

PIOTR PENCZEK¹⁾, DOROTA ABRAMOWICZ¹⁾, GABRIEL ROKICKI²⁾, RYSZARD OSTRYSZ¹⁾

Nienasycone żywice poliestrowe modyfikowane olejem roślinnym i dicyklopentadienem

UNSATURATED POLYESTER RESINS MODIFIED WITH VEGETABLE OIL AND DICYCLOPENTADIENE

Summary — The effects of the amounts of vegetable oil and dicyclopentadiene, incorporated into the structure of unsaturated polyesters, on the physical and chemical characteristics of uncured resins (Table 2) as well as on functional properties of cured products (Table 3, Figs. 4—7) were investigated. Rape oil in the amount up to 20 wt. % and DCPD in the amount equal 10 wt. % were used. Unsaturated polyester resins (UP) based on maleic or phthalic anhydrides and ethylene or 1,2-propylene glycols. The roles of an oil and DCPD in polycondensation reaction have been explained on the basis of ¹H NMR spectra (Figs. 1—3). An increase in vegetable oil content causes increase in tensile strength, flexural strength, unit elongation at break and impact strength of cured polyester resin (*i.e.* properties dependent on flexibilization degree). However hardness, compression strength and heat deflection temperature (*HDT*) slightly decrease. Incorporation of DCPD molecules into unsaturated polyester chain causes an improvement in flexural strength, compression strength and hardness and also increase in *HDT* value. DCPD presence improves also chemical resistance of a resin, particularly resistance to water and alkaline media (Table 4).

Key words: unsaturated polyester resins, vegetable oil, dicyclopentadiene, structural modification, functional properties.

Nienasycone żywice poliestrowe (UP) otrzymywane z typowych surowców, tj. przede wszystkim z bezwodnika maleinowego (BM), bezwodnika ftalowego (BF), glikolu etylenowego (GE) oraz glikolu 1,2-propylenowego (GP), są twarde, kruche i do wielu zastosowań wymagają uelastycznienia. Elastyczne UP stosuje się jako składnik modyfikujący żywice konstrukcyjne (do produkcji litych odlewów z wypełniaczami mineralnymi, kompozytów poliestrowo-szkłanych, posadzkowych mas wylewanych itp.).

Do uelastyczniania UP często służą alifatyczne kwasy dikarboksyłowe, np. kwas adypinowy, kwas sebacynowy oraz dimeryzowane kwasy tłuszczowe [1—4], a także glikole o długich łańcuchach alifatycznych oraz glikole z wiązaniem eterowym (glikol dietylenowy, glikol dipropylenowy) [5]. Jednak żywice otrzymane z niektórych spośród wymienionych surowców są co prawda bardziej elastyczne, lecz mogą mieć zmniejszoną odpor-

ność na wodę, a przez to gorsze właściwości elektroizolacyjne. W celu zwiększenia elastyczności bez pogorszenia pozostałych właściwości użytkowych zastosowano surowiec odnawialny, jakim jest olej roślinny.

Dostępne źródła literaturowe dostarczają wielu informacji na temat zastosowania olejów roślinnych jako składników uelastyczniających w produkcji żywic alkidowych, niewiele jest natomiast danych o zastosowaniu tego surowca do otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych. Do uelastyczniania żywic alkidowych często stosuje się kwasy tłuszczowe lub glicerydy kwasów tłuszczowych [6]. Jest pewne podobieństwo między żywicami alkidowymi i nienasyconymi żywicami poliestrowymi: są one produktami o niezbyt dużym ciężarze cząsteczkowym, długich łańcuchach alifatycznych z mostkami estrowymi i wiązaniami nienasyconymi. Oleje roślinne użyte do syntezy UP zachowują się podobnie jak w otrzymywaniu żywic alkidowych i podobnie zmieniają pewne właściwości w obu przypadkach.

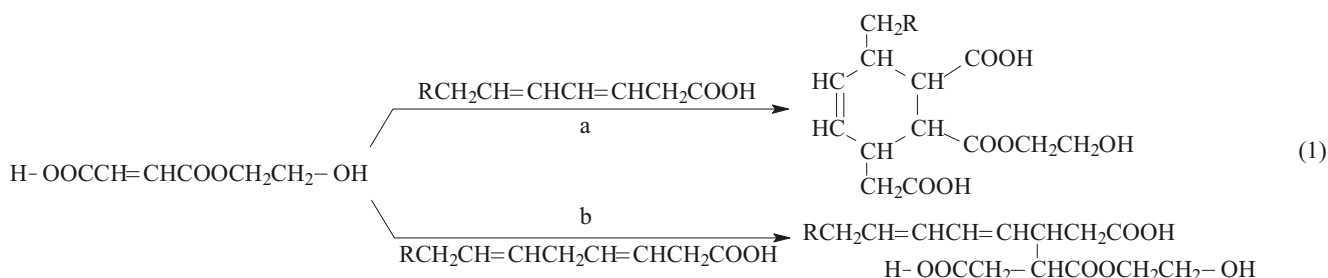
Biorąc pod uwagę warunki prowadzenia kondensacji oraz zawartość poszczególnych grup funkcyjnych w układzie, dochodzi się do wniosku, że na pierwszym etapie reakcji (w temp. ok. 70 °C) powinny tworzyć się monoestry kwasów dikarboksyłowych i glikoli. Nastę-

