

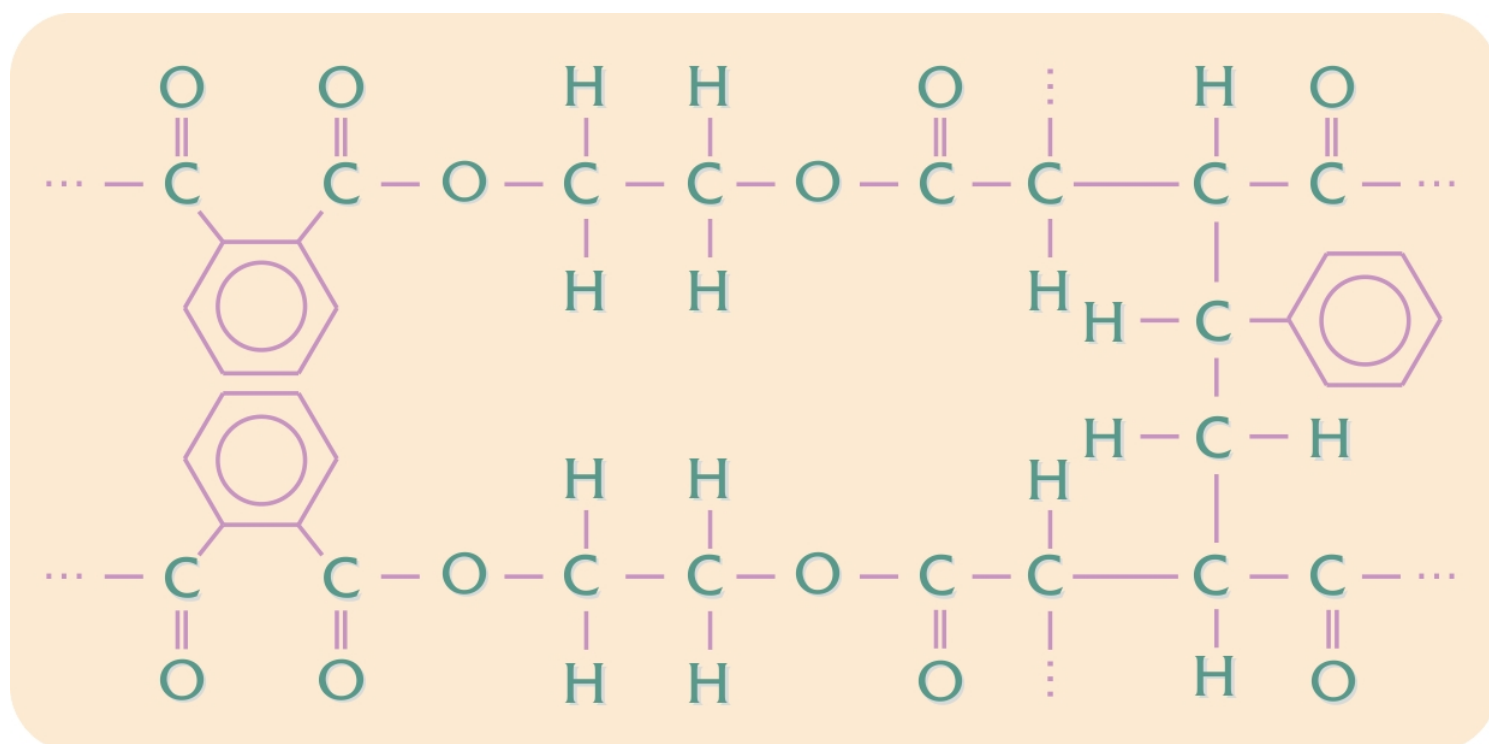
Plast Teknologi

Udvalgt sektion

Umættet polyester (UP)

Ordet polyester er i denne forbindelse det almindeligt anvendte udtryk for en opløsning af umættet polyesterharpiks i en reaktiv monomer – oftest styren. En sådan opløsning har den særlige egenskab, at den kan bringes til at hærde, dvs. at tilstandsformen ændres fra flydende til fast.

