

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Tadeja LUŽNIK

**VPLIV INICIATORJA NA ZAMREŽEVANJE
SMOLE**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, junij 2025

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

VPLIV INICIATORJA NA ZAMREŽEVANJE SMOLE

Diplomsko delo

Študentka:	Tadeja LUŽNIK
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	viš. pred. Silvester BOLKA
Somentorica:	asist. Teja PEŠL

Slovenj Gradec, junij 2025

IZJAVA

Podpisana Tadeja Lužnik izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršne koli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Rada bi se zahvalila svojemu mentorju, viš pred. Silvestru Bolki, za njegovo strokovno pomoč pri eksperimentalnem delu ter za umeritev in potrpežljivost pri pisanju diplomskega dela. Zahvalila bi se še somentorici, asist. Teji Pešl, za njeno pomoč pri izvajanju eksperimentalnega dela in nastajanju tega diplomskega dela.

Prav tako se zahvaljujem svoji družini, partnerju in prijateljem, ki so me spodbujali in mi pomagali med študijem.

Izjava o omejitvi odgovornosti: Ta projekt je financiral Evropski sklad za regionalni razvoj (ESRR) v okviru sporazuma o dodelitvi sredstev št. 101084037. Izražena stališča in mnenja pripadajo izključno avtorjem in ne odražajo nujno stališč in mnenj Evropske unije ali Izvajalske agencije Evropskega sveta za inovacije in MSP (EISMEA). Niti Evropska unija niti organ, ki dodeljuje sredstva, zanje ne moreta biti odgovorna.



**Funded by
the European Union**

POVZETEK

Vpliv iniciatorja na zamreževanje smole

V diplomskem delu smo preučevali različne odstotke MEKP (metil etil keton peroksida) iniciatorja ter njihov vpliv na zamreževanje poliesterske smole. V prvem delu smo zamreževali smolo z različnimi odstotki iniciatorja in nato na podlagi DSC - MFK (Model Free Kinetics) rezultatov zamreževanja izbrali ustrezno razmerje iniciatorja. Vzorci zamrežene smole so bili iz poliesterske smole in MEKP iniciatorja (1 %, 2 %, 3 %, 4 %) in z različno hitrostjo stalnega segrevanja v DSC (1 K/min, 2 K/min, 4 K/min, 10 K/min). Ugotovili smo, da je bila najboljša zamreženost z 2 % iniciatorja. Različne mate recikliranih steklenih vlaken iz krakov vetrnic (R6, R7, R8, R9, R10) smo impregnirali s smolo z dodanim iniciatorjem in jih v laboratorijski stiskalnici stisnili. Tako smo dobili kompozitne plošče ploščice, ki smo jih razrezali za natezni test in upogibni test, diferencialno dinamično kalorimetrijo (DSC), dinamično mehansko analizo (DMA), termogravimetrično analizo (TMA) in za pregled loma ploščice pod optičnim mikroskopom.

Ključne besede:

Poliesterska smola, metiletilketonperoksid, kompozit, steklena vlakna, termična analiza, mehanska analiza.

SUMMARY

Effect of initiator on resin crosslinking

In the thesis we studied different percentages of MEKP (methyl ethyl ketone peroxide) initiator and how it affects the crosslinking of polyester resin. In the first part, we crosslinked the resin with different initiator percentages and then selected the appropriate initiator ratio based on the DSC - MFK (Model Free Kinetics) crosslinking results. The crosslinked resin samples were of polyester resin and MEKP initiator (1%, 2%, 3%, 4%) and with different DSC continuous heating rates (1Kmin, 2 Kmin, 4 Kmin, 10Kmin). We found that the best crosslinking was with 2% initiator. Different mates of recycled glass fibre from windmill arms (R6, R7, R8, R9, R10) were added to the mixed resin and pressed using a laboratory press. The resulting plates were cut for tensile and flexural tests, differential dynamic scanning calorimetry (DSC), dynamic mechanical analysis (DMA), thermogravimetric analysis (TMA) and for examination of plate fracture under an optical microscope.

Keywords:

Polyester resin, methyl ethyl ketone peroxide, composite, glass fibre, thermal analysis, mechanical analysis.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Cilji in hipoteze	2
1.2	Metode	2
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Duroplasti	3
2.1.1	Smole	4
2.1.1.1	Fenolne smole	4
2.1.1.2	Epoksidne smole	5
2.1.1.3	Aminske smole	5
2.1.1.4	Poliestrške smole	5
2.2	Iniciatorji	6
2.2.1	Polimerizacija smole z iniciatorjem	7
2.2.2	Metil etil keton peroksid	7
3	EKSPERIMENTALNI DEL	9
3.1	Uporabljen material	9
3.2	Priprava vzorcev	9
3.2.1	Laboratorijska stiskalnica	9
3.3	Metode testiranja	10
3.3.1	Diferencialna dinamična kalorimetrija	10
3.3.2	MFK	11
3.3.3	Dinamična mehanska analiza	12
3.3.4	Termogravimetrična analiza	13
3.3.5	Natezni test	14
3.3.6	Upogibni test	14
3.3.7	Optična mikroskopija	15
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	16
4.1	MFK	16
4.2	Diferencialna dinamična kalorimetirja	18
4.3	Dinamična mehanska analiza	20
4.4	Termogravimetrična analiza	20
4.5	Natezni test	22
4.6	Upogibni test	23
4.7	Optična mikroskopija	24
5	SKLEP	26
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	28
	SEZNAM SLIK	30
	SEZNAM TABEL	32
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	33

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	34
PRILOGE	35
Priloga 1: Grafi MFK analize	35
Priloga 2: Grafi MFK analize Tg	37
Priloga 3: Grafi DSC analize	39
Priloga 4: Grafi DMA analize	42
Priloga 5: Grafi TGA analize	45
Priloga 6: Grafi nateznega testa	48
Priloga 7: Grafi upogibnega testa	54
Priloga 8: Slike steklenih vlaken pod mikroskopom po TGA analizi	59
Priloga 9: Slike steklenih vlaken pod mikroskopom po nateznem testu	63

1 UVOD

Kompoziti iz polimerov, ojačeni s steklenimi in ogljikovimi vlakni, se vse pogosteje uporabljajo kot konstrukcijski materiali v različnih industrijskih panogah, kot so transport, gradbeništvo in energetika. Ti materiali imajo manjšo maso in višjo odpornost proti koroziji v primerjavi s kovinami, kar jih naredi privlačne za številne aplikacije. Kompozit je sestavljen iz polimerne matrice in polnila, ki izboljša določene lastnosti materiala ter lahko zmanjša stroške. Kljub številnim prednostim pa recikliranje kompozitov ostaja velik izziv, kar zahteva nadaljnje raziskave in razvoj novih tehnologij [1, 2].

V kompozitnih materialih matrica zavzema večino materiala in opravlja veliko pomembnih funkcij. Poleg tega, da drži vlakna na mestu, pomaga sestavnemu delu ohranjati obliko in prenaša uporabljeno obremenitev na vlakna. Matrica tudi ščiti vlakna pred obrabo in vplivi okolja, kar prispeva k večji trajnosti materiala. Poleg tega nadzoruje medslajno trdnost, da se prepreči ločevanje plasti ali upogibanje vlaken zaradi tlaka. Te lastnosti so ključne za zagotavljanje dolgotrajne zmožljivosti kompozitnih materialov v različnih aplikacijah [3, 4].

Čeprav obstajajo področja, na katerih se uporabljajo termoplasti, predstavljajo ti kljub temu precej manjši del trga konstrukcijskih kompozitov. Duroplasti ostajajo glavne smole, ki se uporabljajo v večini strukturnih kompozitov. Primeri vključujejo poliestrske, epoksidne, fenolne in vinil-esterske smole. Poliestrske smole se večinoma uporabljajo v pomorski industriji, saj je večina čolnov in jaht, izdelanih iz kompozitov, izdelana iz teh smol. Duroplasti so tekoče mešanice majhnih molekul, kot so monomeri, ki se s segrevanjem zamrežijo v močno povezano polimerno strukturo. Ta proces omogoča oblikovanje trdnih in trpežnih materialov, primernih za različne industrijske aplikacije [3, 4].

Področje dela se osredotoča na vpliv iniciatorja MEKP (metil etil keton peroksida) na proces zamreževanja poliestrske smole. Poliestrske smole so zaradi svoje odpornosti, trdnosti in oblikovalnosti pomembne v različnih industrijah, kot so gradbeništvo, avtomobilska industrija, izdelava pohištva in podobno. Zamreževanje poliestrske smole je ključen korak v procesu izdelave, saj določa končne mehanske lastnosti materiala. Razumevanje vpliva iniciatorja MEKP na ta proces je bistveno za optimizacijo lastnosti končnega izdelka [3, 5 – 9].

MEKP je organski peroksid, ki nastane z reakcijo metil-etil ketona (MEK) z vodikovim peroksidom. MEKP se pogosto uporablja v industriji kot iniciator navzkrižne polimerizacije v postopkih izdelave polimerov. Vpliv iniciatorja MEKP na zamreževanje poliestrske smole je kompleksen in vključuje različne parametre, kot so koncentracija MEKP, temperatura, čas reakcije ipd. Ti parametri imajo pomemben vpliv na hitrost in učinkovitost procesa zamreževanja, kar posledično vpliva na lastnosti končnega materiala [8 – 10].

1.1 Cilji in hipoteze

Glavni cilji diplomskega dela je bil ugotoviti, katero razmerje med iniciatorjem in smolo je najboljše za kompozit, kakšen je bil vpliv iniciatorja na zamreževanje smole, kakšno stopnjo zamreženosti smo dosegli ter kako se je kompozit s steklenimi vlakni obnašal pri testiranju.

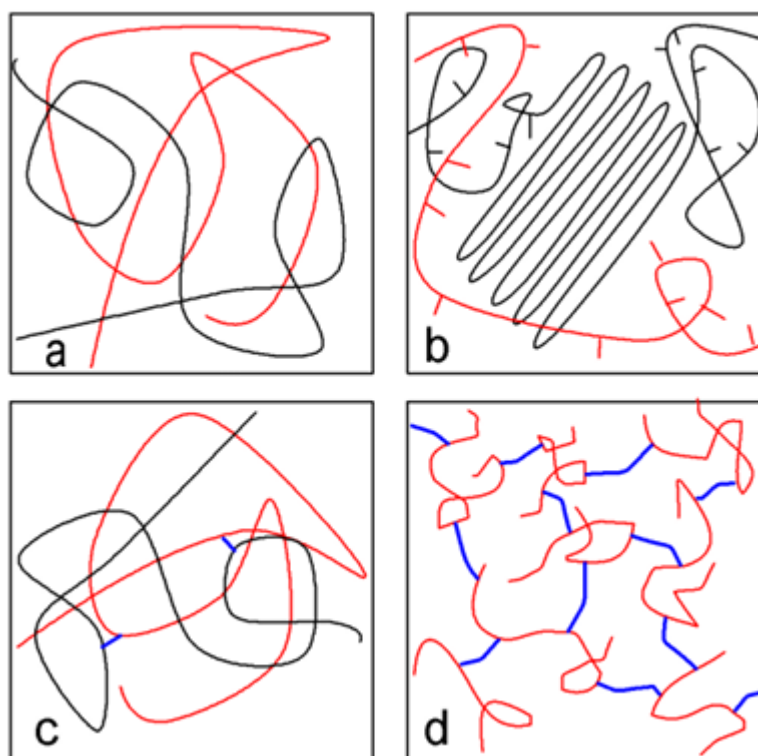
Predpostavili smo, da bomo z večjo količino iniciatorja imeli večjo oz. boljšo zamreževanje in posledično boljše mehanske lastnosti.

1.2 Metode

Na Fakulteti za tehnologijo polimerov smo zamreževali poliestrsko smolo z MEKP iniciatorjem. Zamreženi smoli smo najprej določili stopnjo zamreženosti z DSC – MFK. Z izbranimi vzorci smole smo impregnirali mato iz recikliranih steklenih vlaken v stiskalnici. Tako pripravljenim vzorcem smo izmerili mehanske in termične lastnosti ter jih na koncu ovrednotili.

2 TEORETIČNI DEL

Polimeri so zelo dolge molekule, ki so sestavljene iz malih enot, imenovanih monomeri. Pri nizkih temperaturah so polimeri trdne snovi. Nad temperaturo steklastega prehoda postanejo bolj ali manj mehki in elastični. Poznamo več vrst polimerov, ki jih ločimo na njihove lastnosti. Poznamo termoplaste, duroplaste in elastomere. Termoplasti se ločijo še na amorfne in delno kristalinične, kot vidimo na sliki 1 a in b. Pri termoplastih gre za polimere, ki so linearni ali razvejani, vendar ne zamreženi. Termoplasti se pri segrevanju zmehčajo ali stopijo in tako se jih lahko večkrat temperaturno obdelata; posledično tudi reciklira. Elastomeri so mrežni polimeri, ki so rahlo zamreženi, kar vidimo na sliki 1 c . Njihova značilnost je, da se pod mehansko obremenitvijo izrazito deformirajo, vendar se po odstranitvi napetosti skoraj v celoti povrnejo v prvotno obliko. Elastomerov se ne da reciklirati, saj se kemično zamrežujejo (vulkanizacija) in kasneje jih ni mogoče oblikovati ali raztopiti [11].



Slika 1: Shematski diagram različnih polimernih molekul [11]

2.1 Duroplasti

Duroplasti so polimeri, ki tvorijo tridimenzionalno mrežo, kar je razvidno na sliki 1 d , pri čemer njihova obdelava zahteva le fizikalne spremembe. V nasprotju s termoplasti, ki se lahko večkrat talijo in strjujejo, pa duroplasti med njihovo uporabo zahtevajo obsežne kemijske reakcije. Zaradi teh reakcij se materiali sčasoma zamrežijo in postanejo trdni, kar pomeni, da izgubijo sposobnost taljenja. Ta proces je nepovraten, saj po zamreževanju duroplastov taljenje ni več mogoče [11 – 13].

Utrjevanje duroplastov najpogosteje sproži toplota, lahko pa ga aktivirata tudi svetloba ali sevanje. To je značilno za nekatere termoreaktivne materiale, kot so lepila, ki se lahko zamrežijo z dvojnimi mehanizmi strjevanja. V nasprotju s termoplastičnimi polimeri, ki imajo reverzibilen prehod iz trdnega v tekoče stanje pri segrevanju oz. ohlajanju, duroplasti med segrevanjem nepovratno preidejo v trdno stanje. Ta proces, znan kot zamreževanje materiala, poteka iz tekoče raztopine, ki vsebuje mešanico monomerov, iniciatorjev, katalizatorjev, gume, polnil, vlaken, pigmentov in drugih dodatkov [11 – 13].

Reakcija zamreževanja se lahko sproži z zunanjimi vplivi, kot sta segrevanje ali UV-sevanje, ali pa poteka samodejno, če posamezni monomer vsebuje tri ali več reaktivnih skupin na molekulo. To omogoča nastanek tridimenzionalne zamrežene strukture, ki daje materialu njegove mehanske in toplotne lastnosti. Ko je kemijska reakcija končana, materiala ni več mogoče staliti. Edini možni ukrep po strjevanju je mletje trdnega materiala in njegova uporaba kot polnilo v drugih aplikacijah [11 – 13].

Temperatura steklastega prehoda duroplastov je običajno nad sobno temperaturo, kar jih loči od zamreženih elastomerov ali gum. Ta lastnost jim daje večjo toplotno odpornost in mehansko stabilnost, zaradi česar so primerni za uporabo v zahtevnih okoljih, kjer sta potrebni visoka trdnost in odpornost na toploto. Duroplasti se zato pogosto uporabljajo v aplikacijah, kot so lepila, prevleke, izolacijski materiali in drugi izdelki, kjer sta ključni trdnost in trajnost [11 – 13].

2.1.1 Smole

Smole so polimerni materiali, ki se kemično strjujejo (polimerizacija, polikondenzacija ali poliadicija), da postanejo trdni, potem ko so bili sprva tekoči ali poltrdni. Smole se glede na sestavo in tehniko strjevanja razvrščajo kot duroplastične (termoreaktivne) ali termoplastične. V nasprotju s termoplastičnimi smolami, ki se pri segrevanju zmehčajo in jih je mogoče preoblikovati, postanejo duroplastične smole po strjevanju trajno toge in jih ni mogoče preoblikovati. Uporabljajo se v različnih panogah, vključno s kompoziti, barvami, lepili, premazi, elektroniko, letalstvom in gradbeništvom. Njihova kemična sestava, mehanske lastnosti, kemična in toplotna odpornost ter tehnike obdelave se razlikujejo. Poznamo več vrst smol [13, 14].

2.1.1.1 Fenolne smole

Fenolne smole združujejo visoko reaktivnost fenola in formaldehida, ki tvorita predpolimere in oligomere, imenovane resole in novolaki. Ti materiali so z vlaknastimi polnili, da dobimo fenolno smolo, ki se pri segrevanju hitro in popolno navzkrižno povezuje v visoko utrjene strukture. Aromatska struktura ima visoko trdoto, togost, trdnost in toplotno odpornost, kemijsko odpornost in dobre električne lastnosti. Fenolna smola se uporablja v avtomobilski industriji (pokrovčki razdelilnikov, roin zavorne obloge), delih za gospodinjske aparate (ročaji loncev, gumbi, podstavki), električni in

elektronski industriji (konektorji, odklopniki, stikala) ter kot lepilo za elektrotehniko ter v laminiranih materialih (npr. vezanem lesu) [14].

2.1.1.2 Epoksidne smole

Najpogostejše epoksidne smole se pripravijo z reakcijo bisfenola A in epiklorohidrina, pri čemer nastanejo smole z nizko molekulsko maso, ki so pri sobni temperaturi ali pri segrevanju tekoče. Vsaka polimerna veriga običajno vsebuje dve ali več epoksidnih skupin. Velika reaktivnost epoksidnih skupin z amini, anhidridi in drugimi utrjevalnimi sredstvi omogoča enostavno pretvorbo v zamrežene strukture, ki so med seboj povezane. Utrjene epoksidne smole imajo trdoto, trdnost in toplotno odpornost. Epoksidne smole se uporabljajo s steklenimi in ogljikovimi vlaknivi vlakni, visoko trdnih kompozitih v letalstvu, ceveh, rezervoarjih, tlačnih posodah; za zapiranje ali vlivanje različnih električnih in elektronskih komponent (tiskane plošče itd.); lepila; zaščitne premaze za naprave, talne obloge in industrijsko opremo ter tesnilne mase [14].

Surovine za epoksidne smole so lahko delno bioosnovane, kar predstavlja bolj trajnostno in okolju prijazno alternativo tradicionalnim epoksidnim smolam. Kot vemo, so običajno osnovne komponente pridobljene iz fosilnih virov. Biokomponente pa vključujejo rastlinska olja, maščobe, lignine in škrob, ki se lahko kemijsko modificirajo in tvorijo epoksidne skupine, iz katerih nastane epoksidna smola [14].

2.1.1.3 Aminske smole

Dva glavna člana aminske družine duroplastov sta melamin in sečninske smole. Pripravijo se z reakcijo melamina in sečnine s formaldehidom. Na splošno se ti materiali odlikujejo z izjemno trdoto, odpornostjo na praske, električno odpornostjo in kemično odpornostjo. Melaminske smole se uporabljajo v barvitih, robustnih jedilnih posodah, dekorativnih laminatih (pulti, namizni pulti in pohištvene površine), električnih aplikacijah (stikalne plošče, deli odklopnikov, obločne ovire ter armature in reže), v električni industriji ter za lepila in premaze. Sečninske smole se uporabljajo v vezivih za iverne plošče, dekorativnih ohišjih in zapiralkah, električnih delih, premazih ter obdelavi papirja in tekstila [14].

2.1.1.4 Poliestrske smole

Nenasičeni poliestri se pripravljajo s kondenzacijsko polimerizacijo različnih diolov in maleinskega anhidrida, pri čemer nastane zelo viskozna tekočina, ki se raztopi v monomeru stirena. Dodatek stirena zmanjša viskoznost na raven, primerno za impregnacijo in laminiranje steklenih vlaken, hkrati pa omogoča reaktivnost poliestrske smole s stirenom. Nizkomolekularni poliestri vsebuje številne enote fumaratnih estrov, ki olajšajo kemijsko vezavo s stirenskim monomerom. Ustrezno formulirani nenasičeni poliestri, ojačeni s steklenimi vlakni, se pogosto uporabljajo v industriji kot mase za neposredno stiskanje ali ojačane plastike, saj zagotavljajo visoko trdnost, togost,

odpornost proti udarcem, kemično odpornost ter odlično razmerje med trdnostjo in maso [3, 5, 6, 13 – 16].

Poliestrške smole so duroplasti, ki se obdelujejo in zamrežujejo s pomočjo reaktivnih monomerov, najpogosteje stirena. Njihova sestava temelji na reakciji nenasičenih dikarboksilnih kislin, kot sta maleinska in ftalna kislina, ter diolov, kot je etilenglikol. Poliestrške smole se odlikujejo po hitrem strjevanju, zlasti ob dodatku ustreznih utrjevalcev, kot so peroksidni katalizatorji (npr. metil etil keton peroksid). So izjemno vsestranske, saj omogočajo enostavno nanašanje in oblikovanje ter nudijo dobro mehansko trdnost, zlasti kadar so armirane s steklenimi vlakni, kot je pri steklenih kompozitih. Poleg tega so lahke, cenovno ugodne ter odporne na vlago in šibke kemikalije, zaradi česar so idealne za številne industrijske aplikacije [3, 5, 6, 13 – 16].

