

PIOTR CZUB

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

Kompozycje epoksydowe z wykorzystaniem modyfikowanych olejów roślinnych

Streszczenie — W reakcji epichlorohydryny z olejem sojowym uprzednio hydroksylowanym glikolem mono- lub dietylenowym (odpowiednio MEG albo DEG) otrzymano żywice epoksydowe o symbolach RSMEG i RSDEG. Wartości M_n i M_w tych żywic oraz stosunek M_w/M_n określono metodą GPC, a budowę chemiczną potwierdzono spektroskopowo: FT-IR, ^1H NMR i ^{13}C NMR. Grupy epoksydowe położone na końcach rozgałęzień łańcuchów głównych modyfikowanego oleju sojowego charakteryzują się większą reaktywnością niż grupy usytuowane centralnie w łańcuchach głównych. Kompozycje handlowej małowaznaczekowej żywicy epoksydowej „Ruetapox 0162” z udziałem 10–40 % mas. żywic RSMEG lub RSDEG sieciowano izoforonodiaminą. Zbadano wybrane właściwości mechaniczne usieciowanych kompozycji; stwierdzono, że dodatek RSMEG w ilości 10–20 % mas. do żywicy handlowej powoduje wzrost wytrzymałości na statyczne rozciąganie z jednoczesnym zachowaniem znacznej wytrzymałości na statyczne zginanie i niewielkim pogorszeniem pozostałych właściwości mechanicznych (twardości, uderności). Kompozycje o większej zawartości RSMEG i wszystkie z RSDEG charakteryzują się mniejszą wytrzymałością mechaniczną niż czysta żywica „Ruetapox 0162”. Uzyskane układy wykazują stosunkowo małą chłonność wody i względnie dużą odporność chemiczną, ponadto odznaczają się zwiększoną stabilnością termiczną. Określano też wpływ temperatury oraz zawartości RSMEG na dynamiczne właściwości mechaniczne (moduł zachowawczy i współczynnik stratności) badanych produktów.

Słowa kluczowe: epoksydowany olej sojowy, małowaznaczekowe żywice epoksydowe, modyfikacja, właściwości termiczne, właściwości mechaniczne, odporność chemiczna, chłonność wody.

EPOXY COMPOSITIONS WITH USE OF MODIFIED VEGETABLE OILS

Summary — Epoxy resins (RSMEG or RSDEG) (Table 1, Scheme A) were obtained in the reaction of epichlorohydrin with soybean oil previously hydroxylated with mono- or diethylene glycol (MEG or DEG, respectively). The values of M_n and M_w of these resins as well as M_w/M_n ratio were determined using GPC method (Fig. 1, Table 1) while chemical structures were confirmed by spectroscopic methods: FT-IR (Fig. 2), ^1H NMR (Fig. 3) and ^{13}C NMR (Fig. 4). Epoxy groups at the ends of branching of modified soybean oil main chains are more reactive than those placed in the main chains. The compositions of commercial low molecular weight epoxy resin „Ruetapox 0162” with 10–40 wt. % of RSMEG or RSDEG resin were cured with isophoronediamine. Selected mechanical properties of cured compositions were tested (Table 2). It was found that RSMEG addition to the commercial resin, in the amount of 10–20 wt. % caused increase in static tensile strength with significant static flexural strength being kept and slight deterioration of the other mechanical properties (hardness and impact strength). Compositions with higher contents of RSMEG resin and all containing RSDEG show lower mechanical strength than „Ruetapox 0162” itself. The compositions prepared show rather low water absorption and relatively high chemical resistance (Table 3) and, additionally, improved thermal stability (Table 4). The effects of temperature and RSMEG content on dynamic mechanical properties (storage modulus and loss factor) of the products were also determined (Fig. 5).

Key words: epoxidized soybean oil, low molecular weight epoxy resins, modification, thermal properties, mechanical properties, chemical resistance, water absorption.

Epoksydowane lub hydroksylowane oleje roślinne od wielu już lat wykorzystuje się w modyfikacji [1] i — coraz powszechniej — w syntezie tworzyw polimerowych [2]. Jako materiały pochodzenia naturalnego, oleje

te mogą stanowić alternatywę dla surowców petrochemicznych [3, 4]. Doniesień literaturowych dotyczących zastosowania olejów naturalnych w modyfikacji lub syntezie żywic epoksydowych bądź utwardzaczy

jest stosunkowo niewiele. Dotychczas zbadano możliwości wykorzystania epoksydowanych olejów roślinnych jako samodzielnych żywic epoksydowych sieciowanych przy użyciu utwardzaczy aminowych [5] lub na drodze polimeryzacji jonowej z otwarciem pierścieni epoksydowych [6]. Zaproponowano również zastosowanie epoksydowanych olejów w charakterze reaktywnych rozcieńczalników małowcząsteczkowych żywic epoksydowych [7, 8]. Największą jednak uwagę badaczy skupiają mieszaniny żywic epoksydowych z modyfikowanymi olejami roślinnymi, które pełnią w nich rolę przede wszystkim plastyfikatorów [9, 10]. W takim przypadku wykorzystuje się oleje z grupami epoksydowymi (lub innymi, np. [11]) występującymi centralnie w łańcuchach estrów kwasów tłuszczowych. Należy jednak przy tym pamiętać, że tak umiejscowione grupy epoksydowe są mało reaktywne [12].

Celem przedstawionej tu pracy było zbadanie możliwości zastosowania jako składnika kompozycji epoksydowych zmodyfikowanego oleju sojowego, w którym pierścienie epoksydowe znajdują się w rozgałęzieniach łańcuchów głównych. Pozwala to na porównanie wpływu położenia grup epoksydowych (łańcuchy główne, łańcuchy boczne) na właściwości użytkowe uzyskiwanych produktów.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materialy

Surowce użyte bez dodatkowego oczyszczenia to: epoksydowany olej sojowy (EOS, Zakłady Chemiczne i Tworzyw Sztucznych Boryszew S.A.) o lepkości 400 mPa · s i gęstości 0,96 g/cm³ (w temp. 25 °C) oraz liczbie epoksydowej (LE) = 0,353 mol/100g; małowcząsteczkowa

wy(VI), wodorotlenek sodu oraz węglan wapnia, (POCh, Gliwice, cz.d.a.).

