

Gélesedési pont meghatározása telítetlen poliészter gyanta exoterm hőeffektusából¹

Gombos Zoltán* – Török Péter** – Vas László Mihály***

Kulcsszavak: telítetlen poliészter gyanta, gélesedési pont, térhálósodás különböző hőmérsékleteken
Keywords: unsaturated polyester resin, gelation point, curing at different temperatures

Summary

Determination of the gelation point from the exotherm heat effect of unsaturated polyester resin. The exotherm heat effect of unsaturated polyester resin during cross-linking reaction at different temperatures (between 10 and 60 °C) was examined in this paper. The gelation point was determined by three different methods: from the inflexion point curve of heat effect (Fig. 1–2), from the viscosity (Fig. 3) and from the intersection of storage (G') and loss (G'') modulus (Fig. 4). The first two methods over estimated the gelation, while the third method give us a good estimation for the minor change of resin flow.

Bevezetés

A hőre keményedő műgyanták nagy csoportját alkotják a telítetlen poliészterek. Alacsony árfekvésükhöz társuló kedvező mechanikai tulajdonságaiknak köszönhetően széles körben alkalmazzák kompozit szerkezetek előállítására. A bennük lévő jelentős mennyiségű sztirol inicializálása után annak exoterm reakciójával alakulnak ki az anyagban a térhálókötések. A reakció beindításához általában katalizátor segítségével szükséges [1, 2, 3], de különböző dózisu elektron besugárzás is alkalmazható [4]. Méréseink során a gyanta hőeffektusa és a reakció ellenőrzése miatt fontos gélesedési pont között kerestünk összefüggést.

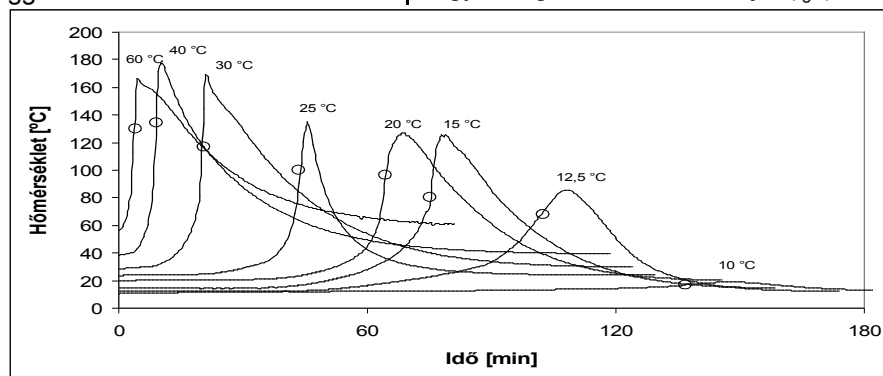
A gélesedési pont meghatározása

A gyanták az ún. gélesedési pont beállta előtt dolgozhatók fel, amikor azok folyóképessége megfelelő határok közt van. Ezt az intervallumot több módszer segítségével határozhatjuk meg. Mi a szakirodalomból vett elvek alapján három egymástól független mérési eredményből határoztuk meg a gyanta gélesedési idejét különböző hőmérsékleteken.

Méréseinkhez VIAPAL VUP 4627 BEMT/56 típusú telítetlen poliészter gyantát használtunk, melyet minden esetben 1,5 % BUTANOX M50 típusú metilelketon-peroxid katalizátorral iniciáltunk. A vizsgálatokat 10 és 60 °C közti hőmérsékleteken végeztük el.

