

М. Ю. Поліщук, аспірант, В. В. Лебедєв, д-р техн. наук, професор

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКЗОТЕРМІЇ ПРОЦЕСУ СТРУКТУРУВАННЯ ПОЛІЕСТЕРНИХ ОРТОФТАЛЕВИХ ОЛІГОМЕРІВ

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків

Ключові слова: екзотермія, поліестерні олігомери, ортофталеві, ініціатори, прискорювачі, процеси, структурування.

Вступ. Поліестерні олігомери (ПО), зокрема ортофталевого типу (ПОО), є невіддільною складовою сучасної хімічної промисловості та виробництва композиційних матеріалів [1, 2]. Вони використовуються у суднобудуванні, будівництві та ливарних технологіях завдяки їхній економічності та механічній стійкості. Дослідження властивостей ПОО має велике значення для промисловості тому, що для забезпечення конкурентоспроможності полімерних матеріалів, що випускаються, необхідно постійно поглиблювати, конкретизувати теоретичні знання не тільки про методи отримання сучасних високомолекулярних сполук, а й про взаємний вплив вихідних компонентів [3, 4]. Знання залежності аналітичних характеристик, що досліджуються у роботі, дозволить виробляти матеріали з кращими властивостями, ніж сучасні.

Процес перетворення рідкого олігомеру ПОО у твердий полімерний матеріал – структурування, є ключовим етапом виробництва, що відбувається шляхом вільнорадикальної полімеризації [5, 6]. Ця реакція є сильно екзотермічною, тобто супроводжується інтенсивним виділенням теплоти. Критично важливим для технологічного контролю є вивчення та управління екзотермічним піком процесів структурування ПОО. У більшості практичних застосувань при кімнатній температурі для ініціювання затвердіння використовується редокс-система, що складається з метилетилкетонпероксиду (МЕКП) як ініціатора та октоату кобальту як прискорювача [7, 8]. Октоат кобальту діє як прискорювач, каталізуючи розкладання ініціатора. Він знижує енергію активації для розпаду пероксиду, що дозволяє генерувати вільні радикали при низьких температурах [9, 10]. Таким чином, швидкість генерації радикалів і, як наслідок, швидкість виділення теплоти (екзотерма), безпосередньо залежать від концентрації ініціатора та прискорювача. Аналіз параметрів екзотермічного піку (температура, час та сумарна теплота) дозволяє не лише зрозуміти кінетику реакції, але й запобігти термічній деструкції та дефектам структурованих ПОО.

Актуальність представленої роботи обумовлена необхідністю пошуку шляхів оптимізації систем структурування ПОО.

Мета статті – дослідження екзотермії процесу структурування поліестерних ортофталевих олігомерів.

Матеріали та методи. Об'єктами експериментального дослідження були:

– ПОО марки ES-1060-2 (ESKIM KİMYA, Туреччина) – це ненасичений поліестерний олігомер на основі ортофталевої кислоти, який використовується для лиття. Він є еластичним із середньою реакційною здатністю. Найпоширенішим використанням

цієї ПОО є виробництво різних композиційних матеріалів, зокрема склопластиків, кювет, раковин, кухонних стільниць, ніжок столів, гудзиків, прикрас тощо;

– як ініціатор застосовувалися перекис метилетилкетону (ПМЕК) марок LUPEROX K1 S та PROMOX P200TX. LUPEROX® K1 S (Arkema, Франція) – це пероксид метилетилкетону, який використовується для структурування ПОО за кімнатної температури і підвищеній температурі в поєднанні з кобальтовим прискорювачем, як альтернатива дибензоїлпероксид/амінного прискорювача. PROMOX P200TX S (Promo, Італія) – це пероксид метилетилкетону, який використовується для структурування ПОО за кімнатної температури і підвищеній температурі, флегматизована суміш без перекису фталатів;

– прискорювач структурування марки AKCOBALT 6% (Akra Aluminum, Туреччина) – розчин кобальтових солей органічних кислот у стиролі.

Зразки ПОО досліджуваних марок з різним вмістом ініціаторів та прискорювача отримували шляхом зважування розрахункової кількості компонентів на аналітичних терезах і ретельно перемішували. Далі композицію заливали в змащену форму до певної товщини для подальшого дослідження процесів екзотермії структурування на авторській установці. Визначали час гелеутворення та значення екзотермічного піку в композиціях.

