejszania lepkości tego rodzaju kompozycji. Dlatego też, pierwszym etapem prac dotyczących zastosowania epoksydowanego oleju sojowego do regulowania lepkości żywic epoksydowych była ocena zdolności modyfikowanego oleju do upłynniania małowiskozostej żywicy „Rütapox 0162”. Do badań wybrano żywicę podstawową — niemodyfikowaną, bez żadnych dodatków, o dużej zawartości eteru diglicydylowego dianu ($LE = 0,582$).

Stwierdzono, że epoksydowany olej sojowy (EOS) bardzo dobrze miesza się z żywicą „Rütapox 0162”, co umożliwiło przygotowanie homogenicznych kompozycji zawierających 5—60 % mas. oleju. Kompozycje te okazały się trwałymi mieszaninami, w których nawet po upływie kilku miesięcy przechowywania nie obserwuje się występowania zjawiska segregacji fazowej. Krzywe upłynniania, czyli zależność lepkości dynamicznej od zawartości EOS, wyznaczano w temp. 25 °C, stosując szybkość ścinania dobraną odpowiednio do zakresu pomiarowego aparatu. Dla porównania zbadano również kompozycje z typowym rozcieńczalnikiem monoepoksydowym, jakim jest eter 2-etyloheksylo-glicydylo-



Rys. 1. Krzywe upłynnienia żywicy „Rütapox 0162” przy użyciu: 1 — eteru 2-etyloheksyloowo-glicydylowego i 2 — epoksydowanego oleju sojowego

Fig. 1. Fluxing curves of „Rütapox 0162” resin with: 1 — 2-ethylhexyl-glycidyl ether, 2 — epoxidized soybean oil

wy. Krzywe upłynnienia żywicy epoksydowej „Rütapox 0162” za pomocą różnych ilości badanych rozcieńczalników reaktywnych przedstawiono na rys. 1.

Na tej podstawie można stwierdzić, że EOS jest efektywnym rozcieńczalnikiem reaktywnym i doskonale nadaje się do zmniejszania i regulowania lepkości EP, już bowiem niewielka ilość oleju dodanego do żywicy wyraźnie zmniejsza lepkość kompozycji. Aby uzyskać układy o lepkości $<2000 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ należy jednak wprowadzić większą ilość oleju niż eteru 2-etyloheksyloowo-gli-

cydylowego; lepszym rozcieńczalnikiem okazał się zatem użyty w celach porównawczych małowcząsteczkowy związek monoepoksydowy. Trzeba jednak pamiętać, że związki epoksydowe o małych ciężarach cząsteczkowych są bardzo lotne i szkodliwie działają na organizm ludzki. Określona doświadczalnie zdolność EOS do rozcieńczania żywicy epoksydowej jest natomiast porównywalna z właściwościami innych, typowych diepoksydowych rozcieńczalników handlowych.

