

WIESŁAWA NOWACZEK<sup>1)</sup>, WACŁAW KRÓLIKOWSKI<sup>1)</sup>, PIOTR PENCZEK<sup>2)</sup>, JOLANTA ROSIŃSKA<sup>2)</sup>, ZBIGNIEW BOŃCZA-TOMASZEWSKI<sup>2)</sup>

## Niektóre aspekty badań nad otrzymywaniem stałych termoutwardzalnych tłoczyw poliestrowych

### SOME ASPECTS OF STUDIES ON THE PREPARATION OF SOLID THERMOSETTING POLYESTER MOLDING COMPOUNDS

**Summary** — Various solid binders and molding compounds based on them were investigated. Effects of the type and amount of curing agent used on the reactivity of binders (Table 1), mechanical and thermal properties of solid polyester molding compounds (Table 2) as well as on changes of binders' viscosity versus temperature (Fig. 1 and 2) were determined. The binders prepared with specially synthesized curing agents, being uretanized acrylic esters of epoxy resin or their systems with another curing agent — zinc diacrylate, showed advantageous rheological properties (Fig. 3 and 4). The effect of aliphatic chain length of glycol component of polyester on the properties of binders and molding compounds based on them was also investigated (Table 3 and 4). Dependence of chosen solid polyester molding compound viscosity (being a measure of stability) on temperature and time has been evaluated (Fig. 5).

**Key words:** solid polyester molding compounds, binders, crosslinking monomers, mechanical properties, stability of binders' viscosity.

Stosowane od kilkadziesiąt lat do celów elektro-technicznych suche termoutwardzalne tłoczywa, przetwarzane metodami formowania przetłocznego lub wtryskiwania, są oparte głównie na prepolimerach ortoftalanu i izoftalanu diallilowego, rzadziej — tereftalanu diallilowego [1—3]. Te grupy materiałów nazywa się powszechnie tłoczywami allilowymi. Wyroby z tłoczyw allilowych cechują się wyjątkowo korzystnymi właściwościami elektroizolacyjnymi, nawet w warunkach dużej wilgotności. Tłoczywa takie są jednak bardzo kosztowne i racjonalnym kompromisem pomiędzy nimi a tanimi, lecz o znacznie gorszych właściwościach miękkimi tłoczywami poliestrowymi (*Dough Molding Compounds* — DMC) są suche, sypkie tłoczywa poliestrowo-allilowe. Otrzymuje się je z wysokotopliwych poliestrów nienasyconych i reaktywnego składnika sieciującego w postaci oligomerycznych prepolimerów ftalanu diallilowego ( $M \sim 10\,000$ ), monomerycznego ftalanu diallilowego, a także izocyjanuranu diallilowego. Począwszy już od lat 60. ubiegłego wieku aż do chwili obecnej różne kompozycje tych tłoczyw są przedmiotem licznych patentów, głównie japońskich. Największy udział w roz-

woju takich tłoczyw ma znana japońska firma Matsushita Electric Works, producent tłoczyw zarówno allilowych, jak i poliestrowo-allilowych [4].

Równoległe do postępu w dziedzinie tłoczyw poliestrowo-allilowych następował także rozwój tłoczyw stałych otrzymywanych w całości z reaktywnych spoiw poliestrowych.

Początkowo stosowano do ich wytwarzania jako monomery sieciujące przede wszystkim akryloamid lub jego pochodne (np. *N*-izopropylakryloamid, *N*-butyloakryloamid, *N*-benzyloakryloamid [5, 6], diacetonakryloamid [7—9]). Później w charakterze takich monomerów stosowano akrylowe lub metakrylowe estry aromatycznych eterów diglicydylowych [10] lub żywic epoksydowych [11]. Grupą związków, stanowiących na ogół dodatkowy monomer sieciujący w układach ciekłych, obok np. styrenu lub ftalanu diallilowego, były aromatyczne związki imidowe, m.in.: 1,1'-metyleno-bis(4-maleimidobenzen) [12, 13], 4,4'-bismaleimidostilben [14], *N,N'*-(metyleno-di-*p*-fenyleno)bismaleimid [15] lub hydroksyfenylmaleimid. Niestety tylko nieliczne z tych związków zawierają wystarczającą liczbę podwójnych wiązań zdolnych do reakcji z wiązaniami nienasyconymi poliestru, które stanowią podstawę termoutwardzalnego charakteru otrzymywanych tłoczyw. Dlatego też usilnie poszukuje się alternatywnych metod wytwarzania stałych