Umættede polyesterharpikser fremstilles ved en kemisk reaktion mellem organiske, dibasiske syrer og glykoler (også kaldet dioler). Syredelen består af mindst to forskellige dibasiske syrer, hvoraf mindst én er u-mættet, og mindst én er mættet. Typiske eksempler på udgangs-stoffer er maleinsyreanhydrid (umættet syre), phthalsyreanhydrid (mættet syre) og ethylen-glykol.



Principiell kemisk sammensætning af hærdet umættet polyester

Umættede polyesterharpikser er højviskose, klæbrige væsker, der ligner harpiks, eller faste stoffer, der ligner rav. For at gøre dem tilstrækkeligt tyndtflydende til, at de kan anvendes til at imprægnere glasfiberprodukter med ved stuetemperatur, opløses de i et opløsningsmiddel. I de fleste tilfælde vælges et opløsningsmiddel, som samtidigt fungerer som reaktionskomponent (eller tværbindingmiddel) i hærdeprocessen. Styren er særdeles velegnet og absolut det mest anvendte reaktive opløsningsmiddel til umættede polyesterharpikser.

Det reaktive opløsningsmiddel har – foruden den opgave at gøre polyesterens tyndtflydende – den meget vigtige egenskab, at det under hærden reagerer kemisk med polyesterens via dobbeltbindinger i

begge stoffer. Der-ved dannes der tværbindinger mellem polyester-molekylerne. Op-løsningsmidlet – styren – er altså ikke alene et op-løs-ningsmiddel i sædvanlig forstand, men en uundværlig kom-ponent i polyesteren og deltager aktivt i selve hærdeprocessen. Der-for kaldes det undertiden et monomert op-løs-nings-middel. Ved at variere på forholdet mellem de indgående komponenter kan den færdige polyesters egenskaber ændres. For-skellige hovedtyper af polyestere kan fremstilles ved valg af specielle komponenter. Desuden kan de forskellige typer tilpasses forskellige anvendelsesområder ved tilsætning af forskellige hjælpestoffer. De vil blive omtalt i det følgende.

Under hærdeningen, som foregår uden fraspaltning af biprodukter og således er en polyadditionsproces, omdannes den flydende polyester til en fast masse, som på grund af molekylernes tætte netværkstruktur bliver en hærdeplast med gode all round-egenskaber.

Glasfiberforstærket polyester

Glasfiber

+ Hærdet umættet polyesterharpiks

Umættet polyesterharpiks

Umættet polyester

+ Styren

+ Additiver

Umættet polyester

Umættet, dibasisk syre

+ Mættet, dibasisk syre

+ Glykol

>

Polyestertyper

Almindeligvis inddeles polyestere i disse hovedtyper:

- Orthophthalsyre-polyestere
- Isophthalsyre-polyestere
- Isophthalsyre/neopentylglykol-polyestere
- Bisphenol-polyestere
- Vinylestere

Orthophthalsyre-polyester er baseret på phthalsyreanhydrid, maleinsyreanhydrid og enten ethylenglykol eller propylenglykol. Denne type regnes for at have de ringeste egenskaber, men egenskaberne er absolut interessante. Typen kaldes også for standardpolyester og anvendes fx til fremstilling af både.

Isophthalsyre-polyester er, som navnet antyder, baseret på isophthalsyre. Den type har i almindelighed noget bedre egenskaber end orthophthalsyre-polyester. Når isophthalsyre kombineres med neopentylglykol i stedet for med standard-glykol, fås en polyester med særligt god bestandighed mod dannelse af os-moseblærer i glasfiberforstærkede konstruktioner, der er i kontakt med vand.

Bisphenol-polyester er baseret på stoffet bisphenol A, der er en glykol. Denne polyestertype har først og fremmest større varme- og kemikaliebestandighed end de førnævnte typer.

Vinylestere er, som navnet antyder, ikke egentlige polyestere, men kun diestere, idet der i polymermolekylerne kun sidder estergrupper i enderne, mens der i de øvrige typer også sidder estergrupper i repetitionsenhederne. Vinylestere er de fremmeste, hvad angår varme- og kemikaliebestandighed, især er bestandigheden over for stærke syrer stor.

