

# ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΑΚΟΡΕΣΤΩΝ ΠΟΛΥΕΣΤΕΡΩΝ ΤΩΝ ΔΟΜΙΚΩΝ ΚΑΤΑΣΚΕΥΩΝ ΜΕ ΒΑΣΗ ΤΗΝ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΟΥΣ ΕΝΑΝΤΙ ΤΗΣ UV ΑΚΤΙΝΟΒΟΛΙΑΣ

Λουκάς Ζουμπουλάκης  
*Επικ. Καθηγητής ΕΜΠ \**

Δέσποινα Τριάντου  
*Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ, Υπ. Διδάκτωρ \**

Σπυρίδων Σούλης  
*Δρ. Μηχανικός ΕΜΠ \**

Παντελίτσα Γεωργίου  
*Χημικός Μηχανικός ΕΜΠ, Υπ. Διδάκτωρ \**

Ιωάννης Σμιτζής  
*Καθηγητής ΕΜΠ \**

*\* Σχολή Χημικών Μηχανικών, Τομέας ΙΙ, «Επιστήμη και Τεχνική των Υλικών», Εργαστηριακή Μονάδα «Προηγμένα και Σύνθετα Υλικά», Ηρώων Πολυτεχνείου 9, Ζωγράφου, Τ.Κ. 15773, Αθήνα*

*Λέξεις κλειδιά: ακόρεστοι πολυεστέρες, UV ακτινοβολία, δομικές κατασκευές, μηχανικές ιδιότητες, UV σταθεροποιητής*

## ΠΕΡΙΛΗΨΗ:

Σκληρυμένοι ακόρεστοι πολυεστέρες (εμπορίου και εργαστηριακής συνθέσεως) χωρίς ή με UV σταθεροποιητή μελετήθηκαν ως προς τη σταθερότητά τους έναντι UV ακτινοβολίας. Παρατηρήθηκε ότι η UV ακτινοβολία επηρεάζει τόσο ο χρώμα όσο και τις μηχανικές ιδιότητες όλων των πολυεστέρων. Στους πολυεστέρες που περιείχαν UV σταθεροποιητή η επίδραση της ακτινοβολίας ήταν μικρότερη, σε σχέση με τους αντίστοιχους που δεν περιείχαν.

## 1. ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι πολυεστερικές ρητίνες (σκληρυμένοι ακόρεστοι πολυεστέρες) βρίσκουν εφαρμογή ως μήτρα σε σύνθετα υλικά στη βιομηχανία των μέσων

μεταφοράς, της ναυπηγικής, την κατασκευή κτιρίων και δεξαμενών, καθώς και στη συσκευασία χημικών υλών [1-3]. Επίσης, χρησιμοποιούνται ως επικαλυπτικά, όπου και πλεονεκτούν έναντι άλλων υλικών, αφού δεν απαιτείται η χρησιμοποίηση διαλύτη κατά την εφαρμογή τους [3]. Η ευρεία εφαρμογή τους στον τομέα των επικαλυπτικών οφείλεται στην μεγάλη τους αντοχή έναντι των καιρικών συνθηκών, αλλά και της πολύ καλής αισθητικά επιφάνειάς τους [3]. Όπως τα περισσότερα πολυμερή, έτσι και οι ακόρεστοι πολυεστέρες είναι ευπαθείς στη φωτοαποικοδόμηση, η οποία όπως και η θερμική, προσβάλλει τις ασθενείς θέσεις των μακρομορίων τους. Δεδομένου ότι στις περισσότερες εφαρμογές οι πολυεστέρες εκτίθενται σε ακτινοβολία για μεγάλο χρονικό διάστημα, η σταθεροποίησή τους έναντι της φωτοαποικοδόμησης κρίνεται απαραίτητη και γίνεται με ενσωμάτωση κατάλληλων σταθεροποιητών που απορροφούν έντονα τα επικίνδυνα μήκη κύματος του φωτός, κυρίως αυτά της UV περιοχής, τις μηχανικές ιδιότητες των υλικών, καθώς και τις χρωματικές μεταβολές τους [4-7]. Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη της σταθερότητας έναντι της UV ακτινοβολίας σκληρυμένων πολυεστέρων, χωρίς ή με την χρησιμοποίηση UV σταθεροποιητή.