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej, Zakład Poliestrów i Żywic Epoksydowych, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, e-mail: piotr.penczek@ichp.pl

²⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa.

nie, w temp. ok. 200 °C, powstałe monoestry przyłączają się do kwasów tłuszczowych olejów roślinnych zgodnie z mechanizmem addycji Dielsa-Aldera [równanie (1a)] w przypadku kwasów tłuszczowych z nienasyconymi

nu do cyklopentadienu (CPD), który reaguje z bezwodnikiem maleinowym wg mechanizmu Dielsa-Aldera, tworząc bezwodnik endometylenotetrahydroftalowy (BMF) [16].

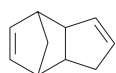


wiązaniem sprzężonymi, lub zgodnie z mechanizmem reakcji enowej [równanie (1b)] w przypadku występowania w kwasach tłuszczowych nienasyconych wiązań izolowanych [7].

Olej roślinny może też reagować z glikolami z wytworzeniem monoglicerydów i diglicerydów, a także niewielkich ilości gliceryny, monoestrów i diestrów. Następnie zachodzi estryfikacja niepełnych estrów.

Dutta, Karak i in. otrzymali UP rozpuszczając w styrenie poliestry uzyskane w wyniku polikondensacji monoglicerydów kwasów tłuszczowych z bezwodnikami: maleinowym i ftalowym [8]. Żywice te utwardzono wodoroadtlenkiem ketonu etylowometylowego i naftianem kobaltu, jednakże nie podano ich właściwości po utwardzeniu.

Aby uzyskać produkt o dobrych właściwościach mechanicznych i polepszonej odporności chemicznej, kondensację prowadzi się do uzyskania poliestru o zwiększonym ciężarze cząsteczkowym. Jednak w miarę wzrostu ciężaru cząsteczkowego rośnie lepkość poliestru i jego roztworu w monomerze sieciującym, co znacznie utrudnia przetwórstwo. W celu polepszenia mieszalności poliestru z monomerem sieciującym można zmniejszyć polarność powstającej makrocząsteczki oraz ograniczyć możliwość tworzenia wiązań wodorowych, blokując końcowe grupy funkcyjne cząsteczkami dicyklopentadienu [DCPD; wzór (I)] [9—11]. Jest on surowcem dostępnym, pochodzącym z produktów przeróbki ropy naftowej. W zależności od temperatury,



(I)

DCPD może ulegać różnym reakcjom. W temperaturze 130—150 °C następuje addycja grupy wodorotlenowej lub grupy karboksylowej do reaktywnego wiązania podwójnego w pierścieniu norbornenowym DCPD, w której wyniku powstaje odpowiednio eter lub ester [12—15]. W temperaturze wyższej od 150 °C następuje dedimeryzacja (reakcja retrodienowa) dicyklopentadie-

Celem naszej pracy było przeprowadzenie modyfikacji UP za pomocą oleju rzepakowego i dicyklopentadienu z zamiarem uzyskania produktu o zwiększonej elastyczności bez pogorszenia pozostałych właściwości użytkowych.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Surowce użyte do syntezy nienasyconych żywic poliestrowych i w układach modelowych są zestawione w tabeli 1.

Tabela 1. Surowce do otrzymywania UP i układów modelowych

T a b l e 1. Raw materials for preparation of UP and model systems

Symbol lub nazwa handlowa	Nazwa chemiczna	Producent
BM	Bezwodnik maleinowy	Zakłady Azotowe Kędzierzyn
BF	Bezwodnik ftalowy	Zakłady Azotowe Kędzierzyn
GE	Glikol etylenowy	PKN Orlen, Płock
GP	Glikol 1,2-propylenowy	Zakłady Chemiczne Rokita, Brzeg Dolny
DCPD	Dicyklopentadien (94 %)	Shell Chemicals
ORz	Olej rzepakowy (rafinowany)	Warszawskie Zakłady Tłuszczowe
ST	Styren	Zakłady Chemiczne Dwory, Oświęcim
HQ	Hydrochinon	Fabryka Odczynników POCh, Gliwice
„Metox-50”	Wodoroadtlenek metyloetyloketonu (40-proc. roztwór we ftalanie dimetylowym)	Komorniki/Poznań
NK	Naftian kobaltu, roztwór styrenowy (1% Co)	Fabryka Odczynników POCh, Gliwice
KL	Kwas linolowy	Aldrich
KO	Kwas oleinowy	Aldrich