Ud over de her nævnte typer forekommer der en række specialtyper, hvoraf kun HET-syrepolyester skal nævnes her. HET-syre er Hexachlor-En-do-methylenTetrahydrophthalsyre, som er speciel ved at indeholde seks chlor-atomer i molekylet. Som følge af det store chlorindhold er brandbarheden meget lav.

Eksempler på handelsnavne på polyestere

Alpolit (Hoechst), Civic (Neste), Crystic (Scott Bader), Derakane (Dow), Leguval (Bayer), Norpol (Reichhold), Oldopal (BÜFA), Palatal (BASF/DSM), Synolite (BASF/DSM), Vestopal (Degussa-Hüls).

Hærdeprocessen

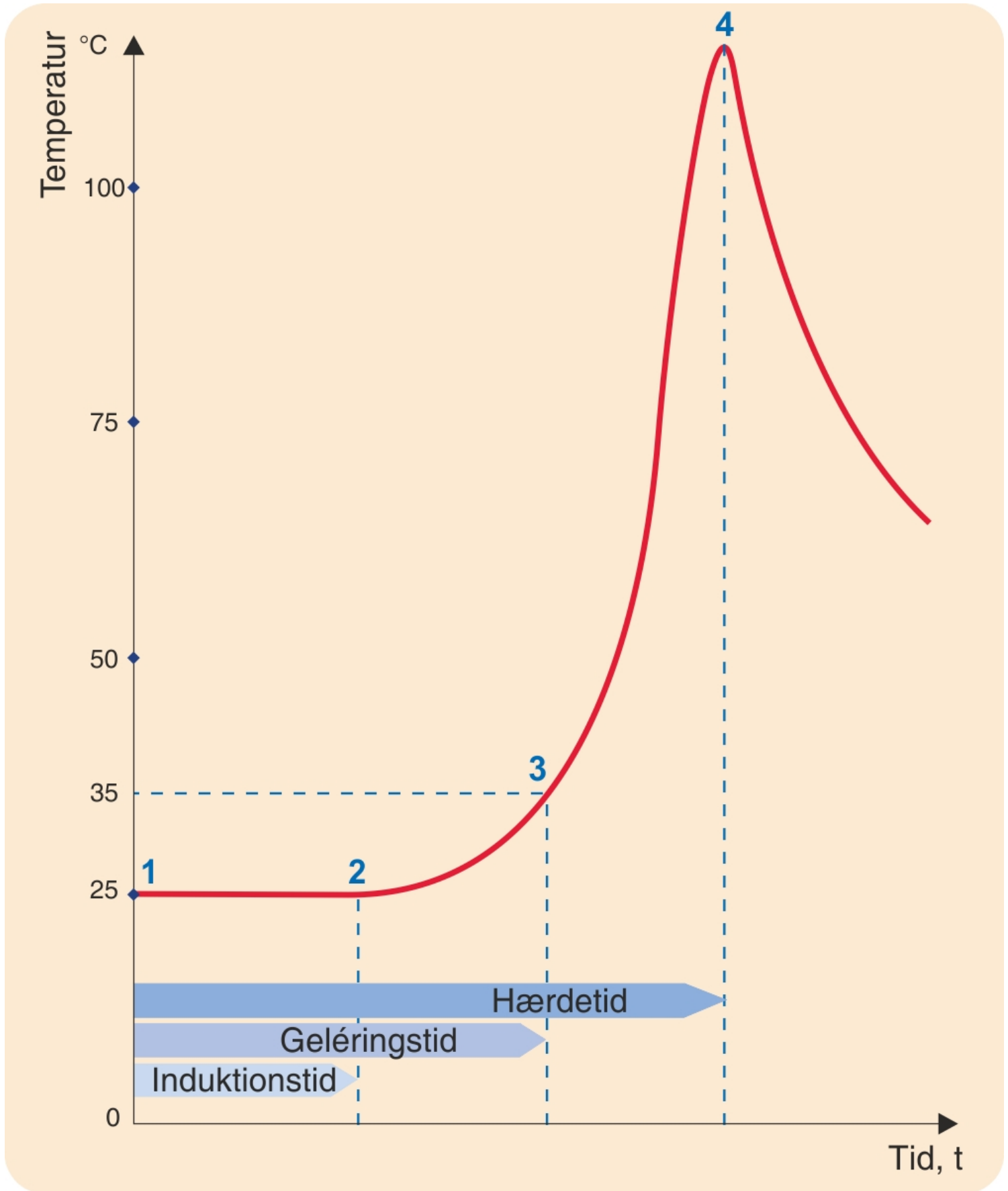
For at polyester ikke skal begynde at hærde, før man ønsker det, er der fra fabrikens side tilsat et hjælpestof, kaldet en inhibitor. Den kan betragtes som en slags bremse, der forhindrer hærdeprocessen i at gå i gang. Når man har forarbejdet et emne, ønsker man normalt, at polyesterens skal hærde hurtigst muligt – ”bremsen skal løsnes”. Inhibitoren neutraliseres, ved at operatøren tilsætter endnu et hjælpestof, en initiator. Der forbruges hertil omkring 0,75 % initiator. Herefter går hærningen imidlertid kun meget trægt i gang, men ved at for-øge mængden af initiator til 1-2 % aktiveres dobbeltbindingerne i poly-ester- og styrenmolekylerne, bindingerne åbnes, og der kan dannes tværbindinger – hærningen kan begynde.

