

Właściwości mechaniczne usieciowanego izocyjanianami produktu reakcji modyfikowanego oleju sojowego i żywicy epoksydowej^{*)}

Piotr Czub^{1),**)}, Patrycja Kasza¹⁾

DOI: [dx.doi.org/10.14314/polimery.2014.466](https://doi.org/10.14314/polimery.2014.466)

Streszczenie: W wyniku epoksydacji oleju sojowego, a następnie otwarcia, w reakcji z glikolem dietylenowym, powstałych pierścieni oksiranowych (schemat A), otrzymano pochodną hydroksylową oleju sojowego (SDEG). Uzyskaną pochodną wykorzystano w procesie stapiania (schemat B) z małowczątkową dianową żywicą epoksydową EPR 162, prowadzonym wobec tryfenylofosfiny jako katalizatora. Zsyntezowane materiały scharakteryzowano metodami spektroskopii FT-IR (rys. 1) i ¹H NMR (rys. 2), oznaczano zawartość wiązań nienasyconych, grup epoksydowych i hydroksylowych oraz średni ciężar cząsteczkowy i stopień polidispersji (tabela 1 i 2, rys. 3). Hydroksylową pochodną oleju sojowego i produkt stapiania z żywicą epoksydową utwardzono przy użyciu poliizocyjanianów o różnej budowie [wzory (I)–(VI)]: 2,4-diizocyjanianu toluilenu, diizocyjanianu heksametylenu i 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu. Zbadano wybrane właściwości mechaniczne (tabela 4) utwardzonych materiałów (tabela 3) oraz ich strukturę morfologiczną – metodą SEM (rys. 4). Stwierdzono, że produkt procesu stapiania po utwardzeniu ma jednorodną strukturę i charakteryzuje się lepszymi właściwościami mechanicznymi niż pochodna hydroksylowa utwardzona takimi samymi środkami sieciującymi. Obie grupy materiałów na bazie modyfikowanego oleju sojowego wykazują właściwości mechaniczne pośrednie między właściwościami żywicy epoksydowej EPR 162 utwardzonej izoforonodiaminą a żywicą EPR 162 utwardzonej bezwodnikiem metylotetrahydroftalowym.

Słowa kluczowe: olej sojowy, modyfikacja, żywica epoksydowa, proces stapiania, izocyjaniany, sieciowanie, właściwości mechaniczne, struktura morfologiczna.

Study on mechanical properties of the crosslinked with isocyanates product of the reaction of modified soybean oil with epoxy resin

Abstract: The hydroxyl derivative of soybean oil (SDEG) was obtained as a result of the epoxidation of soybean oil followed by the opening of oxirane rings in the reaction with diethylene glycol (Scheme A). This derivative was used in the process of fusion with bisphenol A-based low-molecular-weight epoxy resin EPR 162 (Scheme B), carried out using triphenylphosphine as a catalyst. The as-synthesized materials were characterized using FT-IR (Fig. 1) and ¹H NMR (Fig. 2) spectroscopy and by determining the content of unsaturated bonds, epoxy and hydroxyl groups as well as the number and weight average molecular weights and polydispersity index (Table 1 and 2, Fig. 3). The hydroxyl derivative of soybean oil and the product of the fusion process were crosslinked using polyisocyanates of different structure [Formulae (I)–(VI)]: toluene-2,4-diisocyanate, hexamethylene diisocyanate and 4,4'-methylene diphenyl diisocyanate. The cured materials (Table 3) were characterized for selected mechanical properties (Table 4) and morphological structure using SEM method (Fig. 4). It has been found that the crosslinked product of the fusion process has a homogeneous structure and better mechanical properties than the hydroxyl derivative crosslinked using the same curing agents. Both groups of materials based on the modified soybean oil showed mechanical properties intermediate between those of epoxy resin EPR 162 crosslinked using isophoronediamine and the resin cured with methyltetrahydrophthalic anhydride.

¹⁾ Politechnika Krakowska im. T. Kościuszki, Katedra Chemii i Technologii Polimerów, Wydział Inżynierii i Technologii Chemicznej, ul. Warszawska 24, 31-155 Kraków.

^{*)} Materiały zawarte w artykule stanowią treść wystąpienia podczas konferencji „3rd Workshop Green Chemistry and Nanotechnologies in Polymer Chemistry”, która odbyła się w dniach 24–26 września 2012 r. w Krakowie.

^{**)} Autor do korespondencji; e-mail: pczub@pk.edu.pl

Keywords: soybean oil, modification, epoxy resin, fusion process, isocyanates, crosslinking process, mechanical properties, morphological structure.

Jedną z metod prowadzenia syntezy, tzw. dianowych żywic epoksydowych o dużych ciężarach cząsteczkowych jest proces stapiania mało- lub średnicząsteczkowych żywic z bisfenolem A [1]. W ten sposób jest możliwe otrzymanie żywic wielkocząsteczkowych (tzw. twarдых) o ciężarach cząsteczkowych rzędu 1500–10 000 i liczbie epoksydowej 0,020–0,150 mol/100 g. Na uzyskanie produktów o takich parametrach nie pozwala klasyczna synteza żywic epoksydowych z bisfenolu A i epichlorohydryny, prowadzona najczęściej w rozpuszczalniku organicznym, w środowisku zasadowym. Inną, niewątpliwą zaletą metody stapiania jest prowadzenie syntezy bez użycia rozpuszczalników, silnych kwasów lub stężonych roztworów zasad, a także prostota i możliwość regulowania właściwości produktu końcowego w wyniku doboru stosunków molowych reagentów i rodzaju użytego katalizatora [2]. Wielkocząsteczkowe żywice epoksydowe stanowią ważną grupę produktów, stosowanych głównie jako surowiec do produkcji proszkowych materiałów powłokowych. Do otrzymywania tego typu żywic metodą stapiania można użyć różnego rodzaju bisfenoli i uzyskanych na ich podstawie żywic. Ze względu na budowę bisfenoli, wytworzone na ich bazie żywice są jednak materiałami o małej elastyczności i udarności, a jednocześnie dużej kruchości. Postanowiono więc zbadać możliwość wykorzystania modyfikowanych olejów roślinnych w charakterze surowców w syntezie prowadzonej metodą stapiania.

Oleje roślinne to materiały naturalne, pochodzące ze źródeł odnawialnych, tanie i nietoksyczne, doskonale nadają się do wykorzystania jako surowce w procesach spełniających wymagania tzw. „zielonej chemii” [3]. Modyfikowane oleje roślinne są już od dawna stosowane w przemyśle tworzyw polimerowych w charakterze modyfikatorów, np. plastyfikatorów poli(chloru winylu) [4], ale także jako surowce do produkcji polimerów, np. polioli do syntezy materiałów poliuretanowych [5, 6]. Na świecie prowadzone są intensywne prace nad wykorzystaniem olejów roślinnych do syntezy lub modyfikacji różnego typu polimerów [7–10], jako surowców alternatywnych dla produktów petrochemicznych. Ze względu na funkcjonalność olejów roślinnych (zawartość wiązań nienasyconych, a w efekcie zawartość grup funkcyjnych wprowadzanych w reakcjach z udziałem wiązań nienasyconych), ich epoksydowane pochodne można potraktować jako żywice epoksydowe. Zbadano więc możliwość utwardzania epoksydowanych olejów roślinnych [11, 12], najczęściej jednak są one wykorzystywane jako dodatki do żywic na bazie bisfenoli (współutwardzane z tymi żywicami), poprawiające ich rozlewność [13, 14], elastyczność i udarność [15–17]. W toku wstępnych badań procesu stapiania epoksydowanych olejów roślinnych z bisfenolem A oraz olejów hydroksylowanych z małowcząsteczkową dianową żywicą epoksydową wy-

kazano [18, 19], że w taki sposób można uzyskać interesujące materiały oligomeryczne o różnej zawartości grup epoksydowych i hydroksylowych. W zależności od typu grup dominujących, można takie materiały poddać sieciowaniu przy użyciu różnych, stosowanych powszechnie w technologii żywic epoksydowych, środków sieciujących. Celem przedstawionej pracy była ocena właściwości mechanicznych usieciowanego izocyjanianami produktu reakcji hydroksylowej pochodnej oleju sojowego z wybraną małowcząsteczkową żywicą epoksydową.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

– Spożywczy olej sojowy (FHPU Marlibo, Polska) o liczbie jodowej (LJ) = 132,5 g I_2 /100 g i gęstości 0,918 g/cm³.