Przed użyciem destylowano natomiast epichlorohydrynę (Fluka Chemie A.G., Szwajcaria, czysta do syntezy).

Modyfikacja epoksydowanego oleju sojowego

Otrzymywanie hydroksylowanego EOS w wyniku otwarcia pierścieni epoksydowych

W kolbie trój szyjnej poj. 500 ml zaopatrzonej w termometr, chłodnicę zwrotną i mieszadło umieszczano 200 g EOS, 43,78 g (0,706 mola) MEG (lub 74,84 g = 0,706 mola DEG, czyli z zachowaniem równomolowego stosunku glikolu do grup epoksydowych) i 0,4 cm³ (0,0075 mola) 95-proc. H₂SO₄ jako katalizatora (1 g kwasu na 1 mol grup epoksydowych). Reakcję prowadzono w temp. 110 °C, a jej postęp śledzono oznaczając zmiany LE próbek oleju neutralizowanych dietyloetanolaminą.

Reakcja hydroksylowanego oleju sojowego z epichlorohydryną

Do kolby trój szyjnej poj. 250 ml zaopatrzonej w termometr, chłodnicę zwrotną i mieszadło wprowadzono 100 g hydroksylowanego oleju sojowego (SMEG bądź SDEG, charakterystyka tabela 1; mała wartość liczby jodowej obydwu rodzajów hydroksylowanego oleju sojowego świadczą o niemal całkowitym braku wiązań nienasyconych w wyjściowym EOS) oraz 200 cm³ toluenu. Mieszaninę, intensywnie mieszając, ogrzewano do wrzenia, po czym stopniowo dodawano 1 cm³ 95-proc. kwasu siarkowego(VI). Następnie wkraplano 34,5 g (0,373 mola) epichlorohydryny, utrzymując układ w temperaturze wrzenia toluenu. Po wkropleniu całości reakcję prowadzono jeszcze w ciągu 1 h w stałej temperaturze. Po zakończeniu etapu addycji i zobojętnie-

T a b e l a 1. Charakterystyka produktów modyfikacji epoksydowanego oleju sojowego

T a b l e 1. Characteristics of the products of soybean oil modification

Produkt modyfikacji ¹⁾	\bar{M}_n	\bar{M}_w	\bar{M}_w/\bar{M}_n	LE mol/100 g	LOH mg KOH/g	Gęstość g/cm ³	Lepkość mPa · s
SMEG ²⁾	962	3226	3,35	0,033	209,2	1,0250	11 914,0
RSMEG	911	3536	3,88	0,180	137,5	1,0420	60 811,1
SDEG ³⁾	968	3100	3,20	0,048	203,3	1,0420	5612,9
RSDEG	534	1645	3,08	0,200	126,5	1,1070	44 781,9

¹⁾ Symbole — por. tekst, ²⁾ LK = 1,9 mg KOH/g; LJ = 12,4 g J₂/100 g,

³⁾ LK = 1,8 mg KOH/g; LJ = 18,6 g J₂/100 g.

dianowa żywica epoksydowa „Ruetapox 0162” (Bakelite A.G., Niemcy) o LE = 0,582 mol/100 g, zawartości hydrolizującego chloru < 0,2 %, lepkości 4 500 mPa · s (w temp. 25 °C) i gęstości 1,18 g/cm³; izoforonodiamina „Ruetapox H550/L” (Bakelite A.G., Niemcy) — utwardzacz o równoważniku aktywnych protonów 93; środek na podstawie związków silikonowych ułatwiający odpowietrzanie kompozycji epoksydowych „BYK A 530” (BYK-Chemie GmbH, Niemcy); glikole mono- (MEG) i dietylenowy (DEG), toluen, 95-proc. kwas siarko-

niu kwasu siarkowego dodatkiem 1,1 g węglanu wapnia, wkraplano 17,2 g NaOH w postaci 30-proc. roztworu wodnego. Tę reakcję dehydrohalogenacji kontynuowano przez 4 h w temp. 100 °C, a po jej zakończeniu mieszaninę poreakcyjną przemywano kilkakrotnie wodą destylowaną. Z oddzielonej fazy organicznej oddestylowywano pod zmniejszonym ciśnieniem toluen i pozostałości wody otrzymując żywicę stosowaną następnie jako składnik badanej kompozycji epoksydowej.

Przygotowanie i sieciowanie kompozycji epoksydowych z udziałem żywicy na podstawie modyfikowanego epoksydowanego oleju sojowego

Przygotowywano kompozycje żywicy „Ruetapox 0162” z udziałem: 10, 20, 30 bądź 40 % mas. żywicy wytworzonej na podstawie epoksydowanego oleju sojowego. Składniki te mieszano ręcznie w temperaturze pokojowej, następnie dodawano do nich 1 % mas. odpowietrzacza „BYK A 530”, ponownie dokładnie mieszano, po czym wprowadzano odpowiednią ilość utwardzacza „Ruetapox H550/L”. Po wymieszaniu składników kompozycje ogrzewano w ciągu 10 min w temp. 60 °C w celu ułatwienia ich odpowietrzenia. Sieciowanie realizowano w formach przez 24 h w temperaturze pokojowej, a po wyjęciu z form próbki dotwardzono w ciągu 24 h w temp. 80 °C.