Az exoterm hőeffektus mérése

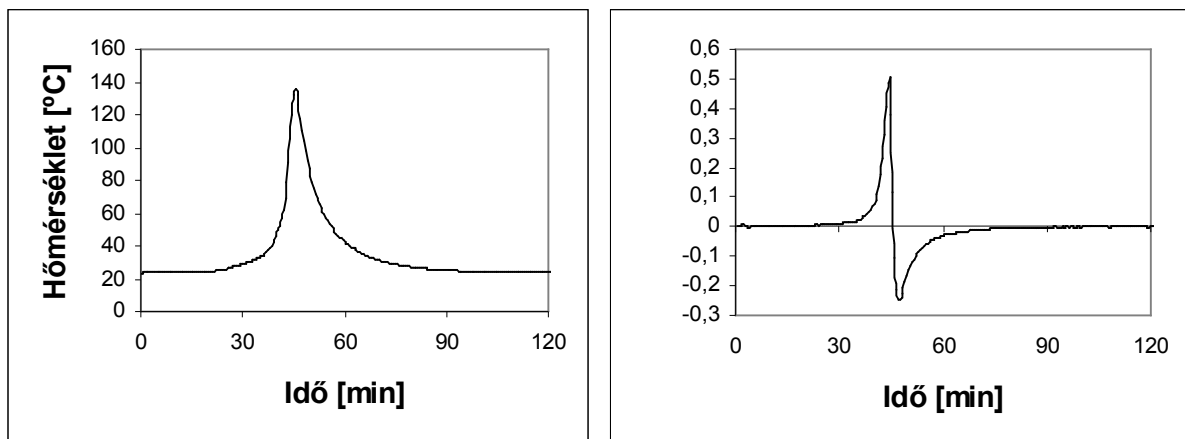
A telítetlen poliészter (UP) gyanta alapanyagának láncreakciója exoterm reakció-jelleget mutat. Az iniciátor bekeverésével a gyanta oligomer-monomer oldatából a térhálósodáshoz vezető polimerizációs láncreakció rövid várakozási idő után hevesen elindul, és néhány percen belül majdnem teljesen végbe is megy. Ezalatt a rendszerek akár 120 °C hőmérséklet-emelkedést is mutatnak [1]. A gyanta exoterm hőeffektusát hőkamrában réz-konstantán termoelem segítségével rögzítettük (1. ábra). A görbéket deriválva határoztuk meg azok inflexió pontját (2. ábra), mely a gyanta gélesedésének idejét (t_{gel}) mutatja.



1. ábra. Vizsgált UP gyanta térhálósodása közben lezajló exoterm hőeffektus különböző hőmérsékleteken
 Fig. 1: The exotherm heat effect of the tested UP resin during its curing at different temperatures

¹Közlésre elfogadva 2006. március 1.

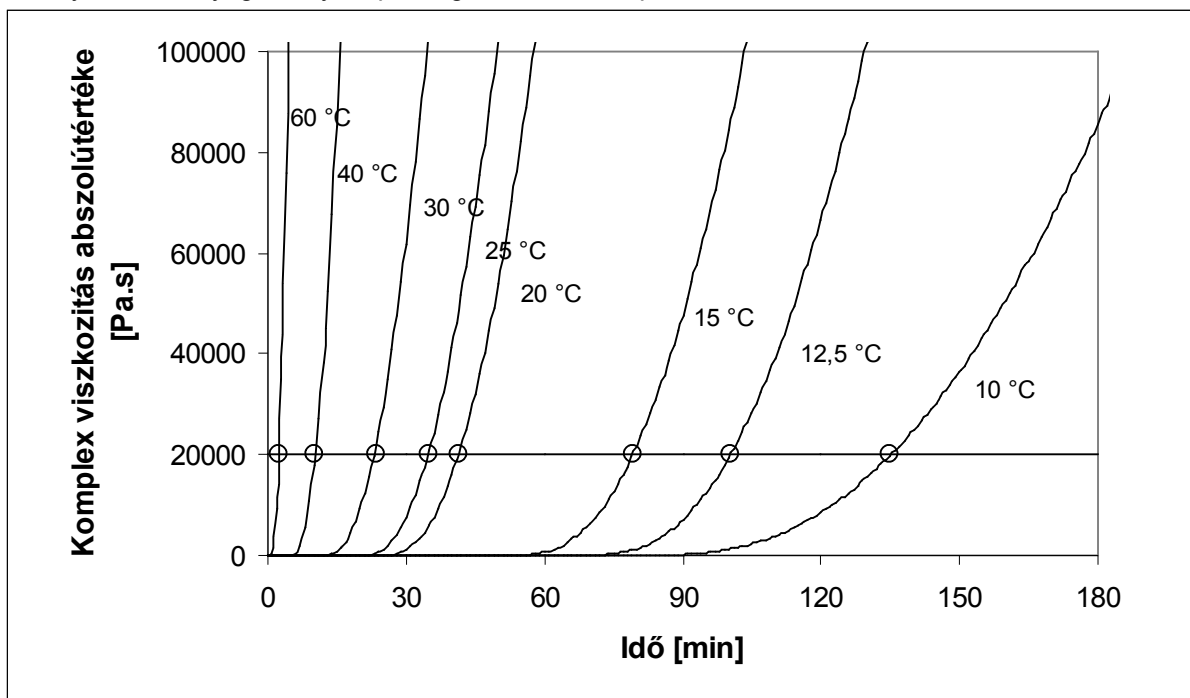
*PhD hallgató, ** egyetemi hallgató, *** egyetemi docens, Polimertechnika Tanszék, BME