## 2. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευάστηκαν ακόρεστοι πολυεστέρες με βάση το μαλαϊκό οξύ (p.a. Merck) ως ακόρεστο οξύ, το φθαλικό ανυδρίτη (p.a. Merck) και την αιθυλενογλυκόλη (p.a. Merck) σε δύο διαφορετικές μοριακές αναλογίες, μέσω αντίδρασης πολυσυμπύκνωσης [8, 9]. Συγκεκριμένα, παρασκευάστηκε ο πολυεστέρας M3P7 με μαλαϊκό οξύ (M) και φθαλικό ανυδρίτη (P) σε αναλογία 30 και 70 % mol/mol στην αρχική τροφοδοσία του αντιδραστήρα, αντίστοιχα και ο M7P3 με τις αντίστροφες αναλογίες (70 και 30 % mol/mol μαλαϊκό οξύ και φθαλικό ανυδρίτη, αντίστοιχα στην αρχική τροφοδοσία του αντιδραστήρα). Οι πολυεστέρες που παρασκευάστηκαν, αναμίχθηκαν με στυρένιο σε αναλογία 30 % κ.β. επί του πολυεστέρα. Ακολούθησε σκλήρυνση του μίγματος πολυεστέρα - στυρενίου με ταυτόχρονη μορφοποίηση σε κατάλληλη μεταλλική μήτρα με χρήση θερμοπρέσσας στους 60 °C για 30 min. Το σύστημα της σκλήρυνσης αποτελείτο από το ναφθενικό κοβάλτιο (CoNp, Technical grade, Fluka) ως επιταχυντή και το υπεροξειδίο της μεθυλοαιθυλοκετόνης (MEKP, Technical grade, Neotex) ως διεγέρτη. Η αναλογία του CoNp και του MEKP ήταν 1 % και 3 % κ.ο., αντίστοιχα, σε σχέση με την μάζα του μίγματος πολυεστέρα - στυρενίου. Ο UV σταθεροποιητής που χρησιμοποιήθηκε ήταν ο TINUVIN-144 / Ciba Geigy (συμβολισμός: S) σε αναλογία 0.15 % κ.β, σε σχέση με την μάζα του μίγματος πολυεστέρα - στυρενίου, ενώ η προσθήκη του στο μίγμα γίνεται πριν από αυτή του επιταχυντή. Για λόγους σύγκρισης, εμπορικός πολυεστέρας / PE-6/TC, Neotex (συμβολισμός : PC), άγνωστης

σύνθεσης που περιείχε ήδη στυρένιο και επιταχυντή, σκληρύνθηκε με προσθήκη του διεγέρτη, ενώ αντίστοιχα έγινε σκλήρυνσή του αφού προηγουμένως είχε προστεθεί ο σταθεροποιητής.

Δοκίμια διαστάσεων 12 x 1.7 cm (πάχους  $3.0 \pm 0.5$  mm) των σκληρυμένων πολυεστέρων χωρίς ή με σταθεροποιητή υποβλήθηκαν σε UV ακτινοβολία μήκους κύματος 302 nm και έντασης  $6 \text{ mW/cm}^2$  για 5 h σύμφωνα με το ISO 4892-3, 2006 (συμβολισμός ακτινοβολημένων δοκιμίων : IRR). Η απόσταση των δοκιμίων από τις λάμπες UV ήταν 1.2 cm. Όλα τα σκληρυμένα δοκίμια μελετήθηκαν με Φασματοσκοπία Υπερύθρου με Μετασχηματισμό Fourier (FTIR) μέσω δισκίων KBr σε φασματόμετρο Perkin Elmer Spectrum GX, καθώς και με Φασματοσκοπία Υπεριώδους-Ορατού σε φασματόμετρο Cary 300 UV της Varian. Τα χρώματα των σκληρυμένων πολυεστέρων προσδιορίστηκαν με χρωματόμετρο Minolta CR-200, ενώ οι μηχανικές ιδιότητές τους και συγκεκριμένα η αντοχή σε κάμψη και διάτμηση προσδιορίστηκαν σύμφωνα με τα πρότυπα DIN 53 452 και ASTM-NORM.D 2344-65 T, αντίστοιχα.

### 3. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

Οι σκληρυμένοι πολυεστέρες που χρησιμοποιήθηκαν με ή χωρίς προσθήκη UV σταθεροποιητή, καθώς και μετέπειτα έκθεσή τους ή μη σε UV ακτινοβολία καταγράφονται στον Πίνακα 1, όπου διακρίνονται τρεις ομάδες πολυεστέρων.

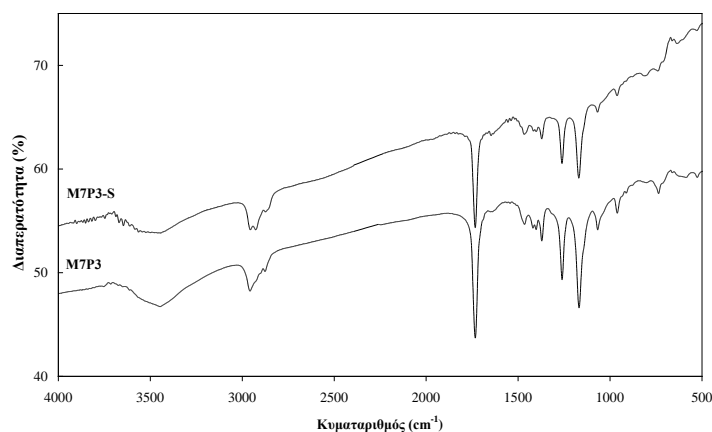
Στο Σχήμα 1 παρουσιάζονται τα FTIR φάσματα του σκληρυμένου πολυεστέρα M7P3 χωρίς UV σταθεροποιητή και του αντίστοιχου με σταθεροποιητή, M7P3-S, ενώ στο Σχήμα 2 παρουσιάζονται τα φάσματα του σκληρυμένου πολυεστέρα M7P3 και του αντίστοιχου κατόπιν έκθεσής του σε UV ακτινοβολία, M7P3-IRR. Όλοι οι πολυεστέρες εμφανίζουν την χαρακτηριστική κορυφή της εστερομάδας στα  $1736\text{-}1726 \text{ cm}^{-1}$ , καθώς και τις χαρακτηριστικές κορυφές του αρωματικού δακτυλίου του στυρενίου ή /και του φθαλικού ανυδρίτη στα  $1680 - 1500 \text{ cm}^{-1}$  και  $1000\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$  [9-11]. Στον Πίνακα 2 παρουσιάζονται συγκεντρωτικά οι χαρακτηριστικές ομάδες και οι αντίστοιχοι κυματαριθμοί απορρόφησης [9-11].