– EPR 162 (Hexion Specialty Chemicals, Inc., USA), małowcząsteczkowa żywica epoksydowa na bazie bisfenolu A o liczbie epoksydowej (LE) = 0,584 mol/100 g, lepkości w temp. 25 °C równej 4833 mPa·s i gęstości 1,177 g/cm³.

– BYK A 530 (BYK-Chemie GmbH, Niemcy), środek na bazie związków silikonowych, ułatwiający odpowietrzanie i odpienianie kompozycji.

– Trifenylofosfina (Sigma-Aldrich Sp. z o.o., Polska) o czystości 99 %, katalizator procesu stapiania modyfikowanego oleju sojowego i żywicy EPR 162.

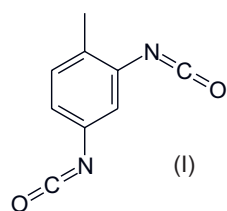
– Desmodur L75 (Bayer MaterialScience, Niemcy), 75-proc. roztwór w octanie etylu aromatycznego poliizocyjanianu na bazie 2,4-diizocyjanianu toluilenu [TDI, wzór(I)], o zawartości wolnych grup NCO 13,3 % mas., lepkości w temp. 23 °C równej 1600 mPa·s i gęstości 1,17 g/cm³, użyty jako środek sieciujący.

– Desmodur N75 (Bayer MaterialScience, Niemcy), 75-proc. roztwór w mieszaninie octanu 1-metoksy-2-propylu i ksylenu (1:1), alifatycznego poliizocyjanianu na bazie diizocyjanianu heksametylenu [HDI, wzór (II)], o zawartości wolnych grup NCO 16,5 % mas., lepkości w temp. 23 °C równej 250 mPa·s i gęstości 1,07 g/cm³, użyty jako środek sieciujący.

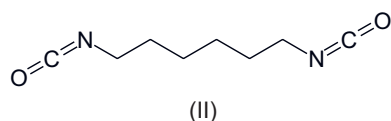
– Desmodur VL (Bayer MaterialScience, Niemcy), aromatyczny poliizocyjanian na bazie 4,4'-diizocyjanianu difenylometanu [MDI, wzór (III)], o zawartości wolnych grup NCO 31,5 % mas., lepkości w temp. 25 °C równej 90 mPa·s i gęstości 1,24 g/cm³, użyty jako środek sieciujący.

– Dabco T-9 (Air Products and Chemicals, Inc., USA), bis(2-etyloheksanian) cyny(II), zastosowany jako katalizator procesu utwardzania izocyjanianami.

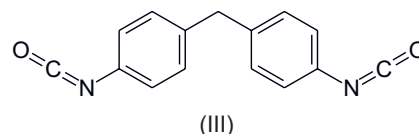
– Epikure Curing Agent 866 (Hexion Specialty Chemicals, Inc., USA), utwardzacz na bazie bezwodnika metylotetrahydroftalowego [MTHF, wzór (IV)], o równoważniku bezwodnikowym 166.



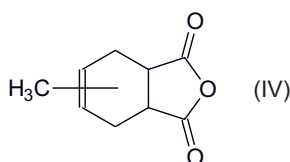
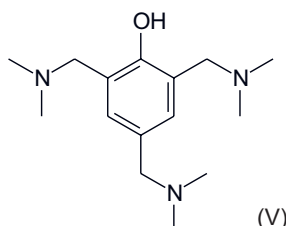
Desmodur L75 (TDI)



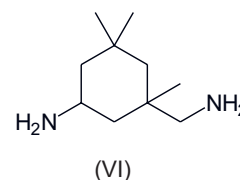
Desmodur N75 (HDI)



Desmodur VL (MDI)

Epikure Curing Agent 866
(MTHF)

Epikure Catalyst 101



Aradur 46 (IFDA)

– Epikure Catalyst 101 (Hexion Specialty Chemicals, Inc., USA), 2,4,6-tri(dimetyloaminometylo)fenol [wzór (V)], katalizator procesu utwardzania przy użyciu bezwodnika metylotetrahydroftalowego, użyty w ilości 2 % mas. w stosunku do masy bezwodnika.

– Aradur 46 (Huntsman Advanced Materials GmbH, Niemcy), utwardzacz na bazie izoforonodiaminy [IFDA, wzór (VI)] o liczbie aminowej 320 mg KOH/g i równoważniku aktywnych protonów 95.

– Tymoloftaleina (POCh S.A., Polska), wskaźnik pH.

– 99,5-proc. kwas octowy, 96-proc. kwas siarkowy(VI), 30-proc. nadtlenek wodoru, toluen, glikol dietylenowy (wszystkie cz.d.a., POCh S.A., Polska), użyte bez dodatkowego oczyszczania.

Synteza epoksydowanego oleju sojowego

Epoksydowany olej sojowy (EOS) zsyntezowano znaną metodą utleniania oleju nadkwasem organicznym, generowanym *in situ*. Stosunek molowy CH_3COOH i H_2O_2 do ilości wiązań nienasyconych w oleju wynosił, odpowiednio, 0,5:1 oraz 1,5:1. W charakterze katalizatora zastosowano H_2SO_4 w ilości 1,6 % mas. w stosunku do całkowitej masy CH_3COOH i H_2O_2 . Roztwór H_2O_2 wkraplano do kolby z mieszaniną substratów w ciągu 1 h w temp. 50–55 °C, a następnie kontynuowano reakcję

przez kolejnych 6 h w temp. 60–65 °C. Po zakończeniu reakcji oddzielano warstwę wodną od organicznej, a warstwę zawierającą epoksydowany olej przemywano gorącą wodą, aż do odmycia kwasu octowego. Odmyty od kwasu produkt poddano destylacji pod zmniejszonym ciśnieniem, w celu usunięcia pozostałości toluenu i wody. Charakterystykę epoksydowanego oleju sojowego przedstawia tabela 1.

Synteza hydroksylowanego oleju sojowego

Pochodną hydroksylową (oznaczoną jako SDEG, tabela 1) otrzymano w wyniku reakcji otwarcia pierścieni oksiranowych w epoksydowanym oleju sojowym za pomocą glikolu dietylenowego. Reakcję prowadzono przez 5 h w temp. 110 °C, przy stosunku molowym glikolu do grup epoksydowych wynoszącym 1,05. Katalizatorem reakcji był kwas siarkowy(VI) w ilości 0,013 mola H_2SO_4 na każdy mol grup epoksydowych w epoksydowanym oleju. Po zakończeniu reakcji i ostudzeniu mieszaniny, kwas siarkowy neutralizowano węglanem(IV) wapnia, a następnie całość przemywano kilkakrotnie gorącą wodą destylowaną. Po oddzieleniu fazy organicznej, oddestylowywano z niej pod zmniejszonym ciśnieniem toluen, pozostałości wody i nieprzereagowany glikol.

T a b l e 1. Charakterystyka otrzymanych pochodnych oleju sojowego

T a b l e 1. Characteristics of the obtained soybean oil derivatives

Symbol produktu	\bar{M}_n	\bar{M}_w	P_d	Liczba jodowa $\text{g I}_2/100 \text{ g}$	Zawartość wiązań nienasyconych $\text{mol}/100 \text{ g}$	Liczba hydroksylowa $\text{mg KOH}/\text{g}$	Liczba epoksydowa $\text{mol}/100 \text{ g}$	Pasma absorpcji w widmie FT-IR, cm^{-1}		
								wiązania nienasycone	grupy epoksydowe	grupy hydroksylowe
OS	987	1071	1,1	132,5 ± 4,6	0,522 ± 0,019	0	0	1653, 3009	–	–
EOS	960	1437	1,5	22,2 ± 0,1	0,087 ± 0,001	22,8 ± 2,1	0,367 ± 0,003	–	823–843	–
SDEG	984	3011	3,1	–	–	208,5 ± 3,2	0,002 ± 0,001	–	–	3248–731

Stapianie hydroksylowej pochodnej oleju sojowego z dianową żywicą epoksydową

W kolbie trójściennej o pojemności 250 cm³, zaopatrzonej w termometr, mieszadło mechaniczne i doprowadzenie gazu obojętnego, mieszało mechaniczne i doprowadzenie gazu obojętnego, umieszczano 61,6 g hydroksylowanego oleju sojowego SDEG, 60,0 g żywicy EPR 162 i 0,139 g (5,29 · 10⁻⁴ mola) trifenylofosfiny. Ilości reagentów obliczono z zależności (1) [20] przy założeniu, że wartość LE produktu końcowego ma wynosić 0,100 mol/100 g.

$$\frac{m_{\text{HO}}}{m_{\text{ZEs}}} = \frac{561 \cdot (LE_{\text{ZEs}} - LE_{\text{ZEK}})}{561 \cdot LE_{\text{ZEK}} + LOH_{\text{HO}}} \quad (1)$$

gdzie: m_{HO} – masa oleju hydroksylowanego (g), m_{ZEs} – masa mała- lub średnicząsteczkowej żywicy epoksydowej (g), LE_{ZEs} – liczba epoksydowa żywicy epoksydowej (mol/100 g), LOH_{HO} – liczba hydroksylowa modyfikowanego oleju (mg KOH/g), LE_{ZEK} – zakładana wartość liczby epoksydowej produktu (0,100 mol/100 g).

