

MARIUSZ OLEKSY, HENRYK GALINA

Politechnika Rzeszowska, Wydział Chemiczny  
ul. W. Pola 2, 35-959 Rzeszów

## Tiksotropowe, nienasycone żywice poliestrowe o przedłużonej trwałości z zastosowaniem modyfikowanych smektytów

### THIXOTROPIC UNSATURATED POLYESTER RESINS OF PROLONGED DURABILITY WITH MODIFIED SMECTITES ADDED

**Summary** — The durability and reactivity of saturated polyester resins modified with smectites (added to enhance compatibility and resistance to sedimentation) (Table 2) were studied in relation to the structure of the substituent at the nitrogen atom in quarternary ammonium  $(R_1R_2R_3R_4)N^+X^-$  salts (Table 1). Altogether 56 salts were examined. Bentonite was used as smectite. The effect of the ammonium salts was evaluated by comparison with the model system (styrene + maleic anhydride), commercial unsaturated polyester resin and commercial pre-accelerated resin (Tables 3, 4, Figs. 1, 2). The quarternary ammonium salt added directly to the resin or present in the modified bentonite, enhanced the durability of the resin with the reactivity only slightly affected. The salts with one aromatic substituent (benzyl) and the other aliphatic (systems with salt 21) proved best.

**Key words:** unsaturated polyester resins, modification, quarternary ammonium salts, smectites, durability and gelation time.

W celu uzyskania wymaganej trwałości podczas składowania roztworów nienasyconych żywic poliestrowych (UP) w reaktywnym monomerze, konieczne jest stosowanie inhibitora polimeryzacji. Ponieważ żywice te już wobec niewielkiej konwersji ulegają sieciowaniu i stają się nierozpuszczalne, zapewnienie niezawodnej odporności na samorzutną polimeryzację jest w ich przypadku wyjątkowo ważne. Stabilność UP można ocenić oznaczając czas inhibicji (trwałości) wg normy [1] w podwyższonej temperaturze (50°C i 70°C).

W praktyce często mamy do czynienia z preakcelerywanymi żywicami poliestrowymi zawierającymi wbudowany przyspieszacz utwardzania. Klasyczne nienasycone żywice poliestrowe są preakcelerywane albo aminami aromatycznymi, albo związkami kobaltu (II), które wbudowuje się chemicznie w łańcuch poliestru na etapie syntezy. Żywice z wbudowanymi przyspieszaczami zapewniają lepszą powtarzalność właściwości produktów po utwardzeniu i mają większą trwałość w podwyższonej temperaturze niż żywice z przyspieszaczami utwardzania dodawanymi do układu dopiero podczas stosowania. Czas trwałości różnych układów żywica-przyspieszacz może się zmieniać. Na przykład, trwałość preakcelerywanych UP z wbudowanymi aminami wynosi kilka tygodni [2], podczas gdy trwałość UP z dodanymi przyspieszaczami wanadowymi wynosi najwyżej tydzień [3].

Produkowane w Polsce nienasycone żywice poliestrowe typu "Polimal" są stabilizowane dodatkiem ok. 0,01% hydrochinonu lub jego pochodnych jako inhibitorów. Pozwala to na składowanie żywic bez dostępu światła średnio przez 6 miesięcy w temp. 20°C [6]. Świeżo wyprodukowana żywica "Polimal 109" jest stabilna w temp. 50°C przez około 16 dni, a w temp. 70°C — tylko 9 dni [7]. Jeżeli zawierająca stabilizator żywicę wstępnie składowuje się w temperaturze pokojowej przez dłuższy okres, jej samorzutne żelowanie obserwuje się po upływie znacznie krótszego czasu ogrzewania w temp. 50 i 70°C.

Przy użyciu idealnego inhibitora szybkość polimeryzacji po zakończeniu okresu inhibicji powinna być taka sama jak bez dodatku inhibitora — powinno nastąpić tylko przesunięcie chwili zapoczątkowania polimeryzacji. Jednakże inhibitory często działają jako spowalniające [8], tzn. powodują pewne zmniejszenie szybkości polimeryzacji. Zachowanie się inhibitorów zależy od rodzaju monomeru i układu inicjującego oraz od temperatury.

Zależności pomiędzy budową inhibitorów i ich zdolnością do hamowania polimeryzacji badał Hartel na przykładzie porównania aktywności różnych inhibitorów w stosunku do styrenu [9]. Autor ten ocenił ponad 700 związków chemicznych użytych w jednakowych stężeniach molowych.