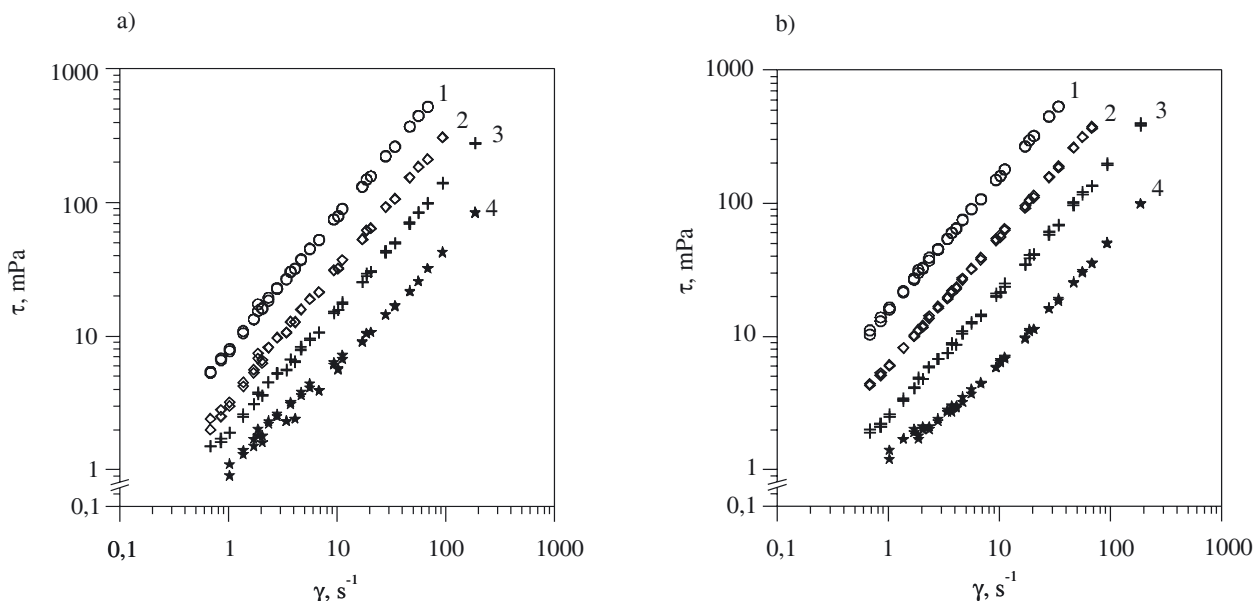
Charakterystyka reologiczna

W badaniach reologicznych kompozycji epoksydowych przyjęto dwie docelowe granice lepkości: $1500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (lepkość żywic lanych) i $700 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ (wymagana lepkość syciw do laminatów). W tabeli 1 przedstawiono dobrane na podstawie krzywych upłynnienia procentowe zawartości dwóch porównywanych rozcieńczalników reaktywnych, potrzebne do uzyskania założonych lepkości żywicy „Rütapox 0162”.

T a b e l a 1. Dobrane na podstawie krzywych upłynnienia zawartości badanych rozcieńczalników reaktywnych w kompozycjach z żywicą „Rütapox 0162”, konieczne do uzyskania założonych lepkości

T a b l e 1. Contents of reactive diluents in the compositions with „Rütapox 0162” resin, necessary to reach the viscosity planned, selected on the basis of fluxing curves

Rozcieńczalnik reaktywny	Zawartość rozcieńczalnika % mas.	
	700 mPa · s	1500 mPa · s
Eter 2-etyloheksyloowo-glicydylowy	10,0	5,0
Epoksydowany olej sojowy	54,2	22,9



Rys. 2. Krzywe płynięcia kompozycji żywicy „Rütapox 0162” z epoksydowanym olejem sojowym jako rozcieńczalnikiem reaktywnym: a) lepkość = $700 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, b) lepkość = $1500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$; temperatura: 1 — 25°C , 2 — 35°C , 3 — 45°C i 4 — 65°C

Fig. 2. Flow curves of the compositions of „Rütapox 0162” resin with epoxidized soybean oil as a reactive diluent: a) viscosity equal to $700 \text{ mPa} \cdot \text{s}$, b) viscosity equal to $1500 \text{ mPa} \cdot \text{s}$. Temperature: 1 — 25°C , 2 — 35°C , 3 — 45°C , 4 — 65°C

W celu określenia reologicznego charakteru kompozycji EP z epoksydowanym olejem sojowym, badania zmian dynamicznej lepkości pozornej w warunkach rosnącej i malejącej w całym zakresie przyrządu pomiarowego szybkości ścinania przeprowadzano w odniesieniu do kompozycji o składach podanych w tabeli 1. Na podstawie pomiarów wyznaczano ich krzywe płynięcia w postaci wykresów zależności naprężenia ścinającego od szybkości ścinania (rys. 2). Stwierdzono, że wszystkie te kompozycje zachowują się pod względem reologicznym podobnie; są mianowicie cieczami nienewtonowskimi, a parametry reologiczne charakteryzują je jako lepko-plastyczne płyny Bingham'a, spełniające równanie (1):

$$\tau = \tau_0 + \mu' \cdot \dot{\gamma} \quad (1)$$

gdzie: τ — naprężenie ścinające; τ_0 — graniczne naprężenie styczne (granica płynięcia); μ' — lepkość plastyczna; $\dot{\gamma}$ — szybkość ścinania.