Установка була зібрана на основі мікроконтролера ESP32. Був використаний терморезистор PT100 платиновий який має наступні характеристики: діапазон вимірюваних температур -20°C до $+500^{\circ}\text{C}$ ($\pm 2,5^{\circ}\text{C}$), точність $\pm 0,3 - 0,8^{\circ}\text{C}$ (в діапазоні $0-450^{\circ}\text{C}$). Модуль перетворювач MAX31865, використовуються для підключення, обробки і передачі даних із терморезистора до мікроконтролера. За допомогою програмного забезпечення був записаний в пам'ять мікроконтролера csv файл з вимірними даними температури і відповідними часовими рамками (timestamp).

Для вивчення густини структурованих ПОО використано гідростатичний метод згідно ISO 1183-1 для вимірювання густини зразка полімеру об'ємом не менше 1 cm^3 .

Результати. Ненасичені поліестерні олігомери є продуктами поліконденсації багатоатомних спиртів (наприклад, пропіленгліколю), ненасичених двоосновних кислот (переважно малеїнової/фумарової) та ортофталевої кислоти (або її ангідриду). Останній компонент забезпечує базові фізико-механічні властивості та є причиною класифікації смоли як ортофталевої. Основою процесу структурування є кополімеризація ненасичених зв'язків ППО з мономерним розчинником, зазвичай стиролом. Ця реакція призводить до формування просторової сітчастої структури (зшивання). Виділення теплоти (екзотермія) пов'язане з різницею в енергії між подвійними зв'язками та утвореними одинарними зв'язками у зшитому полімері. Для ефективного та швидкого структурування ПОО при кімнатній температурі використовується двокомпонентна ініціююча система, яка функціонує за принципом редокс-каталізу.

Вимірювання екзотермічних параметрів є основним методом для кінетичного дослідження структурування ППО. За допомогою дослідження екзотермії процесу структурування визначаються такі важливі параметри [11, 12]:

- найвища температурас;
- час до максимальної температури, яка досягнута в матеріалі;
- час гелеутворення.

Загальновідомо, що чим швидше структурування ППО, тим меншим час їх гелеутворення. Це критичний показник для запобігання термічній деструкції та контролю усадки. Екзотермічний пік часто має автокаталітичну форму, що відображає прискорення.

рення реакції після досягнення гелі-точки (початок формування тривимірної сітки) та переходу реакції в дифузійний контроль.

Було досліджено вплив вмісту ініціатору та його тип на параметри екзотермії процесу структурування ППО. В таблиці 1 наведено основні рецептури досліджених ППО.

Таблиця 1 – Результати експериментального визначення інтегральної (загальної) кислотності поверхні КГ та термопластичного біопластику марки GEMABIO F

Композиція	Вміст ПОО, % мас.	Вміст ініціатору LUPEROX K1 S, % мас.	Вміст ініціатору PROMOX P200TX, % мас.	Вміст прискорювача АКСОВАЛТ 6%, % мас.
ПОО1	98,7	1,0	–	0,3
ПОО2	98,7	–	1,0	
ПОО3	97,7	2,0	–	
ПОО4	97,7	–	2,0	

Дослідження, проведені вченими [13], однозначно підтверджують, що концентрація та природа системи ініціатор -прискорювач є головним фактором, що контролює екзотерму процесу структурування ПОО.

На рис. 1–4 наведено характеристика екзотермії процесу структурування досліджених ПОО.