Ved stuetemperatur foregår hærningen dog alt for langsomt. Hærde-processens hastighed kan forøges ved opvarmning eller ved tilsætning af en accelerator. Jo højere temperaturen er, jo mindre mængde accelerator er nødvendig for at opnå en bestemt reaktionshastighed. Man kan altså regulere den hastighed, hvormed hærningen sker, ved at regulere tilsætningen af accele-rator. Der er dog en grænse for, hvor lav en temperatur de en-kelte polyesterer kan hærde ved. Til konstruktive formål stilles der normalt krav om, at temperaturen ikke må være under 18 °C. Det gælder fx i DS 456 Dansk Ingeniørforenings norm for konstruktioner af glasfiberarme-ret umættet polyester. Initiatorer og accelerators kaldes tilsammen for hærde midler. Ved et hærdesystem forstås en bestemt kombination af hærde midler.

Hærdeprocessen er eksoterm, dvs. at der ud-vikles varme. Og varme virker accelererende på processen. Der sker altså en markant temperatur-stigning. Den højeste temperatur, der forekommer i en veldefineret portion polyester, kaldes eksotermtemperaturen eller peak exotherm. Almindelig-vis bruges den engelske betegnelse. Efter-hån-den som hærdeprocessen skrider frem, aftager temperaturstigningen, og der indtræ-der et øjeblik ligevægt mellem den varmemængde, der frigøres, og afkølingen i form af af-givelse af varme til omgivelserne. Der-efter aftager temperaturen, indtil der indtræder ligevægt med omgivelserne.

Samtidigt med at temperaturen stiger, stiger viskositeten af polyesterblandingen, der først omdannes til en gel (en geléagtig masse) og dernæst til fast tilstand med stigende stivhed.

Den tid der går, fra det sidste hærde middel blandes i en portion polyester, til den bliver geléagtig, kaldes geléringstiden eller gel-tiden. Man siger, at polyesterens geléerer. Den tid, der er gået, når den højeste temperatur ind-træder, kaldes hærde tiden. Når emnet er blevet koldt og stift nok til, at det er formstabilt, kan det afformes. Tiden dertil kaldes afformningstiden.



Temperaturforløbet i en umættet polyesterharpiks ved koldhærdning

Som begreberne er forklaret her, er de naturligvis afhængige af forhold som udgangstemperaturen af materialerne, omgivelsernes temperatur og lagtykkelsen. Til sammenligning mellem forskellige polyestere bør værdierne derfor bestemmes under standardiserede betingelser fx ved SPI-gelttime-testen (SPI = Society of Plastics Industries, USA).

Alle disse forhold ved hærdeforløbet kan reguleres inden for ret vide grænser ved passende valg og dosering af inhibitorer og stabilisatorer samt initiator- og acceleratorsystem. Således er fx geléringstiden i Plastic Padding få minutter ved stuetemperatur, mens den kan være en time eller mere fx ved vakuuminjektion af store emner.