Συγκρίνοντας τα φάσματα των αντίστοιχων πολυεστέρων της ίδιας ομάδας χωρίς ή με UV σταθεροποιητή (πχ. Σχήμα 1 για την 2<sup>η</sup> ομάδα), παρατηρείται ότι η προσθήκη του σταθεροποιητή επηρεάζει ουσιαστικά μόνο την περιοχή του αποτυπώματος (fingerprint), κάτω από τα  $1500 \text{ cm}^{-1}$ . Συγκρίνοντας τα φάσματα των σκληρυμένων πολυεστέρων της ομάδας M7P3 χωρίς σταθεροποιητή, παρατηρείται ότι η ένταση της κορυφής του C=O στα  $1725 \text{ cm}^{-1}$  μειώνεται σημαντικά, ενώ αυτή του OH στα  $3440 \text{ cm}^{-1}$  αυξάνεται μετά από την έκθεσή τους σε UV ακτινοβολία (Σχήμα 2). Στους

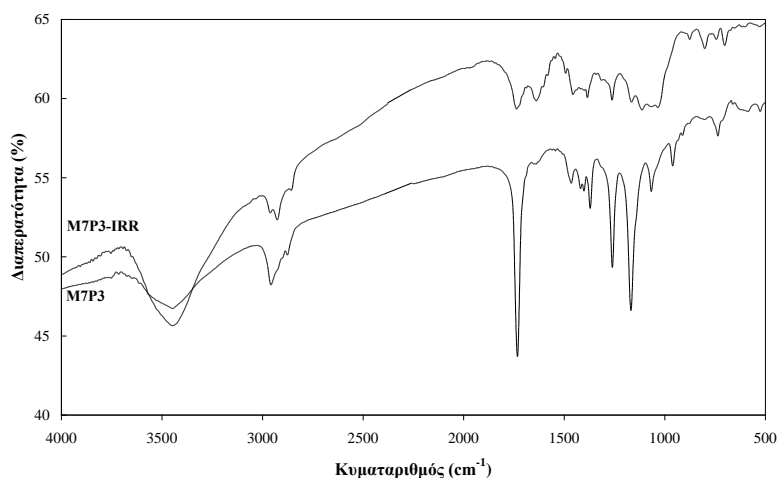
πολυεστέρες της 1<sup>ης</sup> και 3<sup>ης</sup> ομάδας (M3P7 και PC) χωρίς σταθεροποιητή, έχει διαπιστωθεί αύξηση της έντασης των κορυφών των C=O και του –OH μετά την έκθεσή τους σε UV ακτινοβολία. Συγκρίνοντας τα φάσματα των σκληρυμένων πολυεστέρων της ίδιας ομάδας με σταθεροποιητή, έχει διαπιστωθεί αύξηση της έντασης των κορυφών των C=O και του –OH.

Πίνακας 1. Σκληρυμένοι πολυεστέρες κατόπιν προσθήκης ή μη UV σταθεροποιητή και μετέπειτα έκθεσής τους ή μη σε UV ακτινοβολία.

Σκληρυμένος πολυεστέρας		Έκθεση σε UV ακτινοβολία	
Σύσταση / Προέλευση	Προσθήκη UV σταθεροποιητή		
Κωδικός ονομασίας	Κωδικός -S	Κωδικός -IRR	
1 <sup>η</sup> ομάδα	M3P7	όχι	όχι
	M3P7-IRR	όχι	ναι
	M3P7-S	ναι	όχι
	M3P7-S-IRR	ναι	ναι
2 <sup>η</sup> ομάδα	M7P3	όχι	όχι
	M7P3-IRR	όχι	ναι
	M7P3-S	ναι	όχι
	M7P3-S-IRR	ναι	ναι
3 <sup>η</sup> ομάδα	PC	όχι	όχι
	PC-IRR	όχι	ναι
	PC-S	ναι	όχι
	PC-S-IRR	ναι	ναι



‘Σχήμα 1. Φάσματα FTIR του σκληρυμένου πολυεστέρα M7P3 χωρίς UV σταθεροποιητή και του αντίστοιχου με σταθεροποιητή, M7P3-S’



Σχήμα 2. Φάσματα FTIR του σκληρυμένου πολυεστέρα M7P3 και του αντίστοιχου που έχει εκτεθεί σε UV ακτινοβολία, M7P3-IRR

Πίνακας 2. Περιγραφή των κορυφών απορρόφησης των σκληρυμένων πολυεστέρων [9-11].