Aktywnością różnych inhibitorów w nienasyconych żywicach poliestrowych zajmował się Parker [10], który stwierdził m.in., że podstawione benzochinony różnią się względną aktywnością w stosunku do nienasyconych poliestrów; mianowicie zdolność benzochinonów do inhibicji polimeryzacji zmienia się w zależności od rodzaju i położenia podstawników oraz od rodzaju układu inicjującego. Ustalił on szeregi aktywności badanych inhibitorów z punktu widzenia długości okresu inhibicji w układzie: UP-nadtlenek benzoilu [11]. W kolejnej pracy stwierdził, że dodatek podstawionych chinonów do nienasyconego poliestru (w ilości stechiometrycznej w stosunku do inicjatorów niskotemperaturowych umożliwia szybką polimeryzację z utworzeniem stabilnego, częściowo spolimeryzowanego produktu [12]. Parker przebadał działanie inhibujące dużej liczby związków w stosunku do UP.

Mleziwa [13] także badała aktywność inhibitorów zawartych w UP. Analizował on głównie układy UP-nadtlenek benzoilu i UP-wodoronadtlenek ketonu etylowometylowego z dodatkiem hydrochinonu i benzochinonu i nie zaobserwował zależności między okresem inhibicji, a trwałością składowanych UP. Nie stwierdził również proporcjonalności między trwałością żywicy w temp. 110°C i jej trwałością w temperaturze pokojowej. Potwierdza to tezę, że względna aktywność inhibitora jest zależna od temperatury i podważa celowość badania stabilności żywicy w warunkach przyspieszonego starzenia.

Wpływ obecności hydrochinonu, benzochinonu i ich pochodnych na stabilność w okresie składowania oraz na czas żelowania nienasyconych poliestrów wobec nadtlenku benzoilu badał również Edwards [14].

Badając poliestry z ftalanem diallilu jako monomerym sieciującym, Litwin [15] opisał monometylowy eter hydrochinonu i 2,6-di-(*t*-butylo)krezol jako stabilizatory, które nie przeszkadzają w pełnym utwardzeniu żywicy.

Boenig [16] badał wiele inhibitorów zarówno pod względem okresu inhibicji i położenia maksimum temperatury polimeryzacji, jak i w aspekcie wpływu inhibitora na stopień utwardzenia oraz na właściwości końcowe tworzywa, zwłaszcza jego barwę. Opisuje on zastosowanie amin jako stabilizatorów w okresie składowania UP, szczególnie zalecając stosowanie czwartorzędowych soli amoniowych. Związki te można dodawać do gorącego poliestru (w temp. 120°C) w ilości 0,1—0,5% mas. Stosowano chlorek, bromek i octan trimetylobenzyloamoniowy oraz chlorek etylenodipirydynowy.

W celu nadania tiksotropii nienasyconym żywicom poliestrowym często stosuje się modyfikowane gliny smektyczne (smektyty). Gliny smektyczne to minerały charakteryzujące się warstwową budową sieci krystalicznej oraz zdolnością do wymiany kationów. Najbardziej rozpowszechnione spośród nich są bentonity, których główny składnik stanowi montmoryllonit [17].

Smektyty poddaje się modyfikacji chemicznej w celu

poprawienia ich niektórych właściwości, zwłaszcza mieszalności z żywicami syntetycznymi i odporności na sedymentację [18]. Proces modyfikacji polega na obróbce glin w środowisku alkalicznym następującymi czynnikami:

— solami kwasów sulfonowych o długim łańcuchu alifatycznym lub o dużej liczbie skumulowanych pierścieni,

— czwartorzędowymi solami amoniowymi zawierającymi podstawniki alkilowe (często pochodne wyższych kwasów tłuszczowych) albo alkiloarylowe o dużej liczbie węgli,

— kwasami tłuszczowymi lub monomerami akrylowymi.

Celem niniejszej pracy było określenie wpływu podstawnika przy atomie azotu w czwartorzędowych solach amoniowych na trwałość i reaktywność tiksotropowych układów nienasyconych żywic poliestrowych z dodatkiem smektytów modyfikowanych tymi solami. Badaniem objęto 53 czwartorzędowe sole amoniowe. Ich wpływ oceniono stosując układ modelowy (styren + bezwodnik maleinowy), handlową UP oraz handlową preakcelerowaną UP.

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

### Materiały

Z powodu niezadowalającej powtarzalności właściwości różnych partii produkcyjnych UP ("Polimal 103" oraz "Polimal 101-34 B") zdecydowaliśmy się na badanie oprócz żywic handlowych, również modelowego układu składającego się z równomolowych ilości styrenu i bezwodnika maleinowego; stosowano przy tym świeżo destylowany styren i bezwodnik maleinowy rekrystalizowany z toluenu.