2. ábra. 25 °C-os gyanta exoterm hőeffektusa és annak deriváltja
 Fig. 2: The exotherm heat effect of resin being at 25 °C and its derivative

A viszkozitás mérése

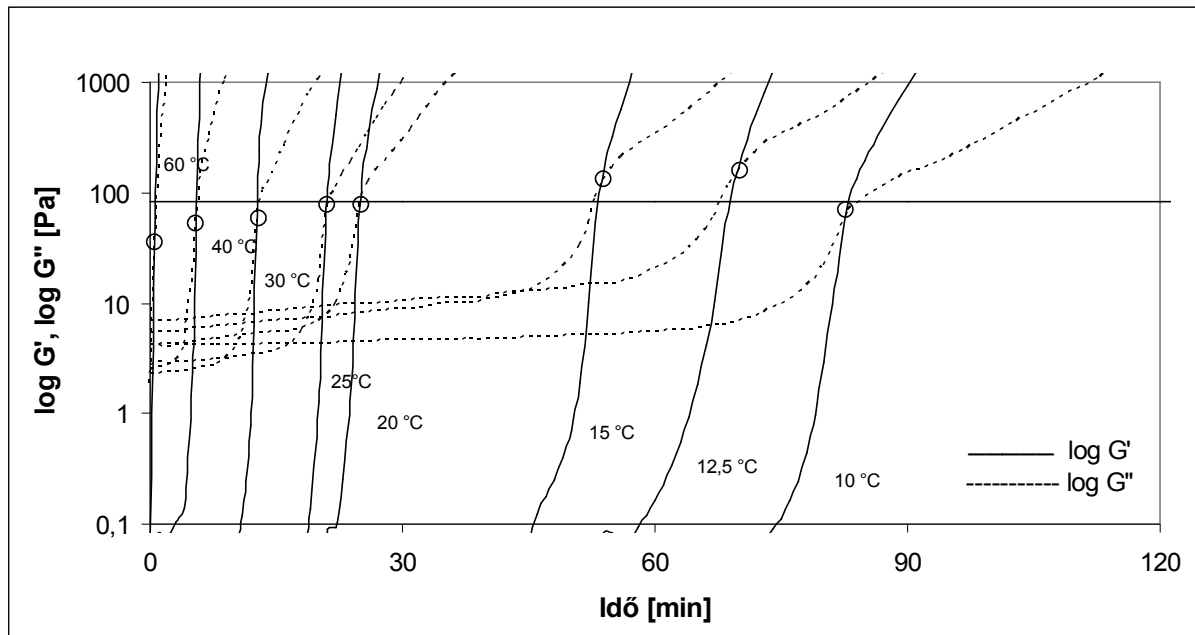
A gélesedési pont egy adott viszkozitási érték felett jelentkeznek. Mi ezt az értéket inicializált gyanta folyóképességének csökkenése során határoztuk meg. A gyanta viszkozitását AR2000 típusú rotációs rheométer segítségével mértük meg. Minden esetben 100 g inicializált telítetlen poliészter gyantából vettünk mintát a vizsgálathoz. A mérés eredményeit a 3. ábra szemlélteti, bejelölve az általunk megválasztott 20 000 Pa.s értékű viszkozitást, amelytől már lényeges folyóképesség csökkenést tapasztaltunk.



3. ábra. Vizsgált UP gyanta viszkozitásának változása térhálósodása közben különböző hőmérsékleteken
 Fig. 3: The viscosity changing during curing of the tested UP resin at a different temperatures

A nyíró modulus mérése

A szakirodalom szerint [5, 6] a gélesedési pont a térhálósodási reakció során létrejövő tárolási (G') és veszteségi (G'') modulus metszéspontjában található. Ez a felismerés onnan ered, hogy alacsonyabb viszkozitás mellett $G'' < G'$ ezért a gélesedés során tapasztalható G' dinamikus növekedése alatt G'' -ot elmetszi. A 4. ábra ezeket a metszéspontokat mutatja.