Χαρακτηριστική ομάδα	Κυματαριθμός απορρόφησης (cm <sup>-1</sup> )
-OH	3440-3200
C-H δονήσεις τάσης του αρωματικού δακτυλίου του στυρενίου ή / και του φθαλικού ανυδρίτη	3024
CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> (C-H δονήσεις τάσης)	2980-2950 και 2890-2850
C=O εστερομάδας	1736-1726
C=C χωρίς σύζευξη	1680-1650
C=C σύζευξη στον αρωματικό δακτύλιο του στυρενίου ή / και του φθαλικού ανυδρίτη	1600, 1580, 1500
CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	1465 / 1420
CH <sub>3</sub>	1378
OH δονήσεις κάμψης	1410-1260
C-OH δονήσεις τάσης δακτύλιος (ασύμμετρος)	1150-1040
C-H δονήσεις 3 ή 4 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο	1000, 900
C-H δονήσεις 4 ή 5 γειτονικών H στον αρωματικό δακτύλιο «out of plane»	750
	700

Οι διπλοί δεσμοί που δεν έχουν αντιδράσει μπορούν να προσδιοριστούν ποσοτικά από τα φάσματα FTIR. Συγκεκριμένα, ο βαθμός μετατροπής των διπλών δεσμών του πολυεστέρα ( $\alpha_{UP}$ ) και του στυρενίου ( $\alpha_{SI}$ ) μπορεί να

προσδιοριστεί από την ένταση [9, 11, 12] ή το εμβαδό [9, 11, 13] χαρακτηριστικών κορυφών, δηλαδή της κορυφής στα  $982\text{ cm}^{-1}$  των διπλών δεσμών του ακόρεστου πολυεστέρα και της κορυφής στα  $912\text{ cm}^{-1}$  των διπλών δεσμών του στυρενίου. Προκειμένου να διορθωθούν οι διαφορές στα πάχη των δισκίων των πολυεστέρων με το KBr, η κορυφή στην περιοχή  $1750\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$  του C=O επιλέχθηκε ως εσωτερικό πρότυπο [9, 11]. Συνεπώς :

$$\alpha_{UP} = 1 - \frac{A_i}{A_t} \frac{982}{982} \quad (1)$$

$$\alpha_{St} = 1 - \frac{A_i}{A_t} \frac{912}{912} \quad (2)$$

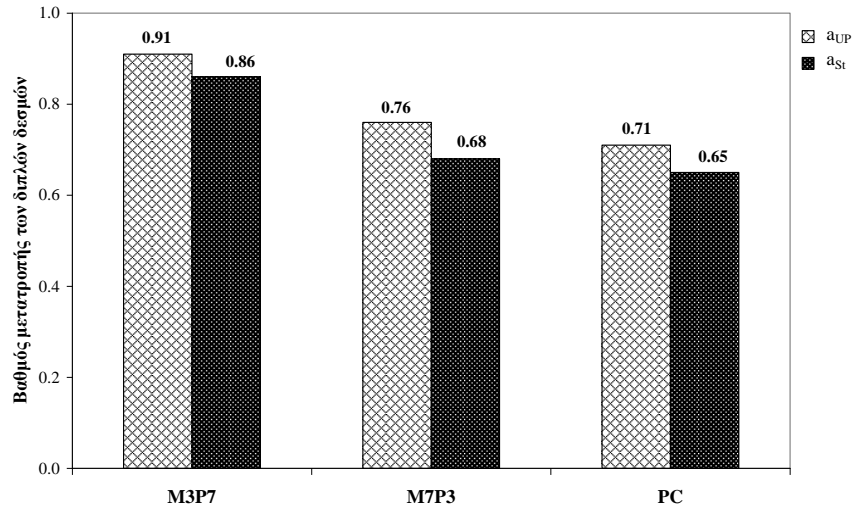
Όπου  $A_i$  και  $A_t$  είναι οι κανονικοποιημένες απορροφήσεις που προκύπτουν διαιρώντας την ένταση (όπως έγινε στην παρούσα εργασία) ή το εμβαδό της εκάστοτε κορυφής (στα  $982$  ή στα  $912\text{ cm}^{-1}$ ) με την ένταση ή το εμβαδό της κορυφής στα  $1750\text{-}1735\text{ cm}^{-1}$  πριν την σκλήρυνση ( $A_i$ ) και μετά από χρόνο  $t$  ( $A_t$ ). Η τιμή του  $A_i$  υπολογίστηκε από το φάσμα FTIR του μίγματος πολυεστέρα- στυρενίου πριν τη σκλήρυνσή του, ενώ αυτή του  $A_t$  υπολογίστηκε από το φάσμα FTIR του σκληρυμένου πολυεστέρα. Ο βαθμός μετατροπής των διπλών δεσμών τόσο του πολυεστέρα ( $\alpha_{UP}$ ) όσο και του στυρενίου ( $\alpha_{St}$ ) για τους σκληρυμένους πολυεστέρες χωρίς UV σταθεροποιητή καταγράφονται στο Σχήμα 3, από όπου διαπιστώνεται ότι οι τιμές είναι υψηλές και κυμαίνονται από 0.65 έως 0.91. Επίσης, παρατηρείται ότι οι τιμές  $\alpha_{UP}$ ,  $\alpha_{St}$  για τον εμπορικό πολυεστέρα PC είναι πολύ κοντά σε αυτές του M7P3, υποδηλώνοντας την παρόμοια συμπεριφορά τους κατά τη σκλήρυνση. Από τους αντίστοιχους υπολογισμούς για τους σκληρυμένους πολυεστέρες στους οποίους είχε προστεθεί UV σταθεροποιητής, παρατηρήθηκε ότι οι τιμές του  $\alpha_{UP}$  και του  $\alpha_{St}$  είναι σχεδόν ίδιες. Συνεπώς, η προσθήκη του σταθεροποιητή και μάλιστα σε τόσο μικρή αναλογία δεν επηρεάζει τη σκλήρυνση.