Do badań wykorzystywano bentonit o nazwie handlowej "Monobent-W" (produkt dostarczony przez zakład Handlowy SA w Korzeniowie k/Dębicy). Po modyfikacji IV-rz. solami amoniowymi produkt ten charakteryzował się dobrymi właściwościami tiksotropującymi.

Przedmiotem badań były następujące układy (tab. 1, 2):

— układ modelowy (składający się ze styrenu i bezwodnika maleinowego),

— układ modelowy + 2% IV-rz. soli amoniowej,

— układ modelowy + 2% niemodyfikowanego bentonitu,

— układ modelowy + 2% modyfikowanego bentonitu,

— "Polimal 103",

— "Polimal 103" + 2% IV-rz. soli amoniowej,

— "Polimal 103" + 2% modyfikowanego bentonitu,

— "Polimal 101-34 B",

— "Polimal 101-34 B" + 2% IV-rz. soli amoniowej,

— "Polimal 101-34 B" + 2% modyfikowanego bentonitu.

Modyfikację bentonitu przeprowadzono w temp. 70°C w środowisku alkalicznym, stosując wybraną

T a b e l a 1. Wykaz stosowanych czwartorzędowych soli amoniowych o budowie  $(R_1R_2R_3R_4)N^+X^-$ T a b l e 1. List of quaternary ammonium salts  $(R_1R_2R_3R_4)N^+X^-$ 

Numer soli amoniowej <sup>1)</sup>	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	X	Dostawca
1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Fluka
11	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> OH	Cl	Merck
14	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>2</sub> COOH	Cl	Fluka
21	PhCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Merck
24	PhCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub>	Cl	Merck
27	PhCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	Cl	Fluka
29	PhCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> OH	Cl	Merck
32	PhCH <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> OH	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub>	Cl	Sigma
35	PhCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> C <sub>12</sub> H <sub>25</sub>	Cl	Sigma
36	PhCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>37</sub>	Cl	Sigma
43	Ph	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	Merck
51	PhCH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> 6%, C <sub>10</sub> 51%, C <sub>12</sub> 9%, C <sub>16</sub> 4%	Cl	Lonza
52	Ph	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>10</sub> 2%, C <sub>12</sub> 57%, C <sub>16</sub> 11%, C <sub>18</sub> 7%	Cl	Lonza
53	C <sub>8</sub> H <sub>17</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	C <sub>16</sub> 12%, C <sub>18</sub> 37%, C <sub>24</sub> 21%	Cl	ICSO <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> Pełny zestaw badanych soli jest podany w [18].

<sup>2)</sup> Instytut Ciężkiej Syntezy Organicznej "Błachownia", Kędzierzy-Koźle.

T a b e l a 2. Charakterystyka badanych układów

T a b l e 2. Characteristics of systems examined

Symbol układu	Skład układu
SBM (lub A0) (kompozycja modelowa)	Mieszanka 50% mol. styrenu + 50% mol. bezwodnika maleinowego
Al do A53	Układ SBM + 2% soli od 1 do 53 (tabela 1)
AB0	SBM + 2% bentonitu niemodyfikowanego
AB1 do AB53	Układ SBM + 2% bentonitu modyfikowanego solami od 1 do 53 (tabela 1)
P103 (lub PA0)	"Polimal 103"
P101-34B (lub PA'0)	"Polimal 101-34B"
PA1 do PA53	Układ P103 + 2% soli od 1 do 53 (tabela 1)
P'A1 do P'A53	Układ P101-34B + 2% soli od 1 do 53 (tabela 1)
PAB1 do PAB53	Układ P103 + 2% bentonitu modyfikowanego solami od 1 do 53 (tabela 1)
P'AB1 do P'AB53	Układ P101-34B + 2% bentonitu modyfikowanego solami od 1 do 53 (tabela 1)

czwartorzędową sól amoniową. Następnie bentonit suszono, mielono w młynku i przesiewano przez sito o średnicy "oczka" 0,060 mm. Otrzymane zmodyfikowane smektyty przechowywano w eksykatorze nad wyprażonymi sitami molekularnymi. Należy nadmienić, że wg danych producenta badane przez nas czwartorzędowe sole amoniowe nie rozkładają się w warunkach stosowanych podczas modyfikacji. Nie zaobserwowano także objawów ich rozkładu podczas pracy z nimi.

## Metody badań

Oznaczano trwałość i czas żelowania badanych układów.

Metoda oznaczania trwałości zgodnie z normą [1] polega na pomiarze czasu przejścia żywicy ze stanu ciekłego w stan żelu w ustalonej temperaturze (20, 50 lub 70°C); tu stosowaliśmy temp. 50 i 70°C.