Równania krzywych płynięcia poszczególnych kompozycji przedstawiono w tabeli 2.

T a b e l a 2. Równania krzywych płynięcia kompozycji żywicy „Rütapox 0162” z badanymi rozcieńczalnikami reaktywnymi
T a b l e 2. Equations of the flow curves of the compositions of “Rütapox 0162” resin with reactive diluents tested

Rozcieńczalnik reaktywny	Lepkość kompozycji mPa · s	Postać równania (1) prostej
Eter 2-etyloheksyloowo-glicydylowy	700	$\tau = 1,404 + 4,368 \cdot \dot{\gamma}$
Epoksydowany olej sojowy	700	$\tau = 0,554 + 7,648 \cdot \dot{\gamma}$
Eter 2-etyloheksyloowo-glicydylowy	1500	$\tau = 7,078 + 12,377 \cdot \dot{\gamma}$
Epoksydowany olej sojowy	1500	$\tau = 0,481 + 15,664 \cdot \dot{\gamma}$

Badania zmian dynamicznej lepkości pozornej w warunkach wzrastającej i malejącej szybkości ścinania przeprowadzano w temperaturze 25 °C, 35 °C, 45 °C i 65 °C. Korzystając z modelu reologicznego Oswalda—de Waele:

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

gdzie: k — współczynnik konsystencji; n — indeks płynięcia, wyznaczano wartości n oraz k badanych kompozycji (tabela 3). Uzyskane wartości współczynnika konsystencji k użyto do obliczania wartości energii aktywacji przepływu E_a , korzystając przy tym z typowego równania Arrheniusa:

$$k = A \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad (3)$$

gdzie: A — stała charakterystyczna dla próbek; E_a — energia aktywacji; R — stała gazowa, T — temperatura.

Wartości indeksu płynięcia i współczynnika konsystencji a także energii aktywacji przepływu maleją wraz ze wzrostem temperatury i zawartości EOS (zmniejszaniem lepkości) w kompozycjach.

T a b e l a 3. Zmiany wartości indeksu płynięcia (n) i współczynnika konsystencji (k) w funkcji temperatury badanych kompozycji oraz wyznaczone wartości energii aktywacji przepływu tych kompozycji (E_a)

T a b l e 3. Changes of flow index (n) and consistence coefficient (k) values versus temperature and viscosity of the compositions tested, and the determined values of flow activation energy (E_a) of these compositions

Lepkość kompozycji, mPa · s	Temperatura, °C	n	k	E_a kJ/mol
1500 (22,9 % mas. EOS)	25	0,9843	1,447	56,89
	35	0,9832	0,455	
	45	0,9564	0,199	
	65	0,8204	0,091	
700 (54,2 % mas. EOS)	25	0,8900	0,924	52,95
	35	1,0140	0,241	
	45	0,9796	0,126	
	65	0,8656	0,066	

Autorzy pracy [22] tłumaczą takie zmiany parametrów reologicznych występowaniem efektu „smarowania”. Wyznaczone wartości indeksu płynięcia potwierdzają kwalifikację badanych kompozycji jako płynów rozrzedzanych ścinaniem. Zjawisko rozrzedzania ścinaniem w przypadku mieszanin żywicy epoksydowej z modyfikowanym olejem sojowym może być spowodowane splątaniem łańcuchów alkilowych oleju w unieruchomionym płynie. Podczas mieszania następuje rozprostowywanie łańcuchów, a w miarę wzrostu szybkości ścinania efekt ten jest coraz wyraźniejszy. Powoduje to zmniejszenie tarcia wewnętrzznego układu olej-żywica i rozrzedzanie układu. Z przebiegu krzywych płynięcia omawianych kompozycji (brak pętli histerezy) można jednak wnioskować, że w przypadku badanych płynów nie występuje zjawisko typowej tiksotropii.