Reakcję prowadzono w temp. 150 °C, w atmosferze azotu, przez 24 h, intensywnie mieszając zawartość kolby. Po zakończeniu reakcji schłodzono kolbę reakcyjną aby zapobiec żelowaniu produktu. Charakterystykę otrzymanego produktu przedstawia tabela 2.

T a b e l a 2. Charakterystyka otrzymanego produktu stapiania SDEG i EPR 162

T a b l e 2. Characteristics of the obtained product of the fusion of SDEG and EPR 162

\bar{M}_n	\bar{M}_w	P_d	Liczba hydroksylowa mg KOH/g	Liczba epoksydowa mol/100 g
1834	5133	2,8	125,1 ± 2,5	0,217 ± 0,002

Siecowanie kompozycji

Siecowanie hydroksylowanego oleju sojowego oraz produktu procesu stapiania prowadzono przy użyciu wybranych poliizocyjanianów – Desmodur VL, N75 i L75 – stosując je w ilości stechiometrycznej do ilości grup hydroksylowych w utwardzonym materiale. Po wymieszaniu hydroksylowanego oleju (lub produktu stapiania) z izocyjanianem, dodawano katalizator Dabco T-9 w ilości 0,3 % mas. w stosunku do masy hydroksylowanego oleju (lub produktu stapiania) oraz odpowietrzacz BYK A 530 w ilości 1,0 % mas. w stosunku do masy sieciowanej kompozycji. Po dokładnym wymieszaniu, kompozycje wylewano do form teflonowych i pozostawiano na 24 h w temperaturze pokojowej. Kształtki wyjęte z form wygrzewano przez kolejne 24 h w temp. 80 °C.

Utwardzanie żywicy EPR 162 izoforonodiaminą prowadzono analogicznie. Ilość izoforonodiaminy potrzebną do usiecowania żywicy obliczano z równania (2).

$$m = L_N \cdot LE_{\text{żywicy}} \quad (2)$$

gdzie: m – ilość utwardzacza aminowego (g/100 g żywicy), L_N – liczba aktywnych protonów w utwardzaczynie aminowym, $LE_{\text{żywicy}}$ – liczba epoksydowa żywicy.

W przypadku utwardzania bezwodnikiem metylo-tetrahydroftalowym, niezbędną ilość środka sieciującego obliczano z równania (3).

$$A = \frac{f \cdot LE_{\text{żywicy}} \cdot M}{n} \quad (3)$$

gdzie: A – ilość bezwodnika kwasowego (g/100 g żywicy), $LE_{\text{żywicy}}$ – liczba epoksydowa żywicy, M – masa molowa bezwodnika, f – współczynnik uwzględniający udział reakcji eteryfikacji w procesie utwardzania, wynoszący 1 w przypadku kompozycji zawierających przyspieszacz aminowy, n – liczba grup bezwodnikowych w bezwodniku wynosząca 1.

Mieszanie żywicy z bezwodnikiem oraz dodatkiem katalizatora aminowego ogrzewano w temp. 50 °C przez 30 min pod zmniejszonym ciśnieniem, w celu odpowietrzenia. Odpowietrzoną mieszaninę wylewano do form teflonowych, utwardzano w ciągu 1 h w temp. 130 °C, a następnie przez 3 h w temp. 190 °C.

Metody badań

Charakterystyka otrzymanych pochodnych oleju sojowego i produktu stapiania

– Liczbę jodową (LJ), określającą zawartość wiązań nienasyconych w oleju sojowym przed i po epoksydowaniu, oznaczano metodą Hanusa, zgodnie z PN-EN ISO 3961:2011. Zawartość grup epoksydowych w produktach modyfikacji oleju sojowego i w produkcie procesu stapiania wyznaczano zgodnie z normą PN-87/C-89085/13. W celu określenia liczby hydroksylowej (LOH), próbki modyfikowanego oleju sojowego i produktu stapiania rozpuszczano w DMF z dodatkiem 4-dimetyloaminopirydyny, po czym dodawano mieszaninę acetylującą (bezwodnik octowy w DMF). Po wymieszaniu całości oraz upływie 15 min próbkę miareczkowano wodnym roztworem NaOH wobec tymoloftaleiny, aż do zmiany zabarwienia roztworu na niebieską.

– Wartość liczbowo (\bar{M}_n) i wagowo (\bar{M}_w) średniego ciężaru cząsteczkowego i stopnia polidispersji (P_d) otrzymanych produktów modyfikacji oleju sojowego oraz produktu procesu stapiania wyznaczano metodą chromatografii żelowej (GPC), przy użyciu chromatografu firmy Knauer z detektorem refraktometrycznym. Zastosowano układ 2 kolumn PL-gel (300 × 7,5 mm, średnica ziarna 3 μm, typ porów MIXED-E) z prekolumną, przeznaczonych do analizy oligomerycznych produktów. Analizy wykonano w temp. 25 °C, z zastosowaniem jako eluentu tetrahydrofuranu, suszonego nad metalicznym sodem. Posłużono się kalibracją uniwersalną za pomocą wzorców polistyrenowych.

– Strukturę otrzymanych pochodnych oleju sojowego potwierdzono metodą FT-IR. Widma w zakresie 4000–400 cm⁻¹ rejestrowano przy użyciu spektrofotometrycznym.

T a b e l a 3. Zestawienie utwardzonych kompozycji, poddanych badaniom właściwości mechanicznych

T a b l e 3. List of the cured compositions submitted to mechanical properties testing

Badany materiał	Zastosowane utwardzacze		
	izoforonodiamina	bezwodnik metylotetrahydroftalowy	—
EPR 162 — handlowa małowcząsteczkowa żywica epoksydowa na bazie bisfenolu A i epichlorohydryny			
SDEG — produkt reakcji epoksydowanego oleju sojowego z glikolem dietylenowym	Desmodur L75	Desmodur N75	Desmodur VL
Produkt stapiania oleju SDEG i żywicy epoksydowej EPR 162	Desmodur L75	Desmodur N75	Desmodur VL

metru FTS 165 firmy BIO-RAD. Badano próbki w postaci cienkich filmów naniesionych na pastylki z KBr (liczba skanów próbki i tła wynosiła 32, rozdzielczość — 2 cm^{-1}). Drugą metodą oceny struktury uzyskanych pochodnych była spektroskopia $^1\text{H NMR}$. Widma rejestrowano za pomocą spektrometru Merkury-VX 300 MHz firmy Varian, stosując deuterowany chloroform jako rozpuszczalnik i tetrametylosilan jako wzorzec wewnętrzny.

Badania właściwości mechanicznych utwardzonych kompozycji

Oceniano właściwości mechaniczne próbek przygotowanych zgodnie z odpowiednimi normami (wiosełek, beleczek i walców), utwardzonych kompozycji (tabela 3). Wytrzymałość przy statycznym rozciąganiu, wydłużenie względne przy zerwaniu i moduł sprężystości wyznaczano zgodnie z normą PN-EN ISO 527-1:2012, przy użyciu aparatu Zwick 1445, wyposażonego w ekstensometr, w odniesieniu do próbek w kształcie wiosełek (rodzaj B) i odcinka pomiarowego o przekroju $4 \times 10\text{ mm}$ i długości 50 mm (szybkość testowania 5 mm/min). Za pomocą tego aparatu wyznaczano także wytrzymałość przy statycznym zginaniu, strzałkę ugięcia i moduł sprężystości (PN-EN ISO 178:2011, próbki w kształcie belek prostopadłościennych o przekroju $4 \times 10\text{ mm}$, rozstaw podpór równy 64 mm, szybkość testowania 1,7 mm/min dla materiałów twardych i 10 mm/min dla materiałów elastycznych), a także wytrzymałość i odkształcenie przy statycznym ściskaniu (PN-EN ISO 604:2006, próbki w kształcie walców o średnicy 10 mm i wysokości 25 mm, szybkość testowania 0,8 mm/min). Pomiary twardości metodą wciskania kulki (PN-EN ISO 2039-1:2001) prowadzono przy użyciu aparatu Zwick 3106, przy obciążeniu $F_m = 358\text{ N}$ próbek twardych oraz 132 N i 49 N — próbek elastycznych (czas obciążenia 30 s). Twardość w skali Shore'a A, zgodnie z normą PN-EN ISO 868:2005, badano za pomocą aparatu firmy InSize. Do badania udarności metodą Charpy'ego (bez karbu, PN-EN ISO 179-2:2001) zastosowano aparat ZORN PSW 4J Digital.