Czas żelowania oznaczano zgodnie z normą [19], za pomocą zaprojektowanego i wykonanego w Politechnice Rzeszowskiej aparatu "Zelpenetrator WB2" spełniającego wymagania normy [19]. Umożliwiał on pomiar czasu żelowania i utwardzania oraz śledzenie przebiegu zmiany temperatury mieszaniny reakcyjnej podczas utwardzania.

Odważoną ilość układu umieszczano w kubku polipropylenowym w łaźni o temp. 25°C na ok. 10 minut, następnie dodawano w ilościach zalecanych w normie układ utwardzający DMA/NB, czyli roztwór *N,N*-dimetyloaniliny i pastę nadtlenu benzoilu. W przypadku żywicy preakcelеровanej dodawano wyłącznie NB. Po dokładnym wymieszaniu, włączano stoper i mieszaniną napełniano probówkę do wysokości 75 mm. Po upływie 60 s uruchamiano program sterujący pracą aparatu.

Cały proces pomiaru był sterowany przez program komputerowy, a uruchamiany i nadzorowany przez operatora. Proces pomiaru mógł być przerwany przez operatora w dowolnej chwili, albo przez program sterujący po upływie zadanego czasu (od rozpoczęcia pomiaru lub od chwili osiągnięcia maksymalnej temperatury). Program uruchamiał obroty celki pomiarowej oraz rejestrował i wyświetlał na ekranie następujące parametry:

- czas biegnącego pomiaru i temperaturę układu,
- czas indukcji (czas jaki upłynął od początku pomiaru do wzrostu temperatury o 1°C),
- temperaturę i czas żelowania (jako początek czasu żelowania przyjmowano chwilę, w której temperatura była o 15°C wyższa od temperatury początkowej),
- temperaturę i czas utwardzania (czas, jaki upłynął od początku pomiaru do chwili, gdy zadziałał czujnik wskazujący przekroczenie lepkości granicznej wynoszącej 50 Pa·s w temp. 25°C),
- temperaturę maksymalną i czas, jaki upłynął od początku pomiaru do chwili jej osiągnięcia.

Wyniki pomiaru zapisywano na dysku w pliku tekstowym.

### OMÓWIENIE WYNIKÓW

W niniejszej pracy przedstawiamy i omawiamy tylko wybrane wyniki badań. Pełniejszy ich zestaw można znaleźć w innych opublikowanych pracach [20, 21], w których omówiono wyniki badań właściwości tiksotropowych UP zawierających modyfikowane smektyty.

Wyniki badań dotyczące trwałości w podwyższonej temperaturze oraz reaktywności zawierają tabele 3 i 4.

Jak już wspomniano, w części badań stosowano modelowy układ składający się w równomolowych ilościach z bezwodnika maleinowego i styrenu. W celu uzyskania punktu odniesienia określiliśmy reaktywność (oznaczania trwałości i czasu żelowania) układu modelowego bez dodatku czwartorzędowej soli amoniowej (A0 w tabeli 2) oraz układu składającego się z bezwodnika, styrenu i niemodyfikowanej glinki (AB0).

Następnie wykonano badania reaktywności wszystkich układów — najpierw z dodatkiem soli amoniowej, a następnie z dodatkiem glinki modyfikowanej tą solą. Dla porównania wykonano także badania wpływu budowy badanych IV-rz. soli amoniowych na reaktyw-

ność układów z dwoma gatunkami handlowych UP.

Przykład krzywych żelowania uzyskanych z zastosowaniem "Żelpenetratora WB2" przedstawia rys. 1. Krzywe mają charakter porównawczy i zostały wyznaczone w przypadku układu modelowego A0 oraz układów bez dodatku (AB0) i z dodatkiem soli amoniowej o numerze odpowiadającym numerowi w tabeli 1. Jak widać, sole amoniowe zmniejszają reaktywność układów, która maleje najwyraźniej w przypadku chlorku tetrametyloamoniowego (A1 i AB1).

Jeżeli podstawnikami w czwartorzędowej soli amoniowej są wyłącznie grupy amoniowe to niezależnie od temperatury oznaczania (50 i 70°C) następuje wyraźne przedłużenie czasu żelowania i czasu trwałości w porównaniu z kompozycją modelową (por. A0 i AB0 oraz A1 i AB1 w tabeli 3 i 4).

Zamiana jednej grupy metylowej na benzyłową w czwartorzędowej soli amoniowej (układy A21 i AB21) powoduje tylko niewielkie przedłużenie czasu żelowania, natomiast znaczny, bo około jedenastokrotny, wzrost czasu trwałości w stosunku do układów bez soli (A0 i AB0).