Przebieg sieciowania

W badaniach procesów sieciowania kilku kompozycji za pomocą izoforonodiaminy (utwardzacz powszechnie stosowanego) — o składach i podstawowej charakterystyce przedstawionych w tabeli 4 — wyznaczano wartości efektu cieplnego reakcji oraz temperaturę początku, maksimum i końca procesu sieciowania (tabela 5). Na podstawie wyników badań można stwierdzić, że proces utwardzania kompozycji rozcieńczonych za pomocą EOS przebiega z wyraźnie mniejszym (nawet o 50 %) efektem cieplnym niż sieciowanie wyjściowej żywicy epoksydowej. Obserwuje się na ogół również nieznaczne, kilkustopniowe przesunięcie maksimum temperaturowego reakcji sieciowania (T_{maks}) w kierunku niższej temperatury.

Istotne zmniejszenie ilości ciepła wydzielanego podczas utwardzania może znacznie ułatwić przetwórstwo tego typu materiałów, przedłużając czas przerobu kompozycji i zapobiegając pogorszeniu wytrzymałości mechanicznej usieciowanych produktów w wyniku po-

wstawiania defektów strukturalnych związanych z procesami destrukcyjnymi.

T a b e l a 4. Procentowy skład i podstawowa charakterystyka sieciowanych kompozycji EP/EOS

T a b l e 4. Percentage and basis characteristics of the cured EP/EOS compositions

Symbol kompozycji	Lepkość mPa · s	Zawartość EOS % mas.	Liczba epoksydowa mol/100 g	Ilość utwardzacza g/100 g
Wyjściowa EP	4500	0	0,582	55,29
REOS 2500	2500	7,68	0,564	53,62
REOS 1500	1500	22,95	0,529	50,30
REOS 1000	1000	37,02	0,497	47,24
REOS 700	700	54,19	0,458	43,50

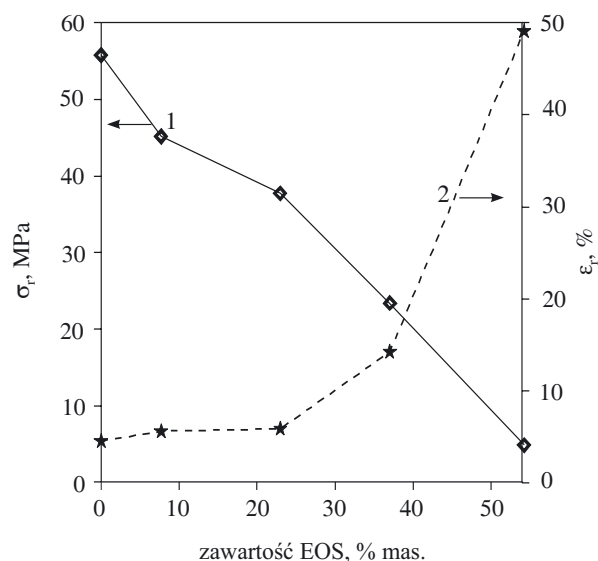
T a b e l a 5. Wyniki analiz DSC procesu sieciowania kompozycji z tabeli 4

T a b l e 5. Results of DSC analyses of the curing process of the compositions from Table 4

Symbol kompozycji	ΔH_c , J/g	$T_{pocz.}$, °C	$T_{maks.}$, °C	$T_{końc.}$, °C
Wyjściowa EP	328,9	42,3	98,2	182,0
REOS 2500	298,6	43,7	98,2	164,8
REOS 1500	252,6	39,5	95,4	154,3
REOS 1000	210,2	43,2	104,5	172,7
REOS 700	158,5	40,2	93,3	138,2

Właściwości użytkowe utwardzonych kompozycji

Omawiane tu kompozycje po utwardzeniu charakteryzują się, ogólnie biorąc, mniejszą wytrzymałością mechaniczną niż wyjściowa żywica (tabela 6). Zmniejszeniu wytrzymałości na rozciąganie wraz ze wzrostem zawartości EOS w kompozycji towarzyszy jednak znaczne zwiększenie wydłużenia względnego przy zerwaniu (rys. 3). Analogicznie, w badaniu wytrzymałości na statyczne ściskanie obserwuje się zwiększenie odkształcenia towarzyszącego zmniejszeniu wytrzymałości na