Synteza żywic

Wykonano serię syntez następujących nienasyconych poliestrów:

- poliester podstawowy z BM, BF, GE i GP;
- poliester z zastosowaniem 5 %, 10 % lub 20 % mas. ORz;
- poliester z zastosowaniem 10 % mas. DCPD;
- poliester z zastosowaniem 5 %, 10 % lub 20 % mas. ORz i 10 % mas. DCPD.

W syntezie poliesteru podstawowego do reaktora pojemności 2 l zaopatrzonego w mieszadło mechaniczne, termometr, chłodnicę destylacyjną, króciec doprowadzający gaz obojętny i odbieralnik kondensatu wprowadzono wszystkie surowce. Mieszaninę ogrzewano w atmosferze gazu obojętnego, ciągle mieszając i odbierając małą cząsteczkowe produkty reakcji (głównie wodę kondensacyjną). Wygrzewanie w temp. 200—210 °C prowadzono do chwili uzyskania poliesteru o założonych właściwościach [liczba kwasowa (LK) < 40 mg KOH/g, temperatura mięknięcia (T_m) = 40—60 °C]. Otrzymany w ten sposób poliester po schłodzeniu do temp. <150 °C rozpuszczano w stabilizowanym styrenie (0,015 % mas. hydrochinonu) stosowanym w ilości wynoszącej 36 % mas. w przeliczeniu na UP.

W podobny sposób zrealizowano pozostałe syntezы poliesteru, przy czym w układach z zastosowaniem DCPD surowce wygrzewano początkowo w temp. 145 °C w ciągu 3 h pod chłodnicą zwrotną w atmosferze gazu obojętnego, po czym na drugim etapie prowadzono wygrzewanie w temp. 200—210 °C, odbierając kondensat do uzyskania poliesteru o założonych właściwościach. Otrzymany poliester po schłodzeniu rozpuszczano w stabilizowanym styrenie w sposób opisany powyżej.

Utwardzanie UP

Utwardzanie prowadzono w temperaturze otoczenia, stosując układ 2 cz. mas. 40-proc. roztworu wodoronadtlenku ketonu metylowoetylowego we ftalanie dimetylowym i 0,4 cz. mas. roztworu naftenianu kobaltu w styrenie (1 % Co) w przeliczeniu na 100 cz. mas UP. Po upływie 4 dób od wyjęcia z form kształtki dotwardzono w temp. 80 °C w ciągu 2 h.

Metodyka badań

Analiza spektroskopowa układów modelowych

Posługując się aparatem Varian Mercury 400 zarejestrowano widma ^1H NMR mieszaniny BM i kwasów tłuszczowych (linolowego oraz oleinowego) wchodzących w skład oleju rzepakowego, a także mieszaniny kwasu oleinowego z BM i GE (w stosunku molowym 1 mol BM na 1 mol GE i na 1 wiązanie nienasycone w kwasie tłuszczowym) ogrzanej do temp. 70 °C oraz wygrzewanej w temperaturze prowadzenia kondensacji (ok. 205 °C).

Właściwości fizykochemiczne nienasyconych poliestrów i otrzymanych z nich nieutwardzonych UP

Określano następujące właściwości:

- liczbę kwasową wg normy ISO 2114:2000,
- liczbę hydroksylową wg normy ISO 2554:1997,
- temperaturę mięknięcia wg normy ISO 4625:1980,
- lepkość w temp. 23 °C wg normy ISO 3219:1993,
- czas żelowania w temp. 25 °C wg normy ISO 2535:2001.

Właściwości mechaniczne oraz odporność chemiczna utwardzonych UP

Z utwardzonych żywic przygotowano kształtki do oznaczania właściwości mechanicznych i odporności na różne środowiska chemiczne.

Zbadano następujące właściwości:

- wytrzymałość przy statycznym rozciąganiu wg normy ISO 527-1:1993,
- wydłużenie względne przy zerwaniu wg normy ISO 527-1:1993,
- wytrzymałość przy statycznym zginaniu wg normy ISO 178:2001,
- udurowienie bez karbu wg normy ISO 179-1:2000,
- wytrzymałość przy statycznym ściskaniu wg normy ISO 604:1993,
- twardość metodą wciskania kulki wg normy ISO 2039-1:2001,
- HDT (temperatura ugięcia pod obciążeniem) wg normy ISO 75-2:1993.