Οι παράμετροι που προσδιορίστηκαν μέσω του χρωματόμετρου συμβολίζονται ως L, a και b. Το L χαρακτηρίζει τη φωτεινότητα και λαμβάνει τιμές από μηδέν (μαύρο) έως 100 (λευκό). Τα a και b είναι οι αριθμητικές τιμές του χρώματος του σκληρυμένου πολυεστέρα στους άξονες κόκκινο χρώμα (θετικές τιμές του a) / πράσινο (αρνητικές τιμές του a) και κίτρινο χρώμα (θετικές τιμές του b) / μπλε (αρνητικές τιμές του b) στον κύκλο των χρωμάτων [10, 14]. Η αύξηση των αριθμητικών τιμών των παραμέτρων a και b κατά απόλυτη τιμή, υποδηλώνει εντονότερο χρώμα. Από τα L, a και b υπολογίζεται η χρωματικότητα c, η γωνία απόχρωσης H και το συνολικό χρώμα E με βάση τις παρακάτω εξισώσεις [10, 14] :

$$c = \sqrt{a^2 + b^2} \quad (3)$$

$$H = \tan^{-1}\left(\frac{b}{a}\right) \quad (4)$$

$$E = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2} \quad (5)$$



‘Σχήμα 3. Βαθμός μετατροπής των διπλών δεσμών του πολυεστέρα ( $\alpha_{UP}$ ) και του στυρενίου ( $\alpha_{St}$ )’

Στον Πίνακα 3 παρουσιάζονται οι τιμές των παραμέτρων του χρώματος των σκληρυμένων πολυεστέρων. Παρατηρείται ότι η προσθήκη του σταθεροποιητή μειώνει σημαντικά την φωτεινότητα L του πολυεστέρα M7P3, ενώ στους άλλους πολυεστέρες η μείωση είναι ελάχιστη. Μετά την έκθεση των σκληρυμένων πολυεστέρων σε UV ακτινοβολία, η φωτεινότητα L μειώνεται σημαντικά για τον M7P3, ενώ στους άλλους πολυεστέρες η μείωση είναι ελάχιστη. Στην περίπτωση του εμπορικού σκληρυμένου πολυεστέρα PC, παρατηρείται ότι το b, που αντιστοιχεί στο κίτρινο χρώμα, αυξάνεται μετά την έκθεσή του σε UV ακτινοβολία, το οποίο επιβεβαιώνεται και με απλή οπτική παρατήρηση. Στην παρακάτω Φωτογραφία 1 απεικονίζεται ο χρωματισμός των δοκιμίων του PC χωρίς και με σταθεροποιητή, καθώς και των αντιστοίχων δοκιμίων μετά την έκθεσή τους σε UV ακτινοβολία. Τα αρχικά δοκίμια είχαν χρώμα λευκό ημιδιαφανές, ενώ μετά την έκθεσή τους σε UV ακτινοβολία κιτρίνισαν. Το δοκίμιο που είχε σταθεροποιητή PC-S-IRR εμφανίζει μικρότερη χρωματική αλλαγή σε σχέση με το αντίστοιχο χωρίς σταθεροποιητή PC-IRR, γεγονός που υποδηλώνει ότι το πρώτο υπέστη μικρότερη φωτοαποικοδόμηση.