Rys. 3. Wpływ zawartości EOS na wytrzymałość na rozciąganie (1) oraz wydłużenie względne przy zerwaniu (2) kompozycji z żywicą „Rütapox 0162”

Fig. 3. Effect of EOS content on tensile strength (1) and relative elongation at break (2) of the composition based on “Rütapox 0162” resin

ściskanie kompozycji wraz ze wzrostem zawartości EOS.

Takie zachowanie materiału świadczy o występowaniu efektu uplastycznienia kompozycji w wyniku wbudowania w procesie współsieciowania elastycznych łańcuchów oleju sojowego w sztywną strukturę żywicy epoksydowej. Działanie EOS jako plastyfikatora wewnętrznego stwierdza się wyraźnie na podstawie zmniejszenia twardości i jednoczesnego zwiększenia udarności (od 47 do nawet 127 %) usieciowanych kompozycji wraz ze wzrostem zawartości w nich epoksydowanego oleju sojowego (rys. 4).

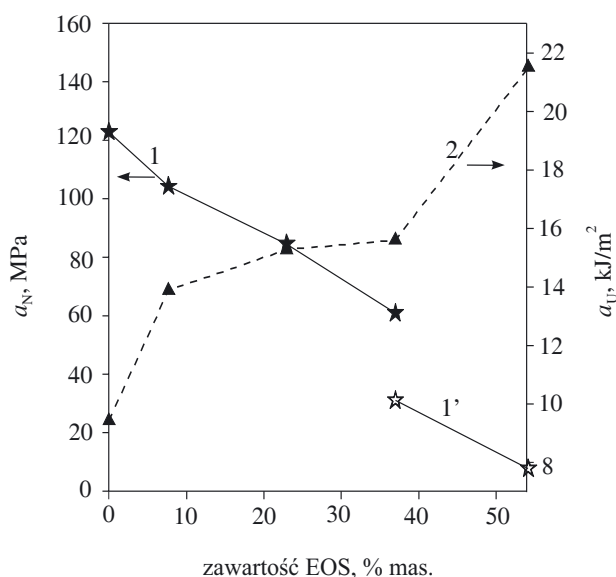
W przypadku kompozycji REOS 700 wyznaczenie twardości metodą wciskania kulki nie było możliwe, gdyż twardość tego materiału jest mniejsza niż dolna granica pomiarowa zastosowanego aparatu. Twardość

T a b e l a 6. Wybrane właściwości mechaniczne usieciowanych kompozycji EP/EOS

T a b l e 6. Selected mechanical properties of cured EP/EOS compositions

Kompozycja	Rütapox 0162	REOS 2500	REOS 1500	REOS 1000	REOS 700
Zawartość EOS, %	0	7,68	22,95	37,02	54,19
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	55,74	45,14	37,71	23,38	4,85
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	2549,01	1935,94	1370,92	1113,80	198,74
Wydłużenie przy zerwaniu, %	4,53	5,58	5,85	14,22	49,09
Wytrzymałość na zginanie, MPa	81,46	60,58	55,55	28,94	4,74
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	2207,01	1769,00	1487,20	875,05	154,11
Strzałka ugięcia, %	5,62	5,44	5,65	5,72	5,47
Wytrzymałość na ściskanie, MPa	70,56	54,20	50,10	31,56	5,67
Odkształcenie przy ścisaniu, %	1,84	1,80	1,57	1,54	2,99
Twardość metodą wciskania kulki, MPa	122,86	104,30	84,70	61,00 (31,22) ^{*)}	7,80 ^{*)}
Udarność Charpy bez karbu, kJ/m ²	9,44	13,89	15,28	15,61	21,50

^{*)} Twardość wyznaczona aparatem Schoppera.