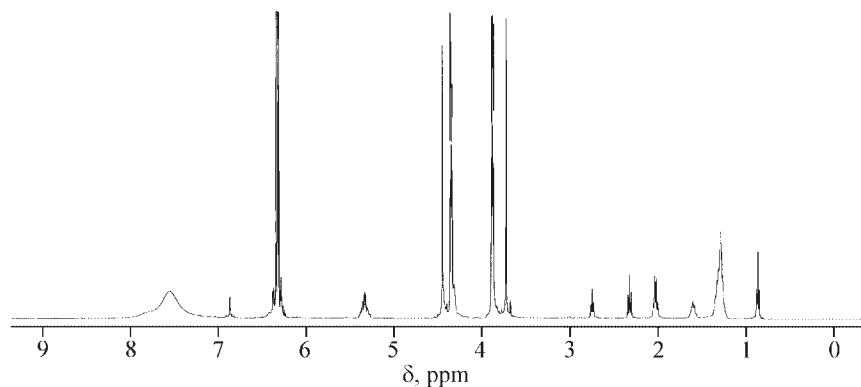
Odporność chemiczną utwardzonych żywic oceniano wg normy ISO 175:1999 na podstawie zmian masy kształtek zanurzonych w wybranych środowiskach chemicznych, tj. w 5-proc. HNO_3 , 25-proc. H_2SO_4 , 10-proc. KOH oraz wodzie destylowanej, po upływie 1 doby, 7 dób i 28 dób.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Układy modelowe

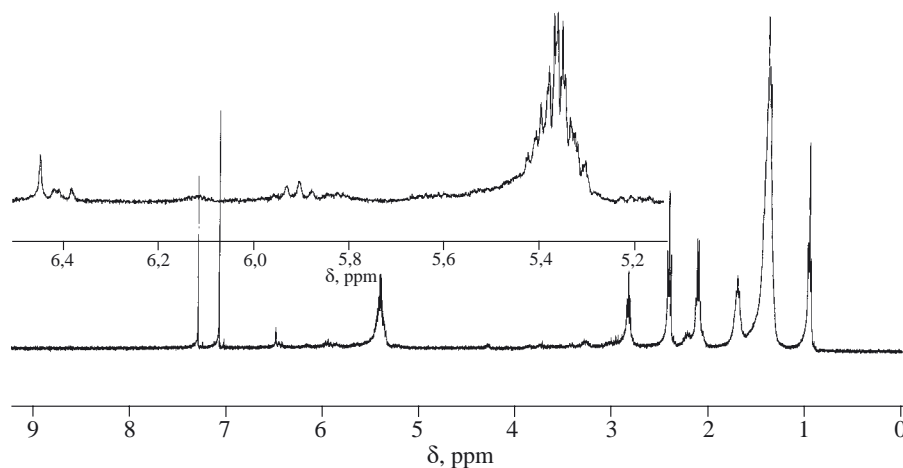
Na podstawie widm ^1H NMR układów modelowych można stwierdzić, że podczas wygrzewania w pierwszej kolejności w temp. ok. 70 °C (w chwili ujednoczenia mieszaniny) tworzą się monoestry BM i GE, o czym świadczą charakterystyczne sygnały w zakresie 3,6—4,5 ppm. Kwas linolowy (KL) daje sygnały w zakresie 0,9—2,8 ppm oraz 5,3 ppm. Przykład widma ^1H NMR jest przedstawiony na rys. 1. W toku ogrzewania układu modelowego obserwuje się postępujące zmniejszenie intensywności sygnału przy 5,3 ppm, charakterystycznego dla protonów z wiązań nienasyconych w KL. Może to świadczyć o przyłączeniu BM do wiązań nienasyconych w KL zgodnie z mechanizmem reakcji enowej.

Rysunki 2 i 3 dotyczą mieszaniny reakcyjnej w chwili osiągnięcia temp. 205 °C w przypadku wygrzewania BM, odpowiednio z KL i z kwasem oleinowym (KO). Z rysunku 3 wynika, że w przypadku kwasu z jednym