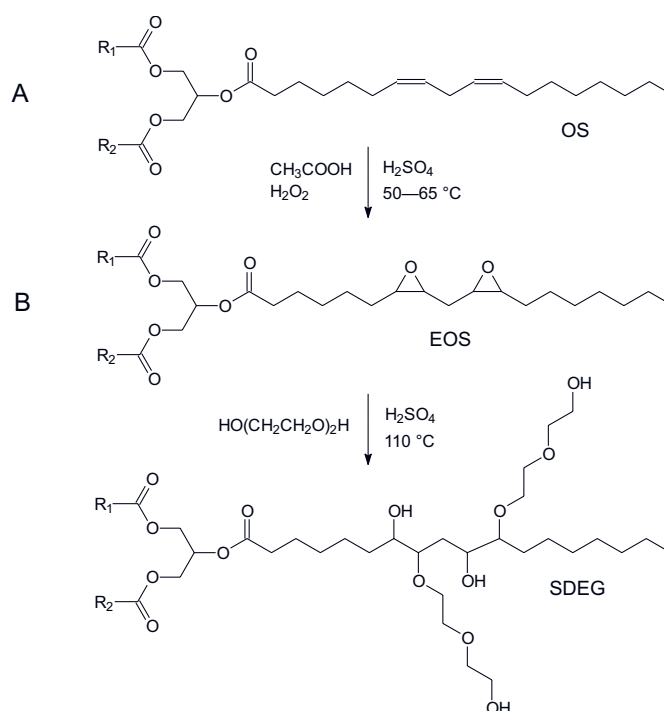
Badania struktury utwardzonych kompozycji metodą SEM

Mikrofotografie przełomów próbek po złamaniu udarnościowym rejestrowano przy użyciu elektronowego mikroskopu skaningowego z emisją polową, z zimną

katodą firmy Hitachi S-4700, wyposażonego w system EDS Noran Vantage, przy napięciu przyspieszającym 10 i 20 kV. Powierzchnię próbki napyłano warstwą węgla, a następnie nanoszono na nią cienki film ze złota.

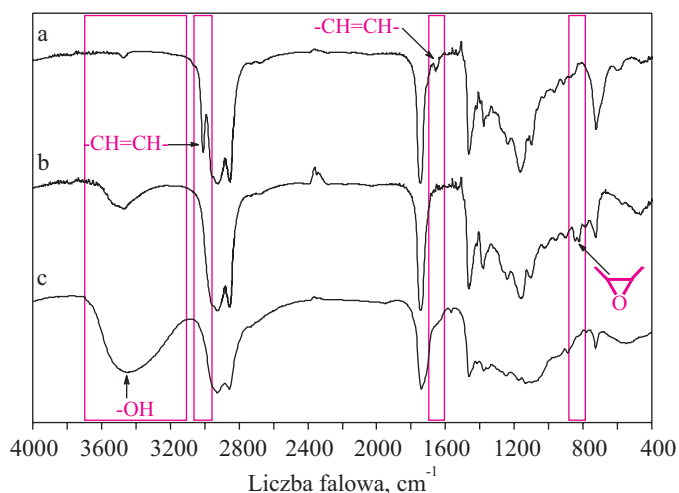
WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Surowcem wykorzystywanym w procesie stapiania z małowcząsteczkową żywicą epoksydową był hydroksylowany olej sojowy otrzymany na drodze dwuetapowej syntezy. Olej sojowy poddano epoksydacji, po czym w reakcji z glikolem dietylenowym zostały otwarte pierścienie oksiranowe (schemat A). Taki przebieg modyfikacji oleju sojowego potwierdzają oznaczenia zawartości grup funkcyjnych (tabela 1) a także widma FT-IR (rys. 1) i $^1\text{H NMR}$ (rys. 2). Widoczne w widmie FT-IR oleju sojowego (rys. 1a) wąskie pasma przy $\nu = 1653$ i 3009 cm^{-1} , odpowiadające drganiom wiązań nienasyconych, nie pojawiają się w widmach produktów modyfikacji. Natomiast w widmie produktu epoksydacji (rys. 1b) przy $\nu = 823$ i 843 cm^{-1} jest widoczne podwójne pasmo o małej inten-



Schemat A

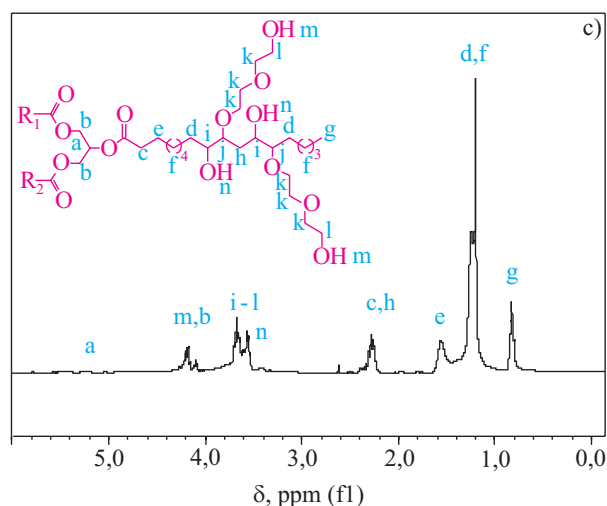
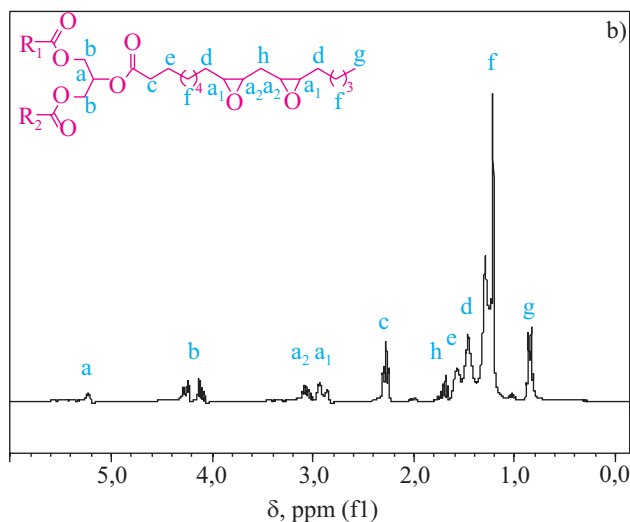
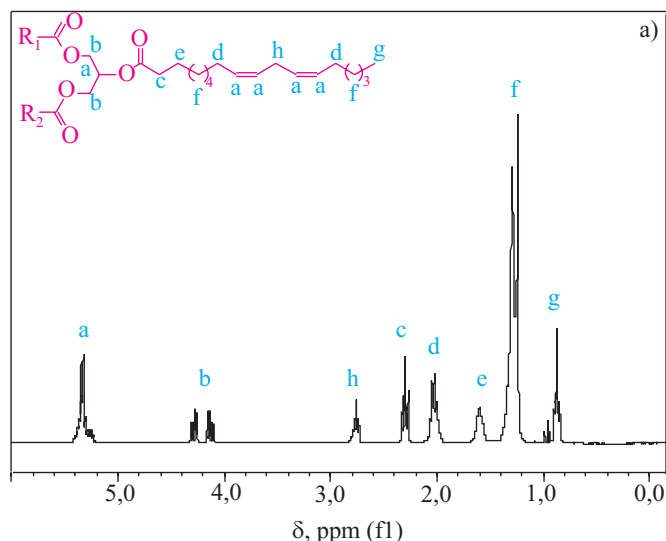
Scheme A



Rys. 1. Widma FT-IR oleju sojowego: przed modyfikacją (a), po epoksydacji (b) i po otwarciu pierścieni epoksydowych w reakcji z glikolem dietylenowym (c)