Peak exotherm kan desuden reguleres ved valg af polyester. Højre-aktive typer er til fremstilling af relativt tynde laminater fx under 5 mm tykke. Middelreaktive typer er egnet til fremstilling af tykkere laminater. Lavreaktive typer er til fremstilling af vilkårligt tykke laminater "vådt i vådt". De er således indstillet, at temperaturen ikke bliver for høj ved almindelig brug selv i meget tykke lag.

Udhærtningsgrad

Mange væsentlige egenskaber hos glasfiberforstærket polyester afhænger af polyesterens udhærtningsgrad. Derfor er det ofte af stor vigtighed at kunne vurdere eller – helst – at kunne bestemme udhærtningsgraden. Den bedste metode i praksis er at bestemme indholdet af fri, ureageret styren. Denne såkaldte reststyren-bestemmelse skal foretages snarest muligt efter hærdeningen. Med tiden vil fri styren nemlig diffundere ud af polyesterens og fordampe og dermed unddrage sig analyse. Metoden kræver rådighed over udstyr til kemisk analyse; desuden er den destruktiv.

Som kontrol undervejs i produktionen bruges ofte at bestemme overfladehårdheden som indtrykningsmodstanden ved hjælp af en såkaldt Barcol-impresor. Metoden er enkel og billig, men indebærer ret stor usikkerhed. I henhold til den standard, der knytter sig til metoden, må den kun bruges på et homogent materiale i mindst 1 mm's tykkelse. Derfor er den ikke egnet til glasfiberforstærkede laminater, der jo ikke er homogene; ej heller til gelcoat-overflader, fordi gelcoatlag ikke bør være over ca. 0,7 mm tykke. Desuden er sammenhængen mellem udhærtningsgraden bestemt ved reststyren-indholdet og Barcol-hårdheden ikke entydig.

Hjælpestoffer

I det følgende afsnit beskrives de mest anvendte hjælpestoffer anvendt i hærdeplast:

- Hærdemidler (initiatorer og acceleratorer)
- Stabilisatorer
- Inhibitorer
- Tiksotroperingsmidler
- Brandhæmmende egenskaber

- Klæbefri overflade
- Farve
- Fyldstoffer
- Styrenfordampningshæmmende additiver

Hærdemidler (initiatorer og acceleratorer)

Som hærdesystem ved hånd- og sprøjteoplægning anvendes i de fleste til-fælde methylethylketonperoxid (MEKP) eller cyclohexanonperoxid (CHP) som initiator i forbindelse med cobolt-naphthenat eller cobolt-octoat som accelerator. Et andet system, som også kan fungere ved stuetemperatur, er benzoylperoxid (BPO) og dimethylanilin (DMA). Derudover er et stort antal hærdesystemer til rådighed til specielle anvendelser. Peroxider er meget reaktive stoffer, så for at undgå antændelse forhandles de altid i for-tyndet tilstand. Normalt anvendes 50 % opløsninger (i fx di(2-ethylhexyl)-phthalat, DEHP). Sådanne brandbarhedsnedsættende midler kaldes flegmatiseringsmidler. Acceleratorerne forhandles også fortyndet – ikke af sikkerhedsmæssige grunde, men fordi de skal tilsættes i meget små koncentrationer. Derved bliver det muligt at dosere præcis. Almindeligvis forekommende fortyndinger er 1 %, 6 % og 10 % cobolt i fx styren.

Hvis initiator og cobolt-accelerator kommer i kontakt med hinanden, opstår der en eksplosiv blanding. Man kan undgå, at det sker, ved at undlade at håndtere acceleratoren, idet man kan købe polyester, hvori acceleratoren allerede er blandet. Man taler da om foraccelereret polyester. Ulempen er, at det så bliver besværligt at regulere acceleratorkoncentrationen efter temperaturen. Når både initiator og cobolt-accelerator håndteres i en virksomhed, skal de af sikkerhedsmæssige grunde opbevares strengt adskilt fra hinanden.

Ved varmpresning eller i andre situationer, hvor hærdningen foregår under opvarmning, undværes acceleratoren helt, og der tales om varmhærdning i modsætning til koldhærdning, som foregår ved omgivelsernes temperatur efter tilsætning af accelerator. Ved varmhærdning bruges specielle initiatorer, der først spaltes ved højere temperaturer.