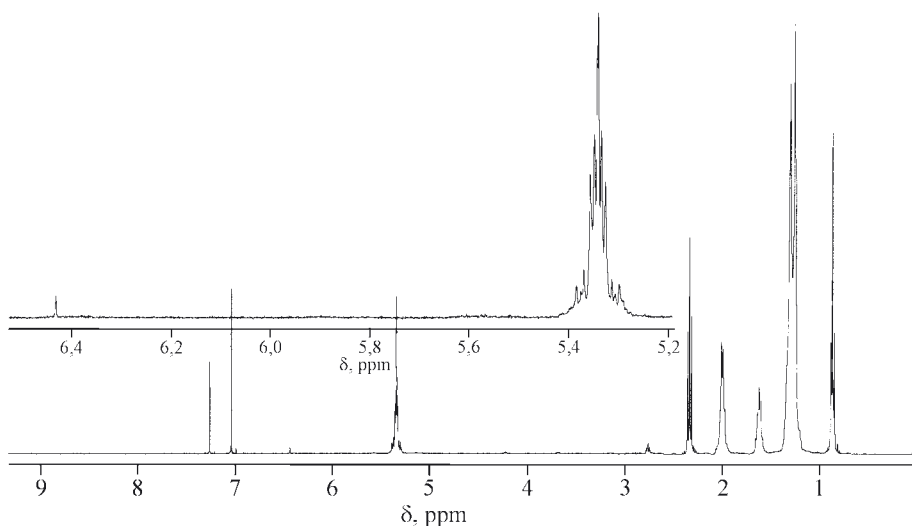
Rys. 1. Widmo ^1H NMR układu kwas lino-
lowy/BM/GE w temp. $70\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 1. ^1H NMR spectrum of the system:
linolic acid/BM/GE at temp. $70\text{ }^\circ\text{C}$



Rys. 2. Widmo ^1H NMR układu kwas
linolowy/BM w temp. $205\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 2. ^1H NMR spectrum of the sys-
tem: linolic acid/BM at temp. $205\text{ }^\circ\text{C}$



Rys. 3. Widmo ^1H NMR układu kwas
oleinowy/BM w temp. $205\text{ }^\circ\text{C}$

Fig. 3. ^1H NMR spectrum of the sys-
tem: oleic acid/BM at temp. $205\text{ }^\circ\text{C}$

wiązaniem nienasyconym (KO) w układzie brak już wówczas wolnego BM (ok. $6,4\text{ ppm}$), a intensywność sygnałów w zakresie $5,3\text{--}5,4\text{ ppm}$ pochodzących od protonów grupy nienasyconej w KO pozostaje prawie niezmienną w stosunku do widm próbek pobieranych uprzednio w toku procesu w różnej temperaturze (do $205\text{ }^\circ\text{C}$). Wskazuje to, że do chwili osiągnięcia temp. $205\text{ }^\circ\text{C}$ reakcja enowa już przebiegła.

W przypadku wygrzewania BM z KL obraz spektroskopowy jest bardziej skomplikowany (rys. 2), co można

tłumaczyć prawdopodobieństwem występowania w układzie zarówno izolowanych, jak i sprzężonych wiązań nienasyconych pochodzących od KL. W zakresie $5,0\text{--}6,2\text{ ppm}$ występuje dużo niezidentyfikowanych pików, czego przyczyną może być przemieszczanie się wiązań nienasyconych w kwasie tłuszczowym. Funkcja całkowita odnosząca się do protonów od nienasyceń przy ok. $5,4\text{ ppm}$ jest nieco zaniżona w stosunku do teoretycznej funkcji całkowitej, co prawdopodobnie stanowi skutek przyłączenia BM do KL zgodnie z mechanizmem

Dielsa-Aldera, jednakże reakcją priorytetową jest tu addycja enowa. Szczegółową interpretację widm ^{13}C NMR i ^1H NMR poliestrów otrzymanych z bezwodnika ftalowego, kwasu oleinowego i glikolu przedstawili autorzy pracy [17].

Żywice nieutwardzone

Skład procentowy wyjściowych mieszanin oraz właściwości nienasyconych poliestrów i styrenowych roztworów (nieutwardzonych UP) zawiera tabela 2. Można zauważyć, że ze wzrostem zawartości ORz obniża się temperatura mięknięcia poliestru oraz wzrasta lepkość i przedłuża się czas żelowania odpowiednich UP. Modyfikacja poliestru za pomocą DCPD powoduje podwyższenie temperatury mięknięcia, a roztwory styrenowe modyfikowanych poliestrów (nieutwardzone UP) mają mniejszą lepkość i krótszy czas żelowania.

Tabela 2. Składy procentowe oraz charakterystyka nienasyconych poliestrów i nieutwardzonych UP

Tabela 2. Formulations and characteristics of unsaturated polyesters and uncured UP

Surowiec, % mas.	Nr żywicy							
	1	2	3	4	5	6	7	8
BM	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
BF	34,5	31,3	28,1	21,8	28,1	27,2	23,8	17,3
GE	18,2	17,4	16,6	14,9	16,6	14,9	14,1	12,4
GP	22,3	21,3	20,3	18,3	20,3	18,2	15,2	20,3
ORz	—	5,0	10,0	20,0	—	5,0	10,0	20,0
DCPD	—	—	—	—	10,0	10,0	10,0	10,0
nienasycony poliester								
Liczba kwasowa, mg KOH/g	11,9	19,3	23,6	24,8	12,3	29,8	25,7	20,6
Liczba hydroksylowa, mg KOH/g	78,3	80,5	75,8	59,6	66,4	56,2	43,2	39,8
Temperatura mięknięcia, °C	54	49	47	45	59	60	57	40
Nieutwardzona UP								
Lepkość w temp. 23 °C, mPa · s	393	432	466	695	303	570	800	897
Czas żelowania w temp. 25 °C, min	45	48	59	61	30	43	45	47