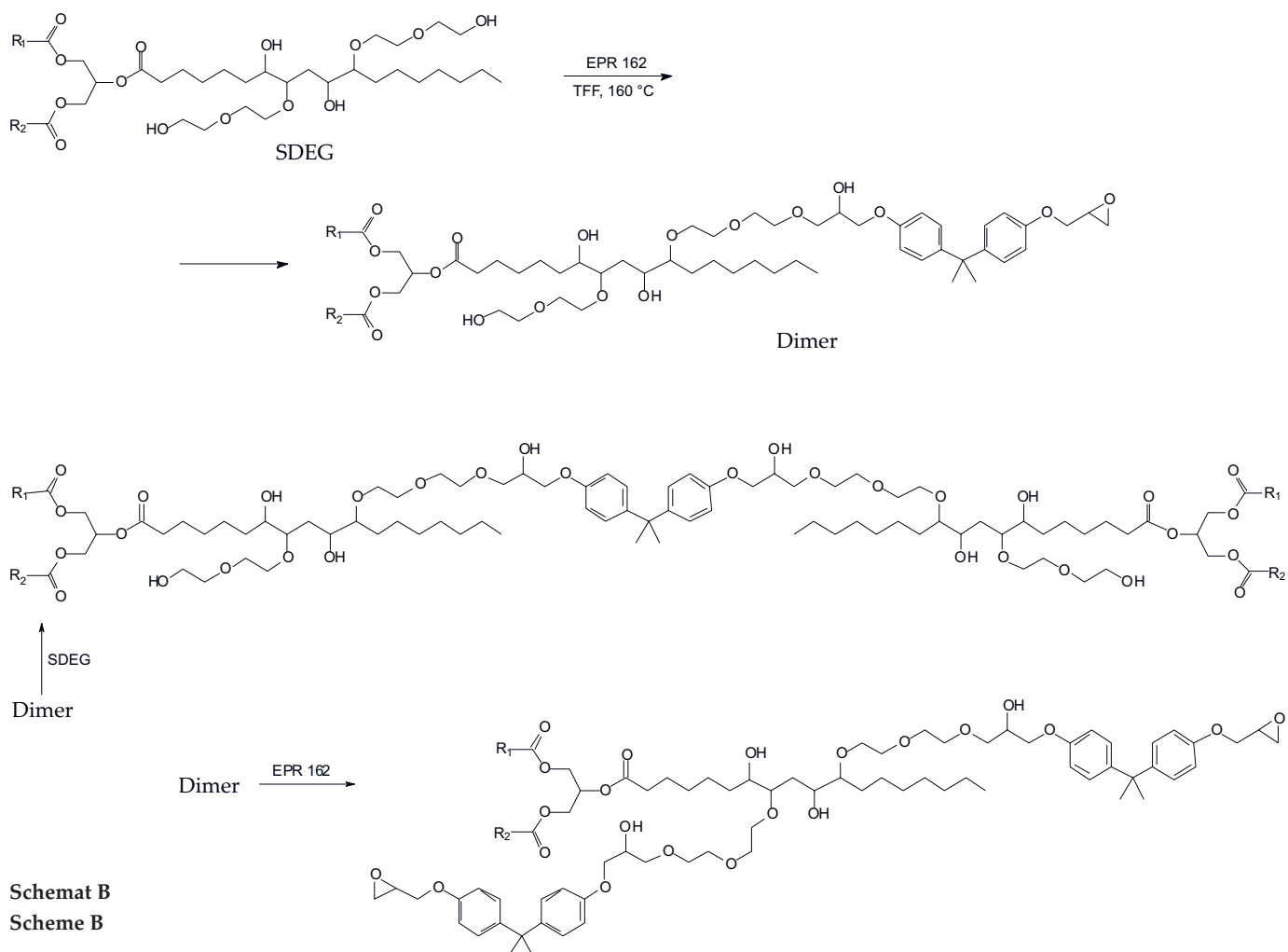
Fig. 1. FT-IR spectra of the soybean oil: before modification (a), after epoxidation (b) and after opening of epoxy rings in reaction with diethylene glycol (c)

sywności, pochodzące od drgań grupy oksiranowej oraz szerokie pasmo w zakresie $3248\text{--}3731\text{ cm}^{-1}$, także o stosunkowo niewielkiej intensywności, świadczące o obecności w strukturze pochodnej grup hydroksylowych. To znaczy, że wiązania nienasycone w oleju sojowym zostały utlenione — głównie do pierścieni oksiranowych, a tylko w nieznanym stopniu do grup hydroksylowych, o czym świadczą też wyniki oznaczeń grup funkcyjnych (tabela 1). Z kolei pasmo pochodzące od drgań grup oksiranowych nie pojawia się na widmie produktu reakcji epoksydowanego oleju z glikolem dietylenowym (rys. 1c), co dowodzi otwarcia pierścieni epoksydowych. Widoczne jest jednak szerokie pasmo o dużej intensywności w zakresie $3092\text{--}3756\text{ cm}^{-1}$, pochodzące od drgań rozciągających grup hydroksylowych. Zmiany w strukturze oleju sojowego, zachodzące w wyniku modyfikacji, widoczne są także w widmach $^1\text{H NMR}$. Występujące w widmie niemodyfikowanego oleju sojowego (rys. 1a) sygnały w zakresie $\delta_a = 5,217\text{--}5,427\text{ ppm}$ pochodzą od protonów -HC=CH- oraz protonu $\text{HC(CH}_2)_2\text{-O-}$ w grupie triglicerydowej. Sygnały w podobnym zakresie, ale o zdecydowanie mniejszej intensywności, występują również w widmach pochodnej epoksydowej i hydroksylowej. Sygnały protonów występujących pierwotnie przy wiązaniach nienasyconych, są jednak przesunięte w kierunku mniejszych wartości pola magnetycznego. I tak, sygnały od protonów grupy epoksydowej (rys. 2b) występują w zakresach $\delta_{a1} = 2,856\text{--}2,946\text{ ppm}$ i $\delta_{a2} = 2,987\text{--}3,104\text{ ppm}$. Analogicznemu przesunięciu ulegają także sygnały protonów grup metylenowych, położonych najbliżej grup epoksydowych ($\delta_d = 1,291\text{--}1,516\text{ ppm}$ oraz $\delta_h = 1,644\text{--}1,779\text{ ppm}$). W widmie pochodnej hydroksylowej (rys. 2c) pojawiają się natomiast sygnały w zakresie $3,6\text{--}3,7\text{ ppm}$, pochodzące od protonu HC-OH , oraz przy



Rys. 2. Widma $^1\text{H NMR}$ oleju sojowego: przed modyfikacją (a), po epoksydacji (b) i po otwarciu pierścieni epoksydowych w reakcji z glikolem dietylenowym (c)

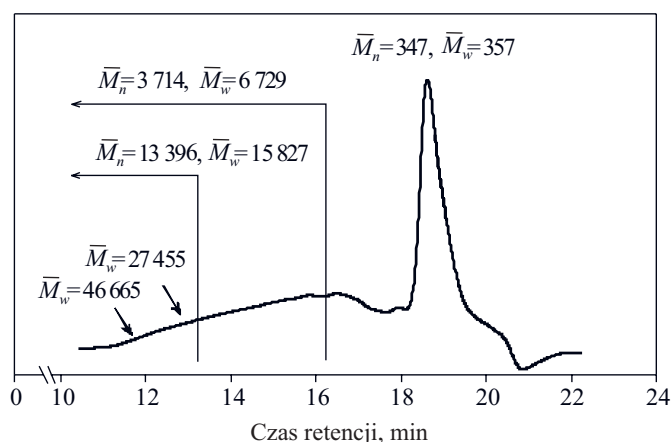
Fig. 2. $^1\text{H NMR}$ spectra of the soybean oil: before modification (a), after epoxidation (b) and after opening of epoxy rings in reaction with diethylene glycol (c)



3,4–3,5 ppm – pochodzące od protonu drugorzędowej grupy hydroksylowej. Sygnały świadczące o obecności w strukturze pochodnej pierwszorzędowych grup hydroksylowych, pochodzących od wbudowanego glikolu dietylenowego, występują w zakresie $\delta_m = 4,143–4,209$ ppm. Z kolei sygnały protonów z fragmentów $-O-CH_2CH_2-O-$ (pochodzących również z wbudowanego glikolu) występują w zakresie 3,6–3,7 ppm.