Njihova uporaba sega od kompozitnih materialov, kot so čolni, avtomobilski deli, bazeni in rezervoarji, do gradbeništva, kjer se uporabljajo za dekorativne in strukturne elemente. V ladjedelništvu so zaradi odpornosti proti vodi nepogrešljive, prav tako pa jih najdemo v avtomobilski industriji pri izdelavi odbijačev, ohišij in karoserijskih delov. Poleg tega se poliestrške smole uporabljajo kot lepila in premazi za zaščito kovinskih in lesenih površin. Kljub številnim prednostim, kot so odlična kombinacija cene in lastnosti ter dobra odpornost proti vodi in kemikalijam, imajo nekatere pomanjkljivosti, kot so krhkost brez dodatne ojačitve s steklenimi vlakni ter manjša odpornost na visoke temperature in UV-sevanje v primerjavi z epoksidnimi smolami [3, 5, 6, 13 – 16].

2.2 Inicijatorji

Inicijatorji so ključni pri procesu zamreževanja smol, saj sprožijo kemijsko reakcijo polimerizacije in omogočajo zamreževanje duroplastov. Delujejo tako, da pri določenih pogojih, kot so toplota, svetloba ali sevanje, razpadejo ter sprostijo proste radikale ali katalizatorje ki aktivirajo kemijske vezi med monomeri in tako tvorijo trdno zamreženo strukturo.

Obstaja več vrst inicijatorjev, odvisno od načina sprožitve. Termični inicijatorji se aktivirajo pri povišanih temperaturah in se pogosto uporabljajo pri nenasičenih poliestrih, epoksidnih in akrilnih smolah. Med najpogosteje uporabljenimi so organski peroksidi, kot sta metil etil keton peroksid in benzoil peroksid, ki se pogosto kombinirajo s pospeševalci, na primer s kobaltovimi spojinami. Poleg peroksidov se v določenih primerih uporabljajo tudi azoinicijatorji, denimo azoizobutironitril, ki sprošča dušikove radikale [7].

Fotoinicijatorji so posebna skupina inicijatorjev, ki se aktivirajo z UV-žarki ali vidno svetlobo. Pogosto se uporabljajo v premazih, lepilih in v 3D-tisku. Sevalni inicijatorji pa se uporabljajo v industrijskih premazih, medicinskih materialih in naprednih kompozitih, kjer gama ali elektronsko sevanje sproži polimerizacijo [7].

Uporaba iniciatorjev je prilagojena vrsti smole, pri kateri se uporabljajo. Poliestrske smole najpogosteje uporabljajo metil etil keton peroksid benzoil peroksid in cikloheksanon peroksid. Epoksidne smole potrebujejo aminske ali anhidridne trdilce, denimo trietilentetramin ali maleinanhidrid. Akrilne smole pogosto uporabljajo azoizobutironitril ali perokside. UV-strjevalne smole pa temeljijo na spojinah, kot so benzofenon ali camphoquinone, v kombinaciji z amini [7].

Iniciatorji so nepogrešljivi, saj pospešujejo reakcijo polimerizacije, omogočajo nadzor nad hitrostjo strjevanja ter zagotavljajo popolno zamreževanje smole. To vpliva na končne mehanske lastnosti materialov. S pravilno izbiro iniciatorja lahko optimiziramo odpornost, trdnost in fleksibilnost končnega produkta [7].

2.2.1 Polimerizacija smole z iniciatorjem

Poliestrska smola je tekoča mešanica nenasičenih poliestrov, ki v svoji strukturi vsebujejo dvojne vezi (C=C), kar omogoča kemijsko zamreževanje in utrjevanje materiala. Za sprožitev tega procesa se kot iniciator uporablja MEKP, ki v prisotnosti katalizatorja ali pri povišani temperaturi razpade na proste radikale.

Polimerizacija poliestrske smole poteka po mehanizmu radikalske polimerizacije in vključuje tri ključne faze: iniciacijo, propagacijo in terminacijo. V fazi iniciacije se MEKP razgradi na proste radikale, ki napadejo dvojne vezi v smoli ali zamreževalnem sredstvu, kot je stiren. S tem se ustvari aktivno središče za nadaljnjo reakcijo. V fazi propagacije radikalna mesta reagirajo z drugimi nenasičenimi molekulami, kar povzroči verižno rast polimerne strukture. Ta proces se nadaljuje, dokler se ne tvori tridimenzionalno zamrežen polimer, ki materialu zagotavlja mehansko trdnost in kemično odpornost.

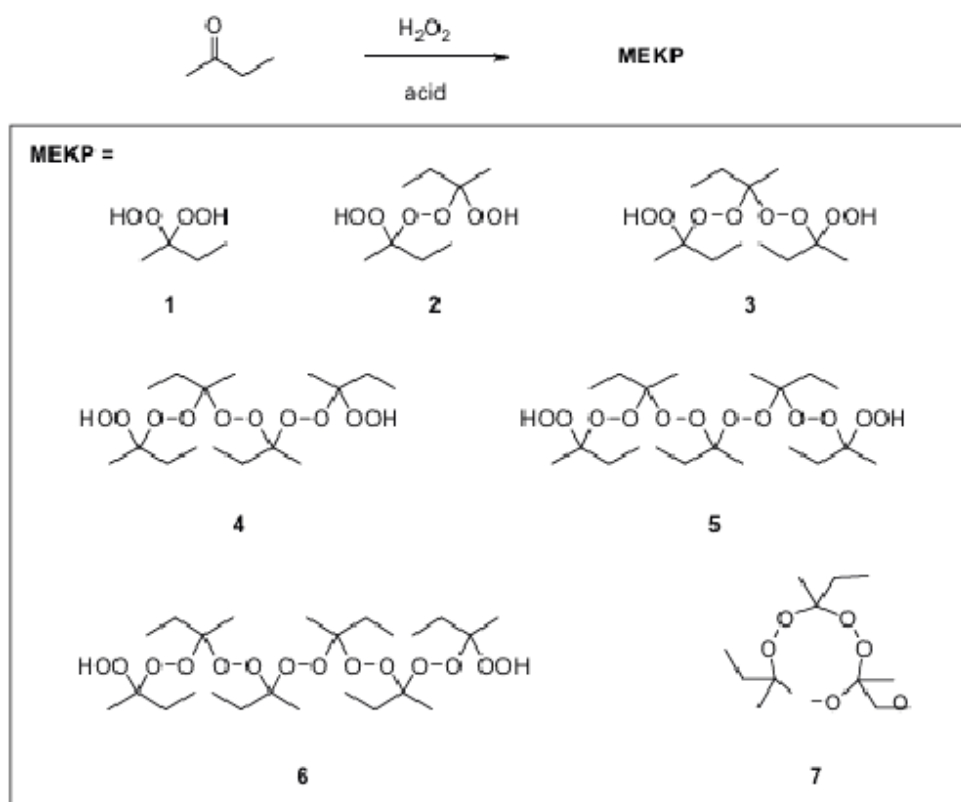
Končna faza je terminacija, pri kateri se polimerizacijska reakcija zaključi. Do tega pride, ko se dva radikala srečata in stabilizirata ali ni več razpoložljivih reaktivnih mest. Tako tekoča smola preide v trdno obliko, ki je odporna proti visokim temperaturam in kemikalijam.

Stiren je dodan k smoli kot topilo, saj s tem smola postane bolj razredčena in jo lažje predelujemo. Zaradi prisotnosti aromatskega obroča benzena izboljša tudi mehanske lastnosti in termično stabilnost. Čeprav je stiren strupen, je njegova uporaba v poliestrskih smolah varna. Ko se poliestrska smola zamreži, se večina stirena kemijsko veže v polimerno mrežo. To pomeni, da končni izdelek vsebuje le majhne količine vezanega stirena, ki sčasoma izhlapi, na primer med zamreževanjem smole.

2.2.2 Metil etil keton peroksid

Metil etil keton peroksid (MEKP) je organski peroksid, ki nastane z reakcijo metil etil ketona (MEK) z vodikom peroksidom. MEKP običajno ne obstaja kot enotna spojina, ampak je sestavljena iz več peroksidov, kot se vidi na sliki 2 [9, 10].

Deluje kot radikalski iniciator, ki pri razpadu sprošča proste radikale, ti pa sprožijo verižne reakcije polimerizacije. Običajno se uporablja skupaj s pospeševalcem (npr. kobaltovimi spojinami), ki pri sobni temperaturi omogoča razgradnjo. Gre za mešanico različnih peroksidnih spojin, pri čemer sta glavni sestavini metil etil keton in hidroperoksidi. Zaradi svoje reaktivnosti ta mešanica zahteva previdno ravnanje [9, 10].



Slika 2: Spojine metil etil keton peroksida [10]

MEKP je koroziven in lahko povzroči hude opekline kože in oči, zato je, če gre za večje količine, obvezna uporaba zaščitne opreme, kot so rokavice, zaščitna očala in respirator. Pri MEKP-ju je shranjevanje izredno pomembno, saj lahko ob neustreznih pogojih reagira s toploto, bližnjimi kemikalijami ali celo z materialom posode, v kateri je shranjen.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljen material

Pri diplomskem delu smo uporabili naslednje materiale:

- poliestrska smola Resin HN 734 TA20 - TECHNOGEL,
- metil etil keton peroksid Promox 200 - Promox EU,
- mata iz mehansko recikliranih duroplastičnih kompozitov – vse vzorce smo dobili od projekta DeremCo, dobavilo jih je podjetje Centrocot iz Italije (R6, R7, R8, R9, R10).

3.2 Priprava vzorcev

Analizirane vzorce smo označili po naslednjem sistemu, ki je prikazan tudi v tabeli 1 in tabeli 2. Rezultati so prikazani z vzorci 822_2023_0207; kasnejša številka je odstotek dodanega iniciatorja, ki se je uporabil v analiziranem vzorcu ter pri metodah testiranja, katera mata je v uporabi.

Tabela 1: Poimenovanje vzorca pri MFK

Poimenovanje vzorca pri MFK		
	% iniciatorja	Hitrost segrevanja [K/min]
822_2023_0207_01-5 Kmin	1	5
822_2023_0207_01-2 Kmin		2
822_2023_0207_01-1 Kmin		1
822_2023_0207_02-5 Kmin	2	5
822_2023_0207_02-2 Kmin		2
822_2023_0207_02-1 Kmin		1
822_2023_0207_03-5 Kmin	3	5
822_2023_0207_03-2 Kmin		2
822_2023_0207_03-1 Kmin		1
822_2023_0207_04-5 Kmin	4	5
822_2023_0207_04-2 Kmin		2
822_2023_0207_04-1 Kmin		1

3.2.1 Laboratorijska stiskalnica

Vzorci, pripravljene v laboratorijski stiskalnici, smo predhodno impregnirali z mato (za natezne teste sta bila uporabljena 2 sloja, za upogibne 4 sloji) in poliestrsko smolo z dodatkom MEKP. Nastavitve parametrov stiskanja v stiskalnici (Baopin, model BP-8170-B [17]): tlak z 0,3 MPa, čas stiskanja 15 min in temperatura stiskanja 50 °C. Po izdelavi vzorcev v stiskalnici smo le te še utrjevali oz. temperirali 60 min pri 80 °C.

Tabela 2: Poimenovanje vzorca z matrico

Poimenovanje vzorca s matrico	
822_2023_0207_02-00	brez vlaken
822_2023_0207_02-01	mata R6
822_2023_0207_02-02	mata R7
822_2023_0207_02-03	mata R8
822_2023_0207_02-04	mata R9
822_2023_0207_02-05	mata R10

3.3 Metode testiranja

Za ovrednotenje in ugotavljanje lastnosti nastalega kompozita smo uporabili v nadaljevanju navedene termične in mehanske analize.

3.3.1 Diferencialna dinamična kalorimetrija

Diferencialna dinamična kalorimetrija (DSC) je tehnika toplotne analize, ki se uporablja za preučevanje toplotnih lastnosti polimernih materialov z merjenjem toplotnega toka, povezanega s faznimi prehodi in kemičnimi reakcijami, v odvisnosti od temperature ali časa. Načelo DSC temelji na primerjavi toplotnega toka med vzorcem in referenčnim ločkom, ki sta podvržena nadzorovanemu temperaturnemu programu, ki običajno vključuje segrevanje, hlajenje ali izotermne pogoje. Ko polimer prehaja skozi toplotne prehode, kot so stekleni prehod, kristalizacija, taljenje ali razgradnja, absorbira ali sprošča toploto, kar povzroči razliko v toplotnem toku med vzorcem in referenčnim ločkom. Ta razlika se zabeleži kot krivulja DSC, kjer se endotermni dogodki (npr. taljenje) pojavijo kot vrhovi v eni smeri, eksotermni dogodki (npr. kristalizacija) pa kot vrhovi v nasprotni smeri. Temperatura steklastega prehoda (T_g), ki je ključna lastnost amorfni polimerov, je opredeljena kot stopenjska sprememba osnovne črte krivulje, ki odraža spremembo toplotne kapacitete brez izrazitega vrha [11, 12, 18].

DSC omogoča vpogled v toplotno stabilnost, zamreževanje in pogoje predelave polimerov, zato je pomembno orodje za karakterizacijo materialov in nadzor kakovosti v industrijah. Z analizo oblike, položaja in površine pod vrhovi lahko raziskovalci določijo prehodne temperature, entalpije in kinetične parametre, kar omogoča optimizacijo polimernih formulacij in tehnik predelave.

Diferencialno dinamično kalorimetrijo smo izvedli na napravi Mettler Toledo DSC 2, kar vidimo na sliki 3 [17]. Za analizo smo uporabili večfazno metodo. Vzorec materiala iz vsake serije smo najprej ohladili na 0 °C in nato začeli segrevati od 0 °C do 200 °C, z določeno hitrostjo 10 K/min. Ko je dosegel 200 °C, smo to temperaturo vzdrževali 5 min. Sledilo je ohlajanje vzorca z enako hitrostjo, kot smo segrevali. Za tem je bil izotermni segment pri 0 °C za 5 min, segrevanje in ohlajanje pa se je ponovilo. Vsak korak je potekal v dušikovi (N_2) atmosferi pri pretoku 20 ml/min.

3.3.2 MFK

DSC (diferenčna dinamična kalorimetrija) v kombinaciji z MFK (model-free kinetics) predstavlja močno metodologijo za proučevanje zamreževanja polimerov pri različnih temperaturah, ki omogoča določanje kinetičnih parametrov brez predpostavk o specifičnem reakcijskem mehanizmu [11].

MFK predstavlja napreden pristop za analizo reakcijske kinetike zamreževanja polimerov brez predpostavljanja specifičnega reakcijskega modela. Temelji na izokonverzijskih metodah, ki obdelujejo podatke iz več DSC-meritev pri različnih hitrostih segrevanja ter omogočajo izračun aktivacijske energije kot funkcije stopnje konverzije. Ključna prednost MFK je, da omogoča zaznavanje sprememb v reakcijskem mehanizmu med procesom zamreževanja, saj različne vrednosti aktivacijske energije pri različnih stopnjah konverzije nakazujejo kompleksne, večstopenjske reakcije. Ta pristop je posebej dragocen pri analizi kompleksnih polimernih sistemov, kjer enostavni kinetični modeli ne zadoščajo natančnemu opisu procesov. Z MFK pridobljenimi parametri lahko izdelamo natančne napovedi obnašanja materiala pri različnih temperaturnih profilih, kar je bistveno za optimizacijo industrijskih procesov in razvoj novih materialov s specifičnimi lastnostmi zamreževanja [11, 18].

V diplomskem delu smo najprej preučevali, katero razmerje med smolo in iniciatorjem je najbolj optimalno. Uporabili smo 1 %, 2 %, 3 % in 4 % iniciatorja, ki smo ga dodali v poliestrsko smolo. Za vsak pripravljen vzorec smo, kot vidimo v tabeli 1, zasledovali zamreževanje pri treh različnih hitrostih segrevanja.

Analizo MFK smo izvajali na napravi Mettler Toledo DSC 2 [17]. Vzorce materiala smo v štirih različnih serijah segrevali od 0 °C do 200 °C, z določeno hitrostjo (1, 2 in 5 K/min), po segrevanju se je vzorec ohlajal z 10 K/min. Za tem je bil izotermni segment pri 0 °C za 5 min, nato se je segrevanje in ohlajanje ponovilo. Vsak korak je potekal v dušikovi (N^2) atmosferi, pri pretoku 20 ml/min.



Slika 3: Diferenčna dinamična kalorimetrija [17]

3.3.3 Dinamična mehanska analiza

Dinamična mehanska analiza (DMA) je toplotna in mehanska karakterizacijska tehnika, ki se uporablja za preučevanje viskoelastičnih lastnosti polimernih materialov z uporabo periodične napetosti ali deformacije in merjenjem odziva materiala pri nadzorovanih temperaturnih ali frekvenčnih pogojih. Načelo DMA vključuje izpostavitve vzorca majhni nihajoči sili in analizo njegove deformacije, s čimer se pridobijo podatki o dinamičnem E modulu, modulu izgub in faktorju dušenja ($\tan \delta$). Ti parametri razkrivajo sposobnost materiala za shranjevanje in razpršitev energije ter omogočajo vpogled v togost, elastičnost in lastnosti dušenja. S spreminjanjem temperature se zaznajo molekularni premiki v polimeru, pri čemer se prehodi, kot je temperatura steklastega prehoda (T_g), pojavijo kot vrh na krivulji $\tan \delta$ ali znatno zmanjšanje dinamičnega E modula. DMA je zelo občutljiv na subtilne spremembe v strukturi polimera, zato je idealen za preučevanje zamreženja, strijevanja, ločevanja faz in učinkov dodatkov ali polnil [11, 12, 18].

Dinamično mehansko analizo smo izvedli na napravi Dinamični mehanski analizator (Perkin Elmer, DMA 8000) [17]. Naprava ima dvojno prižemo, kamor smo vpeli vzorce, ki so bili oblike po standardu ISO 527 1BA. Analizo smo začeli pri začetni temperaturi

25 °C in jo držali 1 min. Vzorec se je nato postopoma segreval do 180 °C, s hitrostjo 2 °C/min. Uporabljena je bila tudi frekvenca 1,0 Hz in amplituda 0,02 mm.

3.3.4 Termogravimetrična analiza

Termogravimetrična analiza (TGA) je tehnika termične analize, ki se uporablja za preučevanje termične stabilnosti in sestave polimernih materialov, z merjenjem sprememb njihove mase v odvisnosti od temperature ali časa v nadzorovani atmosferi. Načelo TGA vključuje segrevanje vzorca s konstantno hitrostjo ali njegovo zadrževanje pri določeni temperaturi, pri čemer se spremlja izguba mase zaradi procesov, kot so razgradnja, izhlapevanje, oksidacija ali razgradnja. Ko polimer doživlja te toplotne dogodke, se spremembe mase zabeležijo v obliki krivulje TGA (termogram), ki običajno prikazuje masni odstotek v odvisnosti od temperature ali časa. Iz termograma lahko izluščimo ključne informacije, kot so začetek razgradnje, temperature razgradnje in preostala masa. TGA je še posebej uporaben za določanje toplotne stabilnosti polimerov, ugotavljanje vsebnosti polnil ali dodatkov ter preučevanje učinkov okoljskih dejavnikov, kot sta kisik ali vlaga [11, 12, 18].

Termogravimetrično analizo smo izvedli na napravi Mettler Toledo TGA/DSC 3+, kar je razvidno s slike 4 [17]. Metoda, ki je bila uporabljena, je potekala v dveh korakih. Najprej smo vzorec segrevali v dušikovi atmosferi od 40 °C do 550 °C, s hitrostjo 10 K/min. Po doseženi temperaturi 550 °C smo vzorce 20 min vzdrževali v kisikovi atmosferi. Pretoka obeh plinov sta bila 20 mL/min.



Slika 4: Termogravimetrični analizator Mettler Toledo TGA/DSC 3+ [17]

3.3.5 Natezni test

Natezni test po standardu ISO 527 je metoda za določanje mehanskih lastnosti polimernih materialov, kot so natezna trdnost, modul elastičnosti in raztezek pri pretrgu. Pri testu se standardiziran preizkušanelec v obliki epruvete vpne v natezni stroj, kjer nanj deluje enakomerno naraščajoča aksialna sila, dokler ne pride do preloma ali znatne deformacije. Med preskusom se meri napetost (sila na enoto površine) in raztezek (relativna deformacija). Iz tega se določi natezna trdnost (σ_m), modul elastičnosti (E_t) in raztezek pri pretrgu (ϵ_b). Tako dobljena krivulja napetosti in deformacije zagotavlja pomembne informacije o mehanskih lastnostih materiala, vključno z natezno trdnostjo, modulom elastičnosti (togostjo) in duktilnostjo. S to krivuljo lažje razumemo material in njegovo obnašanje pod obremenitvijo, saj pokaže ali je krhek, duktilen ali gumijast oz. elastomeren.