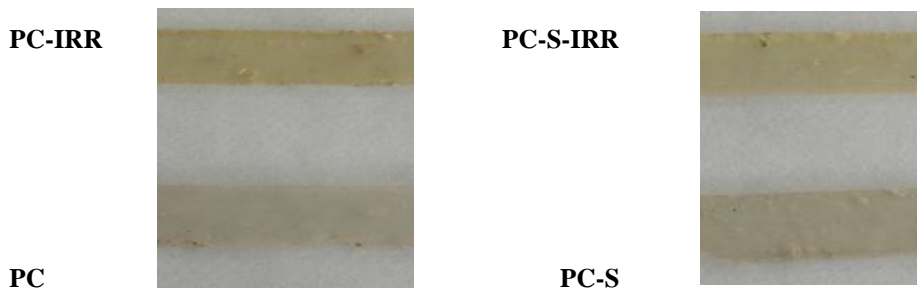
Πίνακας 3. Τιμές των παραμέτρων L, a, b, c, H και E των σκληρυμένων πολυεστέρων.

Σύσταση / Προέλευση Κωδικός	Μετρούμενα μεγέθη			Υπολογιζόμενα μεγέθη		
	L	A	b	c	H	E
M3P7	63.42	2.52	12.28	12.54	-0.16	64.65
M3P7-IRR	61.86	6.74	13.75	15.31	-0.51	63.73
M3P7-S	62.21	2.76	12.65	12.95	0.12	63.55
M3P7-S-IRR	60.96	6.35	13.22	14.66	-0.56	62.69
M7P3	62.51	10.02	7.44	12.48	1.09	63.74
M7P3-IRR	51.18	11.64	9.49	14.26	0.81	53.12
M7P3-S	53.17	10.53	7.84	13.12	1.08	54.77
M7P3-S-IRR	52.67	11.89	8.42	14.57	1.17	54.65
PC	73.77	-0.29	5.47	5.48	-5.61	73.98
PC-IRR	71.10	-1.14	11.42	11.48	-1.42	72.02
PC-S	73.14	-0.36	6.75	6.76	10.01	73.45
PC-S-IRR	72.38	-1.04	9.43	9.48	3.03	73.00

Στην περίπτωση των εργαστηριακά παραγόμενων σκληρυμένων πολυεστέρων παρατηρείται ότι το a, που αντιστοιχεί στο κόκκινο χρώμα, αυξάνεται μετά την έκθεσή τους σε UV ακτινοβολία (Πίνακας 3), το οποίο ομοίως επιβεβαιώνεται και με απλή οπτική παρατήρηση. Τα αρχικά σκληρυμένα δοκίμια είχαν χρώμα κόκκινο ημιδιαφανές, ενώ μετά την έκθεσή τους σε UV ακτινοβολία το κόκκινο χρώμα έγινε εντονότερο. Στους σκληρυμένους πολυεστέρες που είχε προστεθεί σταθεροποιητής η αύξηση του a είναι μικρότερη. Οι σκληρυμένοι πολυεστέρες της ομάδας M7P3 εμφανίζουν εντονότερο κόκκινο χρώμα από τους αντίστοιχους της ομάδας M3P7.

Στον παρακάτω Πίνακα 4 παρουσιάζονται οι απορροφήσεις στην υπεριώδη (190 έως 400 nm) και στην ορατή (390 έως 900 nm) περιοχή των φασμάτων UV-Vis. Οι πολυεστέρες M3P7, M7P3 και PC, καθώς και οι αντίστοιχοι με UV σταθεροποιητή, M3P7-S, M7P3-S και PC-S, δεν εμφάνισαν κορυφή στην περιοχή του ορατού φάσματος. Οι πολυεστέρες χωρίς ή με σταθεροποιητή, μετά την έκθεσή τους σε UV ακτινοβολία εμφάνισαν κορυφή στην περιοχή του ορατού φάσματος περίπου στα 590 nm. Εξάιρεση αποτελεί ο M3P7-S-IRR, ο οποίος δεν εμφάνισε κορυφή. Στην περιοχή του υπεριώδους φάσματος όλοι οι πολυεστέρες εμφάνισαν κορυφή απορρόφησης μεταξύ 270-320 nm με μέγιστο στα 320 nm, λόγω των καρβονυλίων (C=O) [15].





‘Φωτογραφία 1. Χρωματισμός δοκιμίων του εμπορικού σκληρυμένου πολυεστέρα χωρίς και με σταθεροποιητή (PC και PC-S, αντίστοιχα) και αντίστοιχα μετά την έκθεσή τους σε UV ακτινοβολία (PC-IRR και PC-S-IRR, αντίστοιχα)’

Η ενέργεια της UV ακτινοβολίας με μήκος κύματος 302 nm, που απορροφούν οι σκληρυμένοι πολυεστέρες όταν εκτίθενται σε αυτήν, είναι ίση με 399 kJ/mol [4,6]. Αυτή η ενέργεια είναι πολύ μικρότερη από την ενέργεια δεσμού του C=O (728.5 kJ/mol) και επομένως δεν επαρκεί για τη θραύση του συγκεκριμένου δεσμού. Αντίθετα όμως, είναι αρκετή για τη θραύση άλλων δεσμών μικρότερης ενέργειας, όπως C-C (αλειφατικός δεσμός), C-O, N-H (από τον σταθεροποιητή), κλπ. [4, 6].