Metody badań

Ocena produktów modyfikacji oleju sojowego

— Średnie ciężary cząsteczkowe (M_n i M_w) oraz stopień polidispersyjności ustalano metodą chromatografii żelowej (GPC), przy użyciu aparatu firmy Knauer i układu kolumn przeznaczonych do analizy oligomerów [2 kolumny z prekolumną, wypełnienie „PL-gel” (300 × 7,5 mm), wymiary ziarna 3 μm, typ porów „MIXED-E”] oraz detektora refraktometrycznego. Analizy wykonywano w temp. 25 °C stosując w charakterze eluenta odwadniany nad sodem tetrahydrofuran. Posłużono się kalibracją uniwersalną na podstawie wzorców polistyrenowych.

— Budowę chemiczną potwierdzano metodami spektroskopowymi — widma FT-IR rejestrowano spektrofotometrem firmy Bio-Rad, model „FTS 165”, badając próbki w postaci cienkiej błony pomiędzy płytkami z KBr; widma ^1H NMR i ^{13}C NMR uzyskiwano przy użyciu spektrometru „Varian Mercury VX 300 MHz” przy czym rozpuszczalnik stanowił deuterowany aceton a wzorcem wewnętrznym był tetrametylosilan.

— Gęstość produktów modyfikacji oleju sojowego oznaczano metodą piknometryczną zgodnie z PN-87/C-89085/03, w temp. 23 °C.

— Lepkość substratów i produktów określano wg normy PN ISO 2555:1999 przy użyciu wiskozymetru rotacyjnego „DV-2 P model R” firmy Anton Paar GmbH, stosując cylindryczny układ do pomiarów małych ilości cieczy oraz trzpienie TR 8 i TR 9.

— Zawartość grup funkcyjnych w substratach i produktach poszczególnych reakcji oceniano na podstawie liczb: jodowej, epoksydowej, hydroksylowej oraz kwasowej, których wartości wyznaczano zgodnie z normami: PN-87/C-04281 (LJ), PN-87/C-89085/13 (LE), PN-93/C-89052/03 (LOH) i PN-85/C-89052/02 (LK).

Ocena utwardzonych kompozycji epoksydowych z udziałem pochodnych oleju sojowego

— Wytrzymałościowe właściwości mechaniczne określano w odniesieniu do kształtek (wiosełek i beleczek)

aparatem „Zwick 1445” z ekstensometrem, zgodnie z normami: ISO 527:1993 (wytrzymałość przy statycznym rozciąganiu i wydłużenie względne przy zerwaniu), ISO 178:2001 (wytrzymałość przy statycznym zginaniu) oraz ISO 604:1993 (wytrzymałość przy statycznym ściskaniu).

— Pomiary twardości metodą wciskania kulki przeprowadzano zgodnie z normą ISO 2039:2001 przy użyciu aparatu „Zwick 3106”.

— Udarność Charpy’ego wyznaczano przy użyciu aparatu typu „Dynstat”, wg normy PN-EN ISO 179-2:2001, stosując prostopadłościenną próbkę bez karbu, o wymiarach 4,5 × 10 × 15 mm.

— Stabilność termiczną oceniano metodą DSC, aparatem „TG 209” firmy Netzsch, ogrzewając w naczyniu korundowym próbki o masie ok. 10 mg, z szybkością 10 °C/min w zakresie temp. 25—600 °C, w atmosferze argonu.

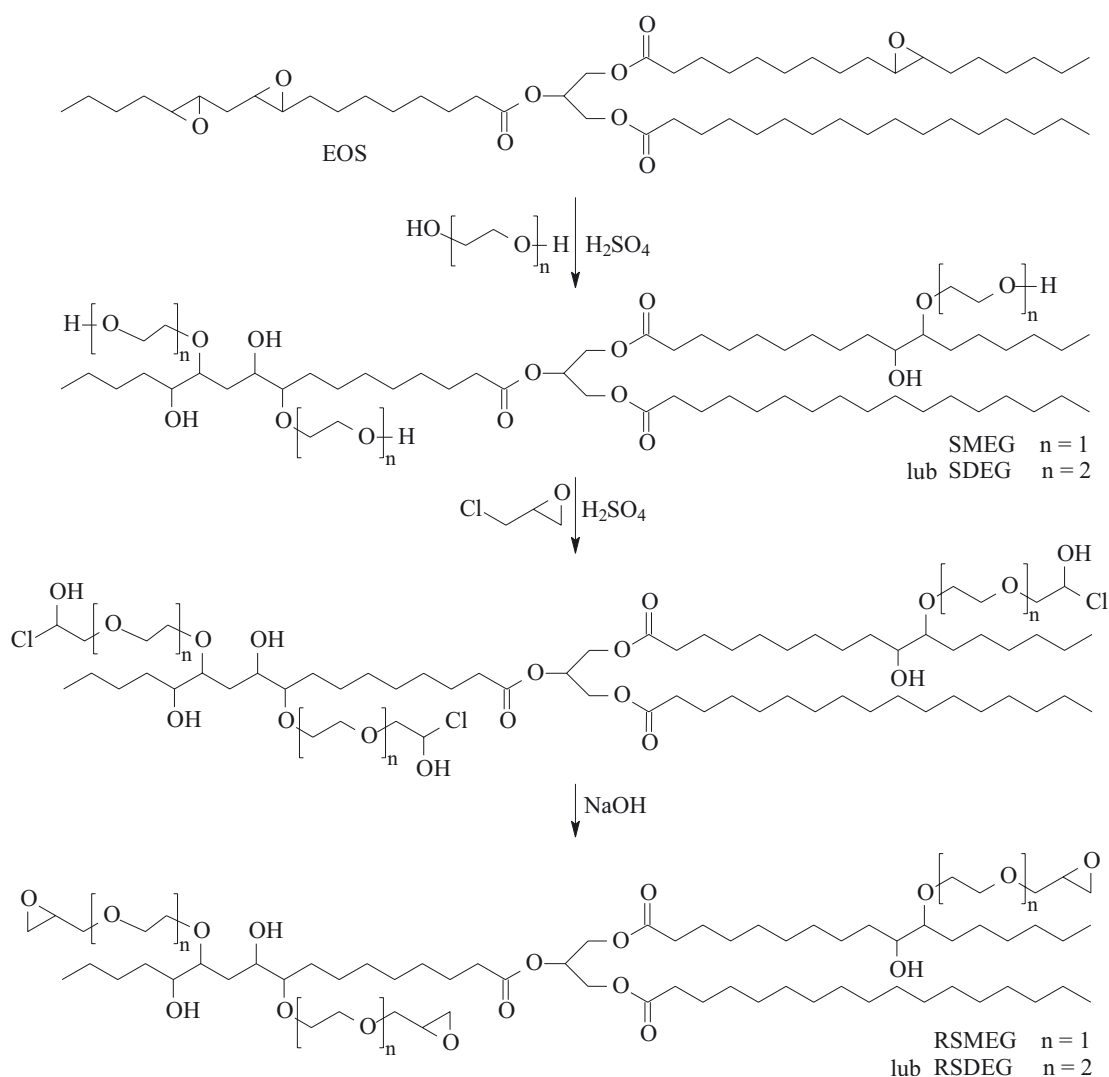
— Badania odporności chemicznej (na działanie 10-proc. HNO_3 , 40-proc. NaOH , 75-proc. H_2SO_4 oraz octanu etylu) wykonywano zgodnie z normą ISO 175:1999, rejestrując zmianę masy próbek zanurzonych w wybranych mediach po upływie 1 doby, a następnie po 7 i 14 dobach.