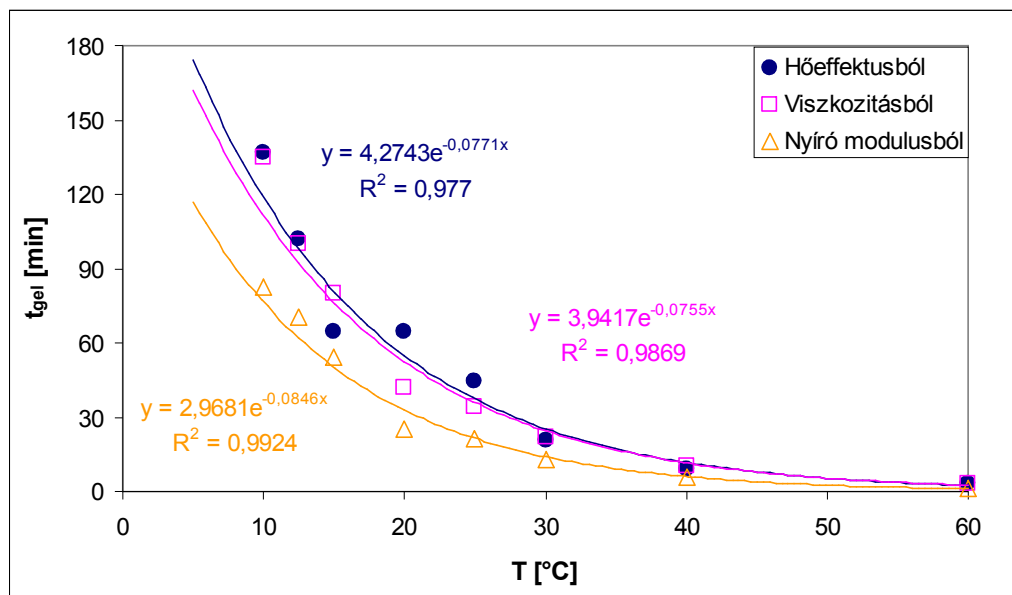


4. ábra. Vizsgált UP gyanta térhálósodása közbeni tárolási (G') és veszteségi (G'') modulusok metszéspontja különböző hőmérsékleteken

Fig. 4: The intersection of storage (G') and loss (G'') modulus during curing of the tested UP resin at a different temperatures

A mérési eredmények kiértékelése

A különböző módokon meghatározott gélesedési időket az 5. ábra szemlélteti, ahol jól látható azok exponenciális jellege. Növekvő hőmérséklet esetén a gélesedési idő exponenciálisan csökkenő tendenciát mutat. A hőeffektusból és viszkozitás meghatározásból adódó gélesedési idők nagyobbak voltak, mint a nyíró modulusból számoltak.



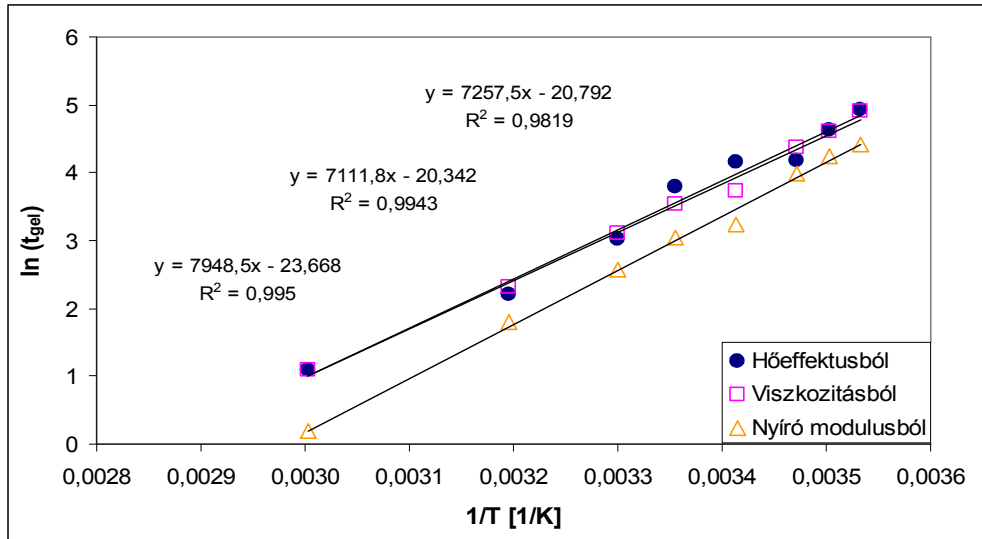
5. ábra. Gélesedési idők különböző módszerekből meghatározva növekvő hőmérséklet esetén