<sup>1)</sup> Instytut Polimerów Politechniki Szczecińskiej, ul. K. Pułaskiego 10, 70-322 Szczecin

<sup>2)</sup> Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa

lub półstałej postaci tłoczyw poliestrowych z ciekłych żywic zawierających styren jako monomer sieciujący. Metody te obejmują:

— zastosowanie poliesterów nienasyconych lub układów poliester/monomer zdolnych do krystalizacji powodującej zestalenie się kompozycji przed przetwórstwem;

— użycie specjalnych napełniaczy mineralnych o dużej zdolności do absorpcji ciekłej żywicy lub monomeru;

— silne zagęszczenie chemiczne styrenowych roztworów żywic poliestrowych za pomocą tlenków lub wodorotlenków metali ziem alkalicznych bądź izocyjanianów;

— zastąpienie części styrenowego roztworu poliesteru nienasyconego poliesterem nasyconym, co jednak daje tłoczywa o ograniczonym charakterze termoutwardzalnym.

Obszerny opis różnych stałych tłoczyw poliestrowych, do których otrzymywania wykorzystywano wymienione wyżej sposoby, przedstawił Fekete [16, 17]. Tłoczywa takie pojawiały się na rynku w latach 70. i 80. ub. wieku i były to wyroby takich firm, jak Premix Inc. (tłoczywa o nazwie „Premi-Dri”), Plastic Engineering Co. (tłoczywa „Plenco”), Reichhold Chem. (tłoczywa „Polylite”), Polyply Inc. (tłoczywa „PPMM”), Scott Bader Co. (tłoczywa „Crystic Impel”).

Niestety, jakość i stabilność tłoczyw stałych otrzymywanych z ciekłych żywic poliestrowych nie są zadowalające. Z drugiej strony, o czym już wspominaliśmy, dotychczas opracowane tłoczywa zawierające stałe monomery sieciujące, inne niż prepolimery allilowe, charakteryzują się zbyt małą reaktywnością, a ponadto są kosztowne. Nadal prowadzi się więc badania nad otrzymywaniem stałych termoutwardzalnych tłoczyw poliestrowych o właściwościach porównywalnych z właściwościami tłoczyw poliestrowo-allilowych.

W Instytucie Polimerów Politechniki Szczecińskiej wspólnie z Instytutem Chemii Przemysłowej w Warszawie prowadziliśmy badania nad opracowaniem stałych tłoczyw poliestrowych, w których stosowaliśmy szereg typów specjalnie syntetyzowanych wysokotopliwych poliesterów nienasyconych oraz wiele stałych monomerów sieciujących. Z wcześniejszych naszych prac wynika, że interesującym monomerem jest np. diakrylan cynku [18, 19]. Przedmiotem tej pracy jest kontynuacja wspomnianych badań.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Do badań wykorzystano następujące wysokotopliwe poliestry nienasycone syntetyzowane w Instytucie Chemii Przemysłowej w Warszawie:

I — poliester tereftalowo-maleinowo-neopentylowoetylenowy o temperaturze mięknięcia ( $T_m$ , metoda PiK) — 68 °C,

II — poliester tereftalowo-maleinowo-neopentylowo-1,4-butanodiolowy o  $T_m = 82$  °C,

III — poliester tereftalowo-maleinowo-neopentylowo-1,6-heksanodiolowy o  $T_m = 98$  °C,

— PEN-1 — poliester tereftalowo-maleinowo-neopentylowo-1,6-heksanodiolowy o  $T_m = 95$  °C,

— „Synolite 1835” krystaliczny poliester nienasycony (DSM Resin).

Jako składniki sieciujące stosowano: diakrylan cynku (Estron Chem. Inc., USA), dimetakrylan cynku (Estron Chem. Inc., USA), akryloamid (Aldrich), tribromostyren (POCh, Gliwice), prepolimer ftalanu diallilowego (Sida-co Nederland B.V., Holandia),  $N',N'$ -metylenobisakryloamid (Fluka Chemie A.G., Niemcy), izocyjanuran triallilowy (Aldrich) oraz syntetyzowane w IChP estry akrylowe „Epidianu 6” uretanizowane izocyjanianem izofornu lub diizocyjanianem toluilenu o symbolach odpowiednio MS-1 i MSN-1, a także poliester izoftalowo-maleinowo-neopentylowy o temperaturze mięknięcia 90 °C.