— Chłonność wody badanych materiałów oznaczano w analogiczny sposób.

— Temperaturę zeszklenia (T_g) utwardzonych kompozycji oceniano metodą DMTA aparatem „DMA 242 C” firmy Netzsch (zginanie z trójpunktowym podparciem, długość odcinka do zginania 50 mm) w następujących warunkach: szybkość ogrzewania 2 °C/min w przedziale od -50 °C do +200 °C, atmosfera powietrza, maksymalna przyłożona siła statyczna równa 6,5 N, maksymalna amplituda odkształcenia ± 120 μm oraz częstotliwość 1 Hz. Zastosowano próbki w kształcie beleczek o wymiarach 50×10×4 mm. W wyniku tych pomiarów określano również wartości modułu zachowawczego i współczynnika stratności mechanicznej.

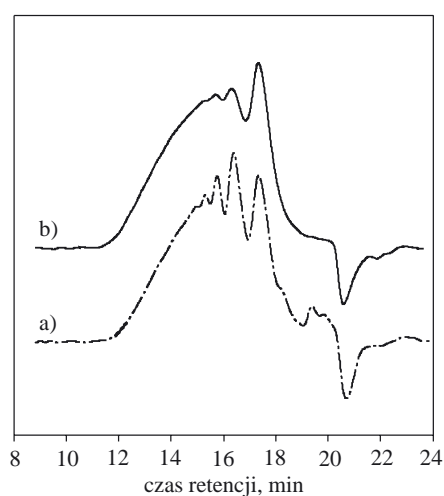
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Wyniki wcześniejszych naszych badań [13, 14], w których wykorzystano epoksydowane oleje roślinne jako rozcieńczalniki reaktywne do regulowania lepkości kompozycji na podstawie dianowych żywic epoksydowych, pozwoliły na stwierdzenie, że oprócz działania upłynniającego modyfikowane oleje roślinne mogą również pełnić rolę wewnętrznego plastyfikatora. Mała reaktywność umiejscowionych centralnie w łańcuchach głównych grup epoksydowych z jednej strony stanowi zaletę, ustalono bowiem, że kompozycje z EOS charakteryzują się mniejszym efektem cieplnym reakcji sieciowania [8], a to korzystnie przedłuża czas przerobu produktu. Z drugiej jednak strony może prowadzić do niepożądanego zmniejszenia gęstości usieciowania, a więc do pogorszenia parametrów wytrzymałościowych utwardzonego materiału. Uzasadnione zatem było zbadanie



Schemat A. Reakcje modyfikacji epoksydowanego oleju sojowego (por. tekst)
Scheme A. Reactions of epoxidized soybean oil modification

właściwości kompozycji z udziałem modyfikowanego oleju sojowego, w którym grupy epoksydowe znajdują się na końcach rozgałęzień łańcuchów głównych triglicerydów. W tym celu w opisywanej tu pracy użyty olej roślinny poddano reakcji otwarcia pierścieni epoksydowych glikolem mono- lub dietylenowym. Opracowane przez nas [15, 16] i opisane powyżej warunki prowadzenia reakcji umożliwiły otrzymanie modyfikowanego oleju ze stopniem otwarcia pierścieni epoksydowych od 86 % (glikolem dietylenowym — produkt o symbolu SDEG) do 91 % (glikolem monoetylenowym, produkt o symbolu SMEG). Reakcję hydroksywowanego oleju sojowego z epichlorohydryną przeprowadzano przedstawioną w części doświadczalnej metodą syntezy eterów alkiloglicydylowych [17]. Zawartość grup epoksydowych i hydroksylowych w uzyskanych żywicach (oznaczonych symbolami RSMEG i RSDEG, tabela 1) wskazuje na prawie całkowite przereagowanie pierwszorzędowych grup OH z epichlorohydryną (schemat A); w żywicach pozostały jedynie mniej reaktywne drugorzędowe grupy hydroksylowe. Analiza metodą chromatogra-