Fig. 5: The gelation time determined by different methods vs. temperature

A gélesedési időkből az Arrhenius-egyenlet [1, 7] segítségével meghatározható a folyamat aktiválási energiája:

$$k = A \cdot e^{\frac{-E}{RT}} \quad (1)$$

ahol k sebességi állandó, A frekvenciafaktor, E aktiválási energia, R univerzális gázállandó (8,3142 J/mol.K) T pedig az abszolút hőmérséklet. Esetünkben az aktiválási energia 59-66 kJ/mol közti értékre adódott a 6. ábra meredeksége alapján.

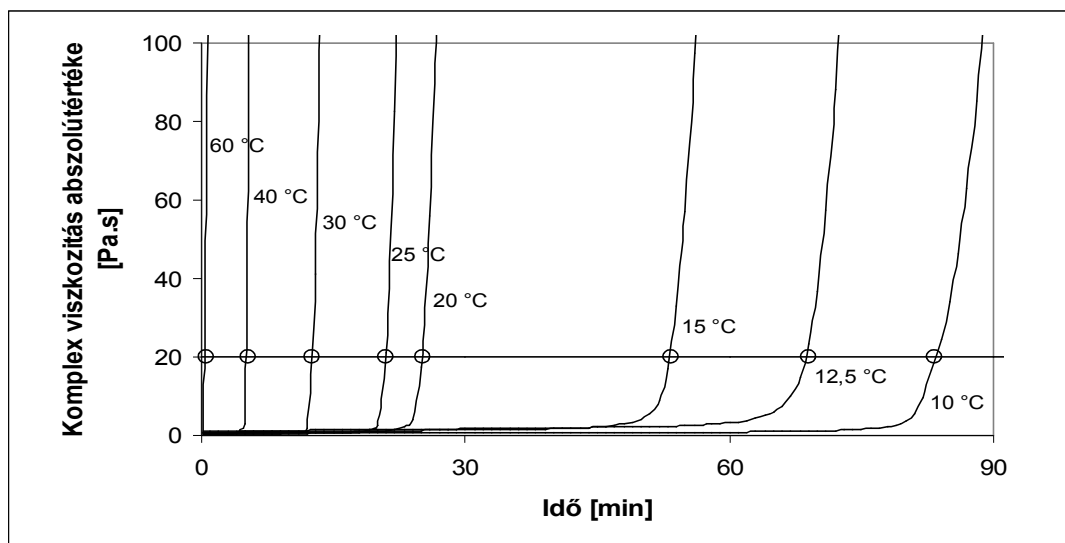


6. ábra. Gélesedés aktiválási energiájának meghatározása
Fig. 6: Determination of the activation energy of the gelation

A 4. ábrán feltüntetett átlagos nyíró modulus értékéből a (2) egyenlet segítségével számítható a komplex viszkózitási tényező abszolút értéke, amelynek eredményét a 7. ábra mutatja 20 Pa.s viszkózitási érték mellett.

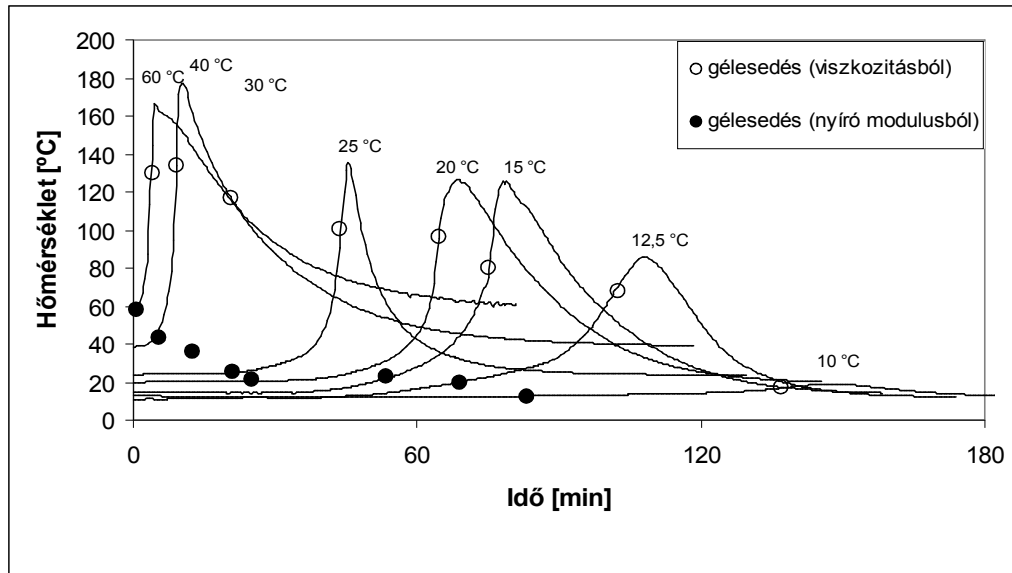
$$|\eta^*| = \frac{|G^*|}{\omega} = \frac{\sqrt{(G')^2 + (G'')^2}}{\omega} \quad (2)$$