Inicjatorem polimeryzacji rodnikowej (utwardzania) był 1,3-bis(*t*-butyloperoksy-izopropyl)benzen („Interox DIPP-2”, Peroxid Chemie GmbH, Niemcy).

Jako napełniacz tłoczyw posłużył wodorotlenek glinu (import Węgry), a jako środek smarujący — stearynian cynku (POCh Gliwice).

### Otrzymywanie spoiw i tłoczyw

Zarówno spoiwa, jak i tłoczywa przygotowywano na gorąco, w temp. ok. 95 °C, w specjalnym mieszalniku ogrzewanym płaszczem olejowym. Składniki organiczne stapiano w ogrzewanym mieszalniku aż do uzyskania jednorodnej fazy stopionej, po czym dodawano pozostałe składniki i po zhomogenizowaniu przenoszono na gorąco do aluminiowej formy. Jeśli kompozycja była tłoczywem, pozostawiano ją w postaci grudek i po zestaleniu nadawała się bezpośrednio do przetwórstwa, jeśli spoiwem — mielono ją w młynku do postaci proszku.

### Utwardzanie

Utwardzanie spoiw i tłoczyw zawierających inicjator nadtlenkowy „Interox DIPP-2”, prowadzono w temp. ok. 170 °C metodą prasowania pod ciśnieniem w ogrzewanej formie metalowej w prasie hydraulicznej.

### Metody badań

Przebieg procesów sieciowania badano za pomocą różnicowego kalorymetru skaningowego DSC 7 firmy Perkin-Elmer (USA).

Zależność lepkości zespolonej spoiw żywicznych od temperatury wyznaczano stosując reometr „Ares” firmy Rheometric Scientific (USA).

Płynność prasowniczą określano za pomocą spirali EMMI.

Pomiary dynamicznych właściwości termomechanicznych utwardzonych kształtek z tłoczyw wykonywano korzystając z urządzenia DMTA Mk II (Polymer Lab., USA).

Właściwości mechaniczne utwardzonych tłoczyw badano zgodnie z następującymi normami: naprężenie zrywające wg PN-EN ISO 527-2 (1998), wytrzymałość na zginanie i moduł sprężystości przy zginaniu wg PN-EN ISO 178 (1998), udarność wg Charpy'ego wg PN-EN ISO 179-2 (2001).

## WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

### Wpływ rodzaju stałego składnika sieciującego na przebieg sieciowania oraz na właściwości spoiw i tłoczyw

Spoivo polimerowe do stałych termoutwardzalnych tłoczyw poliestrowych otrzymywano z dwóch podstawowych reagentów: wysokotopliwego poliesteru nienasyconego i stałego reaktywnego składnika sieciującego. Proces utwardzania (sieciowania) spoiwa jest rodnikową reakcją kopolimeryzacji, zachodzącą między wiązaniami nienasyconymi poliesteru i składnika sieciującego. Porównanie badanej metodą DSC reaktywności stałych spoiw poliestrowych otrzymanych z zastosowaniem różnych składników sieciujących przedstawia tabela 1. Największymi wartościami ciepła sieciowania (reaktywnością) charakteryzowały się więc kompozycje z akryloamidem i *N,N'*-metylenobisakryloamidem, mniejszymi — z diakrylanem cynku i izocyjanuranem triallilowym, a najmniejsze wykazywały spoiwa z prepolimerem ftalanu diallilowego, tribromostyrenem i dimetakrylanem cynku.