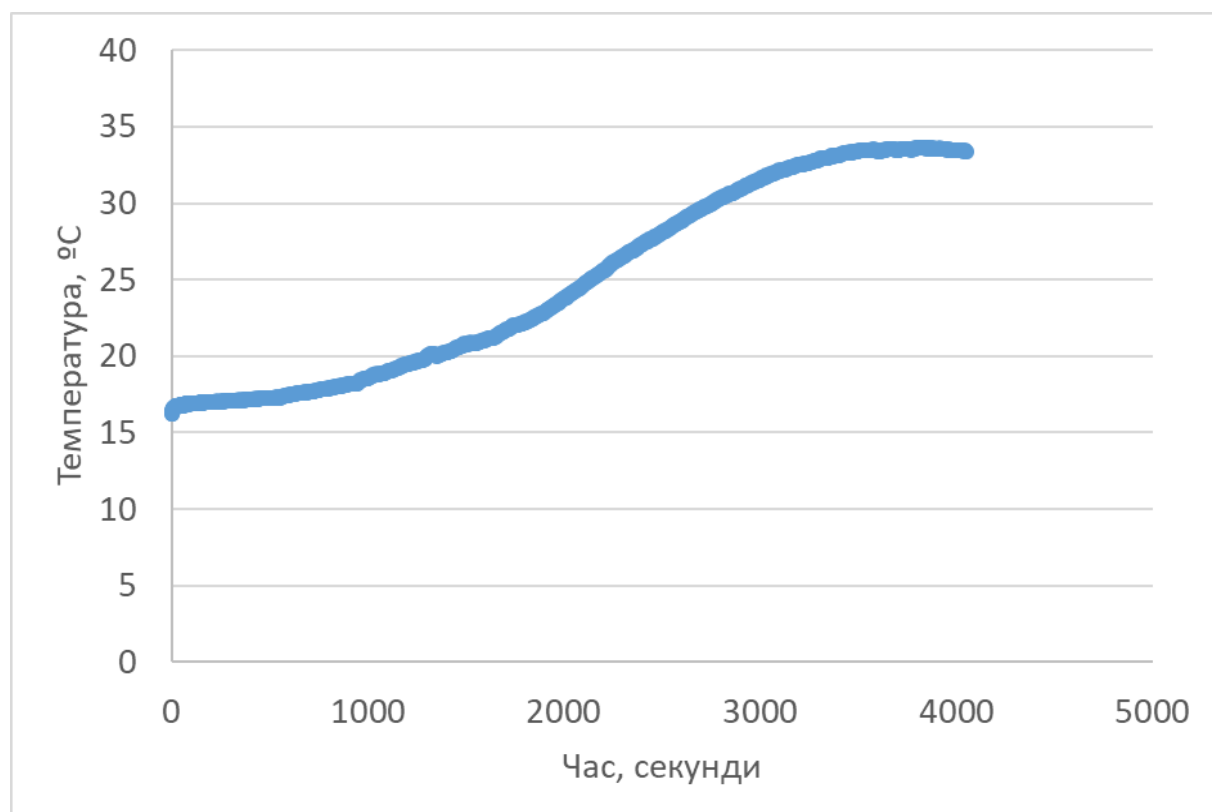


Рисунок 1 – Екзотермія процесу структурування композиції ПОО1

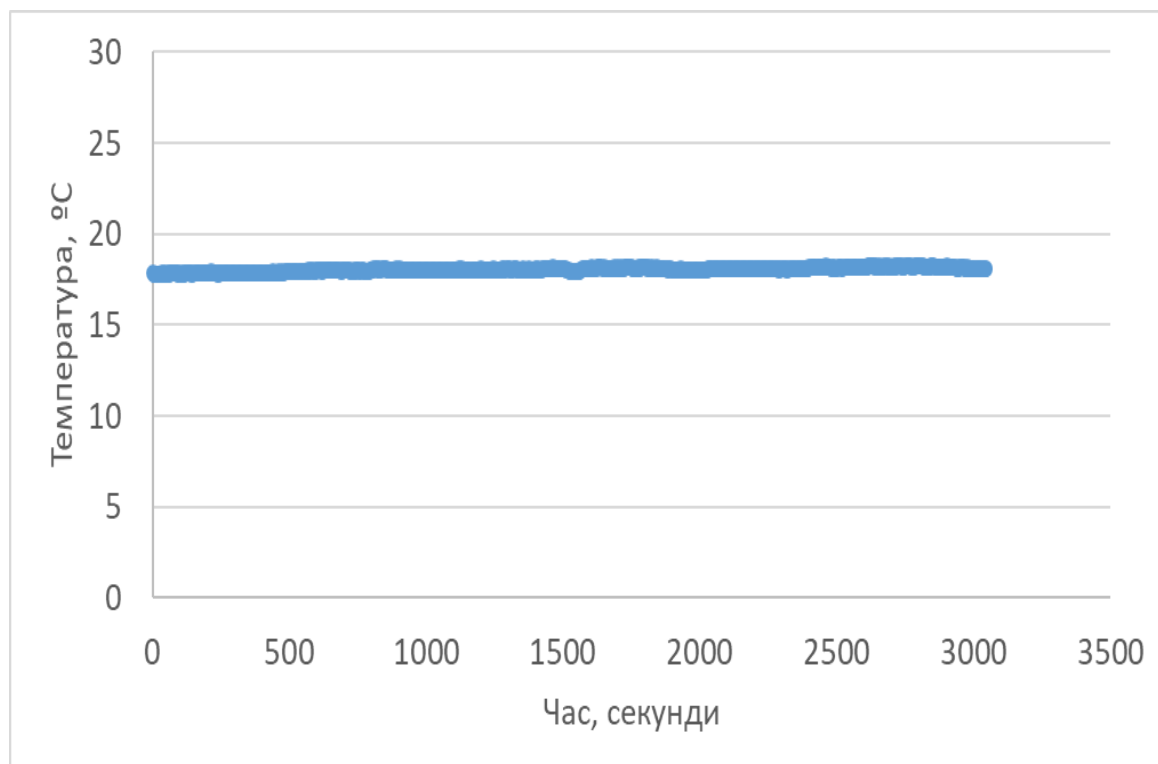


Рисунок 2 – Екзотермія процесу структуризації композиції ПОО2

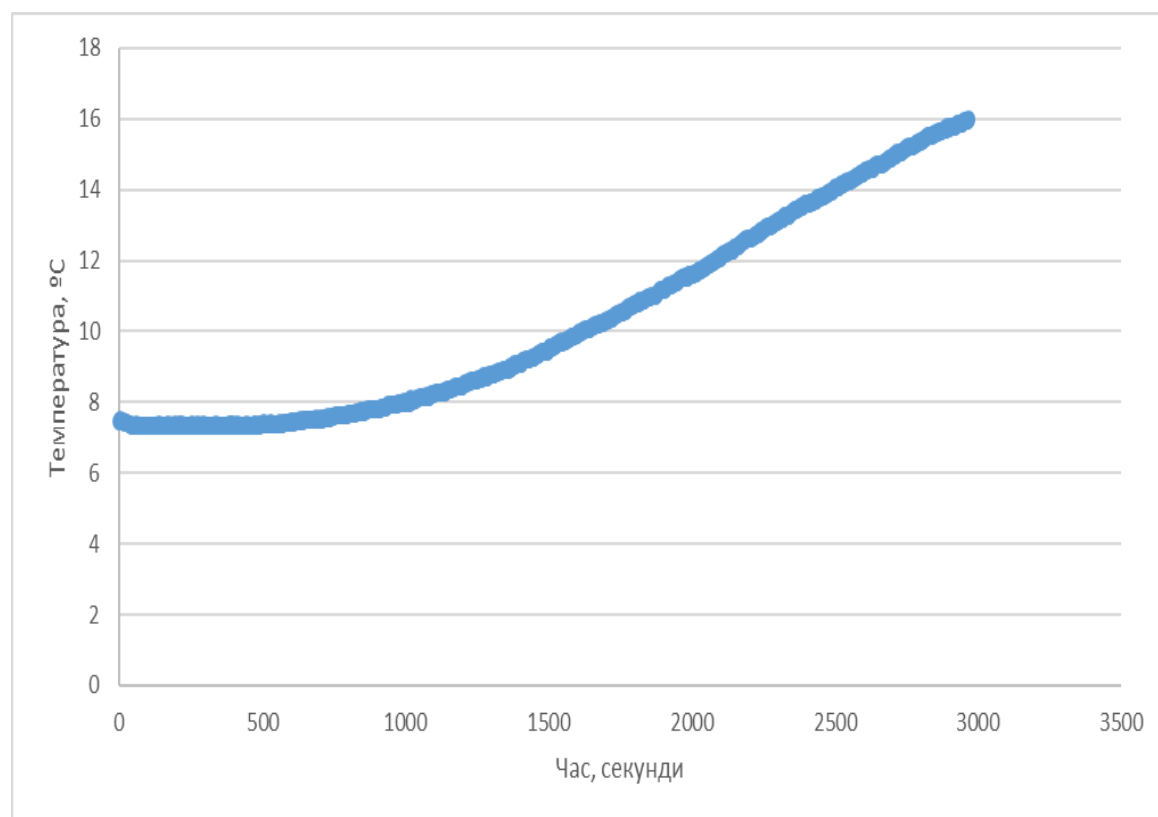


Рисунок 3 – Екзотермія процесу структуризації композиції ПОО3

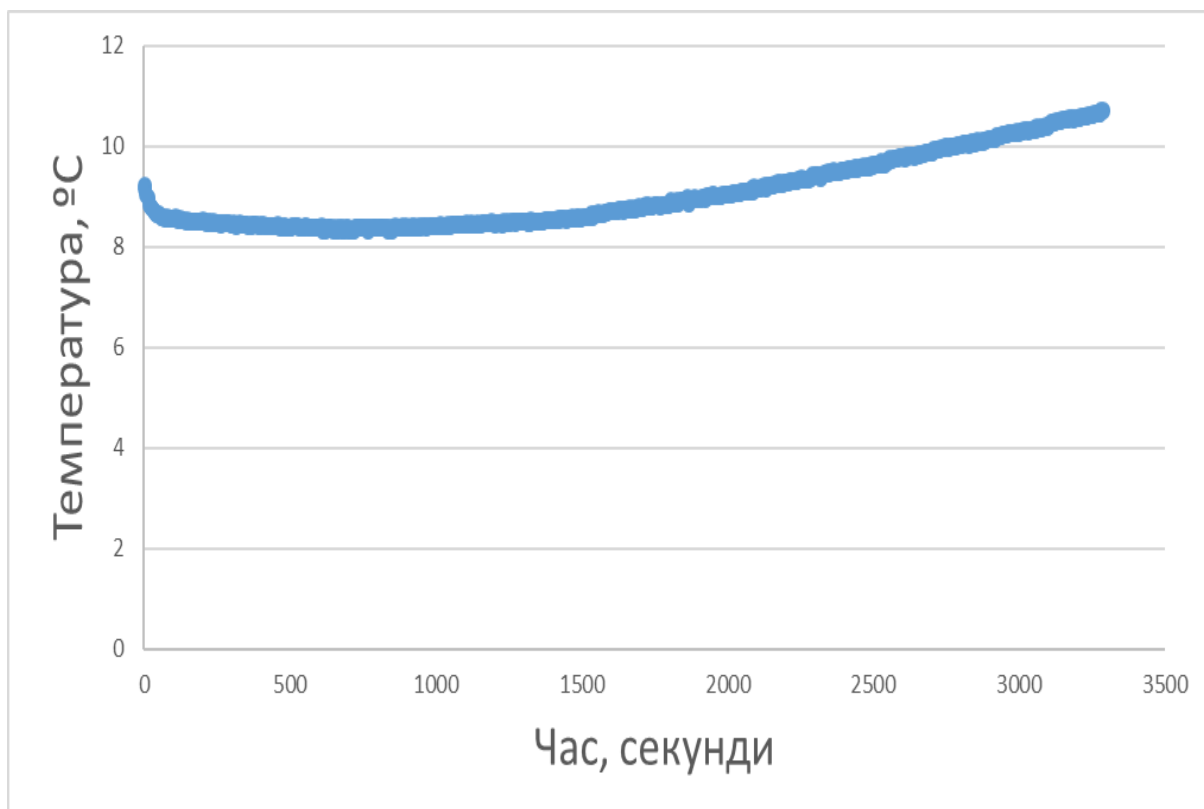


Рисунок 4 – Екзотермія процесу структуривання композиції ПОО4

З даних рисунків 1–4 видно, що для систем LUPEROX K1 S-AKCOBALT 6 % характерне наявність екзотермічного піку, який проявляється в часовому діапазоні структуривання 3500–4000 секунд ППО, зі збільшенням концентрації ініціатору з 1 до 2 % мас. відбувається зменшення екзотермічного перепаду з $\Delta 17^{\circ}\text{C}$ до $\Delta 9^{\circ}\text{C}$, відповідно. В той же