Fra fabrikens side kan der være tilsat forskellige hjælpemidler for at sikre specielle, forarbejdningstekniske eller anvendelsestekniske egenskaber

Stabilisatorer

Stabilisatorer tilsættes for at sikre en passende lang opbevaringstid af polyestern. Almindeligvis garanterer polyesterfabrikanterne en opbevaringstid på 6 måneder, hvis polyestern opbevares i ubrudt emballage ved stuetemperatur og i mørke. Hvis polyestern er tilsat accelerator fra fabrikken, kan den garanterede opbevaringstid være reduceret til 4 måneder. I dag kan en del fabrikker imidlertid ved hjælp af særlige stabilisatorer – på trods af acceleratorindholdet – bibeholde 6 måneders garanteret opbevaringstid.

Inhibitorer

Inhibitorer er tilsætningsstoffer, hvormed en polyesters geléringstid kan indstilles på en vis værdi. I praksis er det ofte vanskeligt at skelne mellem stabilisatorer og inhibitorer, idet begge typer af hjælpestoffer påvirker både opbevaringsstabiliteten og geléringstiden.

Tiksotreperingsmidler

Polyesterfabrikanterne tilsætter ofte tiksotroperingsmidler til polyestern for at forhindre den i at løbe ud af armeringsmaterialet på skrå og lodrette flader. Tikso-troperingsmidlet er ofte en speciel form af siliciumdioxid, som ved intensiv blanding af nogle få procent i polyestere gør dem tiksotrope. Mange polyesterkvaliteter fås både i tiksotroperet og i utiksotroperet tilstand.

Tiksotropi

En polyester siges at være tiksotrop, når den har den egenskab, at dens viskositet er stor, dvs. at den er tungtflydende, når den er i ro, men lille, dvs. at den er letflydende, når den er i bevægelse fx ved omrøring. Dermed forhindres den i at løbe ned ad skrå og lodrette flader.

Brandhæmmende egenskaber

Ved særlige anvendelser – fx til redningsbåde og visse bygningskomponenter – kræves brandhæmmende egenskaber. Polyesternes brandbarhed kan mindskes på to måder, dels ved indbygning af særlige stoffer i poly-estermolekylerne, hvilket ifølge sagens natur kun kan gøres på fabrikken, og dels ved iblanding af brandhæmmende tilsætningsstoffer fx chlorholdige forbindelser, antimonhvidt (antimontrioxid) eller aluminium-hydroxid. Den sidste metode har dog visse ulemper i sammenligning med den første. Polyesterner bliver ugennemsigtige, hjælpestofferne bindes ikke kemisk i den hærdede polyester, og virkningen er ikke helt stabil, idet stofferne under særlige omstændigheder kan migrere (vandre) ud af polyestern. Dette anses dog kun for at være et problem i ganske særlige tilfælde.

Klæbefri overflade

Farve

Gelcoat og topcoat, som uden glasfiberforstærkning påføres i tynde lag henholdsvis før og efter opbygning af det bærende laminat, er ofte tilsat farvepigmenter for at give emnets overflade et pænt og dekorativt udseende. Normalt anvendes der ikke farvepigmenter i lamineringspolyester.

Fyldstoffer

I gelcoat og topcoat anvendes undertiden en mindre mængde fyldstof, hvilket giver materialet en mere glat og slidbestandig overflade. I lamineringspolyester til hånd- og sprøjteoplægning bruges sjældent fyldstoffer. Fyldstoffer anvendes især ved pressemetoderne, idet flydeegenskaberne forbedres. Kridt er det mest anvendte fyldstof. Desuden anvendes forskellige lersorter fx kaolin samt kvartspulver, karborundpulver, korund og grafit som fyldstoffer i umættet polyester.

Styrenfordampningshæmmende additiver

For at holde fordampningen af styren på det mindst mulige, tilsættes voks-agtige additiver, som "sveder" ud på polyesterens overflade, mens den endnu er flydende. Herved kan fordampningen af styren reduceres til langt under halvdelen. Ved at bruge sådanne såkaldte LSE-polyestere (LSE = Low Styrene Emission) forbedres arbejdsmiljøet, og man undgår unødigt tab af materiale.