Utwardzone UP

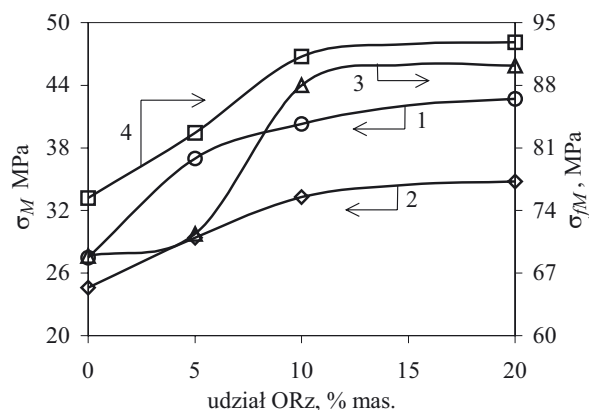
Zależności właściwości mechanicznych i temperatury ugięcia pod obciążeniem od udziału oleju rzepakowego i DCPD są przedstawione w tabeli 3 oraz na rys. 4—7.

Olej rzepakowy wykazuje uelastyczniający wpływ na niektóre właściwości użytkowe żywic, mianowicie na wytrzymałość przy rozciąganiu i zginaniu, wydłużenie względne przy zerwaniu oraz (w nieznacznym stopniu) na udarność. Elastyczność utwardzonej żywicy zależy przede wszystkim od rodzaju surowców użytych do jej

Tabela 3. Właściwości mechaniczne utwardzonych UP

Tabela 3. Mechanical properties of cured UP

Nr żywicy	1	2	3	4	5	6	7	8
ORz, % mas.	—	5	10	20	—	5	10	20
DCPD, % mas.	—	—	—	—	10	10	10	10
Właściwości:								
Wytrzymałość przy rozciąganiu, MPa	27,5	37,0	40,3	42,7	24,6	29,4	33,3	34,8
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	1,6	2,3	3,4	4,8	1,7	1,5	1,8	3,1
Wytrzymałość przy zginaniu, MPa	68,9	71,4	88,0	90,2	75,4	82,7	91,2	92,8
Udarność bez karbu, kJ/m ²	6,0	6,1	6,4	6,8	4,2	4,6	5,2	5,6
Wytrzymałość przy ścisnieniu, MPa	120,0	115,4	105,0	98,5	125,4	129,5	112,0	108,3
Twardość metodą wciskania kulki, MPa	143,1	141,9	115,8	104,4	148,5	152,3	130,1	126,1
HDT, °C	58,9	54,5	53,5	50,2	60,7	60,0	57,3	52,0

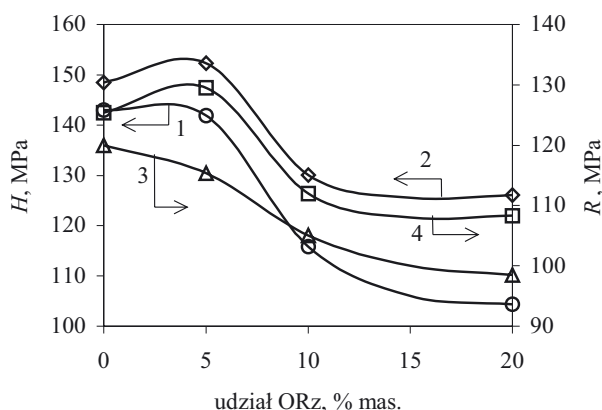


Rys. 4. Zależność wytrzymałości przy rozciąganiu i wytrzymałości przy zginaniu od zawartości oleju rzepakowego i DCPD: 1 — wytrzymałość przy rozciąganiu (σ_M), 0 % DCPD; 2 — σ_M , 10 % DCPD; 3 — wytrzymałość przy zginaniu (σ_{fM}), 0 % DCPD; 4 — σ_{fM} , 10 % DCPD

Fig. 4. Tensile strength and flexural strength as a function of a rapeseed oil and DCPD content: 1 — tensile strength (σ_M), 0 % of DCPD, 2 — σ_M , 10 % of DCPD, 3 — flexural strength (σ_{fM}), 0 % of DCPD, 4 — σ_{fM} , 10 % of DCPD