час, застосування ініціатору PROMOX P200TX дозволяє значно зменшити рівень максимальної температури екзотермії процесу структуривання та дає змогу провести його без наявності екзотермічного піку. Фактично застосування ініціатору PROMOX P200TX дозволяє проводити процес структуривання при застосуванні прискорувача AKCOBALT 6 % в більш м'яких температурних умовах з достатньою швидкістю генерції радикалів, що забезпечує прискоренню реакцію та зменшення часу гелеутворення і збільшення густини структурованих ПОО (табл. 2).

Таблиця 2 – Характеристика показників структуривання досліджених композицій ПОО

Композиція	Час гелеутворення, хв.	Густина, г/см^3 .
ПОО1	22	1,225
ПОО2	13	1,257
ПОО3	23	1,251
ПОО4	15	1,266

Таким чином, в рамках дослідження екзотермії процесів структурування ПОО доведено ефективність застосування ініціатору PROMOX P200TX, який забезпечує рівномірність процесу.

Висновки. Екзотермічний пік є фундаментальною характеристикою процесу структурування ПОО, ініційованого системою МЕКП/октоат кобальту. Параметри цього піку безпосередньо відображають кінетику вільнорадикальної полімеризації, яка має яскраво виражений автокаталітичний характер. Необхідність уникнення надмірного підвищення температури структурування ПОО та неконтрольованої усадки вимагає точного технологічного контролю дозування прискорювача та ініціатора. Успішне виробництво композиційних матеріалів на основі ПОО базується на кінетичному моделюванні екзотермії, що дозволяє передбачити реакційну здатність суміші та забезпечити повну конверсію подвійних зв'язків при безпечній температурі.