Za izvedbo nateznega preizkusa smo uporabili trgalni stroj Shimadzu, model AG-X plus 10 kN [17]. Vsak vzorec smo vpeli v stroj, pri čemer smo pazili, da so vpeti čim bolj enako, saj s tem zmanjšamo variacije med testi. Vsi testi so bili izvedeni skladno s standardom ISO 527. Po standardu se vpenjalni čeljusti razmikata s hitrostjo 1 mm/min, začetna razdalja med čeljustma pa je 50 mm. Za vsak vzorec smo izmerili pet paralelk, iz česar smo izračunali povprečne vrednosti ter standardne odmike nateznih lastnosti materiala.

3.3.6 Upogibni test

Upogibni test je metoda za določanje mehanskih lastnosti materialov, predvsem njihove upogibne trdnosti, modula elastičnosti in duktilnosti. Pri testu se preizkušanelec, običajno v obliki pravokotnega nosilca, podvrže obremenitvi na dveh opornih točkah, medtem ko se sila nanaša na eni (3-točkovni test) ali dveh (4-točkovni test) točkah v sredini vzorca. Standard ISO 178 določa postopek za 3-točkovno upogibno testiranje togih plastičnih materialov. Ob tem se meri obremenitev in upogibna deformacija ter izračunata upogibna trdnost, ki označuje maksimalno napetost pred porušitvijo, in upogibni modul, ki opisuje togost materiala v elastičnem območju. Test se izvaja pri določeni hitrosti obremenjevanja in lahko, da se oceni vpliv okolja na mehanske lastnosti materiala, vključuje različne temperaturne pogoje.

Enako kot za natezni test smo upogibni test izvajali na univerzalnem trgalnem stroju Shimadzu AG-X plus 10 kN. Uporabili smo tritočkovni upogibni test, skladno s standardom ISO 178. Epruveta se upogibni čeljusti bliža in posledično upogiba s hitrostjo pomika 2mm/min. Za vsak vzorec smo izmerili lastnosti pet epruvet, iz česar smo izračunali povprečne vrednosti ter standardne deviacije upogibnih lastnosti materiala.

3.3.7 Optična mikroskopija

Optična mikroskopija je analitska tehnika, ki omogoča opazovanje mikrostrukture materialov s pomočjo vidne svetlobe in optičnega sistema leč. Deluje na principu osvetljevanja vzorca z usmerjeno svetlobo, ki se lomi, odbija ali absorbira, kar omogoča tvorbo povečane slike v mikroskopu. Glavne metode vključujejo svetlo polje, temno polje, fazni kontrast, polarizacijsko in fluorescentno mikroskopijo, ki se uporabljajo glede na lastnosti vzorca. Za opazovanje polimernih materialov se pogosto uporabljajo tehnike, kot sta presečna in refleksijska mikroskopija, ki omogočata analizo morfologije, homogenosti, velikosti delcev ter napak, denimo razpok ali nečistoč. Omejitev optične mikroskopije je ločljivost, ki je zaradi valovne dolžine svetlobe omejena na približno 200 nm.

Optično mikroskopijo smo izvedli na optičnem mikroskopu KEYENCE VHX 7000 [17]. Pod mikroskopom smo analizirali vzorce, pridobljene iz prelomov nateznega preizkusa, pri čemer smo opazovali preplet steklenih vlaken. Gledali smo tudi ostanke vzorcev po TGA analizi, da bi natančno izmerili premer steklenih vlaken. Vzorce smo pregledovali pri 200-kratni in 1000-kratni povečavi. Na podlagi teh meritev smo izračunali povprečne premere in standardne deviacije vlaken za vsako posamezno mato. Da bi dobili bolj jasno sliko preseka vzorcev, smo uporabili funkcijo mikroskopa za sestavljanje več slik v eno, kar nam je omogočilo, da smo pridobili slike z več ravni ostrenja. Ta pristop nam je zagotovil bolj podrobno in celovito predstavbo o strukturi in porazdelitvi steklenih vlaken v materialu.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 MFK

Na slikah 5 do 8 v prilogi 1 so podane krivulje MFK analize za konverzijo, v prilogi 2, na slikah 9 do 11, do pa so podane krivulje steklastega prehoda T_g . V tabelah 3 do 6 so zbrani rezultati meritev konverzije, v tabeli 7 pa T_g pri različnih hitrostih segrevanja.

Pri vseh vzorcih opazimo, da se stopnja konverzije povečuje s temperaturo. To pomeni, da se zamreževanje pospešuje pri višjih temperaturah, kar je pričakovano, saj višje temperature običajno pospešujejo kemijske reakcije. Iz tabel tudi opazimo, da daljši čas omogoča večjo stopnjo zamreženosti, saj imajo molekule več časa za reakcijo.

Vzorec 02 se je zaradi svoje izjemne učinkovitosti pri zamreževanju pokazal kot najbolj optimalen med analiziranimi vzorci. Pri večini temperaturnih in časovnih kombinacij dosega najvišje vrednosti konverzije, kar pomeni, da je najbolj reaktiven. Na primer, pri 100 °C in času zadrževanja 0,1 min je konverzija vzorca 02 009 %, medtem ko so vrednosti za čas zadrževanja, da dosežemo enako konverzijo, za preostale vzorce precej višje (0,68 min, 0,13 min in 0,27 min). Poleg tega vzorec 02 ohranja nizke vrednosti konverzije tudi pri višjih temperaturah, kar kaže na njegovo stabilnost in sposobnost hitrejšega zamreževanja v različnih pogojih.

Dodatno podkrepitev njegove optimalnosti najdemo tudi v podatkih o steklastem prehodu (T_g). Vzorec 02 ima pri različnih hitrostih segrevanja (1, 2 in 5 K/min) relativno visoke vrednosti T_g , kar kaže na dobro termično stabilnost. Na primer, pri hitrosti segrevanja 5 K/min ima vzorec 02 T_g vrednost 83,9 °C, kar je višje kot pri vzorcih 01, 03 in 04 (79,6 °C, 84,1 °C in 79,6 °C). Poleg tega ima vzorec 02 tudi primerne vrednosti spremembe toplotne kapacitete (Δc_p), kar nakazuje, da ima dobro sposobnost absorpiranja toplote ob steklastem prehodu.

S temi rezultati smo ugotovili, da je vzorec 02 najbolj primeren za nadaljnjo analiziranje zaradi kombinacije visoke reaktivnosti, stabilnosti, učinkovitosti pri različnih temperaturah in časovnih intervalih ter dobre termične stabilnosti.

Tabela 3: Tabela s podatki časov pri navedenih temperaturah za doseganje konverzije vzorca 822_2023_0207_01

Vzorec	DSC 822_2023_0207_01 MFK							
[min]	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C	120 °C	140 °C	160 °C
ln(k)								
10 %			9,54	2,37	0,68	0,22	0,08	0,03
25 %				4,78	1,55	0,56	0,23	0,99
50 %					4,01	1,71	0,79	0,39
75 %					8,51	4,08	2,10	1,15
90 %						6,65	3,41	1,82
95 %						7,99	3,58	1,82
98 %							4,00	1,82

Tabela 4: Tabela s podatki časov pri navedenih temperaturah za doseganje konverzije vzorca 822_2023_0207_02

Vzorec	DSC 822_2023_0207_02 MFK							
[min]	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C	120 °C	140 °C	160 °C
ln(k)								
10 %		11,88	1,92	0,38	0,09	0,02	0,01	0,00
25 %			5,19	1,38	0,43	0,15	0,06	0,02
50 %			11,01	3,31	1,13	0,43	0,18	0,08
75 %			20,45	6,29	2,20	0,85	0,36	0,17
90 %				10,65	3,74	1,46	0,62	0,29
95 %				14,36	5,01	1,95	0,83	0,38
98 %				19,78	6,92	2,69	1,15	0,53

Tabela 5: Tabela s podatki časov pri navedenih temperaturah za doseganje konverzije vzorca 822_2023_0207_03

Vzorec	DSC 822_2023_0207_03 MFK							
[min]	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C	120 °C	140 °C	160 °C
ln(k)								
10 %		8,89	1,82	0,45	0,13	0,04	0,02	0,01
25 %			4,56	1,36	0,46	0,17	0,07	0,03
50 %			9,07	2,91	1,05	0,42	0,19	0,09
75 %				5,08	1,78	0,70	0,30	0,14
90 %				8,37	2,71	0,98	0,39	0,17
95 %					3,55	1,10	0,39	0,17
98 %					6,95	1,58	0,41	0,17

Tabela 6: Tabela s podatki časov pri navedenih temperaturah za doseganje konverzije vzorca 822_2023_0207_04

Vzorec	DSC 822_2023_0207_04 MFK							
[min]	20 °C	40 °C	60 °C	80 °C	100 °C	120 °C	140 °C	160 °C
ln(k)								
10 %		8,40	2,23	0,74	0,27	0,11	0,05	0,02
25 %			4,72	1,64	0,64	0,27	0,13	0,06
50 %			8,27	2,93	1,16	0,50	0,24	0,12
75 %				4,70	1,83	0,79	0,37	0,18
90 %				7,11	2,78	1,20	0,56	0,28
95 %				9,04	3,61	1,58	0,75	0,38
98 %					4,88	2,19	1,06	0,55

Tabela 7: Tabela s podatki T_g pri različnih hitrostih segrevanja

	822_2023_0207_01	822_2023_0207_02	822_2023_0207_03	822_2023_0207_04
	Hitrost segrevanja 1 K/min			
T_g (°C)	89,7	80,8	73,5	66,6
Delta cp [J/gK]	0,374	0,282	0,372	0,251
	Hitrost segrevanja 2 K/min			
T_g (°C)	74,1	76,1	77,3	69,0
Delta cp [J/gK]	0,462	0,374	0,409	0,319
	Hitrost segrevanja 5 K/min			
T_g (°C)	79,6	83,9	84,1	79,6
Delta cp [J/gK]	0,581	0,329	0,432	0,394

4.2 Diferencialna dinamična kalorimetirja

V prilogi 3, na slikah 12 do 17, so podane krivulje DSC analize. V tabeli 8 smo zbrali rezultate DSC meritev za prvo segrevanje in ohlajanje, v tabeli 9 pa za drugo segrevanje. Podatki iz DSC analize za vzorce 00 do 05 kažejo različne termične lastnosti, ki so posledica različnih receptur vzorcev. Vzorec 00 vsebuje samo poliestrsko smolo z iniciatorjem, medtem ko vzorci 01 do 05 vsebujejo različne matrice z recikliranimi steklenimi vlakni. Analiza temelji na podatkih o steklastem prehodu (T_g), temperatur tališč (T_{m1} in T_{m2}), temperature kristalizacije (T_c) ter spremembah entalpije (ΔH).

Vzorec 00, ki vsebuje samo poliestrsko smolo z iniciatorjem, kaže značilnosti amorfne materiala brez opaznih talilnih ali kristalizacijskih vrhov. Njegov steklasti prehod pri prvem segrevanju je 60,6 °C, pri drugem segrevanju pa se zviša na 86,5 °C, kar kaže na spremembe v strukturi materiala po prvem segrevanju. Vzorec se pri segrevanju dodatno zamreži. Vzorci 01 do 05, ki vsebujejo reciklirana steklena vlakna, kažejo nekoliko višje vrednosti T_g (63,4 °C do 65,6 °C) pri prvem segrevanju, kar nakazuje, da dodatek steklenih vlaken izboljša termično stabilnost materiala. Poleg tega ti vzorci kažejo temperature tališč pri približno 130 °C (T_{m1}) in 165–172 °C (T_{m2}),

kar pripisujemo uporabljenemu termoplastičnemu vezivu v stekleni mati. Spremembe entalpije pri taljenju (ΔH_{m1} in ΔH_{m2}) so negativne, kar je značilno za endotermne procese, medtem ko so temperature kristalizacije (T_c) pri približno 112 °C s pozitivnimi vrednostmi ΔH_c , kar kaže na eksotermne procese.

Med vzorci 01 do 05 se je vzorec 03 pokazal kot najboljši zaradi najvišje vrednosti C_p (0,09 J/gK) pri prvem segrevanju. To pomeni, da ima najboljšo sposobnost absorbiranja toplote ob steklastem prehodu. Poleg tega ima uravnotežene vrednosti ΔH_{m1} (-7.81 J/g) in ΔH_{m2} (-2.91 J/g), kar kaže na stabilno termično obnašanje. Po drugi strani je vzorec 5 najslabši zaradi najnižje vrednosti C_p (0,025 J/gK), kar pomeni, da ima najmanjšo sposobnost absorbiranja toplote, in relativno visokih vrednosti ΔH_{m1} (-7.74 J/g) in ΔH_{m2} (-2.79 J/g), kar kaže na večjo potrebno energijo za taljenje in posledično manjšo termično stabilnost.

Tabela 8 : Rezultati DSC meritev 1. segrevanja in ohlajanja

Vzorec	1. segrevanje								ohlajanje	
	T_z (°C)	ΔH_z (J/g)	T_g (°C)	C_p (J/gK)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
822_2023_0207_02_00	65,25	3,83	60,6	0,149	/	/	/	/	/	/
822_2023_0207_02_01	/	/	63,4	0,071	130,1	-6,39	170,7	-3,73	112,5	10,00
822_2023_0207_02_02	/	/	64,7	0,043	130,7	-7,16	171,9	-4,27	111,7	10,99
822_2023_0207_02_03	/	/	64,7	0,040	129,7	-7,81	170,8	-2,91	112,4	11,20
822_2023_0207_02_04	/	/	65,6	0,090	130,1	-6,56	165,5	-2,59	112,2	9,51
822_2023_0207_02_05	/	/	63,9	0,025	129,7	-7,74	170,6	-2,79	112,6	10,49

Tabela 9: Rezultati DSC meritev 2. segrevanja

Vzorec	2. segrevanje					
	T_g (°C)	C_p (J/gK)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)
822_2023_0207_02_00	86,5	0,041	/	/	/	/
822_2023_0207_02_01	/	/	130,2	-10,32	161,4	-1,89
822_2023_0207_02_02	/	/	130,8	-8,46	162,2	-1,66
822_2023_0207_02_03	/	/	129,7	-8,51	162,1	-1,72
822_2023_0207_02_04	/	/	129,8	-6,48	161,1	-1,85
822_2023_0207_02_05	/	/	128,9	-8,35	161,4	-1,74

4.3 Dinamična mehanska analiza

Na slikah 18 do 23 v prilogi 4 so podane krivulje DMA analize. Podatki iz tabele 10 prikazujejo dinamični elastični modul (E') pri 30 °C ter vrednosti steklastega prehoda (T_g) in faktorja izgub ($\tan \delta$) za vzorce 00 do 05. Ti podatki omogočajo vpogled v mehanske, toplotne in viskoelastične lastnosti materialov.

Vzorec 01 se je zaradi svoje izjemne togosti in termične stabilnosti izkazal kot najboljši med analiziranimi vzorci. Z E' 1,44 GPa pri 30 °C je najbolj tog, kar pomeni, da se najbolj upira deformaciji pod obremenitvijo. Poleg tega ima najvišjo temperaturo držanja oblike (HDT) pri 76,4 °C, kar kaže na dobro termično stabilnost in sposobnost ohranjanja mehanskih lastnosti pri višjih temperaturah. Vrednost $\tan \delta_2$ (0,615) pri drugem segrevanju nakazuje uravnotežene viskoelastične lastnosti. To pomeni, da material učinkovito disipira energijo ob obremenitvi brez prevelikih izgub tudi v območju prvega tališča termoplastičnega veziva pri mati.

Po drugi strani je vzorec 05 najslabši zaradi najnižjega E' (0,83 GPa), kar nakazuje na manjšo togost in večjo občutljivost na deformacijo. Njegova vrednost HDT (63,6 °C) je tudi nižja, kar pomeni, da ima manjšo termično stabilnost v primerjavi z vzorcem 01. Čeprav ima vzorec 05 vrednost $T_{g, \tan \delta_1}$ (95,1 °C), ki kaže na zamreženost poliestrske smole in ni tako visoka kot pri vzorcu 01, kar nakazuje, da lahko vzorec 05 z dodatnim tempranjem še dodatno zamrežimo.

Vzorci 00 do 05 kažejo različne stopnje zamreženosti, togosti, termičnih in viskoelastičnih lastnosti. Najmanj je zamrežen vzorec 00, najbolj tog je vzorec 01, ki ima hkrati tudi najvišjo HDT in steklasti prehod, kar pomeni, da je tudi najbolj zamrežen. Najbolj elastični odziv ima vzorec 05, ki je najmanj zamrežen.

Tabela 10: Rezultati DMA meritev

Vzorec	E' pri 30 °C (GPa)	HDT (°C)	$T_{g, \tan \delta_1}$ (°C)	$\tan \delta_1$ (°C)	$T_{g, \tan \delta_2}$ (°C)	$\tan \delta_2$ (-)
822_2023_0207_00	1,08	58,0	88,0	0,508	/	/
822_2023_0207_01	1,44	76,4	104,4	0,546	130,3	0,615
822_2023_0207_02	1,13	63,3	/	/	126,5	0,758
822_2023_0207_03	1,00	68,4	95,6	0,438	/	/
822_2023_0207_04	1,10	70,7	/	/	102,7	0,377/
822_2023_0207_05	0,83	63,6	95,1	0,381	/	/

4.4 Termogravimetrična analiza

V prilogi 5, na slikah 24 do 29, so podane krivulje TGA analize. Podatki iz tabele 11 temeljijo na temperaturah razgradnje (T_{d1} in T_{d2}), odstotkih razgradnje, deležu saj (%) in anorganskem ostanku (%).

Na podlagi rezultatov TGA-analize se je vzorec 01 izkazal kot najprimernejši med vsemi analiziranimi vzorci. Njegova prednost je v relativno visoki temperaturi prve stopnje razgradnje ($T_{d1} = 394,4 \text{ }^\circ\text{C}$), kar nakazuje dobro termično stabilnost v primerjavi z drugimi vzorci. Visoka temperatura razgradnje v prvi fazi nakazuje, da je material najbolj zamrežen. Poleg tega ima vzorec 01 najnižji delež saj (4,0 %), kar pomeni, da se organske komponente materiala učinkovito razgradijo in ne puščajo velike količine ostankov. Hkrati ima razmeroma nizek anorganski ostanek (5,57 %), kar nakazuje, da je količina steklenih vlaken v mati najnižja in vsebuje največ ostankov duroplastične matrice. To pomeni, da je vzorec 01 najbolj zamrežen in posledično najbolj termično stabilen.

Vzorec 04 je po drugi strani najslabši med analiziranimi vzorci. Njegova glavna pomanjkljivost je najvišji delež druge degradacije, ki znaša 17,9 % ($T_{d2} = 469,9 \text{ }^\circ\text{C}$), kar kaže na manjšo termično stabilnost v drugi fazi razgradnje. To pomeni, da se material pri nižjih temperaturah začne hitreje razgrajevati, kar lahko negativno vpliva na njegovo uporabnost v visokotemperaturnih aplikacijah. Poleg tega ima vzorec 04 visok delež anorganskega ostanka (15 %). To nakazuje na prisotnost velike količine steklenih vlaken. Iz navedenih rezultatov lahko zaključimo, da je kljub visokemu deležu steklenih vlaken, ki delujejo kot toplotni stabilizator, ki pomakne temperaturo razgradnje k višjim temperaturam, temperatura druge degradacije najnižja kot posledica najnižje stopnje zamreženja vzorca.

Vzorec 00, ki vsebuje samo poliestrsko smolo z iniciatorjem, ima najvišjo temperaturo prve stopnje razgradnje ($T_{d1} = 404,16 \text{ }^\circ\text{C}$), kar je najvišja vrednost med vsemi vzorci. To kaže na izjemno termično stabilnost v prvi fazi razgradnje. Vendar ima ta vzorec tudi največji delež saj (8,7 %), kar je značilno za organske materiale, saj se ti ob segrevanju razgradijo v večji meri v sajaste ostanke. Kljub dobri termični stabilnosti ima vzorec 00 zelo nizek anorganski ostanek (0,6 %), kar pomeni, da se skoraj vse organske komponente popolnoma razgradijo, ne da bi ostale anorganske komponente. To lahko pomeni, da material nima dodatkov, kot so različna polnicla, ki bi izboljšala njegove lastnosti oz. znižala ceno.

Če primerjamo vse vzorce, je vzorec 01 najbolj uravnotežen, saj združuje dobro termično stabilnost, nizko količino saj in primerno količino anorganskega ostanka. To pomeni, da ima material dobre termične lastnosti, hkrati pa ohranja tudi mehansko trdnost zaradi optimalne količine steklenih vlaken. Po drugi strani vzorec 04 kaže največje pomanjkljivosti, saj ima nizko termično stabilnost v drugi fazi razgradnje in preveliko količino anorganskega ostanka, kar lahko negativno vpliva na mehanske lastnosti materiala. Vzorec 00, čeprav ima izjemno visoko temperaturo prve stopnje razgradnje, ni primeren za aplikacije, kjer so potrebne tudi dobre mehanske lastnosti, saj nima anorganskih dodatkov, ki bi izboljšali trdnost materiala.