**Tabela 1.** Entalpia ( $\Delta H$ ) i temperatura maksymalnej szybkości sieciowania ( $T_{maks.}$ ) kompozycji poliestrowych otrzymanych z poliesteru izoftalowo-maleinowo-neopentylowego z różnymi składnikami sieciującymi

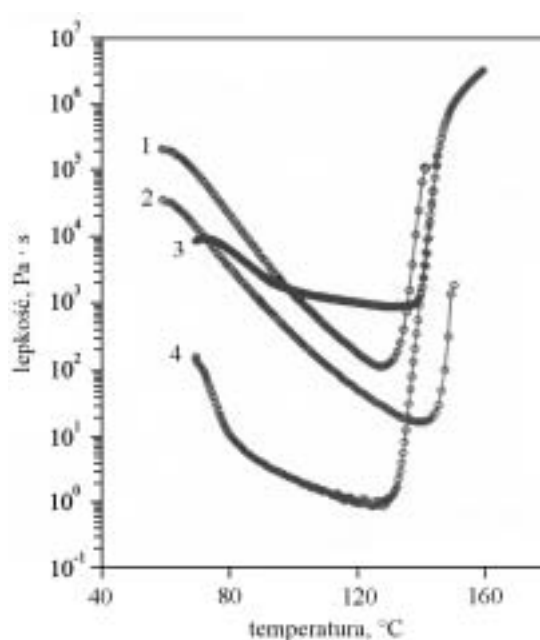
**T a b l e 1.** Enthalpy ( $\Delta H$ ) and temperature of maximal curing rate ( $T_{max}$ ) of the polyester composition obtained from isophthalic-maleic-neopentyl polyester with various crosslinking monomers

Składnik sieciujący	Udział w kompozycji % mas.	$\Delta H$ , J/g	$T_{maks.}$ , °C
Akryloamid	25	388,49	160,9
Tribromostyren	35	134,62	146,9
Prepolimer ftalanu diallilowego	20	156,76	184,7
Prepolimer ftalanu diallilowego	30	133,97	185,6
Izocyjanuran triallilowy	30	268,93	166,5
<i>N,N'</i> -metylenobisakryloamid	25	390,68	157,8
Diakrylan cynku	25	263,00	166,0
Dimetakrylan cynku	25	112,63	191,2

Wiadomo, że reaktywność matrycy polimerowej w tłoczywach poliestrowych powinna być odpowiednio

duża, aby zapewnić krótkie cykle formowania wyrobów oraz wymagany poziom ich właściwości. Z drugiej strony, zbyt duża reaktywność spoiw poliestrowych w tłoczywach stałych może stwarzać niebezpieczeństwo przedwczesnego rozpoczęcia się procesu sieciowania, już podczas otrzymywania kompozycji w stanie stopionym (w naszych badaniach — w temp. ok. 95 °C).

Użycie stałych składników sieciujących wiąże się zwykle z dużymi wartościami lepkości kompozycji poliestrowych w stanie stopionym, co znacznie utrudnia homogenizację i dobre zwilżenie napełniaczy w procesach wytwarzania i przetwórstwa. Porównanie krzywych zmian lepkości w funkcji temperatury czterech wybranych spoiw poliestrowych (wg tabeli 1) ilustruje rys. 1. Szczególnie dużą lepkością charakteryzuje się kompo-

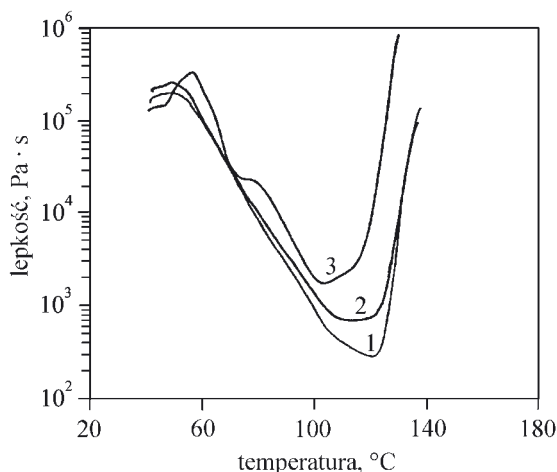


**Rys. 1.** Krzywe zmian lepkości spoiw poliestrowych w funkcji temperatury w zależności od rodzaju zastosowanego składnika sieciującego: 1 — diakrylan cynku (25 % mas.); 2 — prepolimer ftalanu diallilowego (20 % mas.); 3 — *N,N'*-metylenobisakryloamid (25 % mas.); 4 — akryloamid (25 % mas.)