Hydroksylowane oleje roślinne są związkami wielofunkcyjnymi (wyznaczona funkcyjność otrzymanego oleju SDEG wynosi 3,7). Można się więc spodziewać, że ich reakcje ze związkami dwufunkcyjnymi, jakimi są żywice epoksydowe na bazie bisfenolu A (schemat B), będą prowadziły do powstawania produktów usieciowanych. Z wcześniejszych badań wynika, że przy odpowiedniej regulacji temperatury i czasu prowadzenia reakcji, można jednak otrzymać mieszaninę oligomerycznych, nieusieciowanych produktów o ciężarach cząsteczkowych rzędu: $\bar{M}_n \approx 500–1000$ i $\bar{M}_w \approx 1200–10\,000$ [20]. Reakcję pochodnej SDEG z żywicą EPR 162 przeprowadzono w obecności trifenylofosfiny – typowego katalizatora stosowanego w syntezie wielkocząsteczkowych żywic epoksydowych metodą stapiania. Trifenylofosfina pełni rolę katalizatora reakcji pomiędzy grupami epoksydowymi występującymi w żywicy i pierwszorzędowymi grupami

hydroksylowymi obecnymi w modyfikowanym oleju sojowym, blokuje jednocześnie reakcje grup epoksydowych z, występującymi w modyfikowanym oleju lub tworzącymi się w procesie stapiania, drugorzędowymi grupami hydroksylowymi oraz zapobiega żelowaniu mieszaniny. Ze względu na stosunkowo wysoką temperaturę reakcji, prowadzono ją w atmosferze gazu obojętnego w celu zabezpieczenia mieszaniny reakcyjnej przed utlenianiem. Pomimo długiego czasu prowadzenia reakcji uzyskano produkt o większej niż założona zawartości grup epoksydowych (tabela 2), co jest zgodne z wynikami wcześniejszych badań [20], prowadzonych przy użyciu trifenylofosfiny jako katalizatora. Ponadto, proces stapiania na ogół przerywa się w momencie (wyznaczonym doświadczalnie), umożliwiającym uzyskanie wartości LE maksymalnie zbliżonej do docelowej, ale też uniknięcie żelowania produktu w trakcie reakcji oraz podczas jego chłodzenia po przerwaniu reakcji. Uzyskany produkt jest mieszaniną oligomerów o różnej długości (rys. 3), a także o różnej budowie, wynikającej z możliwości przebiegu rozmaitych reakcji pomiędzy modyfikowanym olejem i żywicą epoksydową (schemat A) (a także dalszych reakcji powstałych dimerów). Odnacza się dużym rozrzutem ciężaru cząsteczkowego (rys. 3) i zawiera oligomery o masowo średnim ciężarze cząsteczko-



Rys. 3. Chromatogram GPC produktu stapiania hydroksylowej pochodnej oleju sojowego SDEG i żywicy epoksydowej EPR 162
Fig. 3. The chromatogram of the product of the fusion process of hydroxyl derivative of soybean oil SDEG and the epoxy resin EPR 162

wym rzędu zarówno 5000, jak i 50 000. Jest to efekt przebiegających po sobie reakcji tworzenia oligomerów o różnej budowie oraz o różnym udziale i dostępności grup funkcyjnych.

Produkt stapiania charakteryzuje się stosunkowo dużą zawartością grup hydroksylowych i dlatego do jego usieciowania wybrano trzy izocyjaniany o różnej budowie (schemat B). Sieciowaniu takimi samymi izocyjanianami poddano również hydroksylową pochodną oleju sojowego. Utwardzanie izocyjanianami prowadzono w temperaturze pokojowej, przy użyciu katalizatora Dabco T-9, przyspieszającego reakcje pomiędzy grupami

hydroksylowymi i izocyjanianowymi. Przygotowano także próbki żywicy EPR 162 usieciowane za pomocą utwardzacza na bazie izoforonodiaminy (schemat B) oraz bezwodnika metylotetrahydroftalowego, stanowiące materiały odniesienia w badaniach właściwości mechanicznych.

W przypadku kompozycji typu dianowej żywicy epoksydowej z epoksydowanym olejem roślinnym, przygotowywanych i utwardzanych metodą jednoetapową (składniki kompozycji miesza się ze sobą i poddaje jednoczesnemu współsieciowaniu), zwykle obserwuje się powstawanie układów dwufazowych [21]. Dzieje się tak dlatego, że składniki kompozycji różnią się polarnością [22], a także reaktywnością grup epoksydowych (terminalnych w żywicy oraz położonych wewnątrz łańcuchów triglicerydów) [23]. Uzyskany produkt stapiania hydroksylowanego oleju sojowego z małowcząstkową żywicą epoksydową charakteryzuje się stosunkowo dużym rozrzutem ciężaru cząsteczkowego, a także zawiera w swojej budowie pierwszo- i drugorzędowe grupy hydroksylowe, pochodzące z modyfikowanego oleju sojowego oraz grupy drugorzędowe powstałe w reakcji oleju z żywicą. Grupy te różnią się reaktywnością w porównaniu z reaktywnością poliizocyjanianów zastosowanych jako utwardzacze. Przeprowadzone metodą SEM (rys. 4a) badania wykazały, że struktura usieciowanego produktu stapiania jest jednorodna i nie występują w niej mikrodomeny modyfikowanego oleju (lub niższych oligomerów), charakterystyczne dla układów żywica epoksydowa-epoksydowany olej (rys. 4b).

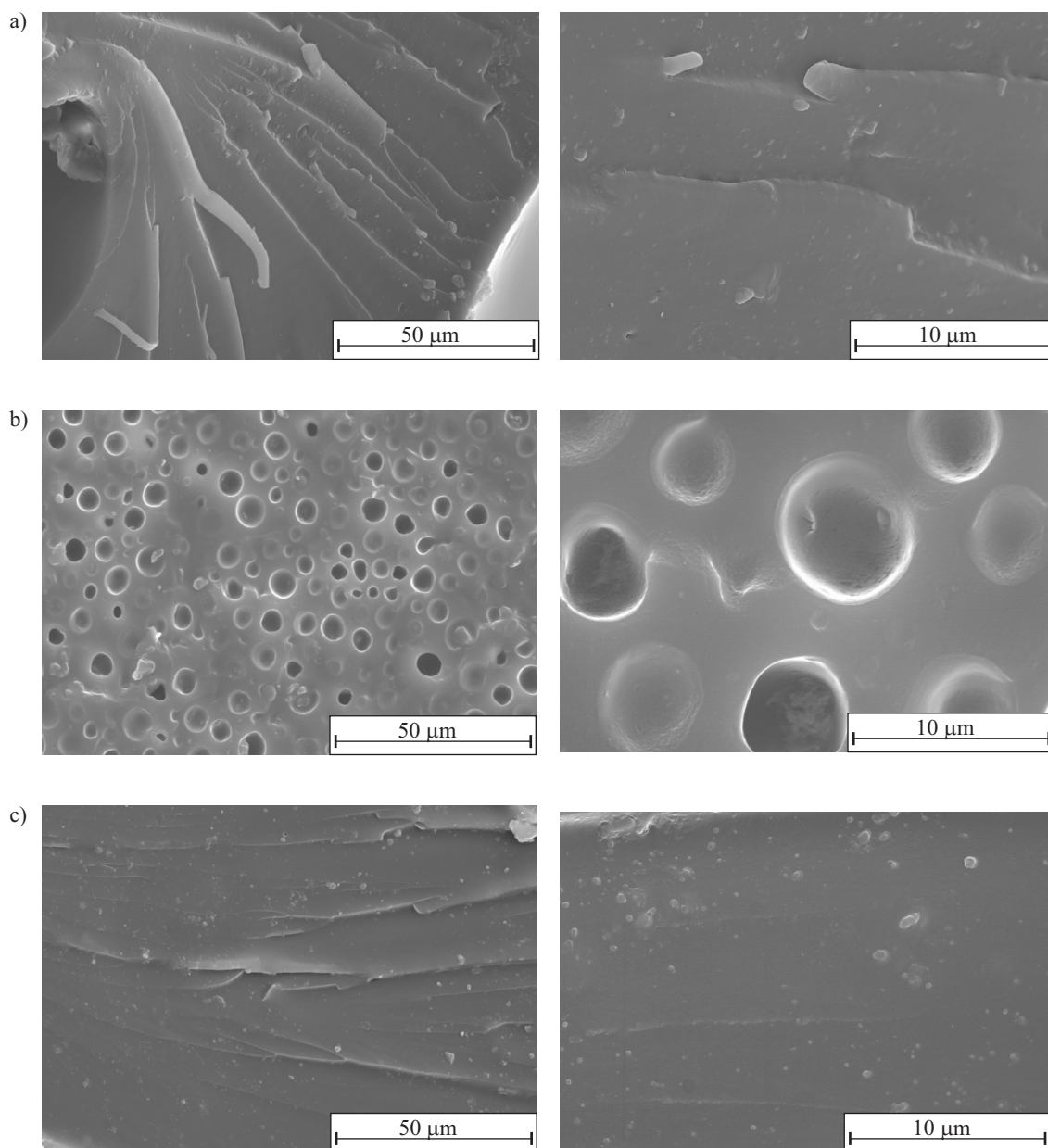
Zbadano wybrane właściwości mechaniczne utwardzonych materiałów, a uzyskane wyniki przedstawiono