Tabela 11: Rezultati TGA meritev

Vzorec	T _{d1} (°C)	Razpad 1 (%)	T _{d2} (°C)	Razpad 2 (%)	Saje (%)	Anorganski ostanek (%)
822_2023_0207_00	404,1	90,7	/	/	8,7	0,6
822_2023_0207_01	394,4	81,1	465,8	9,3	4,0	5,6
822_2023_0207_02	392,7	61,1	474,4	12,6	3,2	23,1
822_2023_0207_03	390,7	70,2	471,6	13,1	4,0	12,7
822_2023_0207_04	394,3	63,7	469,9	17,9	3,5	14,9
822_2023_0207_05	396,0	68,2	474,8	17,2	4,0	10,6

4.5 Natezni test

Na slikah 30 do 35 v prilogi 6 so podane krivulje nateznega testa. Podatki v tabeli 12 iz nateznega testa za vzorce 0 do 5 omogočajo vpogled v mehanske lastnosti materialov, kot so natezni E modul (E_t), natezna trdnost (σ_m), raztezek pri natezni trdnosti (ϵ_m) in raztezek pri porušitvi (ϵ_{tb}).

Vzorec 04 se je zaradi svoje izjemne kombinacije mehanskih lastnosti pokazal kot najboljši med vzorci 01 do 05 v nateznem testu. Z natezno trdnostjo 18,8 MPa ima najvišjo odpornost proti raztezanju med vsemi vzorci, kar pomeni, da se najbolj upira deformaciji pod obremenitvijo. Poleg tega ima najvišji raztezek pri natezni trdnosti (3,7 %) in raztezek pri porušitvi (3,9 %), kar kaže na visoko elastičnost in sposobnost absorbiranja energije pred porušitvijo. E_t (2,9 GPa) je tudi relativno visok, kar pomeni, da je material dovolj tog, da se ne deformira preveč pod obremenitvijo, hkrati pa ohranja dobro žilavost.

Po drugi strani je vzorec 02 najslabši zaradi najnižje natezne trdnosti (10,5 MPa), kar pomeni, da se najlažje pretrga pod obremenitvijo. Poleg tega ima najnižji raztezek pri natezni trdnosti (1,7 %) in raztezek pri porušitvi (2,2 %), kar kaže na nizko elastičnost in manjšo sposobnost absorbiranja energije. E_t (2,3 GPa) je tudi najnižji. To pomeni, da je material najmanj tog med vsemi vzorci.

Vzorec 00, ki vsebuje samo poliestersko smolo z iniciatorjem, ima dokaj visok E_t (2,3 GPa), kar kaže na zelo togo strukturo poliestrske matrice, vendar je treba upoštevati, da gre za čisto smolo brez steklenih vlaken, kar je v praksi redko uporabno. Kljub temu ima visok raztezek pri porušitvi (10,24 %), kar kaže na visoko sposobnost deformacije pred pretrganjem.

Tabela 12: Rezultati nateznih testov

Vzorec	E_t (GPa)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_{tb} (%)
822_2023_0207_02_00	2,3	13,9	5,3	10,2
822_2023_0207_02_00 STD	0,3	10,6	7,0	11,0
822_2023_0207_02_01	3,4	11,7	2,2	3,0
822_2023_0207_02_01 STD	0,2	2,2	0,4	0,9
822_2023_0207_02_02	2,3	10,5	1,7	2,2
822_2023_0207_02_02 STD	0,2	2,8	0,3	0,3
822_2023_0207_02_03	2,5	8,4	2,1	3,5
822_2023_0207_02_03 STD	0,3	2,2	0,4	0,7
822_2023_0207_02_04	2,9	18,8	3,7	3,9
822_2023_0207_02_04 STD	0,6	2,4	0,7	0,6
822_2023_0207_02_05	2,4	15,3	2,5	3,1
822_2023_0207_02_05 STD	0,3	3,2	0,4	0,7

4.6 Upogibni test

V prilogi 7, na slikah 36 do 40, so podane krivulje upogibnega testa. Podatki iz tabele 13 iz upogibnega testa omogočajo vpogled v mehanske lastnosti materialov, kot so modul elastičnosti pri upogibanju (E_f), upogibna trdnost (σ_{fM}) in raztezek pri maksimalni obremenitvi (ϵ_{fM}).

Vzorec 05 se je zaradi svoje izjemne kombinacije mehanskih lastnosti pokazal kot najboljši med vsemi analiziranimi vzorci v upogibnem testu. Z upogibno trdnostjo 47,8 MPa ima najvišjo odpornost proti upogibanju, kar pomeni, da se najbolj upira prelomu pod obremenitvijo. Poleg tega ima najvišji raztezek pri maksimalni obremenitvi (2,8 %), kar kaže na visoko žilavost in sposobnost absorbiranja energije pred prelomom. E (2,6 GPa) je tudi relativno visok, kar pomeni, da je material dovolj tog, da se ne deformira preveč pod obremenitvijo, hkrati pa ohranja dobro razteznost.

Po drugi strani je vzorec 02 najslabši zaradi najnižje upogibne trdnosti (33,7 MPa). To pomeni, da se najlažje prelomi pod obremenitvijo. Poleg tega ima najnižji E_f (2,2 GPa), kar kaže na manjšo togost v primerjavi z drugimi vzorci. Kljub temu ima nekoliko višji raztezek pri maksimalni obremenitvi (2,4 %), v primerjavi z vzorcem 01, kar nakazuje, da ima še vedno določeno sposobnost deformacije pred prelomom.

Vzorec 01 ima upogibno trdnost 38,7 MPa in raztezek pri maksimalni obremenitvi 2,0 %, kar kaže na zmerno odpornost proti upogibanju in razteznost. E_f (2,7 GPa) je nekoliko višji kot pri vzorcu 02, kar pomeni, da je material nekoliko bolj tog. Vzorec 03 ima podobne lastnosti kot vzorec 01, z upogibno trdnostjo 38,4 MPa in raztezkom pri maksimalni obremenitvi 2,1 %, vendar ne dosega lastnosti vzorca 05.

Vzorec 04 ima nekoliko višjo upogibno trdnost (43,1 MPa) in raztezek pri maksimalni obremenitvi (2,3 %) v primerjavi z vzorci 01 in 03, kar kaže na boljše mehanske lastnosti. Kljub temu še vedno ne dosega vrednosti vzorca 05.

Tabela 13: Rezultati upogibnega testa

Vzorec	E_f (GPa)	σ_{fM} (MPa)	ϵ_{fM} (%)
822_2023_0207_02_01	2,7	38,7	2,0
822_2023_0207_02_01 STD	0,4	4,2	0,6
822_2023_0207_02_02	2,2	33,7	2,4
822_2023_0207_02_02 STD	0,2	3,4	0,4
822_2023_0207_02_03	2,6	38,4	2,1
822_2023_0207_02_03 STD	0,4	6,4	0,4
822_2023_0207_02_04	2,3	43,1	2,3
822_2023_0207_02_04 STD	0,6	8,0	0,3
822_2023_0207_02_05	2,6	47,8	2,8
822_2023_0207_02_5 STD	0,3	5,1	0,4

4.7 Optična mikroskopija

Podatki iz tabele 14 in slik 41 do 47 v prilogi 8 nam dajo vpogled v strukturo in homogenost steklenih vlaken v vzorcih. Ostanki, ki jih lahko opazimo zraven steklenih vlaken, sklepamo, da so anorganska polnila v smoli, kot npr. kreda, ter da so pri recikliranih steklenih vlaknih še dodane nečistoče.

Vzorec 03 se izkazuje kot najboljši glede na homogenost premera steklenih vlaken, saj ima najmanjšo variabilnost (STD = 3,71 μm) in povprečni premer vlaken 15,82 μm . To pomeni, da so vlakna v tem vzorcu bolj enakomerno široka, kar lahko prispeva k boljšim mehanskim lastnostim materiala. Enakomerni premer vlaken omogoča boljše porazdelitev obremenitve v materialu, kar lahko izboljša njegovo trdnost in odpornost proti deformaciji.

Po drugi strani je vzorec 02 najslabši zaradi največje variabilnosti v premerih vlaken (STD = 7,42 μm), kljub temu da ima povprečen premer vlaken 15,65 μm , kar je podobno kot pri vzorcu 03. Velika variabilnost v premerih vlaken lahko povzroči neenakomerno porazdelitev obremenitve, kar lahko negativno vpliva na mehanske lastnosti materiala, kot sta trdnost in razteznost.

Vzorec 05 ima največji premer vlaken (16,58 μm) med vsemi vzorci, kar lahko teoretično poslabša trdnost materiala, vendar je variabilnost (STD = 5,76 μm) nekoliko večja kot pri vzorcu 03. Vzorca 01 in 04 imata podobne povprečne premere vlaken

(14,68 μm in 15,13 μm) in zmerno variabilnost (STD = 5,67 μm in 5,66 μm), kar kaže na povprečno homogenost vlaken.

Tabela 14: Povprečni premer steklenih vlaken

Vzorec	Premer steklenih vlaken (μm)	STD premera steklenih vlaken (μm)
822_2023_0207_00	/	/
822_2023_0207_01	14,68	5,67
822_2023_0207_02	15,65	7,42
822_2023_0207_03	15,82	3,71
822_2023_0207_04	15,13	5,66
822_2023_0207_05	16,58	5,76

V prilogi 9 nam slike 49 do 60 prikazujejo presek vzorca pri nateznem testu, ki nam pove prepojenost mate s smolo. Pri vzorcu 01 opazimo dobro homogenost in prepojenost z enakomerno usmerjenostjo vlaken, ki so med seboj primerljiva, brez prisotnosti mehurčkov ali razpok. Vzorec 02 ima prav tako dobro homogenost in prepojenost, z enako usmerjenostjo vlaken, vendar so prisotni mehurčki ali razpoke. Pri vzorcu 03 je usmerjenost vlaken neenakomerna, vlakna so različna in opazimo skupke vlaken, vendar je prepojenost smole okrog vlaken boljše kot pri vzorcih 01 in 02, čeprav so prisotni mehurčki ali razpoke. Vzorec 04 ima še bolj različno usmerjenost vlaken in večje skupke vlaken, s še boljšo prepojenostjo smole kot pri prejšnjih vzorcih, razen pri vzorcu 05, vendar so tudi tu prisotni mehurčki ali razpoke. Vzorec 05 ima različno usmerjenost vlaken in večje skupke vlaken kot vzorec 04, z najboljšo prepojenostjo smole od vseh vzorcev, vendar slabo homogenost smole z vlakni, brez prisotnosti mehurčkov. Skupno lahko rečemo, da vsak vzorec kaže različne stopnje prepojenosti, homogenosti in usmerjenosti vlaken, kar vpliva na njihove mehanske lastnosti.

5 SKLEP

Cilj tega diplomskega dela je bil ugotoviti, kako iniciator vpliva na zamreženost smole in kako se to kaže v materialu. Z uporabo MFK analize in njegovih rezultatov smo ugotovili, da je najbolj primerna uporaba 2 % iniciatorja s smolo, saj je bil zaradi svoje izjemne učinkovitosti pri zamreževanju najbolj optimalen med analiziranimi vzorci. Hkrati pa ohranja vrednosti konverzije tudi pri višjih temperaturah, kar kaže na njegovo stabilnost in sposobnost hitrejšega zamreževanja v različnih pogojih.

Analiza DSC je pokazala, da ima vzorec 03 najbolj uravnotežen in termično stabilen material, medtem ko vzorec 05 kaže največje pomanjkljivosti v termičnih lastnostih. Vzorec 03 ima visoko temperaturo steklastega prehoda (T_g) in dobro sposobnost absorbiranja toplote, kar ga naredi primerne za aplikacije, kjer je potrebna visoka termična stabilnost.

Iz analize DMA je razvidno, da vzorec 04 predstavlja najboljši material med vzorci 01 do 05 zaradi visoke togosti ($E' 1,10$ GPa) in najvišje temperature steklastega prehoda ($70,7$ °C). Kljub nekoliko nižjem steklastem prehodu ($T_{g \tan \delta 1} = 102,7$ °C) je njego kombinacija lastnosti primerna za aplikacije, kjer sta ključna togost in termična stabilnost. Vzorec 05 ima največje pomanjkljivosti v togosti in termični stabilnosti.

TGA analiza je pokazala, da vzorec 01 predstavlja najbolj uravnotežen material z dobrimi termičnimi lastnostmi in primerno količino anorganskih dodatkov. Vzorec 04 ima največje pomanjkljivosti v termični stabilnosti in sestavi, medtem ko vzorec 00 (samo smola) ni primeren za aplikacije, kjer je potrebna tudi mehanska trdnost.

V nateznem testu se je vzorec 04 izkazal kot najboljši z odlično kombinacijo togosti ($2,9$ GPa), natezne trdnosti ($18,8$ MPa) in raztežka pri pretrgu ($3,7$ %). Vzorec 02 je najslabši z najnižjo natezno trdnostjo ($10,5$ MPa) in raztežkom ($1,7$ %). Vzorci 01, 03 in 05 kažejo različne stopnje lastnosti, pri čemer vzorec 01 nekoliko izstopa z višjo natezno trdnostjo ($11,7$ MPa), vendar še vedno ne dosega lastnosti vzorca 04.

Pri upogibnem testu je vzorec 05 najboljši z visoko upogibno trdnostjo ($47,8$ MPa) in raztežkom ($2,76$ %). Vzorec 02 ima največje pomanjkljivosti v mehanskih lastnostih. Vzorci 01, 03 in 04 kažejo različne stopnje lastnosti, pri čemer vzorec 04 izstopa z boljšo upogibno trdnostjo ($43,1$ MPa), vendar še vedno ne dosega lastnosti vzorca 05.

Mikroskopska analiza je pokazala, da ima vzorec 03 najbolj homogeno strukturo steklenih vlaken ($STD = 3,71$ μ m), kar lahko prispeva k boljšim mehanskim lastnostim. Vzorec 02 ima največjo variabilnost v premerih vlaken ($STD = 7,42$ μ m), kar kaže na najslabšo homogenost. Vzorci 01, 04 in 05 kažejo zmerno variabilnost, pri čemer vzorec 05 izstopa z največjim premerom vlaken ($16,58$ μ m), vendar še vedno ne dosega homogenosti vzorca 03.

Na podlagi vseh izvedenih analiz (DSC, DMA, TGA, natezni in upogibni test ter mikroskopska analiza) lahko sklepamo, da se vzorec 04 zaradi svoje izjemne

kombinacije mehanskih, termičnih in strukturnih lastnosti izkazuje kot najboljši med vsemi vzorci. V nateznem testu ima vzorec 04 najvišjo natezno trdnost (18,8 MPa) in največji raztezek pri natezni trdnosti (3,7 %), kar kaže na odlično kombinacijo trdnosti in žilavosti. V upogibnem testu ima tudi visoko upogibno trdnost (43,1 MPa) in raztezek pri maksimalni obremenitvi (2,3 %), kar potrjuje njegovo odpornost proti deformaciji. Poleg tega ima vzorec 04 v TGA analizi visoko temperaturo prve stopnje razgradnje (394,37 °C) in razmeroma nizek delež saj (3,5 %), kar kaže na dobro termično stabilnost. V DSC analizi ima tudi visoko temperaturo steklastega prehoda ($T_g = 70,7$ °C), kar pomeni, da je material stabilen pri višjih temperaturah. Mikroskopska analiza dodatno potrjuje, da ima vzorec 04 relativno homogeno strukturo steklenih vlaken s povprečnim premerih 15,13 μm in zmerno variabilnostjo (STD = 5,66 μm), kar prispeva k boljši porazdelitvi obremenitve in izboljšanju mehanskih lastnosti.

Po drugi strani je vzorec 02 najslabši med vsemi vzorci zaradi večjih pomanjkljivosti v večini analiz. V nateznem testu ima najnižjo natezno trdnost (10,5 MPa) in raztezek pri natezni trdnosti (1,7 %), kar kaže na slabo odpornost proti deformaciji. V upogibnem testu ima tudi najnižjo upogibno trdnost (33,7 MPa) in E_f (2,2 GPa). V TGA analizi ima vzorec 02 nižjo temperaturo prve razgradnje (392,7 °C) in visok delež anorganskega ostanka (23,1 %), kar kaže na manjšo termično stabilnost in večjo količino steklenih vlaken, ki lahko negativno vplivajo na lastnosti materiala. Mikroskopska analiza dodatno razkriva, da ima vzorec 02 največjo variabilnost v premerih vlaken (STD = 7,42 μm), kar pomeni, da so vlakna različno široka, kar lahko povzroči neenakomerno porazdelitev obremenitve in posledično slabše mehanske lastnosti.

Vzorec 00, ki vsebuje samo poliestrsko smolo z iniciatorjem, ima kljub izjemnim lastnostim, kot so visok E_f (2,3 GPa) in visoko temperaturo steklastega prehoda (76,4 °C), omejeno uporabnost v praksi, saj ne vsebuje steklenih vlaken, ki so ključne za izboljšanje mehanskih lastnosti kompozitnih materialov. Visoka stopnja iniciatorja v vzorcu 00 zagotavlja dobro zamreženost, vendar brez steklenih vlaken material ni primeren za zahtevnejše aplikacije.

Skupno gledano je vzorec 04 zaradi svoje odlične kombinacije mehanskih, termičnih in strukturnih lastnosti najboljša izbira za uporabo po recikliranju. Ima visoko trdnost, dobro razteznost, visoko termično stabilnost in relativno homogeno strukturo steklenih vlaken, kar ga naredi primerne za uporabo v aplikacijah, so zahtevane dobre mehanske lastnosti in odpornost proti visokim temperaturam. Vzorec 02 je najslabši zaradi večjih pomanjkljivosti v večini analiz, medtem ko vzorec 00, kljub izjemnim lastnostim zaradi visoke stopnje iniciatorja, ni primeren za praktično uporabo brez steklenih vlaken. Vzorec 04 je zato najboljša izbira za uporabo po recikliranju, saj združuje dobre mehanske lastnosti, termično stabilnost in homogeno strukturo steklenih vlaken.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] J.-P. Pascault, R. J. J. Williams, 28 THERMOSETTING POLYMERS, 2013.
- [2] Nijssen R. P. L., Composite Materials an introduction, 2015.
- [3] M. Davallo, H. Pasdar, M. Mohseni, Mechanical Properties of Unsaturated Polyester Resin, 2010.
- [4] A. K. Sharma, R. Bhandari, A. Aherwar, R. Rimašauskiene, Matrix materials used in composites: A comprehensive study, in: Mater Today Proc, Elsevier Ltd, 2020: pp. 1559–1562. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.086>.
- [5] L. V. Silva, C.C. Angrizani, J. R. Souza, S. C. Amico, J. T. N. Medeiros, Use of polyester/glass-fiber residues as fillers for composites, J Appl Polym Sci 124 (2012) 302–310. <https://doi.org/10.1002/app.34873>.
- [6] M. S. El-Wazery, M. I. El-Elamy, S. H. Zoalfakar, Mechanical Properties of Glass Fiber Reinforced Polyester Composites, International Journal of Applied Science and Engineering 14 (2017) 121. [https://doi.org/10.6703/IJASE.2017.14\(3\).121](https://doi.org/10.6703/IJASE.2017.14(3).121).
- [7] X. Ramis, J. M. Salla, Effect of the Initiator Content and Temperature on the Curing of an Unsaturated Polyester Resin, 1999.
- [8] J. L. Martín, Kinetic analysis of an asymmetrical DSC peak in the curing of an unsaturated polyester resin catalysed with MEKP and cobalt octoate, Polymer (Guildf) 40 (1999) 3451–3462. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00556-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00556-4).
- [9] M. R. Gopalan, M. Santhappa, Methyl Ethyl Ketone Peroxide as an Initiator in the Polymerization of Vinyl Monomers, 1957.
- [10] S. R. Graham, R. Hodgson, L. Vechot, M. Iqbal Essa, Calorimetric studies on the thermal stability of methyl ethyl ketone peroxide (MEKP) formulations, Process Safety and Environmental Protection 89 (2011) 424–433. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2011.08.005>.
- [11] M. Wagner, Thermal Analysis in Practice Fundamental Aspects, 2018.
- [12] D. J. Menczel, R. B. Prime, THERMAL ANALYSIS OF POLYMERS - Fundamentals and Applications, New Jersey, 2009.
- [13] J.-P. Pascault, R. J. J. Williams, THERMOSETTING POLYMERS, 2013.
- [14] E. N. Peters, PLASTICS: THERMOPLASTICS, THERMOSETS, AND ELASTOMERS, 1998.
- [15] C. Varga, N. Miskolczi, L. Bartha, G. Lipóczi, Improving the mechanical properties of glass-fibre-reinforced polyester composites by modification of fibre surface, Mater Des 31 (2010) 185–193. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2009.06.034>.
- [16] A. Shajkumar, S. K. Samal, S. Mohanty, S. K. Nayak, The degradation and recycling of unsaturated polyester resin-based composites, in: Unsaturated