Rys. 4. Wpływ zawartości EOS na twardość (1), twardość wg Schoppera (1') i udarność (2) kompozycji z żywicą „Rütapox 0162”

Fig. 4. Effect of EOS content on hardness (1), Schopper's hardness (1') and impact strength (2) of the composition based on "Rütapox 0162" resin

tej kompozycji określono więc za pomocą aparatu Schoppera, metodą stosowaną w odniesieniu do tworzyw gumopodobnych, otrzymując wartość twardości charakterystyczną dla elastomerów (tabela 6).

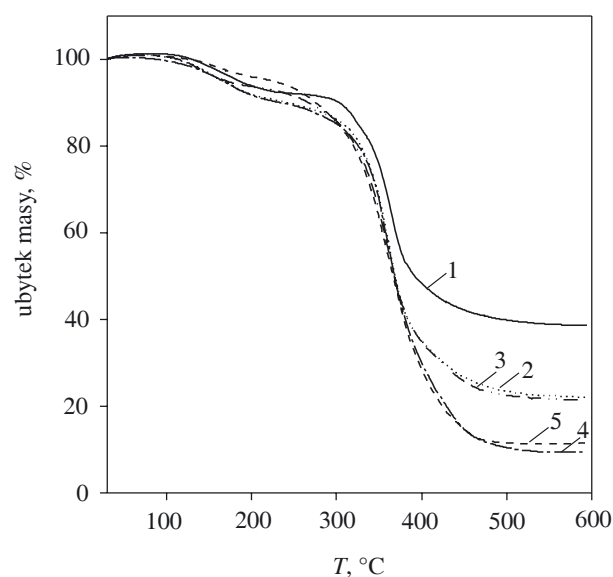
Zwiększenie ilości wbudowanego w strukturę żywicy oleju powoduje zmniejszenie gęstości usieciowania kompozycji, o czym świadczy wyraźne obniżenie temperatury zeszklenia (T_g) z 79 °C (żywica wyjściowa), poprzez $T_g = 67$ °C (kompozycja REOS 2500) do $T_g = 46$ °C (kompozycja o największej zawartości EOS, czyli REOS 700).

Na podstawie wyników badań właściwości mechanicznych, otrzymane kompozycje można podzielić na dwie grupy:

- materiały o małej zawartości EOS, stanowiące twarde tworzywa o dużej wytrzymałości mechanicznej;
- materiały o dużej zawartości EOS (>20 % mas.), zachowujące się jak tworzywa elastomerowe o mniejszej wytrzymałości mechanicznej i większej udarności.

T a b e l a 8. Odporność chemiczna i chłonność wody utwardzonych kompozycji
T a b l e 8. Chemical resistance and water absorption of cured compositions

Medium	10-proc. HNO ₃			75-proc. H ₂ SO ₄			40-proc. NaOH			Octan etylu			Woda destylowana		
	Zmiana masy, % mas. po czasie (w dobach)														
Symbol kompozycji	1	7	14	1	7	14	1	7	14	1	7	14	1	7	14
Wyjściowa EP	0,739	1,871	2,657	1,120	1,695	1,929	0,124	0,218	0,609	1,041	4,117	7,566	0,248	0,635	0,836
REOS 2500	0,651	1,786	2,604	1,642	2,935	4,289	0,064	0,257	1,736	3,362	13,38	12,76	0,198	0,700	0,974
REOS 1500	0,633	1,917	2,884	1,690	0,318	-0,303	0,115	0,248	2,301	6,818	22,11	19,23	0,274	0,870	1,273
REOS 1000	0,920	2,827	4,290	-3,017	-29,76	-55,10	0,219	0,204	1,428	17,78	39,51	32,42	0,297	1,156	1,734
REOS 700	1,265	4,213	6,894	-8,63	-63,73	-100	0,198	0,148	1,041	38,13	44,42	37,28	0,486	1,777	2,816



Rys. 5. Analiza TG badanych kompozycji o różnej zawartości EOS; symbol kompozycji wg tabeli 4: 1 — „Rütapox 0162”, 2 — REOS 2500, 3 — REOS 1500, 4 — REOS 1000, 5 — REOS 700