В статті проведено дослідження екзотермії процесу структурування поліестерних ортофталевих олігомерів. Об'єктами експериментального дослідження були ПОО марки ES-1060-2 (ESKİM KİMYA, Туреччина), ініціатори застосовувалися перекис метилетилкетону (ПМЕК) марок LUPEROX K1 S та PROMOX P200TX. LUPEROX® K1 S (Arkema, Франція) та – прискорювач структурування марки AKCOBALT 6 % (Akra Aluminum, Туреччина). Було досліджено вплив вмісту ініціатору та його тип на параметри екзотермії процесу структурування ППО. Було встановлено, що для систем LUPEROX K1 S-AKCOBALT 6 % характерне наявність екзотермічного піку, який проявляється в часовому діапазоні структурування 3500–4000 секунд ППО, зі збільшенням концентрації ініціатору з 1 до 2 % мас. відбувається зменшення екзотермічного перепаду з $\Delta 17^\circ\text{C}$ до $\Delta 9^\circ\text{C}$, відповідно. В той же час, застосування ініціатору PROMOX P200TX дозволяє значно зменшити рівень максимальної температури екзотермії процесу структурування та дає змогу провести його без наявності екзотермічного піку. Фактично застосування ініціатору PROMOX P200TX дозволяє проводити процес структурування при застосуванні прискорювача AKCOBALT 6 % в більш м'яких температурних умовах з достатньою швидкістю генерції радикалів, що забезпечує прискорену реакцію та зменшення часу гелеутворення і збільшення густини структурованих ПОО.

Література

1. Worzakowska M. Thermal analysis of polyesters containing oxirane groups. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008. Vol. 93. P. 799–803.
2. Gieparda W., Rojewski S., Wüstenhagen S., Kicinska-Jakubowska A., Krombholz A. Chemical modification of natural fibres to epoxy laminate for lightweight constructions. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2021. Vol. 140. P. 106171.
3. Li Q., Li Y., Chen Y., Wu Q., Wang S. An Effective Method for Preparation of Liquid Phosphoric Anhydride and Its Application in Flame Retardant Epoxy Resin. *Materials*. 2021. Vol.14. P. 2205.
4. Zhang M., Singh R.P. Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by Al_2O_3 nanoparticles. *Materials Letters*. 2004. Vol. 58. P. 408–412.
5. Boyard N., Vayer M., Sinturel C., Seifert S., Erre R. Investigation of phase separation mechanisms of thermoset polymer blends by time-resolved SAXS. *European Polymer Journal*. 2005. Vol. 41. P. 1333–1341.
6. Penczek P., Czub P., Pielichowski J. Unsaturated polyester resins: Chemistry and technology. *Crosslinking in Materials Science*. 2005. P. 1–95.

7. Saleh H. E. Polyester. *BoD–Books on Demand: Norderstedt*. Germany. 2012.
8. Leroy E., Dupuy J., Maazouz A., Seytre G. Evolution of the coefficient of thermal expansion of a thermosetting polymer during cure reaction. *Polymer*. 2005. Vol. 46. P. 9919–9927.
9. Chatham C. A., Washington A. L. A framework for forming thermoset polymer networks during laser powder bed fusion additive manufacturing. *Additive Manufacturing*. 2023. Vol. 72. P. 103620.
10. Liang Q., Feng X. P., Zhang K., Hui X. M., Hou X., Ye J. R. Effect of curing pressure on the curing behavior of an epoxy system: Curing kinetics and simulation verification. *Polymer*. 2022. Vol. 256. P. 125162.
11. Hsu C. P., Kinkelaar M., Hu P., Lee L. J. Effects of thermoplastic additives on the cure of unsaturated polyester resins. *Polymer Engineering and Science*. 1991. Vol. 31. P. 1450–1460.
12. Li W., Lee L. J. Low temperature cure of unsaturated polyester resins with thermoplastic additives. II. Structure formation and shrinkage control mechanism. *Polymer*. 2000. Vol. 41. P. 697–710.
13. Поліщук М. Ю., Лебедєв В. В. Особливості модифікації ненасичених поліестерних ортофталевих смол для склопластиків. *Теоретичні та практичні дослідження молодих вчених : матеріали XIX Міжнар.наук.-практ. конф. магістрантів та аспірантів. Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»*. Харків. 2025. С. 593.
14. Barakat A., Al Ghazal M., Fono Tamo R. S., Phadatare A., Unser J., Hagan J., Vaidya U. Development of a Cure Model for Unsaturated Polyester Resin Systems Based on Processing Conditions. *Polymers*. 2024. Vol. 16. P. 2391.