ahol η^* a komplex viszkózitási tényező, ω az alkalmazott szögelfordulás ($\omega = 6,284$ rad/s), G^* a komplex nyíró modulus, míg G' tárolási, G'' veszteségi modulus ($G' = G'' = 82,1$ Pa).



7. ábra. Gélesedéshez tartozó idők 20 Pa.s viszkózitás értéknél
Fig. 7: The times to gelation at the viscosity of 20 Pa.s

A 8. ábrán az exoterm hőeffektusokon feltüntettük mind a nyíró modulusok metszéséből adódó (minimum) mind az általunk választott viszkozitásból adódó gélesedési időket (maximum). A gélesedés szobahőmérséklet közelében (15, 20, 25, 30 °C) 5%-os hőmérséklet-növekedés után kezdődik és általában 20%-os növekedés után gyorsul rohamosan a reakció. A gélesedés nagyobb hőmérsékleteken (40, 60 °C) már a folyamat elején gyorsan lejártszódik, viszont kisebb hőmérsékleteken, főleg 10 °C-on a reakció lassú és nem kíséri nagymértékű hőmérséklet-emelkedés.



8. ábra. Gélesedési idő tartomány
Fig. 8: The range of gelation time

Következtetések

A mérések eredményeként azt tapasztaltuk, hogy a gélesedési időre a nyíró modulus módszer szigorúbb becslést ad, azaz az így számolt érték alsó határnak, míg a hőeffektus inflexiós pontjából meghatározott érték a gélesedési pont felső határértékének tekinthető. Az exoterm hőeffektus során 5%-os hőmérséklet-növekedés már a gélesedés kezdeti szakaszára szolgáltat megfelelő értékeket. Ez a vizsgált hőmérsékletek mindegyikére jó becslést ad a feldolgozás során. A gélesedési folyamat hőmérsékletfüggését az Arrhenius-egyenlet írja le és segítségével meghatározható a folyamat aktiválási energiája, mivel a gélesedés ideje arányos a reakciósebességgel.

Köszönetnyilvánítás: A cikk az OTKA T049069 pályázat segítségével valósult meg.

Irodalom

- [1] Czvikovszky T., Nagy P., Gaál J.: A polimertechnika alapjai, Műegyetem Kiadó, Budapest, 2000.
- [2] Műanyagipari Tervezési Segédlet: Telítetlen poliésztergyanták. 1. Általános rész [37-38. sorszámú, A2.5 kódszámú rész (1971. július)]
- [3] Sárközi Z.: Műszaki táblázatok és képletek, Műszaki Könyvkiadó, Budapest, 1977.
- [4] Czvikovszky T.: A fa és a műanyagok társított /kompozit/ rendszereinek kémiája és technológiája, Doktori disszertáció, Műanyagipari Kutató Intézet, Budapest, 1987.
- [5] Kjøniksen, A. L., Nyström B.: Effects of polymer concentration and cross-linking density on rheology of chemically cross-linked poly(vinyl alcohol) near the gelation threshold; *Macromolecules*, 1996, Vol. 29, 5215–5222
- [6] Nijenhuis, K. Te., Winter H.H.: Mechanical properties at the gel point of a crystallizing poly(vinyl chloride) solution. *Macromolecules*, 1989, Vol. 22, 411–414
- [7] Lin H. L., Yu T. L.: Time-temperature transformation of free-volume profile for the curing reaction of unsaturated polyester resin; *Polymer*, 1996, Vol. 37, No. 4, 581-586