Πίνακας 4. Απορρόφηση στην υπεριώδη και την ορατή περιοχή των φασμάτων UV-Vis.

Σύσταση/ Προέλευση Κωδικός	Κορυφή, $\lambda_{\max}$ (nm)	
	Υπεριώδες φάσμα / UV Ευρεία κορυφή στα 270-320	Ορατό φάσμα / vis
M3P7	++	-
M3P7-IRR	++	592
M3P7-S	+++	-
M3P7-S-IRR	+++	-
M7P3	+++	-
M7P3-IRR	+	590
M7P3-S	++	-
M7P3-S-IRR	++	592
PC	++	-
PC-IRR	++	591
PC-S	+++	-
PC-S-IRR	+++	593

+ : κορυφή μικρής έντασης, ++ : κορυφή μέσης έντασης και +++ : κορυφή μεγάλης έντασης

Στον Πίνακα 5 παρουσιάζονται οι μηχανικές ιδιότητες (αντοχή σε κάμψη και διάτμηση) όλων των σκληρυμένων πολυεστέρων, καθώς επίσης και η % μείωση της αντοχής τους σε κάμψη και διάτμηση μετά την έκθεσή τους σε UV ακτινοβολία. Ο σκληρυμένος πολυεστέρας M7P3 εμφανίζει υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες από τον M3P7, καθώς και από τον εμπορικό, PC. Ο σταθεροποιητής που ενσωματώνεται ως πρόσθετο στη μάζα του πολυεστέρα επιφέρει μικρή μόνο μείωση στις μηχανικές ιδιότητες όλων των σκληρυμένων πολυεστέρων, όπως άλλωστε αναμένεται λόγω του πολύ μικρού ποσοστού προσθήκης του. Μετά την έκθεση των σκληρυμένων πολυεστέρων σε UV ακτινοβολία, επέρχεται αξιοσημείωτη μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Η μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων είναι μικρότερη στους σκληρυμένους πολυεστέρες που έχει προστεθεί σταθεροποιητής.

Πίνακας 5. Μηχανικές ιδιότητες των σκληρυμένων πολυεστέρων, καθώς και η % μείωσή τους μετά την έκθεση των πολυεστέρων σε UV ακτινοβολία.

Σύσταση/Προέλευση Κωδικός	Μηχανικές ιδιότητες		Μείωση μετά την έκθεση σε UV ακτινοβολία	
	Αντοχή σε κάμψη (MPa)	Αντοχή σε διάτμηση (MPa)	Αντοχή σε κάμψη (%)	Αντοχή σε διάτμηση (%)
M3P7	27.40	1.27		
M3P7-IRR	13.09	0.95	52.24	25.00
M3P7-S	24.88	1.17		
M3P7-S-IRR	18.86	0.98	24.22	16.41
M7P3	42.02	7.91		
M7P3-IRR	35.47	6.76	15.58	14.50
M7P3-S	41.84	7.50		
M7P3-S-IRR	37.49	6.79	10.41	9.51
PC	29.55	4.40		
PC-IRR	24.66	3.13	16.56	28.82
PC-S	27.85	4.11		
PC-S-IRR	24.16	3.24	13.25	21.11

Οι σκληρυμένοι πολυεστέρες μετά την έκθεσή τους σε UV ακτινοβολία εμφανίζουν αύξηση ή μείωση των C=O, αύξηση των -OH, εντονότερη χρωματική απόχρωση και μείωση των μηχανικών ιδιοτήτων τους. Οι μεταβολές αυτές υποδηλώνουν μεταβολή της δομής τους ως συνέπεια της θερμοξειδωτικής και φωτοχημικής αποικοδόμησης. Η αύξηση των C=O υποδηλώνει ότι επικρατεί η θερμοξειδωτική αποικοδόμηση, ενώ η μείωσή

τους υποδηλώνει την εμφάνιση μηχανισμού φωτοαποικοδόμησης με διαχωρισμό μορίων ως CO και CO<sub>2</sub> προερχομένων από το C=O [4, 15].

Με βάση τη βιβλιογραφία [4, 16], η ενέργεια της ηλιακής UV ακτινοβολίας με μήκος κύματος  $\lambda < 450$  nm είναι 0.1 mW/cm<sup>2</sup>. Οι σκληρυμένοι πολυεστέρες εκτέθηκαν σε UV ακτινοβολία ενέργειας 6 mW/cm<sup>2</sup> για 5 h, συνθήκες οι οποίες αντιστοιχούν σε χρονικό διάστημα συνεχούς έκθεσης στην ηλιακή ακτινοβολία «περίπου δύο εβδομάδων» ή ενός μηνός θεωρώντας 12-ωρη ακτινοβολία ανά 24-ωρο.