Bibliography (transliterated)

1. Worzakowska M. Thermal analysis of polyesters containing oxirane groups. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2008. Vol. 93. P. 799–803.
2. Gieparda W., Rojewski S., Wüstenhagen S., Kicinska-Jakubowska A., Krombholz A. Chemical modification of natural fibres to epoxy laminate for lightweight constructions. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*. 2021. Vol. 140. P. 106171.
3. Li Q., Li Y., Chen Y., Wu Q., Wang S. An Effective Method for Preparation of Liquid Phosphoric Anhydride and Its Application in Flame Retardant Epoxy Resin. *Materials*. 2021. Vol.14. P. 2205.
4. Zhang M., Singh R.P. Mechanical reinforcement of unsaturated polyester by Al₂O₃ nanoparticles. *Materials Letters*. 2004. Vol. 58. P. 408–412.
5. Boyard N., Vayer M., Sinturel C., Seifert S., Erre R. Investigation of phase separation mechanisms of thermoset polymer blends by time-resolved SAXS. *European Polymer Journal*. 2005. Vol. 41. P. 1333–1341.
6. Penczek P., Czub P., Pielichowski J. Unsaturated polyester resins: Chemistry and technology. *Crosslinking in Materials Science*. 2005. P. 1–95.
7. Saleh H. E. Polyester. *BoD–Books on Demand: Norderstedt*. Germany. 2012.
8. Leroy E., Dupuy J., Maazouz A., Seytre G. Evolution of the coefficient of thermal expansion of a thermosetting polymer during cure reaction. *Polymer*. 2005. Vol. 46. P. 9919–9927.

9. Chatham C. A., Washington A. L. A framework for forming thermoset polymer networks during laser powder bed fusion additive manufacturing. *Additive Manufacturing*. 2023. Vol. 72. P. 103620.

10. Liang Q., Feng X. P., Zhang K., Hui X. M., Hou X., Ye J. R. Effect of curing pressure on the curing behavior of an epoxy system: Curing kinetics and simulation verification. *Polymer*. 2022. T. 256. P. 125162.

11. Hsu C. P., Kinkelaar M., Hu P., Lee L. J. Effects of thermoplastic additives on the cure of unsaturated polyester resins. *Polymer Engineering and Science*. 1991. Vol. 31. P. 1450–1460.

12. Li W., Lee L. J. Low temperature cure of unsaturated polyester resins with thermoplastic additives. II. Structure formation and shrinkage control mechanism. *Polymer*. 2000. Vol. 41. P. 697–710.

13. Polishchuk M. Yu., Lebediev V. V. Osoblyvosti modifykatsii nenasychenykh poliesternykh ortohtalevykh smol dlia skloplastykiv. *Teoretychni ta praktychni doslidzhennia molodykh vchenykh* : materialy XIX Mizhnar. nauk.-prakt. konf. mahistrantiv ta aspirantiv. Natsionalnyi tekhnichnyi universytet «Kharkivskyi politekhnichnyi instytut». Kharkiv. 2025. P. 593.

14. Barakat A., Al Ghazal M., Fono Tamo R. S., Phadatare A., Unser J., Hagan J., Vaidya U. Development of a Cure Model for Unsaturated Polyester Resin Systems Based on Processing Conditions. *Polymers*. 2024. Vol. 16. P. 2391.