-
- Polyester Resins: Fundamentals, Design, Fabrication, and Applications, Elsevier, 2019: pp. 599–610. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816129-6.00023-5>.
- [17] FTPO – Fakulteta za tehnologijo polimerov, Raziskovalna oprema, (n. d.). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema> (accessed March 13, 2025).
- [18] R. Riesen, J. Schawe, The glass transition temperature measured by different TA techniques. Part 2: Determination of glass transition temperatures Introduction and experimental details, 2003.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Shematski diagram različnih polimernih molekul [9]	3
Slika 2: Spojine metil etil keton peroksida [8]	8
Slika 3: Diferenčna dinamična kalorimetrija [15]	12
Slika 4: Termogravimetrična analiza [15]	13
Slika 5: Graf MFK analize vzorca 822_2023_0307_1	35
Slika 6: Graf MFK analize vzorca 822_2023_0307_2	35
Slika 7: Graf MFK analize vzorca 822_2023_0307_3	36
Slika 8: Graf MFK analize vzorca 822_2023_0307_4	36
Slika 9: Graf MFK analize Tg pri hitrosti segrevanja 1 K/min	37
Slika 10: Graf MFK analize Tg pri hitrosti segrevanja 2 K/min	37
Slika 11: Graf MFK analize Tg pri hitrosti segrevanja 5 K/min	38
Slika 12: Graf DSC analize vzorca 822_2023_0207_00	39
Slika 13: Graf DSC analize vzorca 822_2023_0207_01	39
Slika 14: Graf DSC analize vzorca 822_2023_0207_02	40
Slika 15: Graf DSC analize vzorca 822_2023_0207_03	40
Slika 16: Graf DSC analize vzorca 822_2023_0207_04	41
Slika 17: Graf DSC analize vzorca 822_2023_0207_05	41
Slika 18: Graf DMA analize vzorce 822_2023_0207_00	42
Slika 19: Graf DMA analize vzorce 822_2023_0207_01	42
Slika 20: Graf DMA analize vzorce 822_2023_0207_02	43
Slika 21: Graf DMA analize vzorce 822_2023_0207_03	43
Slika 22: Graf DMA analize vzorce 822_2023_0207_04	44
Slika 23: Graf DMA analize vzorce 822_2023_0207_05	44
Slika 24: Graf TGA analize vzorce 822_2023_0207_00	45
Slika 25: Graf TGA analize vzorce 822_2023_0207_01	45
Slika 26: Graf TGA analize vzorce 822_2023_0207_02	46
Slika 27: Graf TGA analize vzorce 822_2023_0207_03	46
Slika 28: Graf TGA analize vzorce 822_2023_0207_04	47
Slika 29: Graf TGA analize vzorce 822_2023_0207_05	47
Slika 30: Graf natezne analize vzorce 822_2023_0207_00	48
Slika 31: Graf natezne analize vzorce 822_2023_0207_01	49
Slika 32: Graf natezne analize vzorce 822_2023_0207_02	50
Slika 33: Graf natezne analize vzorce 822_2023_0207_03	51
Slika 34: Graf natezne analize vzorce 822_2023_0207_04	52
Slika 35: Graf natezne analize vzorce 822_2023_0207_05	53
Slika 36: Graf upogibne analize vzorce 822_2023_0207_01	54
Slika 37: Graf upogibne analize vzorce 822_2023_0207_02	55
Slika 38: Graf upogibne analize vzorce 822_2023_0207_03	56
Slika 39: Graf upogibne analize vzorce 822_2023_0207_04	57
Slika 40: Graf upogibne analize vzorce 822_2023_0207_05	58
Slika 41: Slika vzorca 822_2023_0207_00 po TGA analizi pod mikroskopom s 50x povečavo	59

Slika 42: Slika vzorca 822_2023_0207_00 po TGA analizi pod mikroskopom s 1000x povečavo	59
Slika 43: Slika vzorca 822_2023_0207_01 po TGA analizi pod mikroskopom s 200x povečavo	60
Slika 44: Slika vzorca 822_2023_0207_02 po TGA analizi pod mikroskopom s 200x povečavo	60
Slika 45: Slika vzorca 822_2023_0207_03 po TGA analizi pod mikroskopom s 200x povečavo	61
Slika 46: Slika vzorca 822_2023_0207_04 po TGA analizi pod mikroskopom s 200x povečavo	61
Slika 47: Slika vzorca 822_2023_0207_05 po TGA analizi pod mikroskopom s 200x povečavo	62
Slika 48: Slika vzorca 822_2023_0207_01 po nateznem testu pod mikroskopom s 200x povečavo – matrica s smolo	63
Slika 49: Slika vzorca 822_2023_0207_01 po nateznem testu pod mikroskopom s 1000x povečavo – prepojenost smole s vlakni	63
Slika 50: Slika vzorca 822_2023_0207_02 po nateznem testu pod mikroskopom s 200x povečavo – matrica s smolo in razpokami/mehurčki	64
Slika 51: Slika vzorca 822_2023_0207_02 po nateznem testu pod mikroskopom s 1000x povečavo – prepojenost smole s vlakni	64
Slika 52: Slika vzorca 822_2023_0207_03 po nateznem testu pod mikroskopom s 1000x povečavo – matrica s smolo in razpokami/mehurčki	65
Slika 53: Slika vzorca 822_2023_0207_03 po nateznem testu pod mikroskopom s 1000x povečavo – usmerjenost vlaken	65
Slika 54: Slika vzorca 822_2023_0207_03 po nateznem testu pod mikroskopom s 1000x povečavo – prepojenost smole s vlakni	66
Slika 55: Slika vzorca 822_2023_0207_04 po nateznem testu pod mikroskopom s 200x povečavo – matrica s smolo in razpokami/mehurčki	66
Slika 56: Slika vzorca 822_2023_0207_04 po nateznem testu pod mikroskopom s 200x povečavo – usmerjenost vlaken	67
Slika 57: Slika vzorca 822_2023_0207_04 po nateznem testu pod mikroskopom s 1000x povečavo – prepojenost smole s vlakni	67
Slika 58: Slika vzorca 822_2023_0207_05 po nateznem testu pod mikroskopom s 200x povečavo – matrica s smolo in razpokami/mehurčki	68
Slika 59: Slika vzorca 822_2023_0207_05 po nateznem testu pod mikroskopom s 200x povečavo – usmerjenost vlaken	68
Slika 60: Slika vzorca 822_2023_0207_05 po nateznem testu pod mikroskopom s 1000x povečavo – prepojenost smole s vlakni	69

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Poimenovanje vzorca pri MFK	9
Tabela 2: Poimenovanje vzorca z matrico	10
Tabela 3: Tabela s podatki časov pri navedenih temperaturah za doseganje konverzije vzorca 822_2023_0207_01	17
Tabela 4: Tabela s podatki časov pri navedenih temperaturah za doseganje konverzije vzorca 822_2023_0207_02	17
Tabela 5: Tabela s podatki časov pri navedenih temperaturah za doseganje konverzije vzorca 822_2023_0207_03	17
Tabela 6: Tabela s podatki časov pri navedenih temperaturah za doseganje konverzije vzorca 822_2023_0207_04	18
Tabela 7: Tabela s podatki T_g pri različnih hitrostih segrevanja	18
Tabela 8 : Rezultati DSC meritev 1. segrevanja in ohlajanja	19
Tabela 9: Rezultati DSC meritev 2. segrevanja	19
Tabela 10: Rezultati DMA meritev	20
Tabela 11: Rezultati TGA meritev	22
Tabela 12: Rezultati nateznih testov	23
Tabela 13: Rezultati upogibnega testa	24
Tabela 14: Povprečni premer steklenih vlaken	25

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

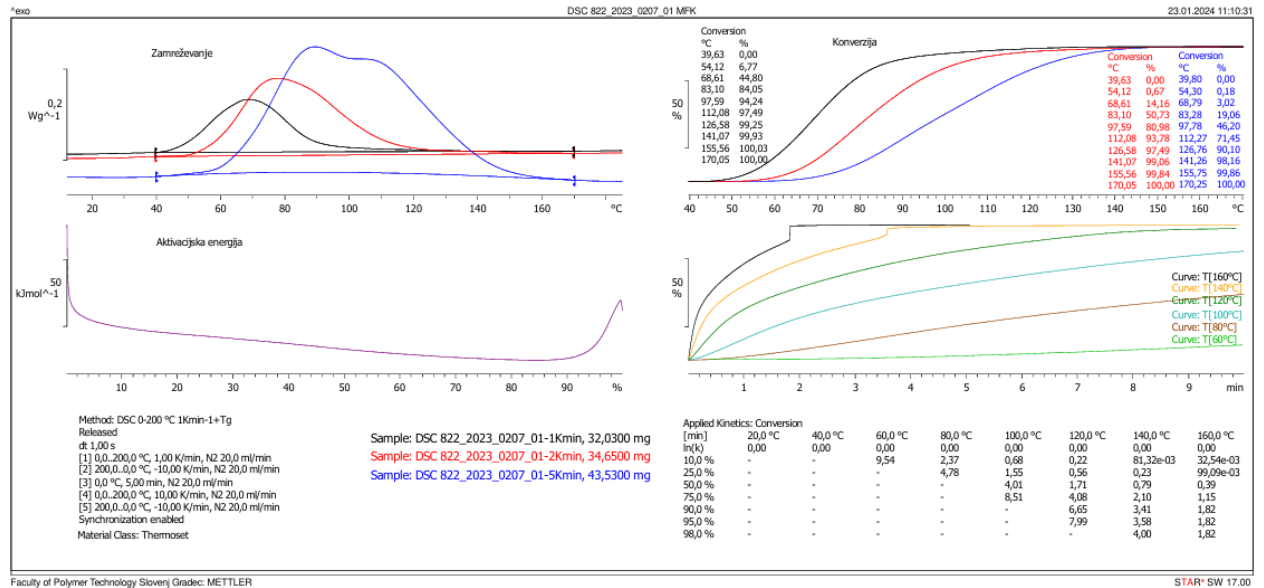
- C_p - toplotna kapaciteta [J/gK]
 T_g - steklasti prehod ($^{\circ}\text{C}$)
 T_c - temperatura kristalizacije ($^{\circ}\text{C}$)
 T_m - temperatura tališča ($^{\circ}\text{C}$)
 ΔH_m - sprememba entalpije (J/g)
 E' - modul elastičnosti (GPa)
 E'' - modul izgub (MPa)
 $\tan\delta$ - faktor izgub (-)
 T_d - temperatura razgradnje ($^{\circ}\text{C}$)
 E_t - natezni E modul (GPa)
 σ_m - natezna trdnost (MPa)
 ε_m - raztezek pri maksimalni obremenitvi (%)
 ε_{tb} - raztezek do loma (%)
 E_f - modul elastičnosti pri upogibanju (GPa)
 $\sigma_f M$ - upogibna trdnost (MPa)
 $\varepsilon_f M$ - raztezek pri maksimalni obremenitvi

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

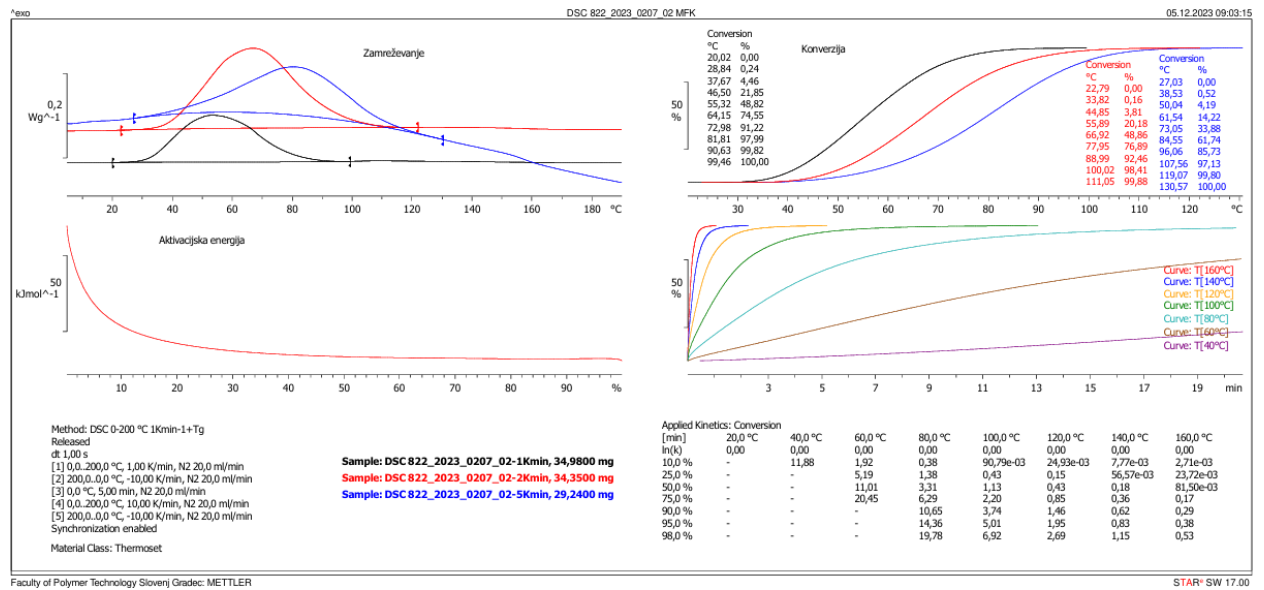
ISO - International Standard Organisation
MEKP - metil etil keton peroksid
MEK - metil etil keton
DSC - diferencialna dinamična kalorimetrija
DMA - dinamična mehanska analiza
TGA - termogravimetrična analiza
MFK - Model Free Kinetics
UV - ultra vijolično
3D - tri dimenzionalno
STD - standardna deviacija

PRILOGE

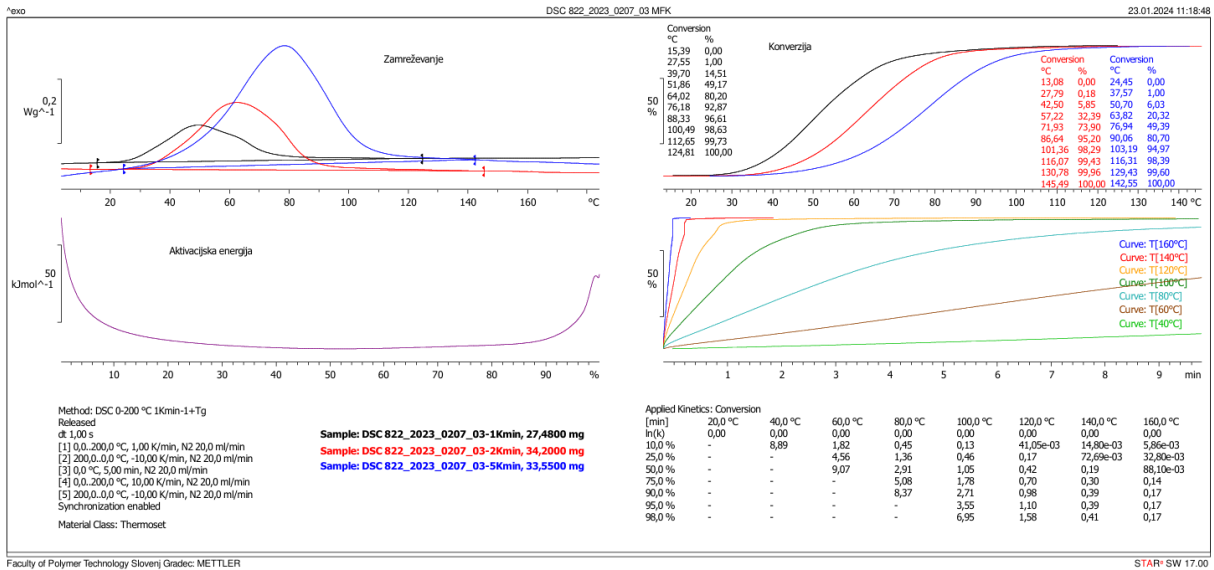
Priloga 1: Grafi MFK analize



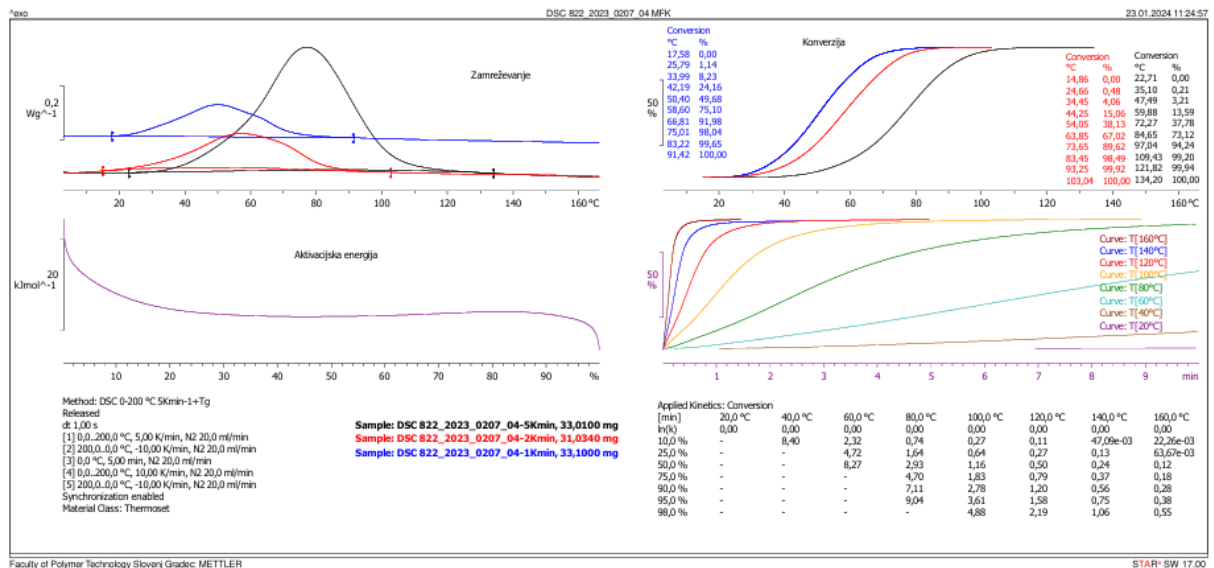
Slika 5: Graf MFK analize vzorca 822_2023_0307_1