**Fig. 1.** Curves of polyester binders' viscosity changes versus temperature dependently on the crosslinking monomer used: 1 — zinc diacrylate (25 wt. %), 2 — diallyl phthalate prepolymer (20 wt. %), 3 — *N,N'*-methylenebisacrylamide (25 wt. %), 4 — acrylamide (25 wt. %)

zycja z diakrylanem cynku (krzywa 1), który nie topi się do temperatury 260 °C i nie rozpuszcza się w stopionym poliestrze, tworząc z nim dyspersję fazy stałej. Lepkość takiego spoiwa w znacznym stopniu zależy od udziału monomeru sieciującego, co przedstawia rys. 2. Jak można było oczekiwać, lepkość rośnie ze zwiększaniem zawartości diakrylanu.

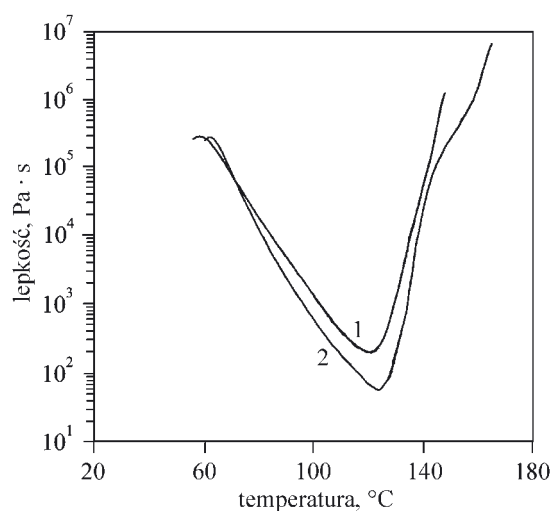
Mimo, że kopolimeryzacja diakrylanu cynku z poliesterem nienasyconym przebiega na granicy faz, jest on



Rys. 2. Krzywe zmian lepkości spoiwa poliestrowego w funkcji temperatury w zależności od zawartości diakrylanu cynku: 1 — 25 % mas.; 2 — 30 % mas.; 3 — 35 % mas.

Fig. 2. Curves of polyester binders' viscosity changes versus temperature dependently on zinc diacrylate content: 1 — 25 wt. %, 2 — 30 wt. %, 3 — 35 wt. %

wystarczająco reaktywny (por. tabela 1) aby można go było stosować jako samodzielny monomer sieciujący w spoiwie. Jednakże w celu uzyskania lepszych parametrów reologicznych takich spoiw korzystne okazało się zastosowanie układów składników sieciujących, będących mieszaniną diakrylanu cynku ze specjalnymi opracowanymi w IChP reaktywnymi uretanizowanymi estrami akrylowymi żywicy epoksydowej o temperaturze mięknięcia 86 °C — MS-1 i MSN-1. Układ taki nadaje spoiwom poliestrowym lepsze właściwości przetwórcze (rys. 3), a tłoczynom — dobre parametry mechaniczne



Rys. 3. Porównanie lepkości spoiwa z 25 % mas. diakrylanu cynku (1) i lepkości spoiwa zawierającego 40 % mas. składnika sieciującego MSN-1 (2)

Fig. 3. Comparison of viscosity of binder containing 25 wt. % of zinc diacrylate (1) with one containing 40 wt. % of crosslinking component MSN-1 (2)

z korzystnym zmniejszeniem kruchości wyprasek (tabela 2).

**Tabela 2.** Wpływ rodzaju monomeru sieciującego na właściwości mechaniczne i cieplne stałych tłoczyw poliestrowych z wodorotlenkiem glinu jako napełniaczem (60 % mas. napełniacza, 38 % mas. spoiwa poliestrowego, 0,6 % mas. inicjatora, 1,4 % mas. stearynianu cynku)

**Table 2.** Effect of crosslinking monomer type on mechanical and thermal properties of solid polyester molding compounds filled with aluminum hydroxide (60 wt. % of filler, 38 wt. % of polyester binder, 0.6 wt. % of initiator, 1.4 wt. % of zinc stearate)

Właściwość tłoczywa	Składnik sieciujący		
	diakrylan cynku	MS-1	diakrylan cynku + MS-1
Napężenie zrywające, MPa	29,9	17,6	31,2
Wytrzymałość na zginanie, MPa	84,5	64,2	74,2
Moduł sprężystości przy zginaniu, GPa	12,5	11,3	11,5
Udarność wg Charpy'ego, kJ/m <sup>2</sup>	3,3	2,6	5,6
Twardość wg Barcola	60	54	54
Temperatura ugięcia wg Martensa, °C	94	81	88
Temperatura zeszklenia wg DMTA, °C	92,9	87,2	90,6