УДК 622.74

М. Ю. Поліщук, аспірант, В. В. Лебедев, д-р техн. наук, професор

ДОСЛІДЖЕННЯ ЕКЗОТЕРМІЇ ПРОЦЕСУ СТРУКТУРУВАННЯ ПОЛІЕСТЕРНИХ ОРТОФТАЛЕВИХ ОЛІГОМЕРІВ

Екзотермічний пік є фундаментальною характеристикою процесу структурування поліестерних ортофталевих олігомерів, ініційованого системою метилетилкетон/октоат кобальту. Параметри цього піку безпосередньо відображають кінетику вільнорадикальної полімеризації, яка має яскраво виражений автокаталітичний характер. Необхідність уникнення надмірного підвищення температури структурування поліестерних ортофталевих олігомерів та неконтрольованої усадки вимагає точного технологічного контролю дозування прискорювача та ініціатора. Успішне виробництво композиційних матеріалів на основі поліестерних ортофталевих олігомерів базується на кінетичному моделюванні екзотерми, що дозволяє передбачити реакційну здатність суміші та забезпечити повну конверсію подвійних зв'язків при безпечній температурі. В статті проведено дослідження екзотермії процесу структурування поліестерних ортофталевих олігомерів. Об'єктами експериментального дослідження були ПОО марки ES-1060-2 (ESKİM KİMYA, Туречина), ініціатори застосовувалися перекис метилетилкетону (ПМЕК) марок LUPEROX K1 S та PROMOX P200TX. LUPEROX® K1 S (Arkema, Франція) та – прискорювач структурування марки AKCOBALT 6 % (Akra Aluminum, Туречина). Було досліджено вплив вмісту ініціатора та його типу на параметри екзотермії процесу структурування ППО. Було встановлено, що для систем LUPEROX K1 S-AKCOBALT 6 % характерне наявність екзотермічного піку, який проявляється в часовому діапазоні структурування 3500–4000 секунд ППО, зі збільшенням концентрації ініціатора з 1 до 2 % мас. відбувається зменшення екзотермічного пере-

паду з $\Delta 17\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $\Delta 9\text{ }^{\circ}\text{C}$, відповідно. В той же час, застосування ініціатору PROMOX P200TX дозволяє значно зменшити рівень максимальної температури екзотермії процесу структурування та дає змогу провести його без наявності екзотермічного піку. Фактично застосування ініціатору PROMOX P200TX дозволяє проводити процес структурування при застосуванні прискорувача AKCOBALT 6 % в більш м'яких температурних умовах з достатньою швидкістю генерції радикалів, що забезпечує прискоренню реакцію та зменшення часу гелеутворення і збільшення густини структурованих поліестерних ортофталевих олігомерів.

Ключові слова: екзотермія, поліестерні олігомери, ортофталеві, ініціатори, прискорювачі, процеси, структурування.

M. Yu. Polishchuk, V. V. Lebedev

STUDY OF THE EXOTHERMIC PROCESS OF STRUCTURING POLYESTER ORTHOPHTHAL OLIGOMERS

The exothermic peak is a fundamental characteristic of the process of structuring polyester orthophthalic oligomers initiated by the methyl ethyl ketone/cobalt octoate system. The parameters of this peak directly reflect the kinetics of free-radical polymerization, which has a pronounced autocatalytic character. The need to avoid excessive temperature increase of structuring polyester orthophthalic oligomers and uncontrolled shrinkage requires precise technological control of the dosage of the accelerator and initiator. The successful production of composite materials based on polyester orthophthalic oligomers is based on kinetic modeling of the exotherm, which allows predicting the reactivity of the mixture and ensuring complete conversion of double bonds at a safe temperature. The article studies the exotherm of the structuring process of polyester orthophthalic oligomers. The objects of the experimental study were the ES-1060-2 POO (ESKİM KİMYA, Turkey), the initiators used were methyl ethyl ketone peroxide (MEKP) of the LUPEROX K1 S and PROMOX P200TX brands. LUPEROX® K1 S (Arkema, France) and the structuring accelerator AKCOBALT 6 % (Akpa Aluminum, Turkey). The influence of the initiator content and its type on the exotherm parameters of the structuring process of the PPO was investigated. It was found that the LUPEROX K1 S-AKCOBALT 6 % systems are characterized by the presence of an exothermic peak, which manifests itself in the structuring time range of 3500–4000 seconds of the PPO, with an increase in the initiator concentration from 1 to 2 % by mass. there is a decrease in the exothermic drop from $\Delta 17\text{ }^{\circ}\text{C}$ to $\Delta 9\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectively. At the same time, the use of the PROMOX P200TX initiator allows to significantly reduce the level of the maximum exotherm temperature of the structuring process and allows it to be carried out without the occurrence of an exothermic peak. In fact, the use of the PROMOX P200TX initiator allows the structuring process to be carried out when using the AKCOBALT 6 % accelerator in milder temperature conditions with a sufficient rate of radical generation, which ensures an accelerated reaction and a reduction in the gelation time and an increase in the density of structured polyester orthophthalic oligomers.

Keywords: exotherm, polyester oligomers, orthophthalic, initiators, accelerators, processes, structuring.