Fig. 5. TG curves of the investigated compositions differing in EOS content. Symbols of the compositions according to Table 4: 1 — "Rütapox 0162", 2 — REOS 2500, 3 — REOS 1500, 4 — REOS 1000, 5 — REOS 700

T a b e l a 7. Wyniki badań TG utwardzonych kompozycji⁾
T a b l e 7. Results of TG investigations of cured compositions

Symbol kompozycji	$T_{pocz.1}$ °C	$T_{pocz.2}$ °C	$T_{10\%}$ °C	$T_{20\%}$ °C	$T_{50\%}$ °C	Pozostałość, %
REOS 2500	130,7	269,7	239,4	328,4	368,7	22,3
REOS 1500	121,1	226,2	266,6	322,9	368,2	21,6
REOS 1000	118,1	160,3	240,5	325,4	368,7	9,6
REOS 700	145,1	239,0	275,5	320,1	366,5	11,5
Wyjściowa EP	135,1	287,4	303,9	341,5	392,2	38,7

⁾ Znaczenie symboli por. tekst.

Zmniejszenie gęstości usieciowania i plastyfikujące działanie epoksydowanego oleju sojowego powoduje pogorszenie stabilności termicznej (tabela 7) i odporności na działanie czynników chemicznych, a także zwiększenie chłonności wody. Badania stabilności termicznej

metodą TG (tabela 7, rys. 5) wykazały, że rozpad termiczny badanych kompozycji jest dwuetapowy; na pierwszym etapie następuje prawdopodobnie uwalnianie wody oraz pozostałości rozpuszczalników z syntezy surowców ($T_{\text{pocz.1}}$), natomiast na drugim — degradacja struktury usieciowanych materiałów ($T_{\text{pocz.2}}$). Ze wzrostem zawartości EOS w kompozycjach wyraźnie obniża się początkowa temperatura rozkładu — zarówno pierwszego, jak i drugiego etapu procesu, oraz temperatura odpowiadająca 10 % ($T_{10\%}$), 20 % ($T_{20\%}$) i 50 % ($T_{50\%}$) ubytku masy. Należy jednak podkreślić, że zasadniczy rozkład termiczny badanych kompozycji przebiega w porównywalnym zakresie temperatury, chociaż degradacja materiałów o większej zawartości EOS kończy się większym ubytkiem masy (tabela 7).

Zwiększenie zawartości epoksydowanego oleju sojowego w kompozycjach z żywicą „Rütapox 0162” przyczynia się do pogorszenia ich odporności na działanie wybranych czynników chemicznych (tabela 8) (próbki o większej zawartości EOS wręcz roztwarzają się w 75-proc H_2SO_4) oraz do zdecydowanego zwiększenia chłonności octanu etylu i wody, czego przyczyną jest łatwiejsza penetracja struktury o mniejszym stopniu usieciowania przez cząsteczki rozpuszczalnika.

PODSUMOWANIE

Wyniki badań dowodzą, że epoksydowany olej sojowy może odgrywać rolę rozcieńczalnika reaktywnego żywic epoksydowych. EOS wykazuje zdolność do ich upłynniania, porównywalną z odpowiednią cechą handlowych gatunków rozcieńczalników mono- i diepoksydowych. Bardzo dobra mieszalność oleju z żywicą epoksydową pozwala na przygotowanie homogenicznych i trwałych kompozycji, które następnie można sieciować za pomocą typowych utwardzaczy stosowanych w technologii żywic epoksydowych. Ponadto, proces sieciowania mieszanych układów żywica—modyfikowany olej naturalny przebiega z wydzielaniem mniejszej ilości ciepła niż w procesie sieciowania samej żywicy wyjściowej, co przedłuża czas przerobu kompozycji i zmniejsza ryzyko powstawania defektów strukturalnych, a więc — możliwość pogorszenia wytrzymałości mechanicznej materiału.