Podobna sytuacja ma miejsce wówczas, gdy zamiast tej grupy benzyłowej występuje grupa fenyłowa (A43 i AB43). Analogiczne układy z żywicą poliestrową (oznaczone symbolami PA, PAB, P'A, P'AB), dają po-

Tabela 3. Czas trwałości układów w podwyższonej temperaturze oznaczony zgodnie z normą [1] z 0,3% dodatkiem *N,N*-dimetyloaniliny (nie dotyczy układów zawierających preakcelerowaną nienasyconą żywicę poliestrową P101-34B)

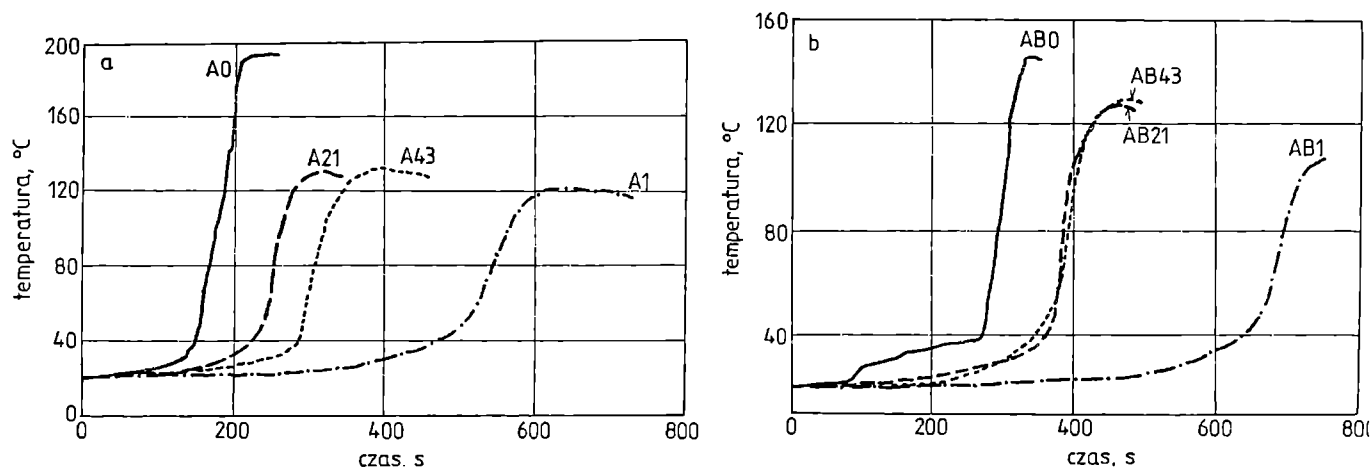
Table 3. Durability of systems at elevated temperature, determined in compliance with the Standard [1] with 0,3% *N,N*-dimethylaniline added (but not to systems containing preaccelerated unsaturated polyester resin P101-34B)

Numer soli amoniowej	Trwałość w temp. 50°C, h						Trwałość w temp. 70°C, h					
	Układ A	Układ AB	Układ PA	Układ PAB	Układ P'A	Układ P'AB	Układ A	Układ AB	Układ PA	Układ PAB	Układ P'A	Układ P'AB
Bez soli	0,90	0,65	14,5	11,6	12,6	9,5	0,75	0,50	14,0	11,0	12,0	9,0
1	1,65	1,05	39,9	29,8	35,9	28,0	1,50	0,90	39,0	29,0	35,0	27,0
11	2,20	1,60	36,6	25,7	34,3	24,6	2,00	1,40	36,0	25,0	33,0	23,5
14	0,70	0,55	14,1	11,2	12,7	9,1	0,50	0,40	13,5	10,0	12,0	8,5
21	14,60	13,50	324,2	191,0	306,7	179,9	14,00	13,00	320,0	187,0	300,0	178,0
24	10,70	9,60	218,0	159,0	208,0	151,0	10,00	9,00	212,0	152,0	206,0	149,0
27	9,50	8,80	179,0	123,0	169,9	117,9	8,50	8,00	174,0	118,0	168,0	117,0
29	11,00	10,00	199,0	131,0	192,0	125,0	10,00	9,00	195,0	129,0	190,0	122,0
32	10,50	8,80	175,0	125,0	168,8	111,9	9,50	8,50	173,0	124,0	168,0	111,0
35	10,90	9,75	218,0	167,0	209,0	164,0	10,00	8,75	215,0	163,0	208,0	160,0
36	10,50	9,50	214,0	160,0	211,0	157,0	9,50	8,50	212,0	159,0	209,0	155,0
43	8,00	7,50	133,5	97,5	129,9	95,6	7,00	6,50	132,5	96,5	128,5	95,0
51	9,00	8,80	201,5	147,0	198,0	137,7	8,00	7,80	200,0	146,0	194,0	135,0
52	9,70	9,20	214,0	164,0	209,8	162,0	7,00	6,50	162,0	122,0	208,0	158,0
53	4,50	3,00	43,0	31,0	39,9	30,2	3,50	2,00	41,0	30,5	39,0	29,0