### Wpływ typu poliestru nienasyconego na właściwości spoiw i tłoczyw

W pracach nad stałymi tłoczynami poliestrowymi zbadaliśmy szereg różnych wysokotopliwych poliestrów różniących się temperaturą mięknięcia, lepkością w fazie stopionej lub reaktywnością w procesie kopolimeryzacji ze składnikami sieciującymi. Wpływ budowy chemicznej fragmentu glikolowego poliestru na właści-

**Tabela 3.** Wpływ rodzaju glikolu wbudowanego w łańcuch poliestru tereftalowo-maleinowo-neopentylowego na właściwości poliestru oraz spoiwa z 25 % mas. diakrylanu cynku jako monomeru sieciującego

**Table 3.** Effect of type of glycol built into the chain of terephthalic—maleic—neopentyl polyester on the properties of polyester and binder containing 25 wt. % of zinc diacrylate as crosslinking monomer

Właściwość	Poliester		
	I (glikol etylenowy)	II (1,4-butanol)	III (1,6-heksanodiol)
Temperatura mięknięcia poliestru (PiK), °C	68	82	98
Lepkość stopionego poliestru, (temp. 95 °C), Pa · s	44,1	302,7	4226
Lepkość stopionego spoiwa poliestrowego z diakrylanem cynku (temp. 95 °C), Pa · s	611,9	1650,7	7585
Entalpia sieciowania spoiwa, J/g	308,6	258,6	198,8



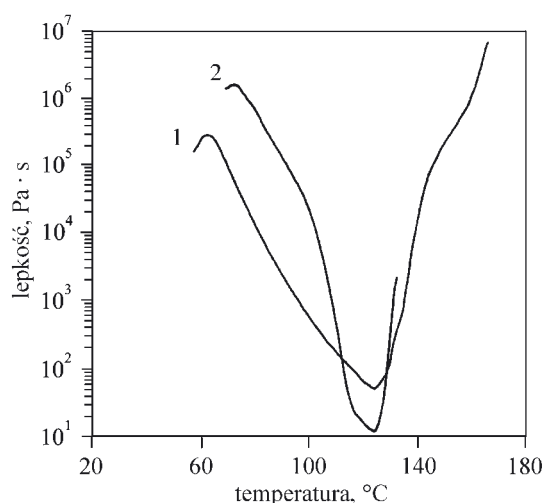
wości spoiw przedstawia tabela 3 (wpływ ten na inne właściwości poliesterów nienasyconych omówiono w [20]). Jak widać, im krótszy łańcuch glikolu w oligoestrze, tym spoiwo żywiczne wykazuje większą reaktywność w reakcji sieciowania z diakrylanem cynku i charakteryzuje się mniejszą lepkością w stanie stopionym. Równocześnie jednak spoiwa oraz tłoczywa z poliesterów zawierających glikole o krótszym łańcuchu (glikol etylenowy lub 1,4-butanodiol) wykazują niekorzystną tendencję do zbrylania się podczas przechowywania, w przeciwieństwie do analogicznych poliesterów z 1,6-heksanodiolu.

**T a b e l a 4.** Właściwości mechaniczne i cieplne utwardzonych stałych tłoczyw poliesterowych otrzymanych z poliesterów nienasyconych wymienionych w tabeli 3

**T a b l e 4.** Mechanical and thermal properties of cured solid polyester molding compounds obtained from unsaturated polyester listed in Table 3

Właściwość tłoczywa	Rodzaj poliestru		
	I	II	III
Napężenie zrywające, MPa	19,2	32,1	33,3
Wytrzymałość na zginanie, MPa	58,5	82,2	81,7
Moduł sprężystości przy zginaniu, GPa	11,9	11,5	11,6
Udarność wg Charpy'ego, kJ/m <sup>2</sup>	2,0	4,3	4,3
Temperatura zeszklenia wg DMTA, °C	106,8	115,9	109,8
Płynność prasownicza, cm	11,7	6,5	6,4

Porównując natomiast właściwości mechaniczne i cieplne tłoczyw wykonanych z tych trzech poliesterów, obserwuje się wyraźnie gorsze wartości odnoszące się do tłoczywa na podstawie poliestru z glikolu etylenowe-