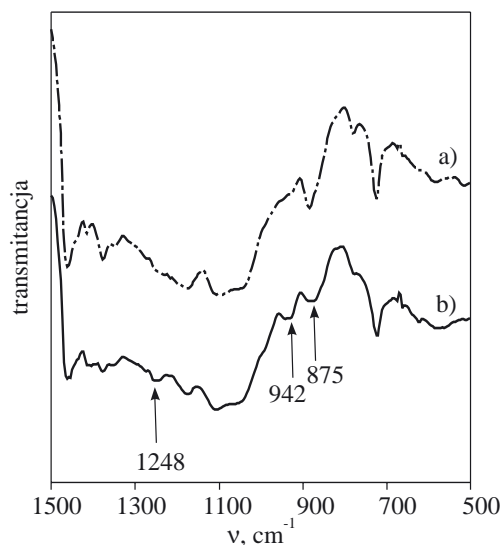


Rys. 1. Chromatogramy GPC: a — hydroksylowany olej sojowy (SMEG), b — produkt reakcji SMEG z epichlorohydryną (RSMEG)

Fig. 1. GPC chromatograms: a — of the product of soybean oil hydroxylation (SMEG), b — of the product of SMEG reaction with epichlorohydrin (RSMEG)

fii żelowej produktów reakcji otwarcia pierścieni w EOS oraz ich następnej reakcji z epichlorohydryną (rys. 1) świadczy o niewielkim tylko udziale związków, powstających w wyniku ubocznych reakcji hydrolizy lub transestryfikacji triglicerydów i charakteryzujących się mniejszym ciężarem cząsteczkowym niż produkt przed modyfikacją.

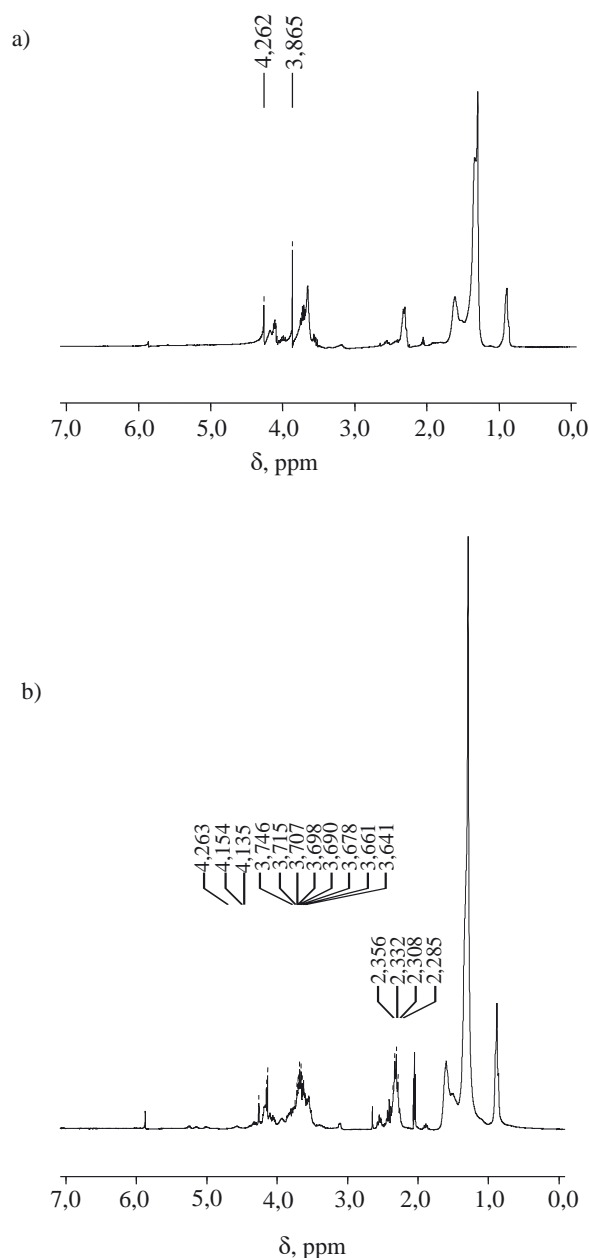
Powstawanie — na ostatnim etapie syntezy — epoksydowych pochodnych RSMEG i RSDEG potwierdzają widma FT-IR. Jak widać na przykładzie SMEG (rys. 2),



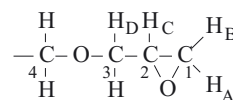
Rys. 2. Widma FT-IR: a — SMEG, b — RSMEG
Fig. 2. FT-IR spectra: a — SMEG, b — RSMEG

w widmie tego produktu brak charakterystycznych pasm absorpcji [17], wskazujących na obecność w strukturze badanego oleju pierścieni epoksydowych, pojawiają się one natomiast w widmie produktów reakcji z epichlorohydryną (RSMEG) przy $\nu = 875, 942$ i 1248 cm^{-1} .

W widmie ^1H NMR próbki SMEG (rys. 3a) obserwuje się dwa singlety pochodzące od protonów grup hydroksylowych, kolejno przy $\delta = 3,865$ ppm (grupy pierwszorzędowe obecne na końcach rozgałęzi powstałych w wyniku otwarcia pierścieni epoksydowych glikolem) i $\delta = 4,262$ ppm (grupy drugorzędowe, obecne w łańcuchu głównym). W widmie ^1H NMR produktów reakcji z epichlorohydryną (RSMEG, rys. 3b) pozostał singlet świadczący o występowaniu grup drugorzędowych, natomiast brak sygnału pochodzącego od grup pierwszorzędowych, co potwierdza ich przereagowanie. Ponadto, w widmie RSMEG pojawiają się dwie pary dubletów w przedziale $\delta = 2,2 - 2,9$ ppm oraz $\delta = 4,0 - 4,5$ ppm, pochodzące od protonów A, B ($\delta = 2,285 - 2,308$ ppm oraz $2,332 - 2,356$ ppm) oraz D, E ($\delta = 4,135 - 4,154$ ppm) (schemat B) [17, 18]. Jest widoczny również charakterystyczny multiplet odpowiadający protonowi C w przedziale $\delta = 3,6 - 3,8$ ppm.