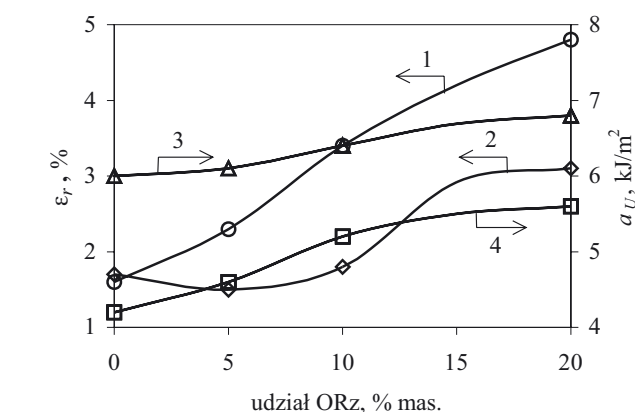
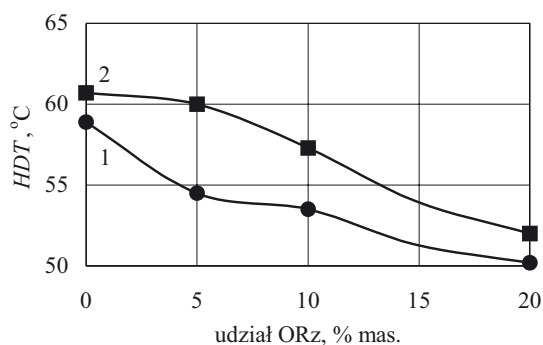
syntezy oraz od położenia punktów usieciowania w łańcuchu poliestru. Wydłużenie przy zerwaniu staje się tym większe, im dłuższe i bardziej regularne są odcinki łańcucha między punktami nienasycenia. Prawdopodobnie związki złożone z segmentów o zbliżonej długości są znacznie bardziej podatne na wydłużenie do chwili zerwania niż związki niejednorodne, w których krótsze odcinki ulegają zerwaniu wcześniej.

Charakter omawianych zależności właściwości mechanicznych pozostaje niezmienny zarówno dla żywic



Rys. 5. Zależność twardości i wytrzymałości przy ściskaniu od zawartości oleju rzepakowego i DCPD: 1 — twardość (H), 0 % DCPD; 2 — H, 10 % DCPD; 3 — wytrzymałość przy ściskaniu (R), 0 % DCPD; 4 — R, 10 % DCPD

Fig. 5. Hardness and compression strength as a function of rapeseed oil and DCPD content: 1 — hardness (H), 0 % of DCPD, 2 — H, 10 % of DCPD, 3 — compression strength (R), 0 % of DCPD, 4 — R, 10 % of DCPD



Rys. 6. Zależność wydłużenia względnego przy zerwaniu i uderności od zawartości oleju rzepakowego i DCPD: 1 — wydłużenie względne przy zerwaniu (ε_r), 0 % DCPD; 2 — ε_r, 10 % DCPD; 3 — uderność (a_u), 0 % DCPD; 4 — a_u, 10 % DCPD

Fig. 6. Elongation at break and impact strength as a function of rapeseed oil and DCPD content: 1 — unit elongation at break (ε_r), 0 % of DCPD, 2 — ε_r, 10 % of DCPD, 3 — impact strength (a_u), 0 % of DCPD, 4 — a_u, 10 % of DCPD

Tabela 4. Odporność chemiczna utwardzonych UP
Table 4. Chemical resistance of cured UP

Nr żywicy wg tabeli 2		1	2	3	4	5	6	7	8
ORz, % mas.		—	5	10	20	—	5	10	20
DCPD, % mas.		—	—	—	—	10	10	10	10
Zmiana masy, % mas.:									
Woda	po 1 dobie	0,078	0,120	0,088	0,080	0,064	0,072	0,061	0,065
	po 7 dobach	0,234	0,234	0,239	0,242	0,193	0,204	0,173	0,170
	po 28 dobach	0,494	0,520	0,538	0,540	0,420	0,396	0,373	0,369
5-proc. HNO ₃	po 1 dobie	0,077	0,080	0,080	0,090	0,060	0,060	0,062	0,070
	po 7 dobach	0,223	0,230	0,232	0,241	0,178	0,200	0,167	0,162
	po 28 dobach	0,491	0,490	0,497	0,512	0,400	0,372	0,361	0,360
25-proc. H ₂ SO ₄	po 1 dobie	0,060	0,060	0,062	0,070	0,054	0,050	0,050	0,060
	po 7 dobach	0,151	0,159	0,174	0,185	0,147	0,147	0,127	0,126
	po 28 dobach	0,348	0,355	0,376	0,340	0,305	0,284	0,269	0,259
10-proc KOH	po 1 dobie	-0,403	-0,450	-0,516	-0,530	-0,283	-0,250	-0,387	-0,350
	po 7 dobach	-0,407	-0,401	-0,394	-0,395	-0,287	-0,411	-0,418	-0,421
	po 28 dobach	-0,293	-0,230	-0,227	-0,229	-0,196	-0,336	-0,434	-0,430
Zmiana masy między 1 a 7 doba w KOH		-0,004	0,049	0,122	0,135	-0,004	-0,161	-0,031	-0,071
Zmiana masy między 1 a 28 doba w KOH		0,110	0,220	0,289	0,305	0,087	-0,086	-0,047	-0,140