T a b e l a 4. Właściwości mechaniczne utwardzonej żywicy EPR 162, poliuretanu na bazie hydroksylowej pochodnej oleju sojowego oraz materiału epoksydowo-poliuretanowego na bazie produktu stapiania oleju SDEG i żywicy EPR 162

T a b l e 4. Mechanical properties of crosslinked epoxy resin EPR 162, polyurethane based on hydroxyl derivative of soybean oil and epoxy-polyurethane material based on the product of the fusion of oil SDEG and resin EPR 162

Właściwości mechaniczne	Badana kompozycja							
	EPR 162		SDEG			produkt stapiania SDEG i EPR 162		
	utwardzacz							
	IFDA	MTHF	TDI	MDI	HDI	TDI	MDI	HDI
Wytrzymałość na rozciąganie, MPa	50,7 ± 1,3	7,6 ± 1,0	23,5 ± 1,5	2,1 ± 0,7	1,4 ± 0,2	21,7 ± 2,1	16,2 ± 1,6	5,6 ± 0,1
Moduł sprężystości przy rozciąganiu, MPa	2177 ± 174,0	435 ± 48,0	477 ± 80,0	11 ± 2,0	5 ± 0,1	354 ± 55,0	552 ± 48,0	22 ± 4,0
Wydłużenie względne przy zerwaniu, %	2,6 ± 0,4	1,0 ± 0,2	8,3 ± 0,7	15,2 ± 3,7	28,8 ± 1,4	2,9 ± 0,2	2,4 ± 0,2	27,7 ± 2,8
Wytrzymałość na zginanie, MPa	67,4 ± 3,0	22,7 ± 3,4	26,2 ± 2,9	8,6 ± 0,3	0,5 ± 0,1	24,2 ± 2,8	27,3 ± 2,8	2,4 ± 0,1
Moduł sprężystości przy zginaniu, MPa	1996 ± 94,0	1455 ± 40,0	672 ± 19,0	136 ± 12,0	7 ± 0,2	607 ± 66,0	649 ± 59,0	31 ± 2,0
Strzałka ugięcia, %	5,4 ± 0,2	1,3 ± 0,3	4,8 ± 0,1	5,4 ± 0,2	4,5 ± 0,6	5,5 ± 0,2	6,2 ± 0,6	5,0 ± 0,7
Wytrzymałość na ściskanie, MPa	67,1 ± 0,9	—	27,4 ± 0,3	—	—	35,4 ± 2,5	17,5 ± 0,6	—
Odkształcenie przy ściskaniu, %	1,8 ± 0,2	—	1,8 ± 0,1	—	—	1,7 ± 0,1	1,7 ± 0,1	—
Twardość metodą wciskania kulki, MPa	131,2 ± 3,7	165,4 ± 6,4	28,8 ± 2,3	—	—	38,8 ± 2,7	25,3 ± 0,8	—
Twardość metodą Shore'a, Sh °A	—	—	—	75,1 ± 3,5	69,2 ± 4,7	—	—	89,7 ± 2,7
Udarność Charpy'ego bez karbu, kJ/m ²	8,8 ± 1,9	4,3 ± 0,2	12,4 ± 0,7	38,9 ± 1,3	—	6,1 ± 0,1	8,7 ± 0,2	21,3 ± 0,3

(—) — materiał zbyt twardy (EPR 162 utwardzona MTHF) lub zbyt elastyczny, żeby można było wykonać pomiar.



Rys. 4. Mikrofotografie powierzchni przełamów po uderzeniowym złamaniu próbek: (a) produktu stapiania utwardzonego MDI, (b) kompozycji na bazie małowcząsteczkowej żywicy epoksydowej, zawierającej 54 % mas. epoksydowanego oleju sojowego, utwardzonej IFDA i (c) pochodnej SDEG utwardzonej MDI

Fig. 4. SEM micrographs of the impact fracture surface of: (a) the product of the fusion process cured with MDI, (b) the composition of low-molecular-weight epoxy resin containing 54 wt % of epoxidized soybean oil cured with IFDA and (c) the derivative SDEG cured with MDI

w tabeli 4. Wytrzymałość mechaniczna przy statycznym rozciąganiu, zginaniu i ściskaniu badanych materiałów zależy od rodzaju użytego środka sieciującego — jego budowy chemicznej. Otrzymane materiały i próbki odniesienia stanowią trzy rodzaje materiałów: epoksydowe (utwardzona poliaminą i bezwodnikiem kwasowym żywica EPR 162), poliuretanowe (utwardzona poliizocyanianami hydroksylowa pochodna oleju sojowego) oraz hybrydowe — epoksydowo-poliuretanowe (utwardzony poliizocyanianami produkt procesu stapiania). Można stwierdzić, że materiały poliuretanowe i hybrydowe wytworzone na bazie modyfikowanego oleju sojowego

charakteryzują się stosunkowo dużą elastycznością oraz wytrzymałością mechaniczną, pośrednią pomiędzy wytrzymałością żywicy epoksydowej utwardzonej izoforonodiaminą a wytrzymałością żywicy epoksydowej utwardzonej bezwodnikiem metylotetrahydroftalowym. Materiały na bazie modyfikowanego oleju sojowego wykazują mniejszą wytrzymałość na rozciąganie i zginanie niż żywica epoksydowa utwardzona izoforonodiaminą, jednak zdecydowanie większe wydłużenie względne przy zerwaniu i większą strzałkę ugięcia.

Spośród utwardzaczy poliizocyanianowych Desmodur L75 zapewnia większą wytrzymałość mechaniczną

(ale jednocześnie najmniejsze wydłużenie względne przy zerwaniu oraz najmniejszą wartość strzałki ugięcia, a także twardość). Materiały o stosunkowo dużej wytrzymałości mechanicznej i twardości uzyskano również, wykorzystując jako środek sieciujący drugi izocyjanian aromatyczny – Desmodur VL. Zgodnie z oczekiwaniami, gdy do usieciowania kompozycji na bazie pochodnych oleju sojowego zastosowano Desmodur N75, otrzymano materiały elastyczne o największym, w porównaniu z materiałami utwardzonymi izocyjanianami, wydłużeniu względnym przy zerwaniu i najmniejszej twardości. Kompozycje utwardzane poliizocyjanianami MDI i HDI odznaczają się najmniejszą twardością (mierzoną w skali Shore'a A), ale jednocześnie największą udarnością. Na mikrofotografii powierzchni próbki produktu stapiania hydroksylovanego oleju sojowego z żywicą epoksydową, utwardzonego MDI (rys. 4a), są widoczne regularne pęknięcia świadczące o kruchej strukturze (podobnie, jak w przypadku żywicy epoksydowej, nawet utwardzonej izoforonodiaminą). Tego typu pęknięcia nie są natomiast widoczne na mikrofotografiach przedstawiających powierzchnię przełomu próbki hydroksylowej pochodnej oleju sojowego utwardzonej MDI (rys. 4c). Wyniki obserwacji struktury powierzchni przełomu obu próbek są zbieżne z uzyskanymi wynikami badań udarności (tabela 4).