**Rys. 4.** Wpływ rodzaju poliestru na lepkość spoiw zawierających 40 % mas. składnika sieciującego MSN-1: 1 — poliester PEN-1, 2 — poliester „Synolite 1835”

**Fig. 4.** Effect of type of polyester on viscosity of binders containing 40 wt. % of crosslinking component MSN-1: 1 — polyester PEN-1, 2 — polyester Synolite 1835

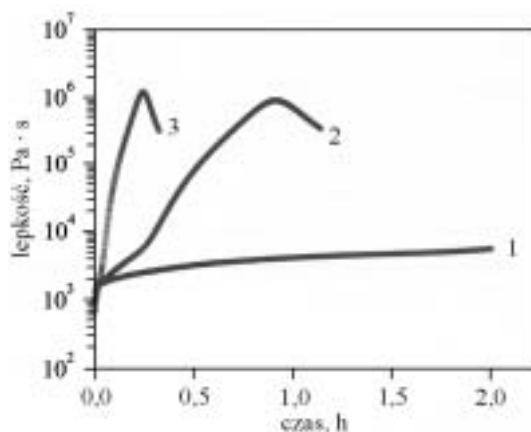
go, dwa pozostałe zaś są pod tym względem równorzędne (tabela 4).

W dalszej części pracy do otrzymywania tłoczyw zastosowano poliester tereftalowo-maleinowo-neopentylowo-1,6-heksanodiolowy oznaczony symbolem PEN-1. Sporządzono również tłoczywo poliesterowe z handlowego poliestru krystalicznego „Synolite 1835” i składnika sieciującego MSN-1, ponieważ ze względu na wysoką temperaturę mięknienia tego poliestru (>110 °C) niemożliwe było zastosowanie jako monomeru diakrylanu cynku, który jest nietopliwy w warunkach otrzymywania tłoczywa. Spoiwo to miało w temperaturze mieszania (95 °C) większą lepkość niż analogicznie wykonane z poliestru PEN-1, lecz znacznie mniejszą w temperaturze wyższej (rys. 4) co jest korzystne podczas przetwórstwa. Napelnione wodorotlenkiem glinu tłoczywo z takiego spoiwa żywicznego cechuje się dobrą wytrzymałością mechaniczną, a zwłaszcza korzystnymi właściwościami cieplnymi (temperatura ugięcia cieplnego wg Martensa 160 °C; temperatura zeszklenia wg DMTA 167,2 °C) oraz bardzo dobrymi parametrami elektrycznymi (np. odporność na łuk elektryczny 225 s).

#### Stabilność stałych spoiw poliesterowych

Ocenę stabilności opracowanych spoiw zarówno w warunkach wytwarzania w podwyższonej temperaturze (95 °C), jak i podczas przetwarzania oparto na pomiarach zmiany lepkości w funkcji czasu w temp. 100 °C, 110 °C i 120 °C. Rysunek 5 ilustruje wyniki tych pomiarów dotyczące spoiwa poliesterowego z układem składników sieciujących: diakrylan cynku + MS-1.

W temperaturze 100 °C, a więc nieco wyższej niż temperatura wytwarzania, spoiwo zachowuje się stabil-



**Rys. 5.** Izotermy lepkości w funkcji czasu odnoszące się do spoiwa z poliestru PEN-1 z układem składników sieciujących — diakrylan cynku + MS-1: 1 — temp. 100 °C; 2 — temp. 110 °C; 3 — temp. 120 °C

**Fig. 5.** Time dependence of isotherms of viscosity of the binder made of polyester PEN-1 with a system of monomers zinc diacrylate + MS-1: 1 — 100 °C, 2 — 110 °C, 3 — 120 °C

nie — jego lepkość w ciągu 2 h prawie nie ulega zmianie. W temperaturze 110 °C znaczny wzrost lepkości następuje po kilkunastu minutach, zaś w temp. 120 °C proces żelowania zaczyna się już od początku próby.

Stałe spoiwa poliestrowe charakteryzują się długotrwałą stabilnością podczas przechowywania w warunkach otoczenia. Badania DSC spoiw wykonane po upływie 16 miesięcy od ich wytworzenia wykazały tylko nieznaczne zmniejszenie reaktywności w procesie sieciowania w stosunku do poziomu początkowego.