T a b e l a 4. Czas żelowania w temp. 25°C i maksymalna temperatura utwardzania oznaczone zgodnie z normą [19] układów utwardzanych układem nadtlenkowo-aminowym (oprócz układów zawierających preakcelerowaną żywicę poliestrową P101-34B, do której dodawano tylko nadtlenek benzoilu)

T a b l e 4. Gel time at 25°C and maximum curing temperature, determined in compliance with the Standard [19] for peroxide-amine-cured systems (in addition to systems containing preaccelerated polyester resin P101-34B to which benzoyl peroxide was added only)

Numer soli amoniowej	Czas żel., s	Max temp. utwardzania, °C	Czas żel., s	Max temp. utwardzania, °C	Czas żel., s	Max temp. utwardzania, °C	Czas żel., s	Max temp. utwardzania, °C	Czas żel., s	Max temp. utwardzania, °C	Czas żel., s	Max temp. utwardzania, °C
	Układ A		Układ AB		Układ PA		Układ PAB		Układ P'A		Układ P'AB	
Bez soli	108,3	193,3	161,3	141,9	139,8	144,2	206,5	127,1	133,3	146,7	204,6	128,0
1	204,1	118,8	303,9	108,3	257,0	120,0	356,5	98,6	248,1	121,0	350,1	98,6
11	201,3	121,5	300,8	113,4	242,8	117,6	348,6	102,3	238,7	119,8	332,9	104,5
14	177,3	122,3	260,4	100,9	197,3	118,9	294,5	97,0	193,2	119,8	287,4	99,4
21	114,2	129,8	186,2	126,4	144,2	122,9	213,1	121,7	138,3	123,4	208,2	122,8
24	139,1	109,2	239,2	107,5	168,0	105,6	269,1	103,4	160,3	106,2	260,9	104,2
27	109,3	131,2	180,9	130,8	139,2	127,0	210,5	125,4	137,3	128,5	208,3	127,9
29	134,9	128,9	194,9	126,4	166,3	120,3	221,1	120,0	161,9	121,5	220,9	120,8
32	132,3	127,8	200,1	122,4	158,4	118,9	219,4	117,6	156,8	119,7	216,9	118,5
35	158,4	123,0	274,0	122,8	189,4	117,5	303,2	117,0	187,0	118,9	298,1	117,9
36	162,0	123,3	274,0	122,7	192,3	118,0	304,3	117,2	190,2	118,4	298,0	117,6
43	139,8	120,8	238,1	113,3	169,3	109,9	269,1	101,0	163,4	110,9	257,2	107,3
51	148,3	124,5	257,8	123,3	179,1	120,0	287,3	118,9	176,3	121,5	281,3	120,9
52	151,8	122,9	262,3	120,0	181,3	118,9	291,3	117,9	79,9	119,9	289,3	116,7
53	417,8	111,1	523,4	108,6	447,3	105,4	544,9	94,3	429,3	106,2	530,2	95,2



Rys. 1. Porównanie krzywych żelowania układów: a) A0, A1, A21, A43 oraz b) AB0, AB1, AB21, AB43