Slika 6: Graf MFK analize vzorca 822_2023_0307_2

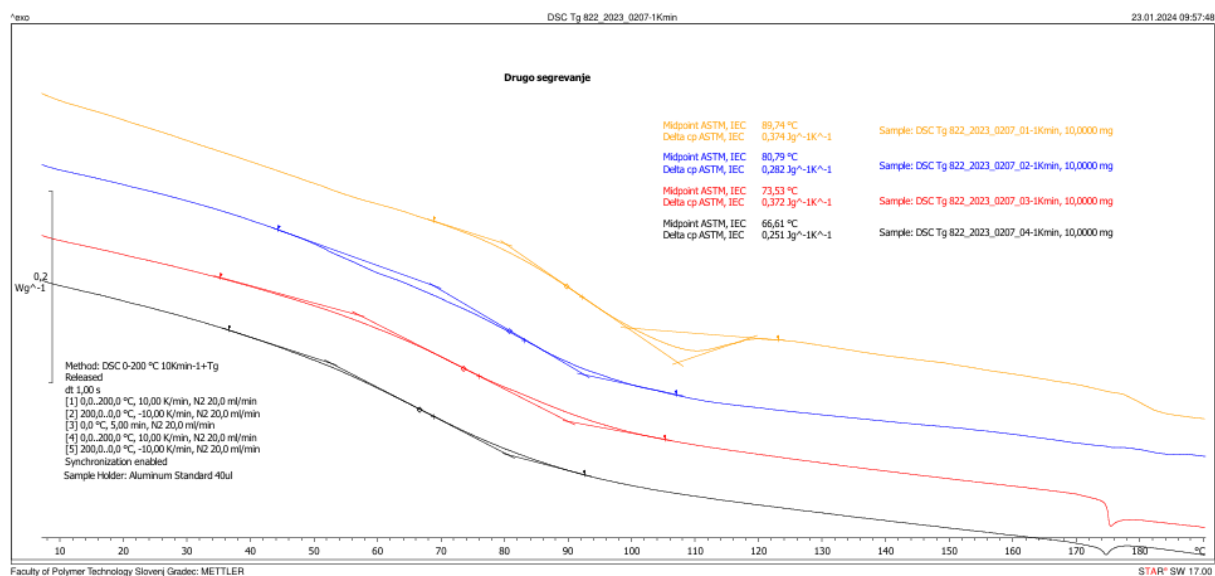


Slika 7: Graf MFK analize vzorca 822_2023_0307_3

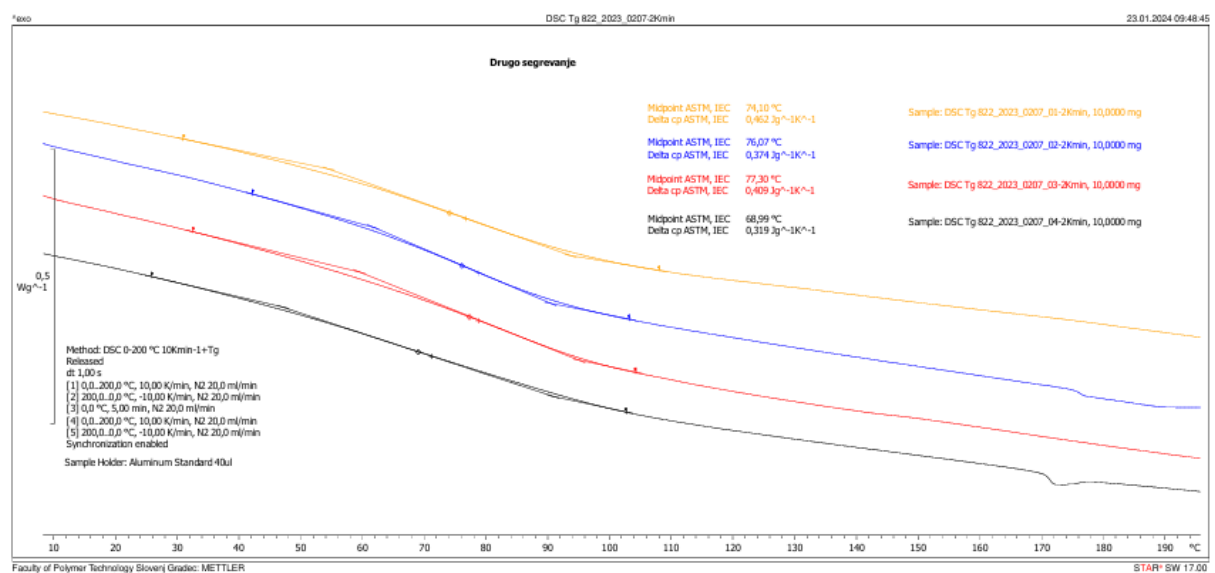


Slika 8: Graf MFK analize vzorca 822_2023_0307_4

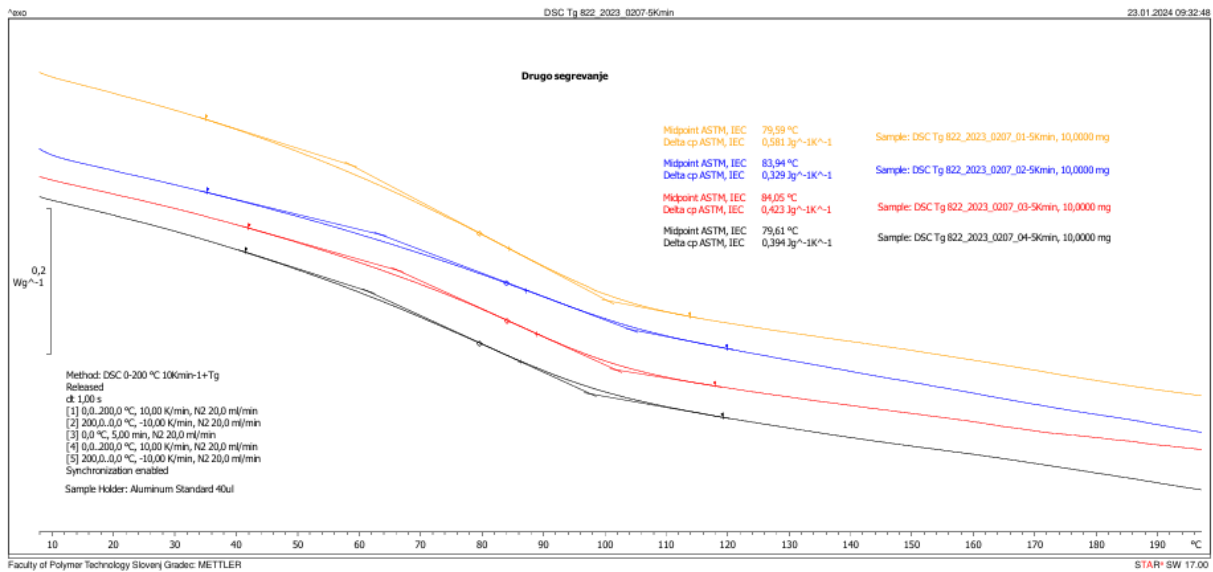
Priloga 2: Grafi MFK analize Tg



Slika 9: Graf MFK analize Tg pri hitrosti segrevanja 1 K/min

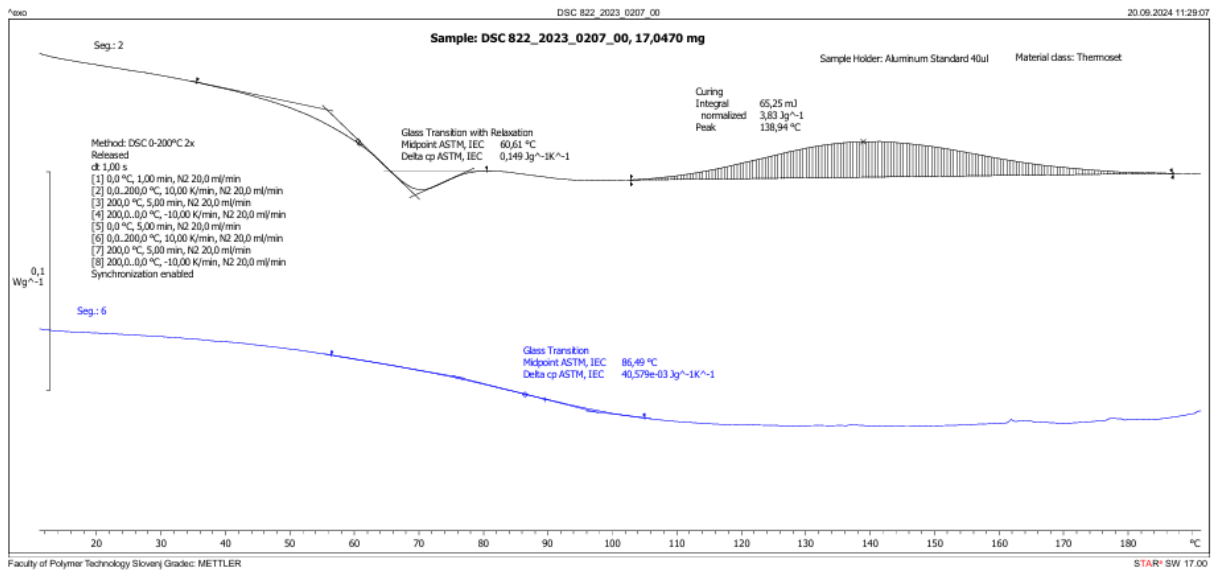


Slika 10: Graf MFK analize Tg pri hitrosti segrevanja 2 K/min

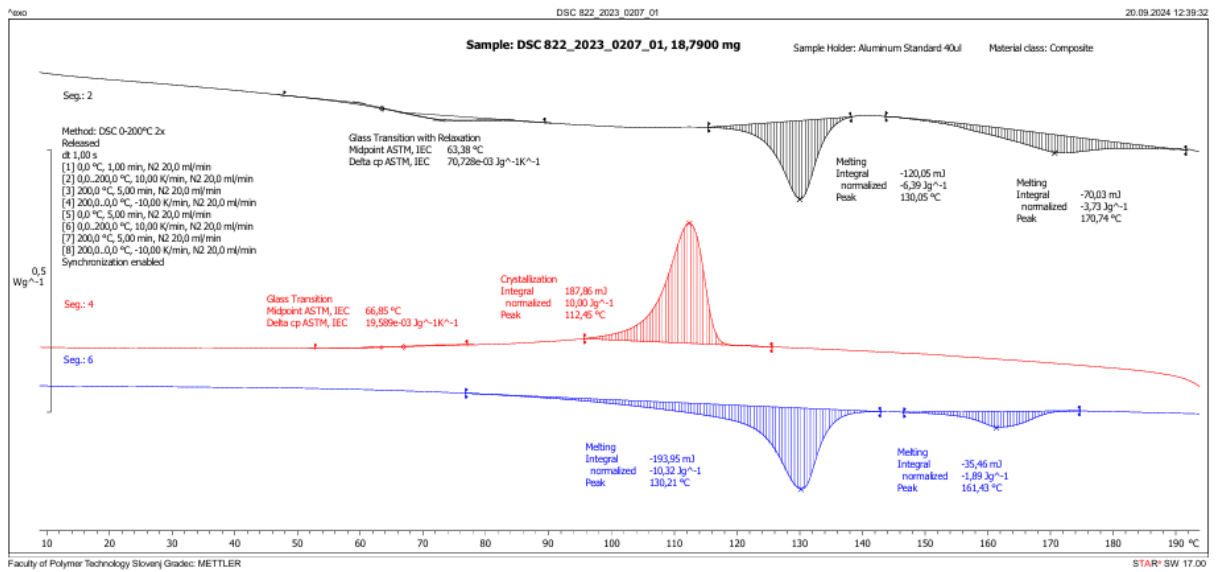


Slika 11: Graf MFK analize Tg pri hitrosti segrevanja 5 K/min

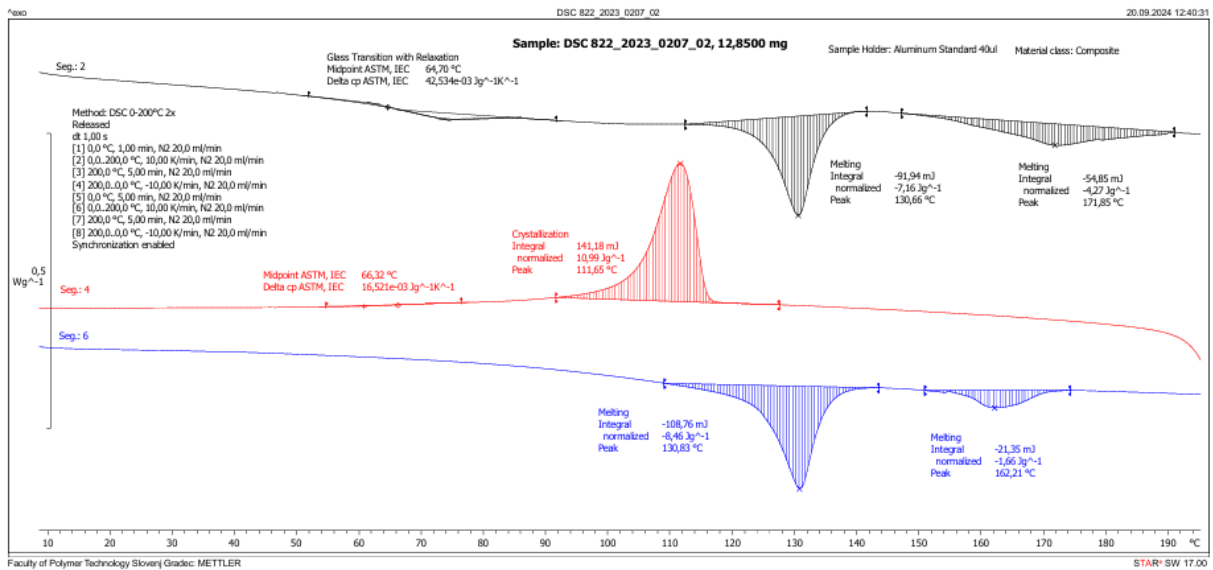
Priloga 3: Grafi DSC analize



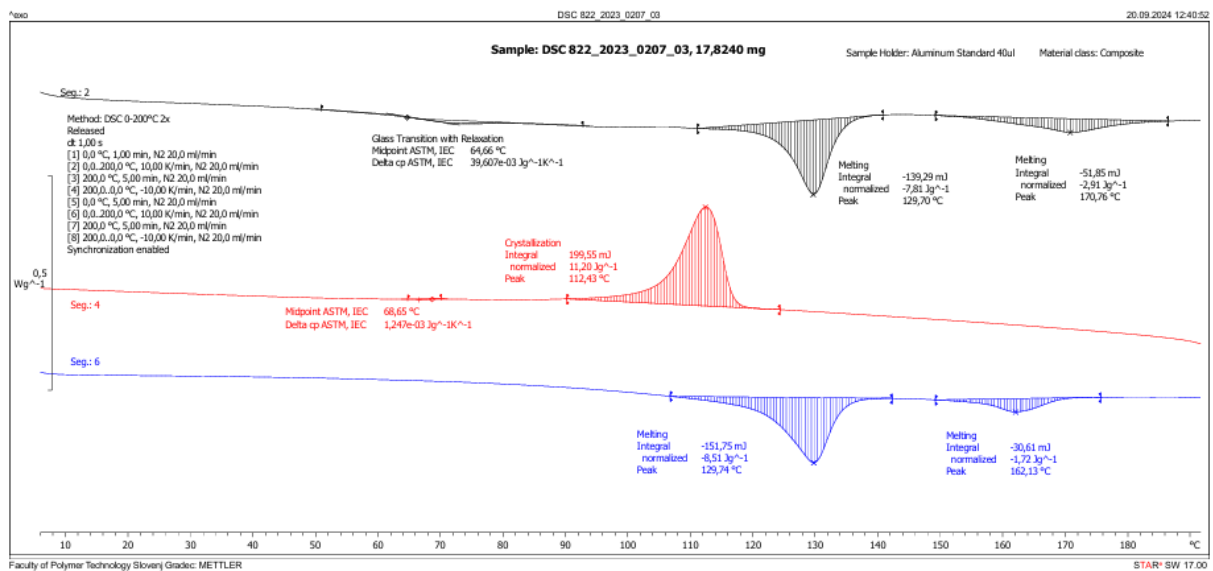
Slika 12: Graf DSC analize vzorca 822_2023_0207_00



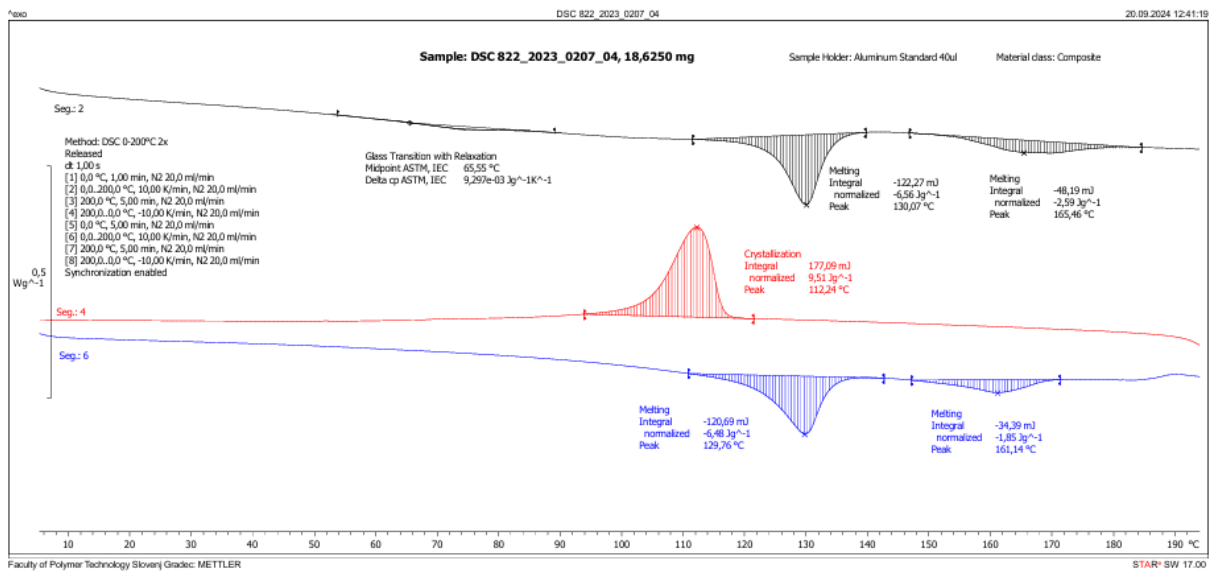
Slika 13: Graf DSC analize vzorca 822_2023_0207_01



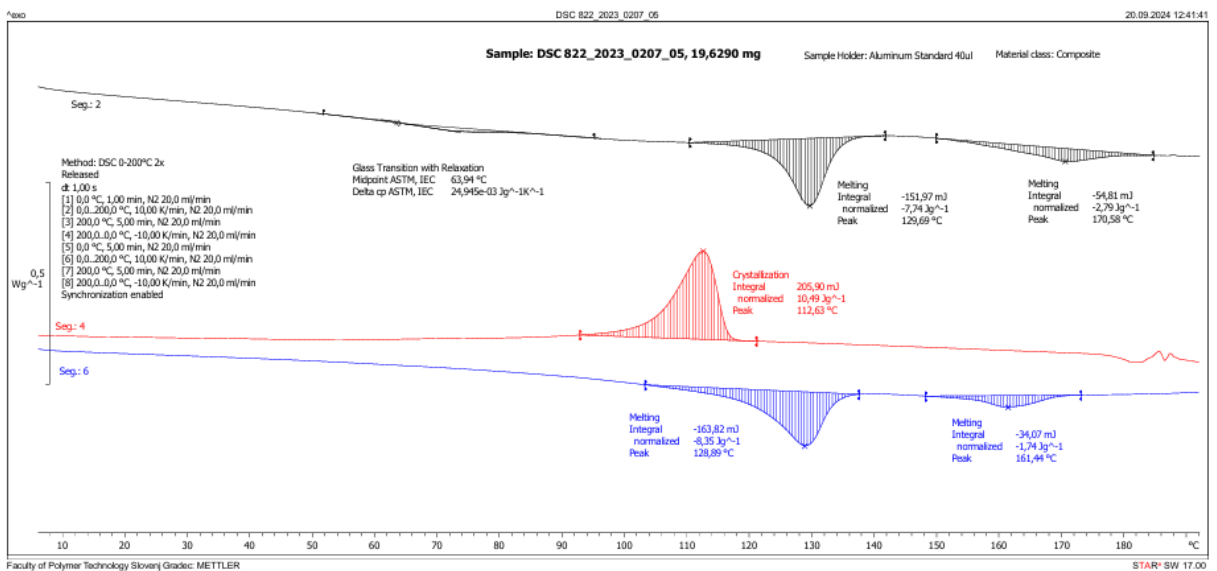
Slika 14: Graf DSC analize vzorca 822_2023_0207_02