### Tłoczywa

Przedstawione badania umożliwiły wytworzenie stałych tłoczyw poliestrowych, które charakteryzowały się cennymi zaletami. Ich właściwości oczywiście zależą od takich czynników, jak typ stałego poliestru nienasyconego, stałego składnika sieciującego, ewentualnego dodatku środków modyfikujących i stabilizujących, rodzaju zastosowanych napelnaczy i wzmocnień włóknistych, a wreszcie od stosunków ilościowych użytych składników. Odpowiedni dobór tych parametrów pozwala na otrzymanie tłoczyw charakteryzujących się dobrymi właściwościami mechanicznymi, przetwórczymi i dielektrycznymi. Oporność właściwa skrośna takich tłoczyw wynosi ok.  $5 \cdot 10^{15} \Omega \cdot \text{cm}$ , oporność na łuk elektryczny przekracza 200 s, stała dielektryczna mieści się w przedziale 3,6—3,9,  $\text{tg} \delta$  był równy 0,007.

### PODSUMOWANIE

Przedstawiono tu tylko niektóre wyniki obszernych badań dotyczących stałych termoutwardzalnych spoiw i tłoczyw poliestrowych. Badania te doprowadziły do oryginalnych kompozycji na podstawie specjalnie opracowanych wysokotopliwych poliestrów nienasyconych oraz stałych składników sieciujących. Wytypowane do nich surowce to poliestry nienasycone typu tereftalowo-maleinowo-neopentylowo-1,6-heksanodiolowego oraz diakrylan cynku i specjalny uretanizowany ester akrylo-

wy „Epidianu 6”. Otrzymane przez nas stałe proszkowe spoiwa poliestrowe z monomerem typu uretanizowanego epoksyakrylanu nadają się także do wytwarzania laminatów prasowanych na gorąco.

*Badania wykonano w ramach finansowanego przez KBN projektu nr T09B 048 16.*

### LITERATURA

1. Raech H.: „Allylic Resins and Monomers”, Reinhold Publ. Corp., Nowy Jork 1965.
2. Tracey R. L.: *British Plastics* 1966, **1**, 40.
3. Norma USA ASTM D 1636-70: „Acrylic molding compounds”.
4. Materiały informacyjne firmy Matsushita Electric Works, Plastic Material Division, Osaka, Japonia.
5. *Pat. USA* 3 953 395 (1976).
6. *Pat. RFN* 2 648 371 (1977); *CA* 1977, **87**, 40 266.
7. *Pat. jap.* 76 103 993 (1976); *CA* 1976, **86**, 141 057.
8. *Pat. jap.* 7 921 491 (1979); *CA* 1979, **91**, 21 813.
9. *Pat. jap.* 8 060 513 (1980); *CA* 1980, **93**, 115 447.
10. *Pat. USA* 4 465 806 (1984); *CA* 1984, **101**, 193 147.
11. *Pat. jap.* 61 233 055 (1986); *CA* 1987, **106**, 121 011.
12. *Pat. jap.* 81 127 614 (1980); *CA* 1983, **98**, 110 845.
13. *Pat. jap.* 57 179 215 (1982); *CA* 1983, **98**, 144 477.
14. *Pat. jap.* 87 240 757 (1987); *CA* 1990, **112**, 21 802.
15. *Pat. EP* 302 484 (1989); *CA* 1989, **111**, 135 400.
16. Fekete F.: *Polym. Plast. Technol. Eng.* 1986, **25**, 25.
17. Fekete F., Knowles R. B.: Materiały „39<sup>th</sup> Ann. Conf., Reinf. Plast./Compos. Inst.”, SPI 1984, 14-C.
18. Królikowski W., Nowaczek W., Penczek P., Rudnik E.: *Polym. Polym. Comp.* 1993, **1**, 467A.
19. Królikowski W., Nowaczek W., Penczek P., Rudnik E.: *Angew. Makromol. Chem.* 1993, **204**, 3519, 85.
20. Rosińska J., Bończa-Tomaszewski Z., Królikowski W., Nowaczek W., Penczek P.: Materiały Konferencyjne „Kompozycje i kompozyty polimerowe, Pomerania-Plast 2001”, Szczecin—Międzyzdroje, str. 105—108.