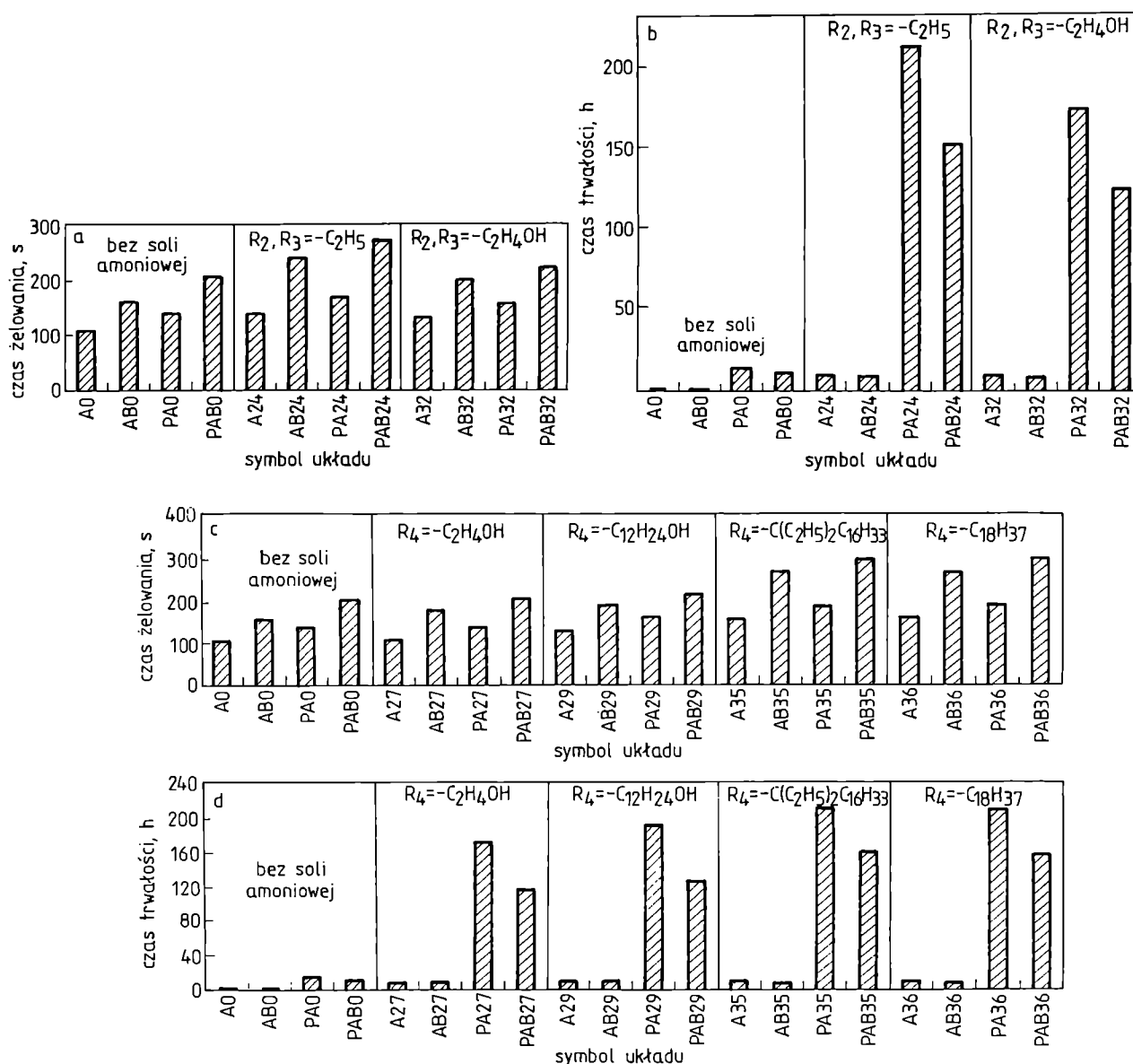
Fig. 1. Gelling curves in systems: (a) A0, A1, A21, A43 and (b) AB0, AB1, AB21, AB43

dobne wyniki.

Jeżeli w soli amoniowej jednym z podstawników jest grupa benzykowa, dwa inne są grupami etylowymi, a czwarty stanowi długi łańcuch alifatyczny zawierający 12 atomów węgla (układy A24, AB24), wtedy zamiana podstawników etylowych na grupy hydroksyetylowe (układy A32, AB32) powoduje pewne skrócenie czasu

żelowania, a nie wywołuje istotnej zmiany czasu trwałości układów (rys. 2a, b oraz tabele 3 i 4). Analogiczny jest wpływ modyfikacji w przypadku układów z żywicą poliestrową (PA24, PA32, PAB24, PAB32, P'A24, P'A32, P'AB24, P'AB32).

Pozostałe wyniki badań trwałości i reaktywności również wskazują, że obecność jednej lub większej liczby



Rys. 2. Wpływ budowy soli amoniowej na wartości czasu żelowania (a, c) oraz czasu trwałości w temp. 70°C (b, d) wybranych układów

Fig. 2. Gel time (a, c) and durability at 70°C (b, d) of selected systems in relation to ammonium salt structure

grup hydroksylowych w łańcuchu alifatycznym powoduje skrócenie czasu żelowania, niemal nie zmieniając przy tym czasu trwałości.

Zwiększenie liczby atomów węgla w jednym z podstawników z 2 do 12 (układy z solami 27, 29) niezależnie od rodzaju pozostałych podstawników powoduje niewielkie przedłużenie czasu żelowania i czasu trwałości (rys. 2c, d oraz tabele 3 i 4).

Gdy jednym z podstawników jest grupa benzylowa, drugi i trzeci są grupami metylowymi, a czwartym jest prosty łańcuch alifatyczny, zawierający osiemnaście atomów węgla (układy z solą nr 36), to zamiana tego ostatniego podstawnika na rozgałęziony łańcuch alifatyczny zawierający niemal taką samą liczbę atomów węgla (układy A35, AB35) prawie nie wpływa na wartości czasu żelowania i czasu trwałości, natomiast bar-

dzo korzystnie zmienia tiksotropowe właściwości odpowiednich kompozycji UP z modyfikowanymi smektytami.