Slika 15: Graf DSC analize vzorca 822_2023_0207_03

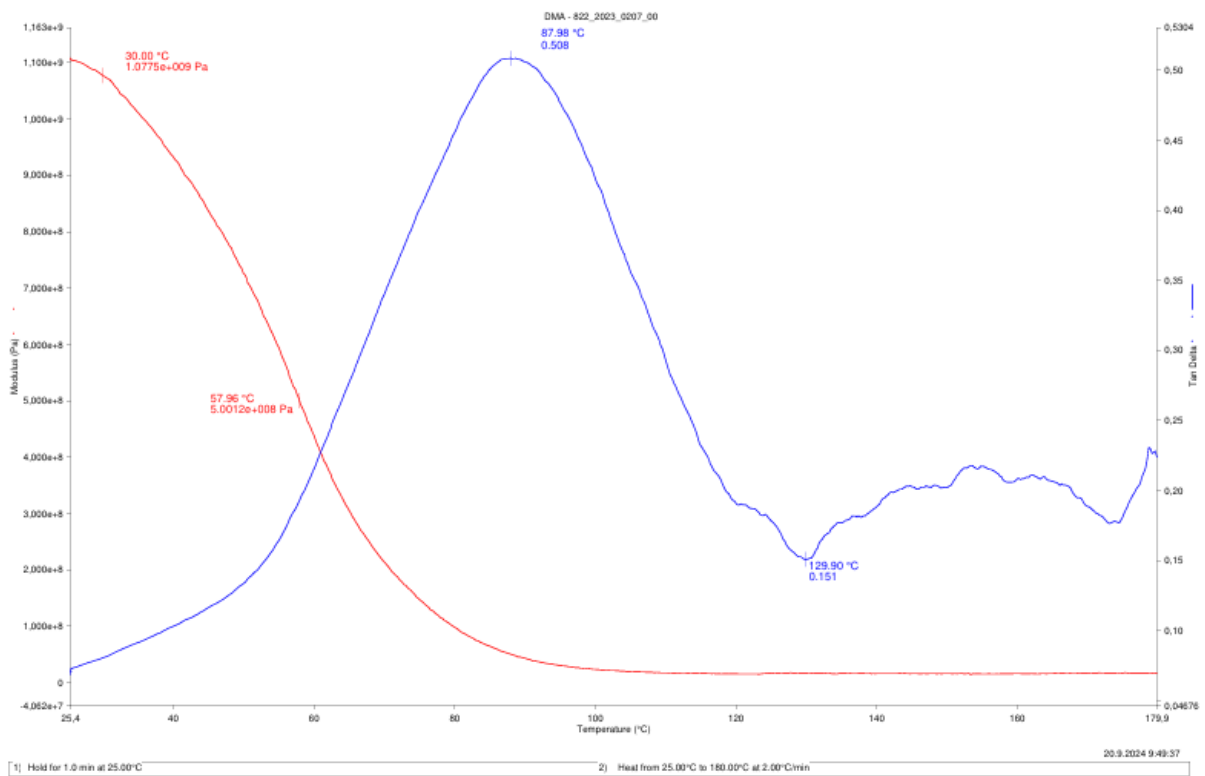


Slika 16: Graf DSC analize vzorca 822_2023_0207_04

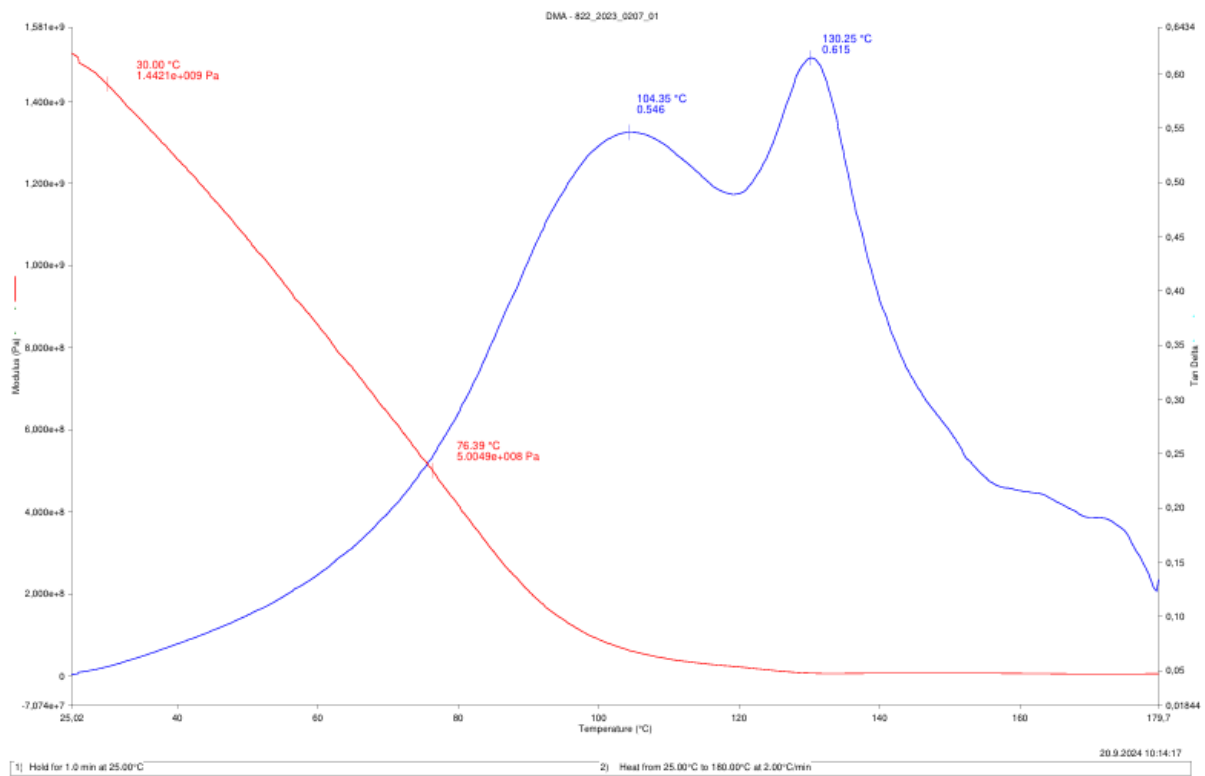


Slika 17: Graf DSC analize vzorca 822_2023_0207_05

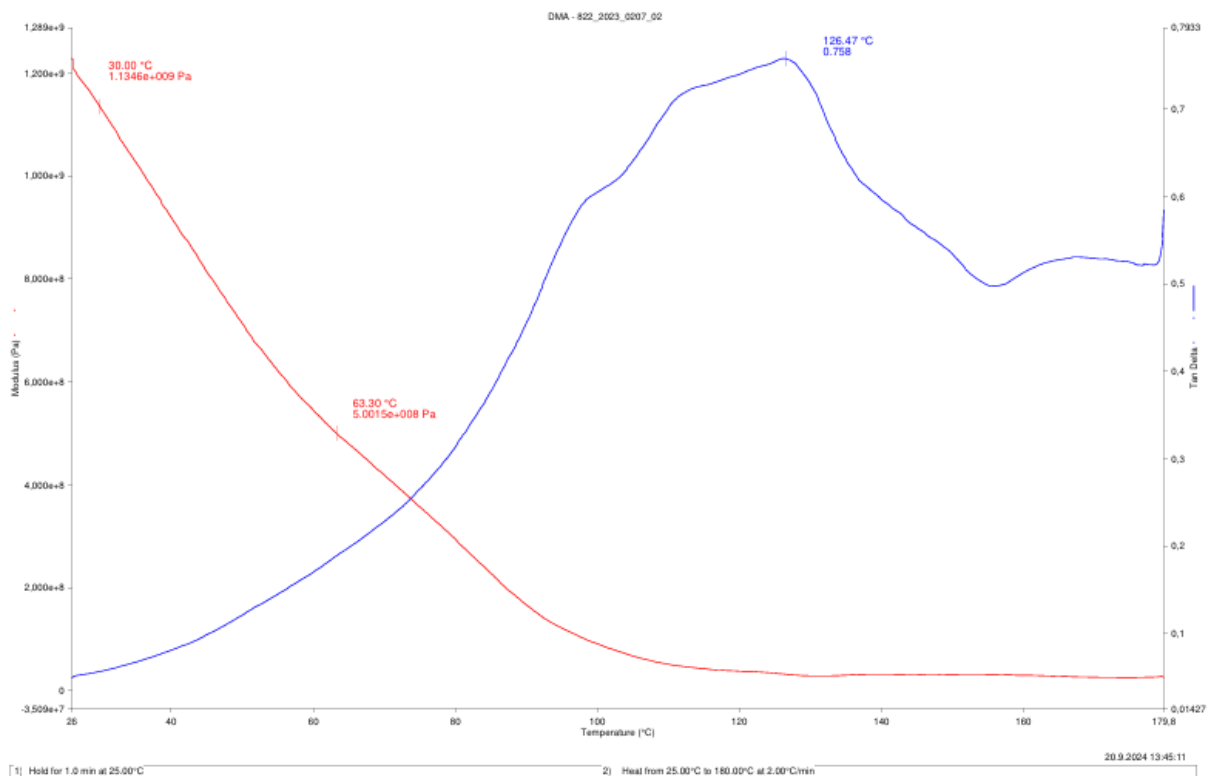
Priloga 4: Grafi DMA analize



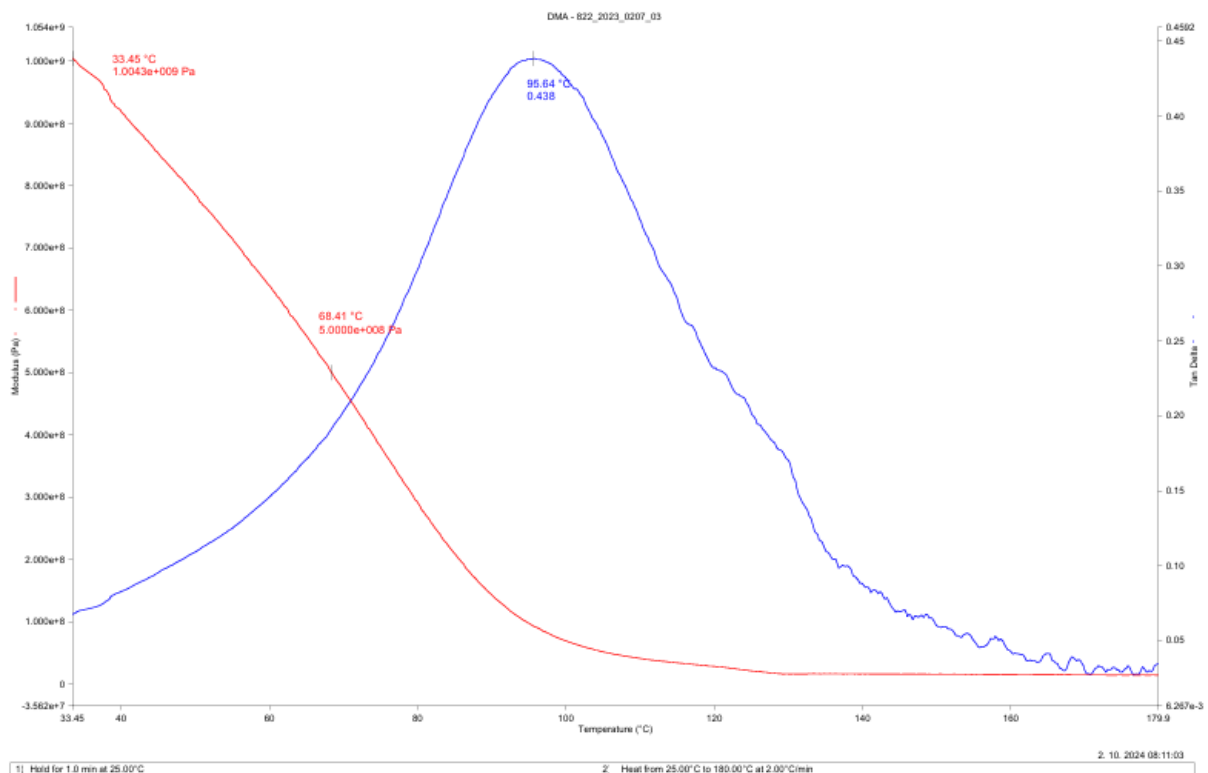
Slika 18: Graf DMA analize vzorce 822_2023_0207_00



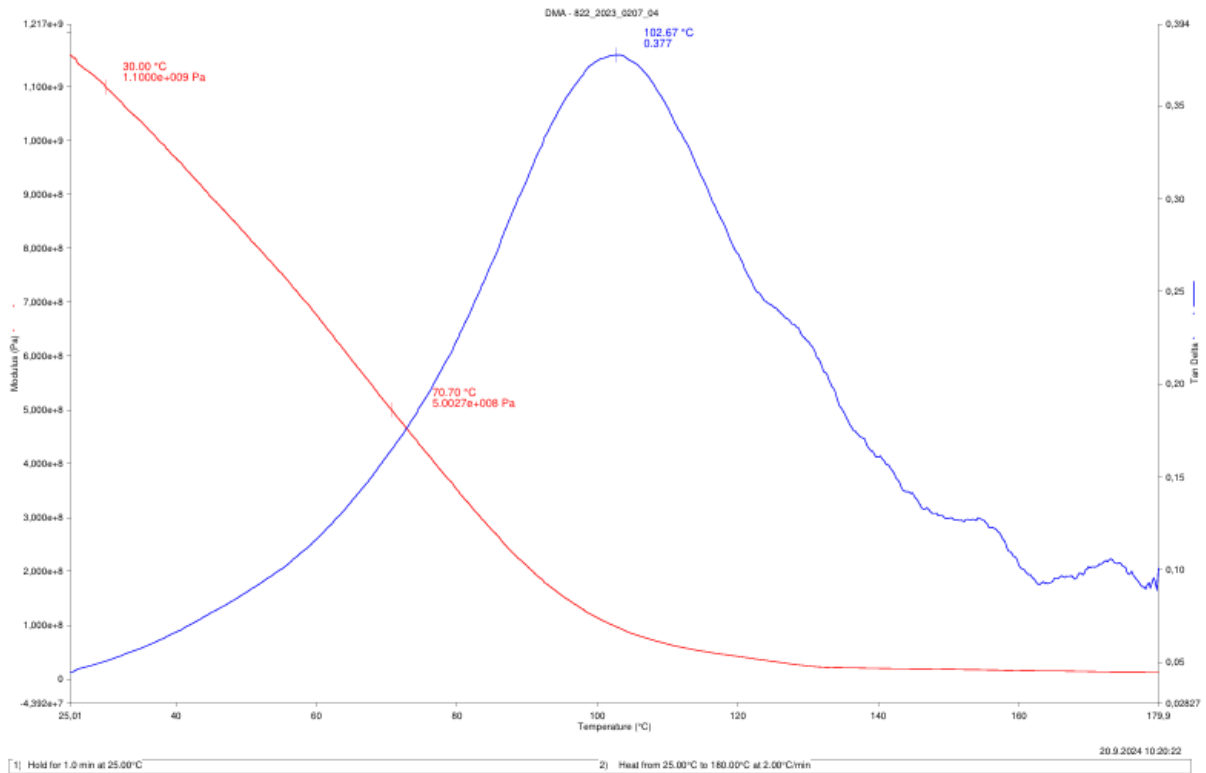
Slika 19: Graf DMA analize vzorce 822_2023_0207_01



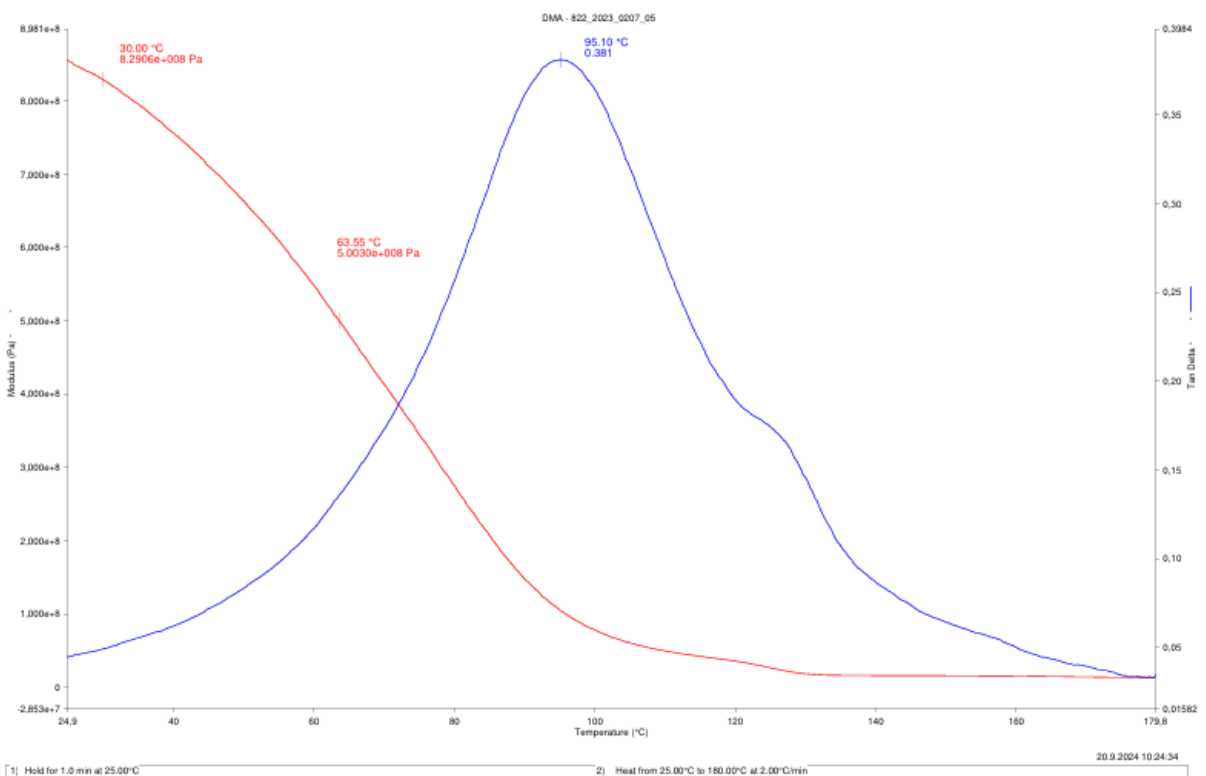
Slika 20: Graf DMA analize vzorce 822_2023_0207_02



Slika 21: Graf DMA analize vzorce 822_2023_0207_03

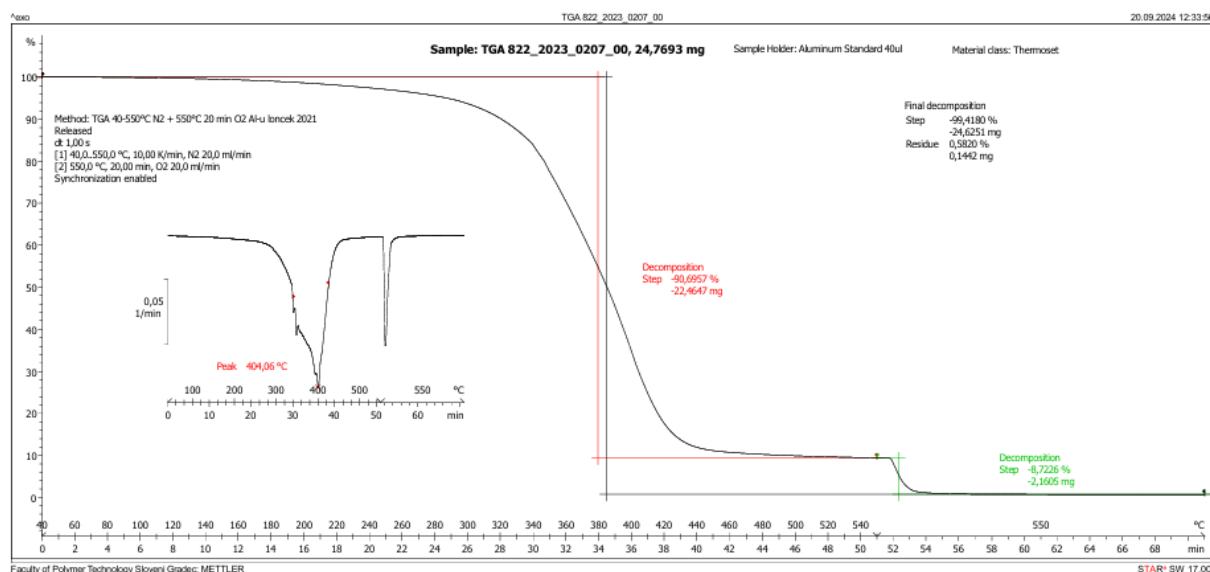


Slika 22: Graf DMA analize vzorce 822_2023_0207_04

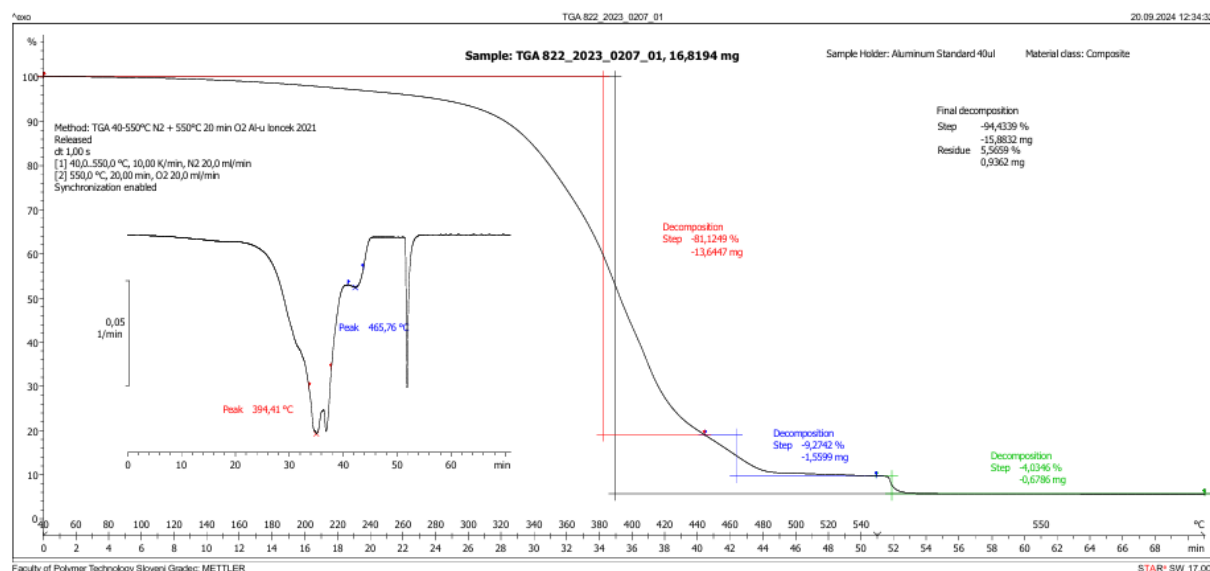


Slika 23: Graf DMA analize vzorce 822_2023_0207_05

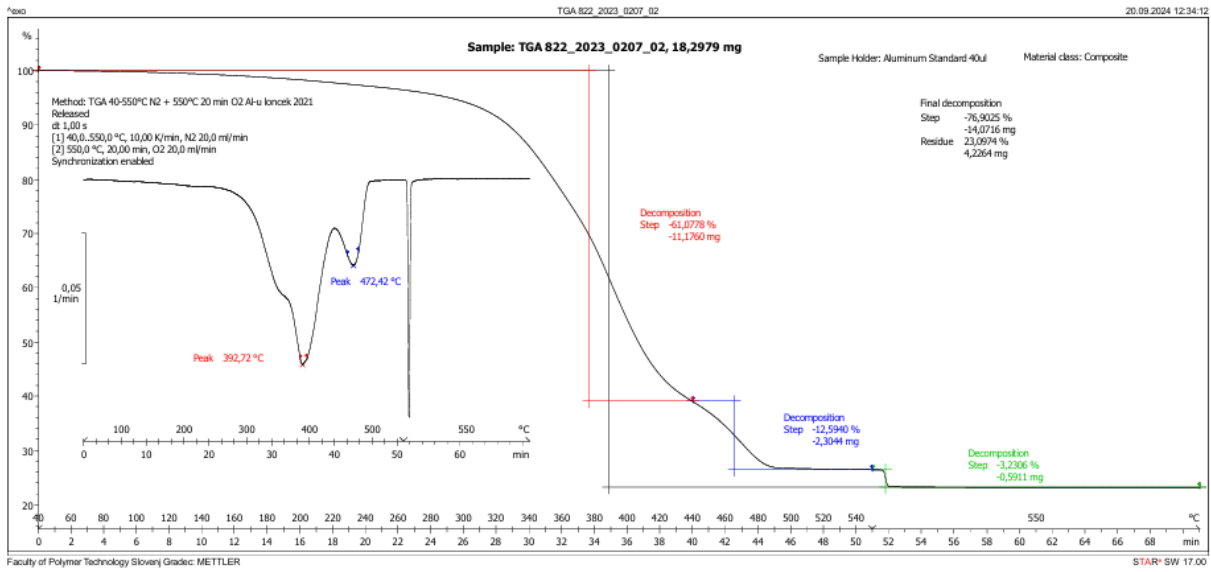
Priloga 5: Grafi TGA analize



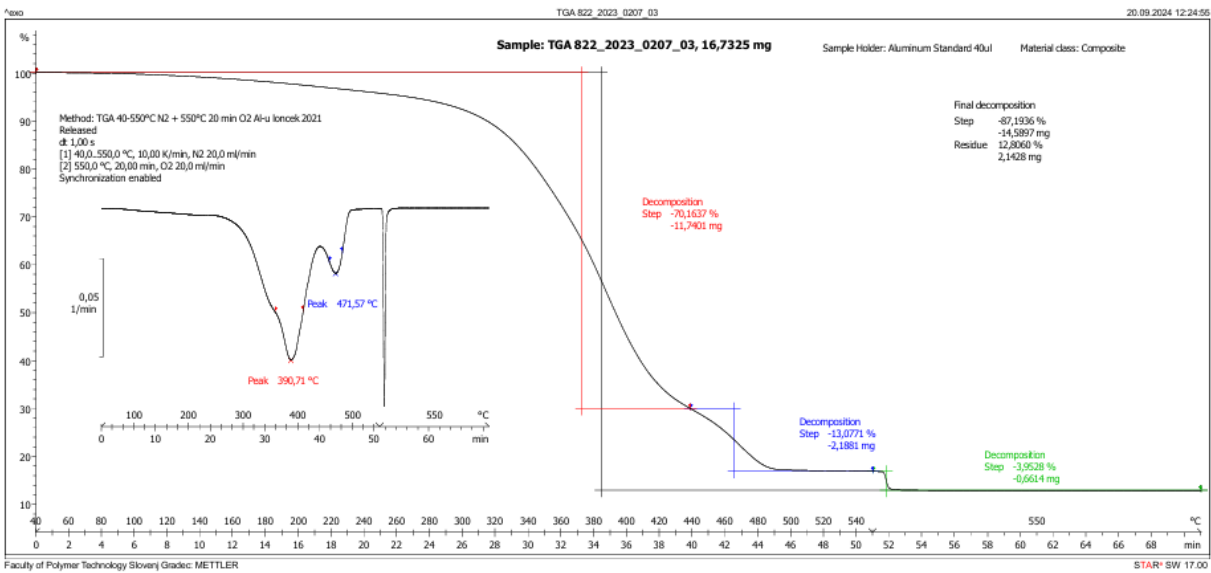
Slika 24: Graf TGA analize vzorce 822_2023_0207_00