Porównanie właściwości otrzymanych materiałów poliuretanowych i epoksydowo-poliuretanowych, utwardzonych przy użyciu takich samych środków sieciujących, prowadzi do wniosku, że materiały hybrydowe wytworzone na bazie produktu stapiania SDEG i EPR 162 charakteryzują się większą wytrzymałością mechaniczną i twardością, ale mniejszą udarnością niż materiały czysto poliuretanowe. Łączą więc w sobie cechy dianowych żywic epoksydowych oraz elastyczność struktury olejów roślinnych. Biorąc pod uwagę ilości reagentów użytych w procesie stapiania, właściwości mechaniczne otrzymanego produktu można porównać z właściwościami kompozycji na bazie analogicznej żywicy epoksydowej, z udziałem ponad 50 % mas. epoksydowanego oleju sojowego [13]. Produkt stapiania utwardzony TDI i MDI charakteryzuje się kilkakrotnie większą wytrzymałością mechaniczną przy statycznym rozciąganiu, zginaniu i ściskaniu (choć z mniejszym wydłużeniem względnym przy zerwaniu i mniejszą udarnością). Ponieważ w procesie utwardzania produktu stapiania uczestniczyły jedynie grupy hydroksylowe, to pozostałe wolne grupy epoksydowe można wykorzystać do dalszego sieciowania lub modyfikacji chemicznej uzyskanego materiału.

WNIOSKI

W procesie stapiania hydroksylowej pochodnej oleju sojowego i małowiskozowej dianowej żywicy epoksydowej, pomimo większej niż 2 średniej funkcyjności reagentów, można otrzymać niesieciowane produkty oligomeryczne, zawierające w swojej strukturze zarówno

wolne grupy epoksydowe, jak i grupy hydroksylowe o różnej rzędowości. Dzięki temu, do utwardzenia produktów stapiania można wykorzystać m.in. poliizocyjaniany i otrzymać materiały hybrydowe epoksydowo-poliuretanowe, o bardzo zróżnicowanych właściwościach mechanicznych, w zależności od budowy zastosowanego środka sieciującego. Wytworzone materiały hybrydowe po utwardzeniu mają jednorodną strukturę morfologiczną i charakteryzują się na ogół lepszymi właściwościami mechanicznymi niż badane materiały poliuretanowe na bazie takiej samej pochodnej oleju sojowego i utwardzane takimi samymi środkami sieciującymi. Obydwie grupy materiałów na podstawie modyfikowanego oleju sojowego wykazują pośrednie właściwości mechaniczne pomiędzy właściwościami wykorzystanej w badaniach żywicy epoksydowej EPR 162 utwardzanej poliaminą IFDA a właściwościami żywicy EPR 162 utwardzanej bezwodnikiem kwasowym MTHF.

LITERATURA

- [1] Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, wyd. IV, WNT, Warszawa 2002, str. 60.
- [2] Górczyk J., Bogdał D., Pielichowski J., Penczek P.: *Polimery* **2006**, 51, 781.
- [3] Meier M.A.R., Metzger J.O., Schubert U.S.: *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 1788, <http://dx.doi.org/10.1039/b703294c>
- [4] Florjańczyk Z., Dębowski M., Chwojnowska E., Łokaj K., Ostrowska J.: *Polimery* **2009**, 54, 609.
- [5] Desroches M., Escouvois M., Auvergne R., Caillois S., Boutevin B.: *Polym. Rev.* **2012**, 52, 38, <http://dx.doi.org/10.1080/15583724.2011.640443>
- [6] More A.S., Maisonneuve L., Lebarbe T., Gadenne B., Alfos C., Cramail H.: *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.* **2013**, 115, 61, <http://dx.doi.org/10.1002/ejlt.201200172>
- [7] Gandini A.: *Macromolecules* **2008**, 41, 9491, <http://dx.doi.org/10.1021/ma801735u>
- [8] Güner F.S., Yağci Y., Erciyes A.T.: *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 633, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.07.001>
- [9] Sharma V., Kundu P.P.: *Prog. Polym. Sci.* **2006**, 31, 983, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2006.09.003>
- [10] Sharma V., Kundu P.P.: *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, 1199, <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2008.07.004>
- [11] *Pat. USA* 2 997 035 (1960).
- [12] Afolabi O.A., Aluko M.E., Wang G.C., Anderson W.A., Ayorinde F.O.: *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1989**, 66, 983, <http://dx.doi.org/10.1007/BF02682623>
- [13] Czub P.: *Polimery* **2006**, 51, 821.
- [14] Czub P.: *Macromol. Symp.* **2006**, 245–246, 533, <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200651377>
- [15] Zhu J., Chandrashekhara K., Flanigan V., Kapila Sh.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, 91, 3513, <http://dx.doi.org/10.1002/app.13571>
- [16] Czub P.: *Polimery* **2008**, 53, 182.
- [17] Czub P., Franek I.: *Polimery* **2013**, 58, 135, <http://dx.doi.org/10.14314/polimery.2013.135>

- [18] Czub P.: *Polym. Adv. Technol.* **2009**, 20, 194, <http://dx.doi.org/10.1002/pat.1252>
- [19] Czub P.: *Macromol. Symp.* **2009**, 277, 162, <http://dx.doi.org/10.1002/masy.200950320>
- [20] Czub P.: „Modyfikowane oleje roślinne oraz produkty chemicznej degradacji odpadowego poli(tereftalanu etylenu) jako ekologiczne surowce do żywic epoksydowych”, Wydawnictwo Politechniki Krakowskiej, Kraków 2008, str. 113.
- [21] Sarwono A., Man Z., Bustam M.A.: *J. Polym. Environ.* **2012**, 20, 540, <http://dx.doi.org/10.1007/s10924-012-0418-5>
- [22] Miyagawa H., Mohanty A.K., Misra M., Drzal L.T.: *Macromol. Mater. Eng.* **2004**, 289, 636, <http://dx.doi.org/10.1002/mame.200400003>
- [23] Altuna F.I., Espósito L.H., Ruseckaite R.A., Stefani P.M.: *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, 120, 789, <http://dx.doi.org/10.1002/app.33097>

Otrzymano 7 V 2013 r.

Zakład Przetwórstwa Polimerów Instytutu Technologii Mechanicznych Politechniki Częstochowskiej
oraz Towarzystwo Przetwórców Tworzyw Polimerowych SIMP
zapraszają do udziału w

II Międzynarodowej Konferencji Naukowo-Technicznej

POLIMERY – NAUKA – PRZEMYSŁ 2014

Częstochowa, Stok k. Bełchatowa, 22–24 września 2014 r.

Przewodnicząca Komitetu Naukowego: prof. dr hab. inż. Elżbieta Bociąga

Przewodniczący Komitetu Organizacyjnego: dr hab. inż. Dariusz Kwiatkowski, prof. PCz

Tematyka Konferencji obejmuje:

- Tworzywa polimerowe, napełniacze, środki pomocnicze, zastosowanie,
- Przetwórstwo tworzyw polimerowych,
- Maszyny, narzędzia, oprzyrządowanie technologiczne do przetwórstwa,
- Problematyka zapewnienia jakości w przetwórstwie,
- Metody badań i oceny cech jakościowych i użytkowych wytworów z tworzyw.

Zapraszamy do udziału w konferencji pracowników naukowych uczelni i placówek badawczych oraz przedstawicieli przemysłu.

Zgłoszenia uczestnictwa w konferencji oraz teksty wystąpień prosimy przesyłać na adres ipp@ipp.pcz.pl lub poprzez stronę internetową do **1 czerwca 2014 r.**

Nadesłane prace, po zrecenzowaniu, zostaną wydrukowane w czasopiśmie „Przetwórstwo Tworzyw”. Wytyczne przygotowania publikacji są dostępne na stronie internetowej konferencji.

Prace wybrane przez Komitet Naukowy zostaną opublikowane w czasopiśmie „Polimery”.

Oplata konferencyjna do 30 czerwca 2014 r.: 1150 zł netto — uczelnie i jednostki badawcze; 1400 zł netto — firmy. Oplata po terminie — odpowiednio, 1250 zł i 1500 zł.

W przypadku zgłoszenia z firm większej liczby uczestników — każda kolejna osoba 15 % rabatu.

Oplata konferencyjna obejmuje: nocleg w pokoju 2-osobowym, materiały konferencyjne, wyżywienie oraz udział w imprezach towarzyszących, parking. Dopłata do pokoju jednoosobowego — 200 zł/os. (dotyczy całego pobytu).

Prosimy o wniesienie opłaty konferencyjnej na konto: Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Mechaników Polskich SIMP PKO BP SA Oddział nr 2 w Częstochowie, Nr rachunku 63 1020 1664 0000 3202 0136 1492

Koszt promocji firmy w formie wkładki reklamowej formatu A4 w materiałach konferencyjnych 850 zł netto (w kolorze) lub stoiska promocyjnego na sali konferencyjnej 1800 zł netto.

Informacje: Sekretariat: mgr Olga Motyka, tel.: 34 325 05 09

<http://ipp.pcz.pl/psi>