#### 4. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Η προσθήκη του UV σταθεροποιητή δεν επηρεάζει τα φάσματα FTIR και UV-vis των σκληρυμένων πολυεστέρων, ενώ μειώνει τις μηχανικές ιδιότητές τους κατά 5 έως 6 %.

Προκειμένου για τους σκληρυμένους πολυεστέρες που δεν περιέχουν UV σταθεροποιητή, η επίδραση της UV ακτινοβολίας προκαλεί μείωση των C=O (M7P3-IRR) ή αύξηση των C=O (M3P7-IRR και PC-IRR), απορρόφηση σε περίπου 592 nm και εντονότερη χρωματική απόχρωση. Αντίστοιχα, προκαλείται μείωση της αντοχής σε κάμψη και της αντοχής σε διάτμηση.

Προκειμένου για τους σκληρυμένους πολυεστέρες που περιέχουν UV σταθεροποιητή, η επίδραση της UV ακτινοβολίας προκαλεί αύξηση των C=O, απορρόφηση σε περίπου 592 nm (M7P3-S-IRR και PC-S-IRR) και εντονότερη χρωματική απόχρωση. Αντίστοιχα, προκαλείται μείωση της αντοχής σε κάμψη και της αντοχής σε διάτμηση, η οποία όμως είναι μικρότερη από την αντίστοιχη των σκληρυμένων πολυεστέρων που δεν περιέχουν σταθεροποιητή.

Η χρήση του UV σταθεροποιητή κρίνεται απαραίτητη για τους πολυεστέρες, δεδομένου ότι περιορίζει την φωτοαποικοδόμησή τους. Η σύσταση των ακόρεστων πολυεστέρων που προορίζονται για δομικές κατασκευές μπορεί να σχεδιαστεί με βάση τη σταθερότητά τους έναντι της UV ακτινοβολίας και συγκεκριμένα πλεονεκτεί ο πολυεστέρας M7P3 έναντι του M3P7 και του εμπορικού PC.

#### ΑΝΑΦΟΡΕΣ

- [1] Boening, H.V., “Unsaturated Polyesters”, Elsevier, Amsterdam, (1964).
- [2] Bjorksten, “Polyesters and their applications”, Chapman & Hall, London, (1956).

- [3] Nava, H., "Polyesters, Unsaturated", in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.11, Wiley, New York, (2004), 41-64 .
- [4] Σιμιτζής, Ι., «Θερμοανλυτικές Μέθοδοι και Θερμικές Ιδιότητες Υλικών», Σημειώσεις για το Δ.Π.Μ.Σ : «Επιστήμη και Τεχνολογία Υλικών», Αθήνα (2004).
- [5] Dexter, M., Thomas, R.W. & King, R.E., "Antioxidants", in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.5, John Wiley & Sons, New York, (2002), 164-197.
- [6] Cangelosi, F.A., Davis, L.H., Gray, R.L., Stretanski, J.A. & Jakiela, D.J., "UV Stabilizers", in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.8, John Wiley & Sons, New York, (2002), 269-310.
- [7] Al-Malaika, S., "Stabilization", in "Encyclopedia of Polymer Science and Technology", Vol.4, John Wiley & Sons, New York, (2002), 179-229.
- [8] Pomakis, Ι. & Simitzis, Ι. "A new method to control the polyesterification process", *Angew. Makromol. Chem.*, Vol 99 (1981) 145-175.
- [9] Simitzis, J., Zoumpoulakis, L. & Soulis, S., "Review of the research results concerning the synthesis, curing, structure and properties of unsaturated polyesters", *Current Trends Polym. Sci.*, Vol 8 (2003) 107-125.
- [10] Simitzis, J., Zoumpoulakis, L. & Soulis, S., "Effect of composition and polyesterification catalysts on the optical properties of cured polyesters", *Polym. Int.*, Vol. 51 (2002) 297-307.
- [11] Simitzis, J., Zoumpoulakis, L. & Soulis, S., "DSC curing study of catalytically synthesized maleic-acid-based unsaturated polyesters", *Polym. Int.*, Vol. 51 (2002) 308-318.
- [12] Delahaye, N., Marais, S., Saiter, J.M. & Metayer, M., "Characterization of unsaturated polyester resin cured with Styrene", *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol 67 (1998) 695-703.
- [13] de la Caba, K., Guerrero, P., Mondragon, I. & Kenny, J. M., "Comparative study by DSC and FTIR techniques of an unsaturated polyester resin cured at different temperatures", *Polymer*, Vol 45 (1998) 333-338.
- [14] Tilley, R., "Colour and the Optical Properties of Materials", J. Willey & Sons, Chichester (2000).
- [15] Shi, W., Qu, B. & Randy, B., "Photostabilization of photocrosslinked unsaturated polyesters", *Polym. Degrad. Stab.*, Vol. 44 (1994) 185-191.
- [16] Markvart, T. (Επιμέλεια), Γαρύφαλος, Γ. & Σκούτζος, Π. (Μετάφραση) «Ηλεκτρισμός από ηλιακή ενέργεια», Εκδόσεις ΙΩΝ, Αθήνα (2003).