modyfikowanych ORz jak i żywic zawierających oprócz ORz 10 % mas. DCPD. Wbudowanie DCPD do poliestrów niemodyfikowanych olejem zwiększa ich twardość, wartość *HDT* oraz wytrzymałość przy ściskaniu i zginaniu, co może być spowodowane usztywnieniem cząsteczki UP.

W badaniach odporności chemicznej masa kształtek wyraźnie wzrastała w funkcji czasu we wszystkich roztworach z wyjątkiem KOH (tabela 4). W przypadku roztworu KOH początkowo następował ubytek masy kształtek, a następnie pewien przyrost, co można tłumaczyć wymywaniem w pierwszej fazie związków małych cząsteczkowych z utwardzonej żywicy i pochłanianiem w drugiej fazie cząsteczek roztworu, w którym przebywały kształtki. Żywice modyfikowane DCPD charakteryzują się zwiększoną odpornością na działanie wszystkich badanych środowisk.

Na skutek zablokowania grup końcowych nienasyconego poliestru (karboksylowych i wodorotlenowych) cząsteczkami DCPD zmniejsza się polarność poliestru, co powoduje polepszenie jego mieszalności ze styrenem (możliwość wprowadzenia większej ilości styrenu do poliestru i zmniejszenie lepkości roztworu styrenowego w warunkach tej samej ilości styrenu).

WNIOSKI

— Opracowano sposób otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych z zastosowaniem surowca odnawialnego, jakim jest roślinny olej rzepakowy, oraz dicyklopentadienu, pochodzącego z produktów przeróbki ropy naftowej.

— Olej rzepakowy jako modyfikator poliestrów nienasyconych poprawia te właściwości użytkowe utwardzonych żywic, które zależą od stopnia uelastycznienia. Mianowicie w miarę zwiększania udziału ORz w produkcie do 20 % mas. zwiększa się wytrzymałość przy rozciąganiu (o ok. 30 %) oraz wytrzymałość przy zginaniu (o ok. 20 %). Polepsza się też udarność oraz wydłużenie względne przy zerwaniu.

— Na skutek blokowania grup funkcyjnych poliestru dicyklopentadieniem poprawie ulega wytrzymałość przy ściskaniu i zginaniu, twardość oraz *HDT*, a także odporność chemiczna utwardzonych produktów.

— Stwierdzono mniejszą inhibicję tlenową i mniejszą lepkość powierzchniową w przypadku żywic modyfikowanych DCPD.

LITERATURA

1. *Pat. polski* 47 941 (1962).
2. *Pat. polski* 60 106 (1970).
3. Kłosowska Z., Penczek P., Ostrysz R.: *Polimery* 1966, **11**, 71.
4. Kłosowska-Wońkiewicz Z., Penczek P.: *Przem. Chem.* 1973, **52**, 186.
5. Królikowski W., Kłosowska-Wońkiewicz Z., Penczek P.: „Żywice i laminaty poliestrowe”, WNT, Warszawa 1986, 2. wyd., str. 110—120.
6. Gaykar D. V.: *Paintindia* 2001, **7**, 55.
7. Okhrimenko S. I., Verkholtantsev V. V.: „Chemia i technologia substancji błonotwórczych” (tłum. z j. rosyjskiego), WNT, Warszawa 1982, str. 230.
8. Dutta N., Karak N., Dolui S. K.: *Progr. Org. Coat.* 2004, **49**, 146.
9. *Pat. USA* 4 148 765 (1979).
10. *Pat. USA* 4 233 432 (1980).
11. *Pat. USA* 4 246 367 (1981).
12. Bruson H. A., Riener T. W.: *J. Am. Chem. Soc.* 1945, **67**, 723.
13. Bartlett P., Schneider A.: *J. Am. Chem. Soc.* 1946, **68**, 6.
14. Bergmann F., Japhe H.: *J. Am. Chem. Soc.* 1947, **69**, 1826.
15. Frydrych A., Ostrysz R., Penczek P.: *Polimery* 1999, **44**, 745.
16. Meyer W.: *Hydrocarbon Processing* 1976 (Sept.), 235.
17. López-González M. M. C., Cudero M. J. Callejo, Barales-Rienda J. M.: *Polymer* 1997, **38**, 6219.