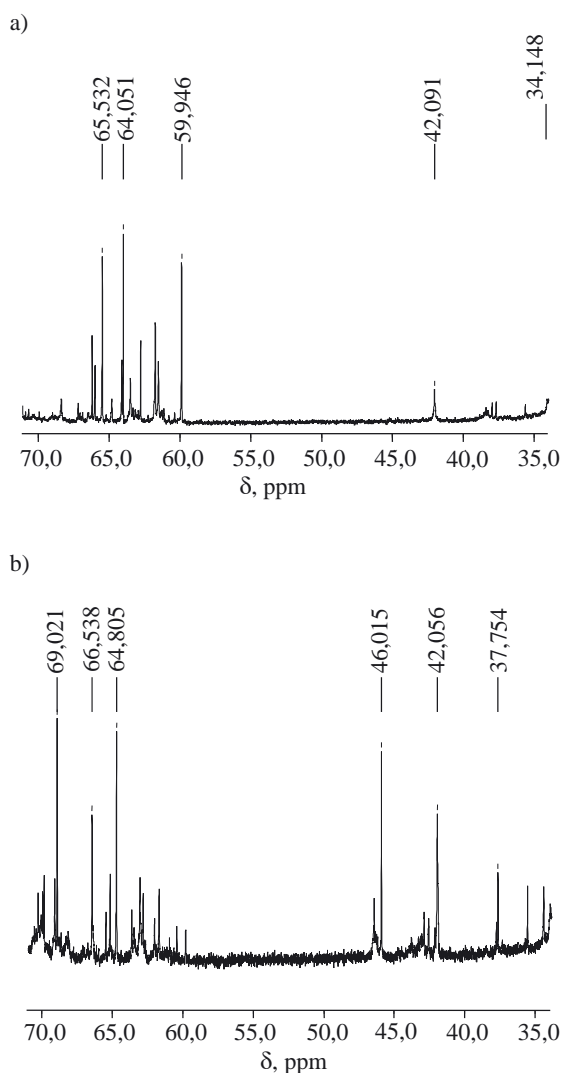


Rys. 3. Widma ^1H NMR: a — SMEG, b — RSMEG
Fig. 3. ^1H NMR spectra: a — SMEG, b — RSMEG



Schemat B. Wzór grupy glicydylowej
Scheme B. Scheme of glycidyl group

Z kolei w widmie ^{13}C NMR żywicy RSMEG (rys. 4) obserwuje się sygnały pochodzące od atomów C1—C3 grupy glicydylowej [19] przy $\delta = 46,015$ ppm i $69,021$ ppm (sygnały te nie występują w widmie próbki SMEG), silnie wzmocniony jest sygnał przy $\delta = 42,056$ ppm, natomiast sygnał przy $\delta = 59,946$ ppm pochodzący od C4 ulega znacznemu przesunięciu.



Rys. 4. Widma ^{13}C NMR: a — SMEG, b — RSMEG
 Fig. 4. ^{13}C NMR spectra: a — SMEG, b — RSMEG

kowymi oraz węższym rozkładem M_w/M_n niż olej hydroksylowany (por. tabela 1). Może to być efektem tworzenia się „mostków” pomiędzy łańcuchami triglicerydów w wyniku reakcji glikoli nie z jedną, ale z dwiema grupami epoksydowymi, znajdującymi się w różnych łańcuchach, pękających następnie w warunkach reakcji z epichlorohydryną.

Pomimo dużej lepkości, otrzymane żywice wykazują dobrą mieszalność z małowcząsteczkową żywicą „Ruetapox 0162”, co umożliwiło przygotowanie szeregu kompozycji różniących się udziałem RSMEG lub RSDEG.

Charakterystyka usieciowanych kompozycji epoksydowych z udziałem żywic na podstawie EOS

Badania właściwości mechanicznych usieciowanych kompozycji epoksydowych (tabela 2) wykazały, że dodatek żywicy RSMEG w ilości 10–20 % mas. powoduje wzrost wytrzymałości na statyczne rozciąganie z jednoczesnym zachowaniem dobrej wytrzymałości na statyczne zginanie i niewielkim zmniejszeniu wartości pozostałych parametrów. Kompozycje o większej zawartości żywicy RSMEG charakteryzują się mniejszą wytrzymałością mechaniczną.

Zdecydowanie gorszymi parametrami wytrzymałościowymi odznaczają się kompozycje z dodatkiem żywicy RSDEG (dłuższe łańcuchy alkiloeterowe w rozgałęzieniach). Warto przy tym podkreślić, że jej zastosowanie ogranicza nawet elastyczność i udarność kompozycji.

Porównanie opisanych uprzednio w [8] właściwości mechanicznych kompozycji z EOS oraz badanych obecnie układów z udziałem RSMEG bądź RSDEG nasuwa następujące wnioski: dodatek tych dwóch żywic prowa-

T a b e l a 2. Wybrane właściwości mechaniczne usieciowanych: żywicy „Ruetapox 0162” i jej kompozycji z żywicami epoksydowymi na podstawie modyfikowanego oleju sojowego

T a b l e 2. Selected mechanical properties of cured „Ruetapox 0162” resin and its compositions with epoxy resins based on modified soybean oil

Kompozycja	Wytrzymałość na rozciąganie MPa	Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	Wydłużenie przy zerwaniu, %	Wytrzymałość na zginanie MPa	Wytrzymałość na ściskanie MPa	Moduł sprężystości przy zginaniu MPa	Twardość MPa	Udarność kJ/m ²	T _g °C
„Ruetapox 0162”	46,4	2184,4	1,9	79,2	69,8	2315,2	104,2	11,4	81,0
+ RSMEG 10 %	53,6	2067,0	4,5	79,5	67,8	1805,3	97,6	10,6	77,0
+ RSMEG 20 %	47,6	1833,1	4,1	73,7	56,4	2050,7	85,4	9,3	75,0
+ RSMEG 30 %	37,5	1196,8	3,7	54,8	48,1	1492,3	73,4	8,1	74,0
+ RSMEG 40 %	31,6	1130,4	6,4	41,7	38,1	1170,0	64,3	6,8	69,0
+ RSDEG 10 %	35,5	1307,4	1,9	64,4	54,3	1728,4	100,2	4,7	78,0
+ RSDEG 20 %	37,9	860,5	3,3	51,7	53,8	1433,8	80,2	4,9	73,0 ^{*)}
+ RSDEG 30 %	28,5	853,8	2,7	39,6	38,9	1155,4	73,2	4,7	70,0
+ RSDEG 40 %	26,8	617,3	4,2	37,3	31,7	1020,8	64,7	6,0	72,0

^{*)} Zarejestrowano drugą wartość T_g = -12 °C.