Jeżeli w czwartorzędowych solach amoniowych, w których podstawnikami były wyłącznie grupy metylowe (układ z solą nr 1) dokonamy zamiany dwóch grup metylowych na hydroksybutylowe, spowoduje to skrócenie czasu żelowania i czasu trwałości. Także zamiana grupy metylowej na metylenokarboksyłową wyraźnie skraca czas żelowania. Zamiana ta wpłynęła negatywnie na czas trwałości, który uległ drastycznemu skróceniu i był mniejszy nawet od czasu trwałości układów nie zawierających czwartorzędowej soli amoniowej.

W celu sprawdzenia wybranych rezultatów badań trwałości i reaktywności, wykonaliśmy analogiczne badania w przypadku układów z technicznymi czwarto-

rzędownymi solami amoniowymi (sole 51, 52 i 53 w tabeli 1). Badania te potwierdziły zdecydowanie korzystniejszy wpływ podstawników aromatycznych (grupy benzylowej z soli 51 oraz grupy fenylowej z soli 52) niż alifatycznych (sól 53) na trwałość i reaktywność badanych układów; wpływ ten przejawia się wyraźnym przedłużeniem czasu trwałości i skróceniem czasu żelowania.

#### PODSUMOWANIE

Wyniki naszych badań prowadzą do ogólnego wniosku, że obecność czwartorzędowej soli amoniowej w UP zarówno mieszanej bezpośrednio z żywicą, jak i zawartej w modyfikowanym bentonicie wpływa korzystnie na przedłużenie czasu trwałości. Wpływ ten zależy od budowy czwartorzędowej soli amoniowej.

Najlepsze rezultaty uzyskaliśmy w przypadku soli, które zawierały co najmniej jeden podstawnik aromatyczny (najlepiej benzylowy), a pozostałe były podstawnikami alifatycznymi o liczbie atomów węgla od 1 do 4. Pozytywnie wpływa na czas żelowania obecność w podstawnikach grup hydroksylowych, które powodują skrócenie czasu żelowania, z zachowaniem dostatecznej trwałości żywicy. Niekorzystnie natomiast wpływa obecność grup karboksylowych, które drastycznie zmniejszają czas trwałości, krótszy w tym przypadku od czasu trwałości czystej UP.

Zwiększenie liczby atomów węgla w podstawnikach lub ich nieliniowa budowa powodują przedłużenie czasu żelowania, zwłaszcza w przypadku układów z IV-rz. solami amoniowymi zawierającymi wyłącznie podstawniki alifatyczne; zastosowanie do modyfikacji bentonitu soli zawierającej takie podstawniki polepsza za to właściwości tiksotropowe układów UP—modyfikowany bentonit.

Praca finansowana w części przez Komitet Badań Naukowych w ramach grantu nr 3 T09A 021 14.

#### LITERATURA

1. Norma Polska PN-86/C-89082/09.
2. Jada S. S.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res.* 1983, 22, 14.
3. Svoboda G. R.: *J. Polym. Sci.* 1964, 2, 2713.
4. Kłosowska-Wońkiewicz Z., Jedliński Z.: *Polimery* 1976, 21, 148.
5. Hammersley J.M., Welsh O. J. A.: *Contemp. Phys.* 1980, 21, 593.
6. Stauffer D.: *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* 1976, 72, 1354.
7. Kłosowska-Wońkiewicz Z.: *Polimery* 1970, 15, 355.
8. Katalog produktów Zakładów Chemicznych Organika-Sarzyna w Nowej Sarzynie.
9. Hartel H.: *Chimia* 1965, 19, 16.
10. Parker P. H.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 1963, 2, 102.
11. Parker P. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1962, 6, 25.
12. Parker P. H.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1964, 8, 1443.
13. Mleziva J.: *Kunststoffe* 1966, 56, 619.
14. Edwards D. L., von Bramer P. T.: 17 Techn. Manag. Conf. Reinf. Plastics Div. SPI. Sect. 3-B, Chicago 1962.
15. Litwin J., Beacham H. H.: *Mod. Plastics* 1965, 42, 133.
16. Boenig H. V.: "Unsaturated Polyesters", Elsevier, Amsterdam 1964.
17. Awgustinik A. J.: "Ceramika" (tłum. z ros.), Arkady, Warszawa 1980.
18. Stoch L.: "Minerały ilaste", PWN, Warszawa 1984.
19. Norma Polska PN-87/C-89082/15.
20. Oleksy M.: Rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, Gliwice 1999.
21. Oleksy M., Galina H.: *Polimery* 1999, 44, 430.