Zmieniając zawartość EOS w kompozycjach można uzyskać materiały zdecydowanie różniące się właściwościami po utwardzeniu — począwszy od materiałów o charakterze tworzyw konstrukcyjnych po elastomery.

Zastosowanie do modyfikacji małowcząsteczkowych EP odpowiednio przygotowanych olejów roślinnych wydaje się być rozwiązaniem bardzo interesującym ze względu na możliwość zastąpienia rozcieńczalników syntetycznych materiałami ze źródeł odnawialnych. Niezmiernie ważna jest również możliwość zmniejszenia uciążliwości kompozycji epoksydowych dla otoczenia, a to dzięki wykorzystaniu do ich modyfikacji nieszkodliwych surowców pochodzenia naturalnego za-

miał łatwo lotnych, podejrzanych o mutagenne i kancerogenne działanie małowcząsteczkowych związków monoepoksydowych [25—28].

Autor składa podziękowanie Ministerstwu Edukacji i Nauki za finansowanie tej pracy w ramach projektu badawczego nr 3/T08E/04629, a także panom: dr inż. K. Hodorowi i M. Meyerowi z firmy Netzsch za pomoc w wykonaniu analiz DMTA.

LITERATURA

- Gan L. H., Goh S. H., Ooi K. S.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1992, **69**, 347.
- Dahlke B., Hellbardt S., Paetow M., Zech W. H.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1995, **72**, 349.
- Hilker I., Bothe D., Prüss J., Warnecke H.-J.: *Chem. Eng. Sci.* 2001, **56**, 427.
- Walisiewicz-Niedbalska W., Chmielarz B., Kosmacińska B., Dyczewski M., Gwardiak H., Wiślicki B., Zdrodowska B.: *Przem. Chem.* 2001, **80**, 154.
- Pat. USA* 6 057 375 (2000).
- Pat. ang.* 877 133 (1961).
- Pat. USA* 4 742 087 (1988).
- Guo A., Cho Y., Petrović Z. S.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2000, **38**, 3900.
- Petrović Z. S., Guo A., Zhang W.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2000, **38**, 4062.
- Pat. USA* 3 931 075 (1976).
- Pat. USA* 4 826 944 (1989).
- Pat. USA* 6 281 392 (1999).
- Penczek P., Abramowicz D., Rokicki G., Ostrysz R.: *Poli-mery* 2004, **49**, 767.
- Pat. ang.* 953 422 (1964).
- Park S. J., Jin F. L., Lee J. R.: *Macromol. Rapid Commun.* 2004, **25**, 724.
- Park S. J., Jin F. L., Lee J. R.: *Macromol. Chem. Phys.* 2004, **205**, 2048.
- Thames S. F., Yu H. B., Subramanian R.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2000, **77**, 8.
- Xiao W., He P., He B.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2002, **86**, 2530.
- Raymond P., Bui V. T.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **70**, 1649.
- Vijayalakshmi P., Rao T. Ch., Kale V., Balakrishna R. S., Subbarao R.: *Polymer* 1992, **33**, 3252.
- Zhu J., Chandreshekhara K., Flanigan V., Shubhender K.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2004, **91**, 3513.
- Shabeer A., Garg A., Sundararaman S., Chandreshekhara K., Flanigan V., Kapila S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **98**, 1772.
- Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: „*Chemia i technologia żywic epoksydowych*”, wyd. IV, WNT, Warszawa 2002.
- Mustata F., Bicu I., Cascaval C. N.: *J. Polym. Eng.* 1997, **17**, 491.
- Czub P.: *Prace Naukowe Instytutu Technologii Organicznej i Tworzyw Sztucznych Politechniki Wrocławskiej* 2003, **52**, 564.
- Polskie zgłosz. pat.* nr P-353 672 (2002).
- Czub P.: XVII Konferencja Naukowa „Modyfikacja polimerów”, Kudowa Zdrój 12—15.09.2005, mat. konf. str. 55.
- Czub P.: POLYCHAR-14 World Forum on Advanced Materials, Nara 17—22.04.2006, mat. konf. str. 116.