Żywica RSDEG charakteryzuje się mniejszymi liczbowo średnimi i wagowo średnimi ciężarami cząstecz-

dzi do 2–3-krotnego zwiększenia (zwłaszcza w przypadku RSMEG) wydłużenia względnego przy zerwa-

T a b e l a 3. Chłonność wody i odporność chemiczna usieciowanych: żywicy „Ruetapox 0162” i jej kompozycji z żywicami epoksydowymi na podstawie modyfikowanego oleju sojowego

T a b l e 3. Water absorption and chemical resistance of cured „Ruetapox 0162” resin and its compositions with epoxy resins based on modified soybean oil

Kompozycja	Woda destylowana		10-proc. HNO ₃			75-proc. H ₂ SO ₄			40-proc. NaOH			Octan etylu			
	zmiana masy (% mas.), po upływie określonego czasu (doby)														
	1	7	21	1	7	21	1	7	21	1	7	21	1	7	21
„Ruetapox 0162”	0,22	0,76	1,12	0,56	0,43	2,46	1,08	0,93	0,82	0,09	0,50	0,54	1,30	7,63	14,52
+ RSMEG 10 %	0,27	0,98	1,53	-0,93	0,63	2,97	1,10	0,51	1,99	0,16	0,79	0,64	1,65	10,16	15,82
+ RSMEG 20 %	0,41	1,47	2,45	0,75	2,36	4,09	1,09	1,54	1,82	0,15	0,76	0,74	3,74	15,05	13,65
+ RSMEG 30 %	0,47	1,85	3,19	0,99	2,91	5,21	1,82	3,39	3,18	0,21	0,65	0,81	5,93	11,57	7,42
+ RSMEG 40 %	0,67	2,63	4,55	1,36	4,37	7,84	2,72	4,86	7,22	0,16	0,62	0,83	10,25	23,48	18,42
+ RSDEG 10 %	0,16	1,06	1,89	0,65	2,13	3,76	1,19	1,49	1,80	0,49	0,92	1,16	1,51	9,02	14,62
+ RSDEG 20 %	0,16	1,64	3,27	0,83	2,91	5,85	1,78	2,31	2,23	0,46	0,85	1,43	3,05	13,57	13,02
+ RSDEG 30 %	0,18	2,05	3,57	1,13	3,84	7,67	2,38	3,40	4,01	0,37	0,87	1,04	5,35	15,40	11,95
+ RSDEG 40 %	0,80	3,11	4,99	1,46	4,32	8,57	2,96	3,67	7,90	0,35	0,99	1,15	8,26	21,24	17,07

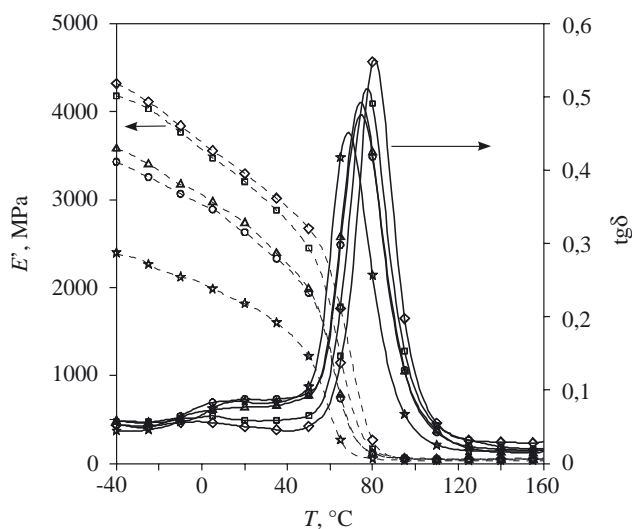
niu. Natomiast udział epoksydowanego oleju sojowego powoduje kilkukrotny (nawet 10-krotny) wzrost wydłużenia przy zerwaniu, co świadczy o wyraźnym uelastycznieniu kompozycji z żywicą „Ruetapox 0162”. Układy takie wykazują jednak mniejszą wytrzymałość na statyczne rozciąganie, zginanie i ściskanie; jednocześnie zdecydowanemu zmniejszeniu twardości towarzyszy znaczny wzrost udarności. Kompozycje o zawartości EOS przekraczającej 30 % mas. zachowywały się jak tworzywa elastomerowe, a ich twardość musiała być zmierzona aparatem Schoppera metodą stosowaną w odniesieniu do tworzyw gumopodobnych. W przypadku kompozycji z udziałem żywic RSMEG lub RSDEG nie obserwuje się natomiast ani znacznego efektu uelastycznienia, ani tak dużego zróżnicowania właściwości kompozycji w zależności od udziału pochodnych modyfikowanego oleju sojowego.

T a b e l a 4. Wyniki badań metodą termogravimetryczną^{*)} usieciowanych: żywicy „Ruetapox 0162” i jej kompozycji z żywicami epoksydowymi na podstawie modyfikowanego oleju sojowego typu RSMEG

T a b l e 4. Results of thermogravimetric measurements of cured „Ruetapox 0162” resin and its compositions with epoxy resins based on modified soybean oil (RSMEG type)

Kompozycja	$T_{pocz.1}$ °C	$T_{pocz.2}$ °C	$T_{10\%}$ °C	$T_{20\%}$ °C	$T_{50\%}$ °C	Pozostałość % mas.
„Ruetapox 0162”	147,4	302,5	261,3	341,6	369,9	21,4
+ RSMEG 10%	187,0	306,0	264,0	351,0	374,0	9,3
+ RSMEG 20%	174,9	294,9	240,9	342,9	377,9	9,3
+ RSMEG 30%	172,5	279,5	239,5	338,5	382,5	11,2
+ RSMEG 40%	153,2	262,2	220,2	327,2	384,2	9,8

^{*)} $T_{pocz.1}$ — początkowa temperatura pierwszego etapu rozpadu (usuwanie wody oraz pozostałości rozpuszczalników z syntezy; $T_{pocz.2}$ — początkowa temperatura rozpadu struktury usieciowanych materiałów; $T_{10\%}$, $T_{20\%}$ i $T_{50\%}$ — odpowiednio, wartości temperatury odpowiadające podanemu w indeksie dolnym ubytkowi masy.



Rys. 5. Zależność modułu zachowawczego (E') i współczynnika stratności ($tg\delta$) od temperatury dla żywicy „Ruetapox 0162” — ◆ oraz kompozycji z udziałem RSMEG: 10 % — ■, 20 % — ▲, 30 % — ● i 40 % — ★

Fig. 5. Temperature dependence of storage modulus (E') and loss tangent ($tg\delta$) for „Ruetapox 0162” resin (◆) and compositions with RSMEG in amounts: 10 wt. % (■), 20 wt. % (▲), 30 wt. % (●) or 40 wt. % (★)

Zwiększenie zawartości żywic otrzymanych z hydroksylovanego oleju sojowego powoduje obniżenie temperatury zeszklenia usieciowanych kompozycji, jednocześnie jednak także zmniejszenie wartości współczynnika stratności mechanicznej (rys. 5).

Duża zawartość grup hydroksylowych w tych żywicach jest najprawdopodobniej przyczyną większej chłonności wody kompozycji z ich udziałem (tabela 3), a więc i mniejszej odporności na działanie wodnych rozтворów wybranych czynników chemicznych. Na przykładzie układów „Ruetapox 0162”/RSMEG (tabela 4) widać, że dodatek modyfikowanego oleju sojowego nie

wpłynął na przebieg procesu degradacji termicznej (dwuetapowego), ale spowodował podwyższenie wartości $T_{pocz. 1}$. Dokładna charakterystyka tego procesu dla układu „Ruetapox 0162”/EOS jest przedstawiona w [8].

WNIOSKI

Położenie grup epoksydowych w oleju sojowym (centralne w głównych łańcuchach triglicerydów lub końcowe w rozgałęzieniach tych łańcuchów) w istotnym stopniu wpływa na zmianę właściwości kompozycji małowiskozymatycznej dianowej żywicy epoksydowej z opisanymi produktami modyfikacji tego oleju. Kompozycje takie zawierające ≤ 20 % mas. żywic RSMEG lub RSDEG, charakteryzują się porównywalnymi bądź nawet lepszymi statycznymi parametrami wytrzymałościowymi niż sama żywica „Ruetapox 0162”, w przeciwieństwie do układów z niemodyfikowanym EOS, którego obecność powoduje wyraźne pogorszenie tych parametrów (uelastycznienie kompozycji). Przedłużenie rozgałęzień łańcuchów głównych z modyfikowanego EOS, także nie poprawia elastyczności kompozycji z jego udziałem. Otrzymane utwardzone żywice wykazują stosunkowo niewielką chłonność wody i dość dużą odporność chemiczną (choć mniejszą niż czysta żywica epoksydowa), a ponadto odznaczają się zwiększoną stabilnością termiczną (podwyższenie początkowej temperatury rozkładu).

LITERATURA

- Gan L. H., Goh S. H., Ooi K. S.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1992, **69**, 347.
- Khot S. N., Lascala J. J., Can E., Morye S. S., Williams G. I., Palmese G. R., Kusefoglou S. H., Wool R. P.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2001, **82**, 703.
- Guo A., Cho Y., Petrović Z. S.: *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.* 2000, **38**, 3900.
- Gaweł I., Niczke Ł., Czechowski F.: *Polimery* 2007, **52**, 658.
- Pat. ang.* 953 422 (1964).
- Park S. J., Jin F. L., Lee J. R., Shin J. S.: *Eur. Polym. J.* 2005, **41**, 231.
- Mustata F., Bicu I., Cascaval C. N.: *J. Polym. Eng.* 1997, **17**, 491.
- Czub P.: *Polimery* 2006, **51**, 821.
- Miyagawa H., Mohanty A. K., Misra M., Drzal L. T.: *Macromol. Mater. Eng.* 2004, **289**, 629.
- Shabeer A., Garg A., Sundararaman S., Chandreshkhara K., Flanigan V., Kapila S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **98**, 1772.
- Parzuchowski P. G., Jurczyk-Kowalska M., Ryszkowska J., Rokicki G.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2006, **102**, 2904.
- Gruber B., Hofer R., Kluth H., Meffert A.: *Fat. Sci. Technol.* 1987, **89**, 147.
- Czub P.: *Macromol. Symp.* 2006, **242**, 60.
- Czub P.: *Macromol. Symp.* 2006, **245/246**, 533.
- Zgłosz. pat.* P-372 402 (2005).
- Zgłosz. pat.* P-372 612 (2005).
- Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pieli-chowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, wyd. IV, WNT, Warszawa 2002.
- Garcia F. G., Soares B. G.: *Polym. Test.* 2003, **22**, 51.
- Ren H., Sun J., Wu B., Zhou Q.: *Polym. Degrad. Stab.* 2007, **92**, 956.