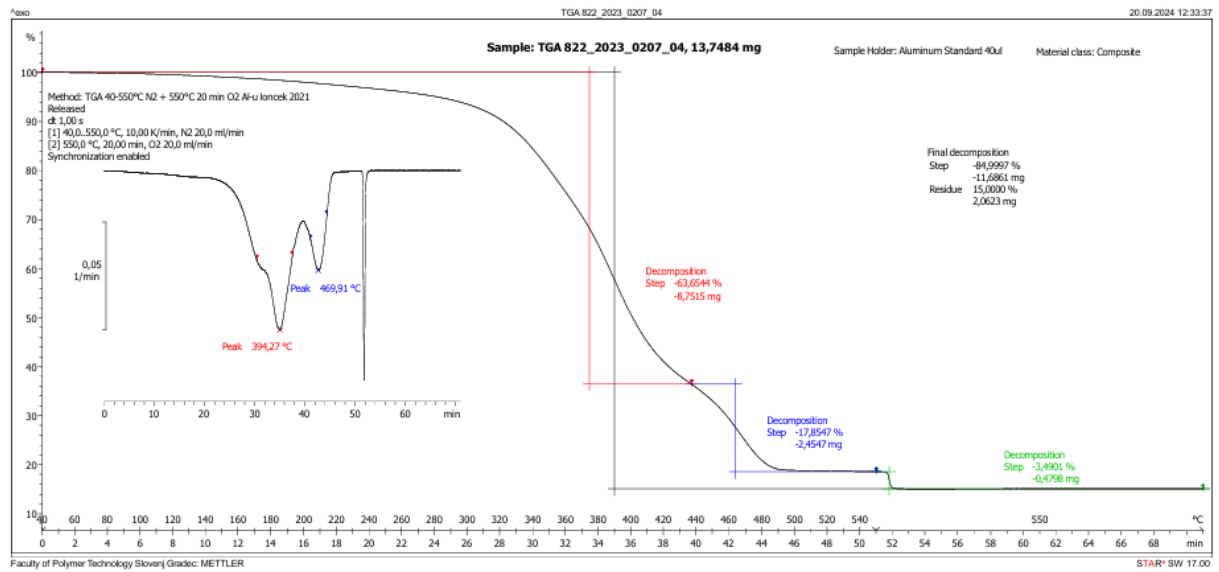
Slika 25: Graf TGA analize vzorce 822_2023_0207_01



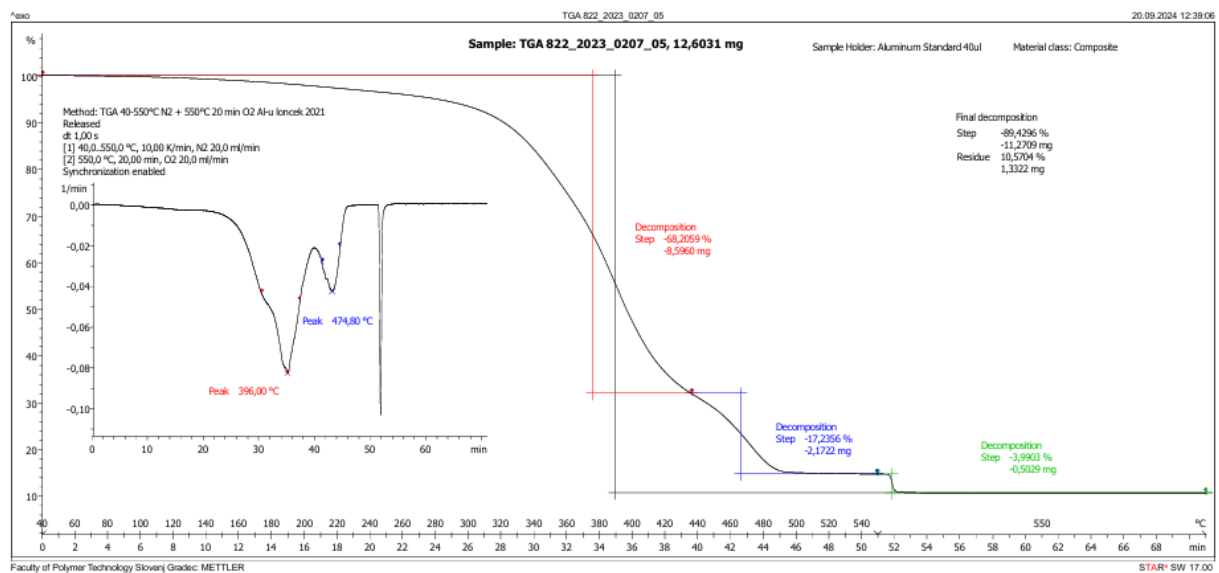
Slika 26: Graf TGA analize vzorce 822_2023_0207_02



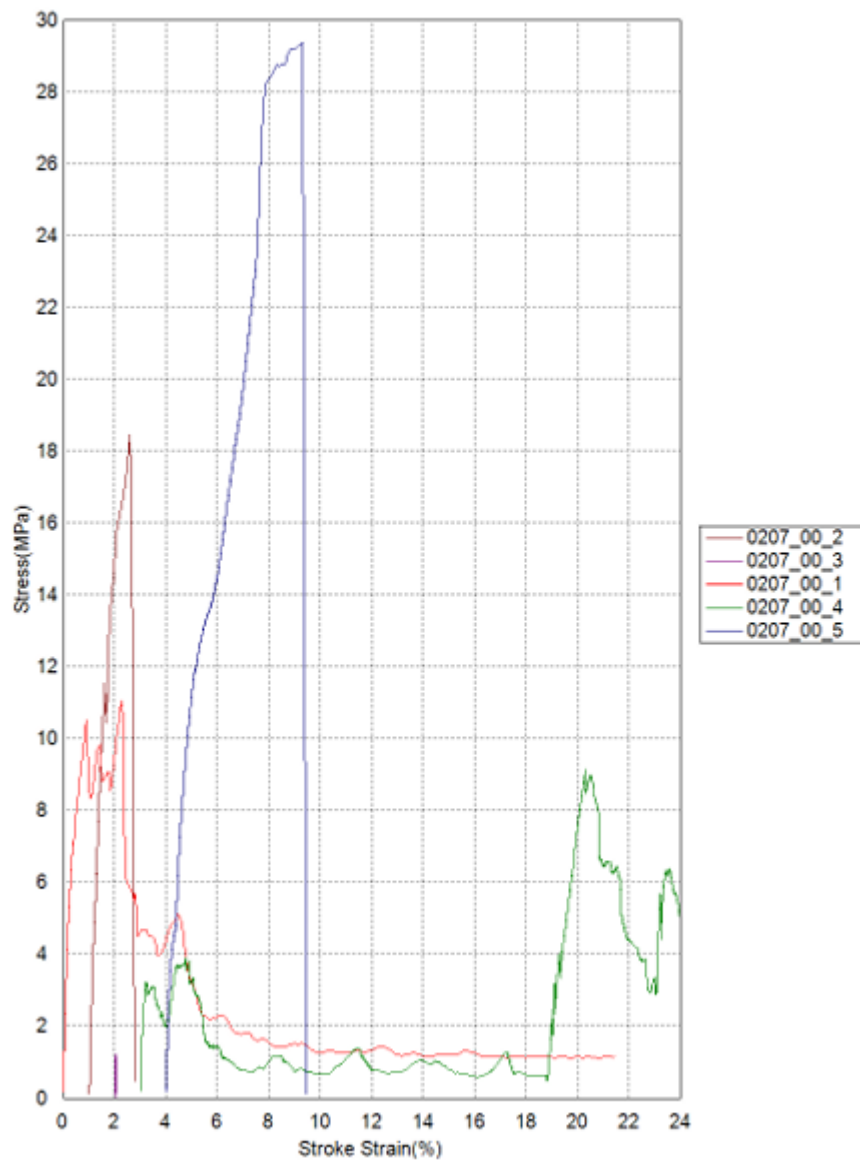
Slika 27: Graf TGA analize vzorce 822_2023_0207_03



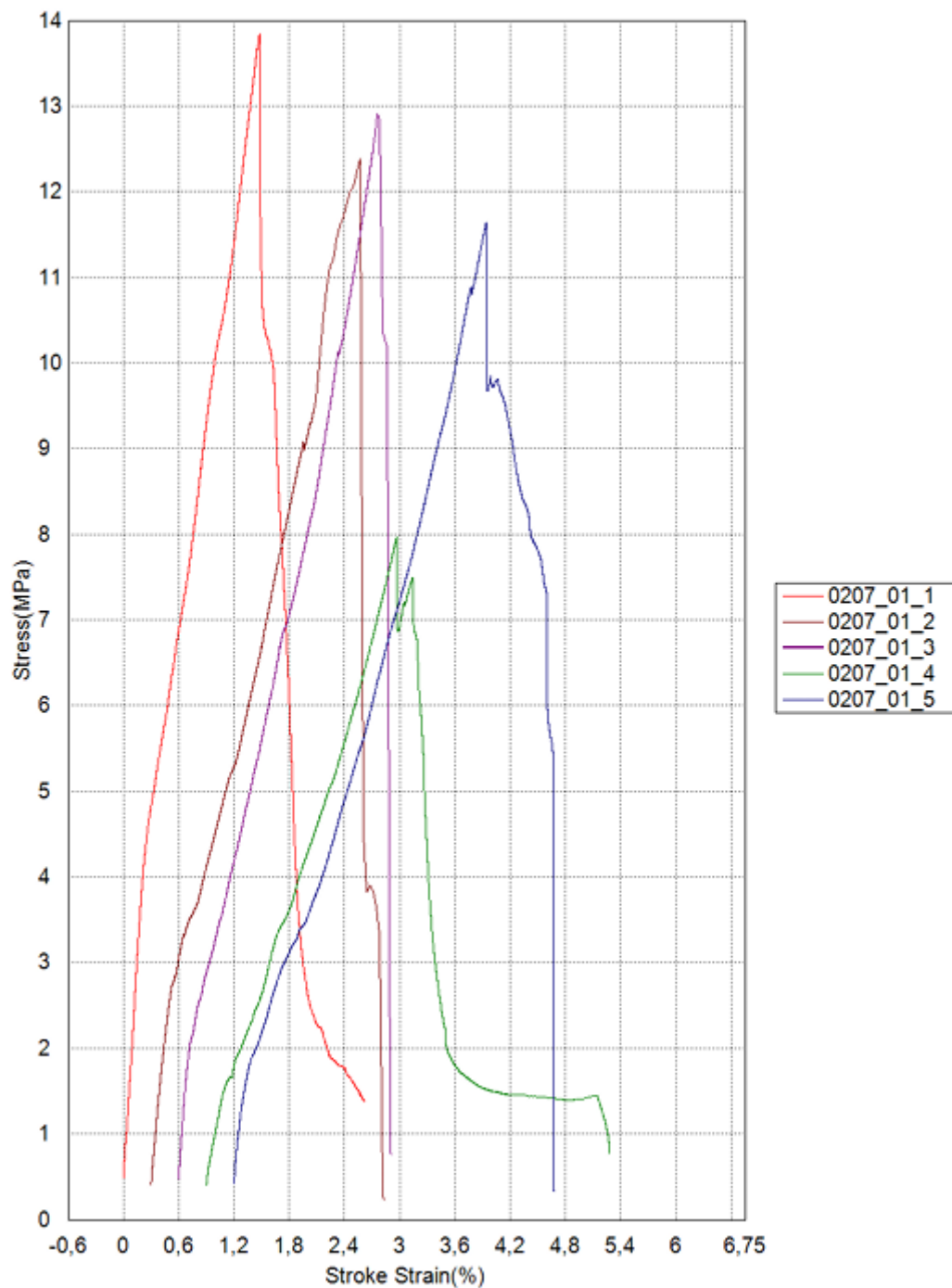
Slika 28: Graf TGA analize vzorce 822_2023_0207_04



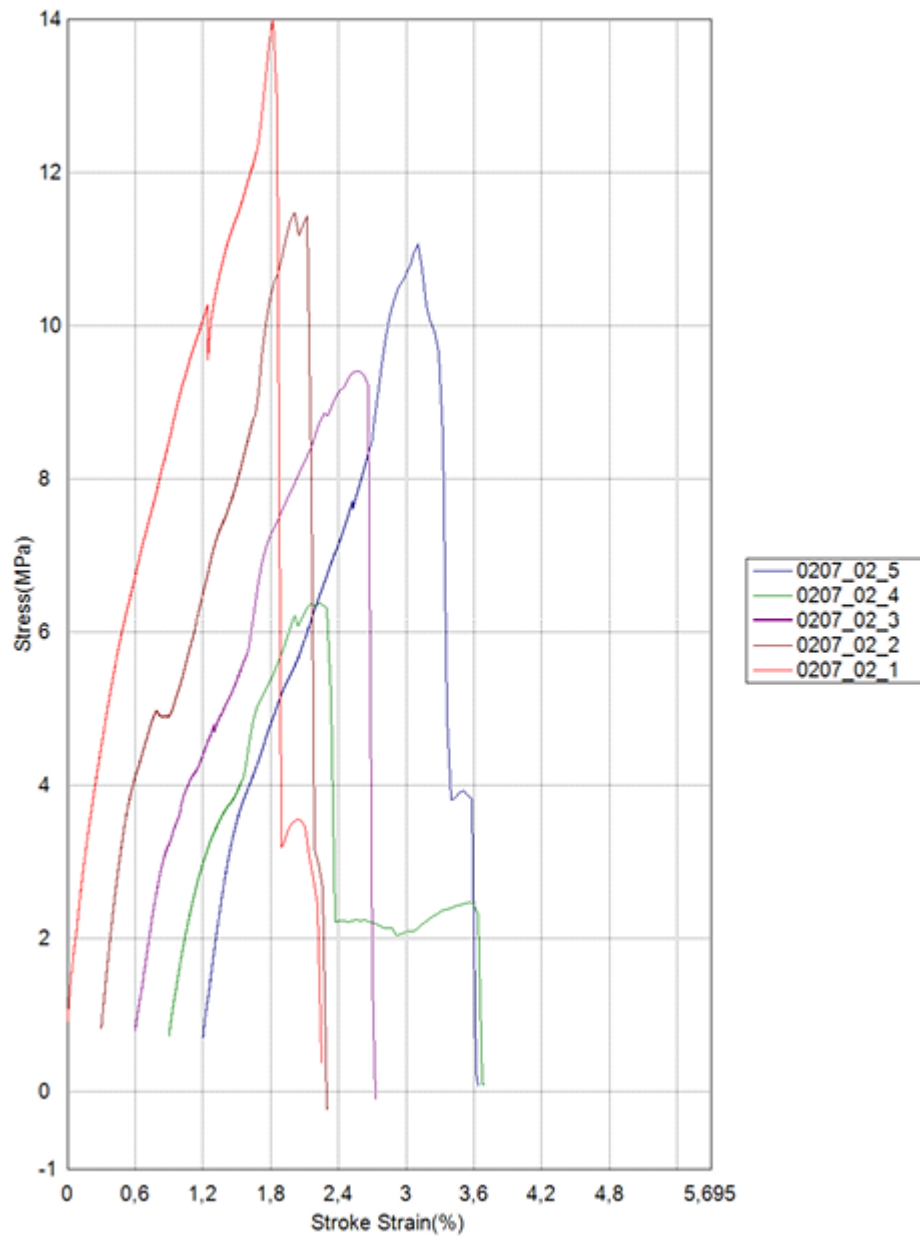
Slika 29: Graf TGA analize vzorce 822_2023_0207_05

Priloga 6: Grafi nateznega testa

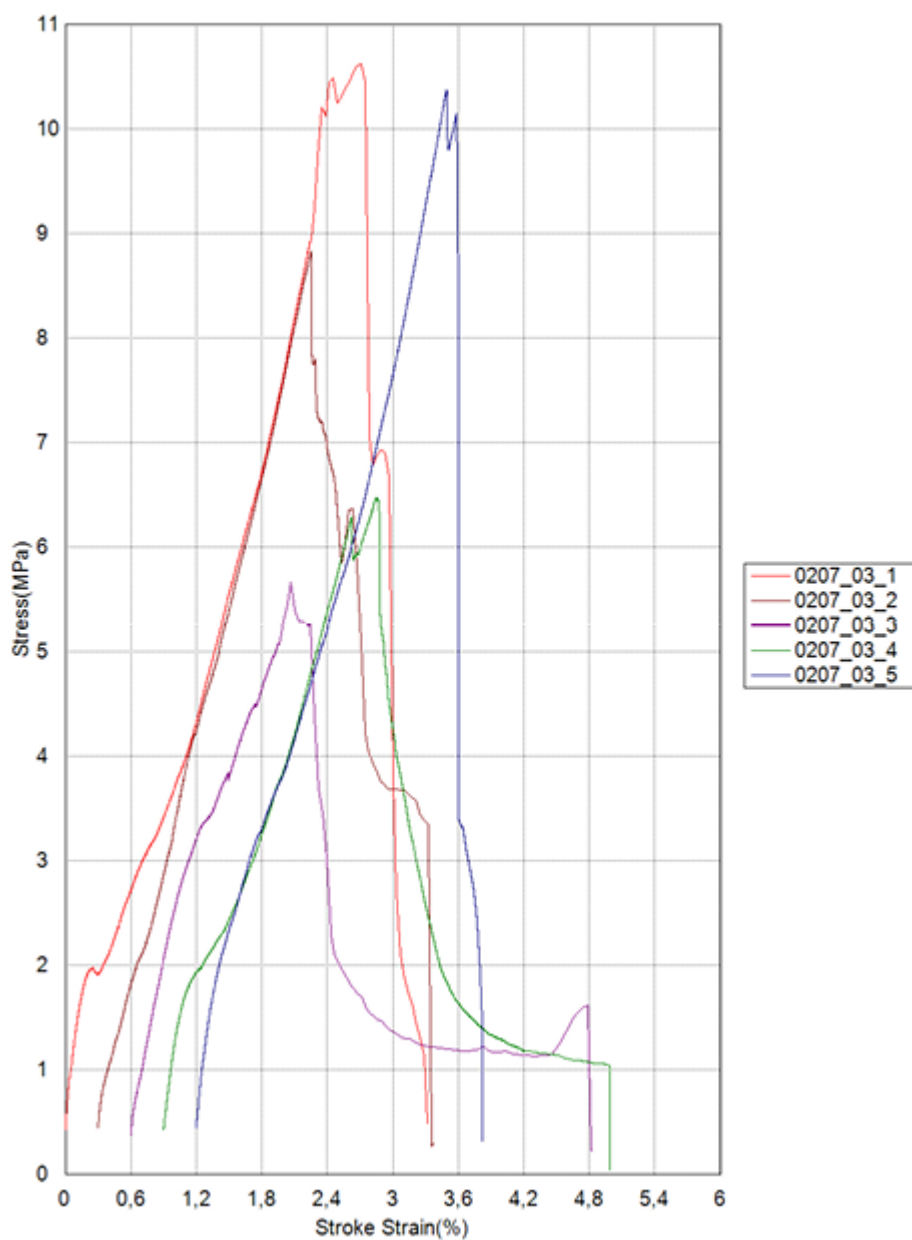
Slika 30: Graf natezne analize vzorce 822_2023_0207_00



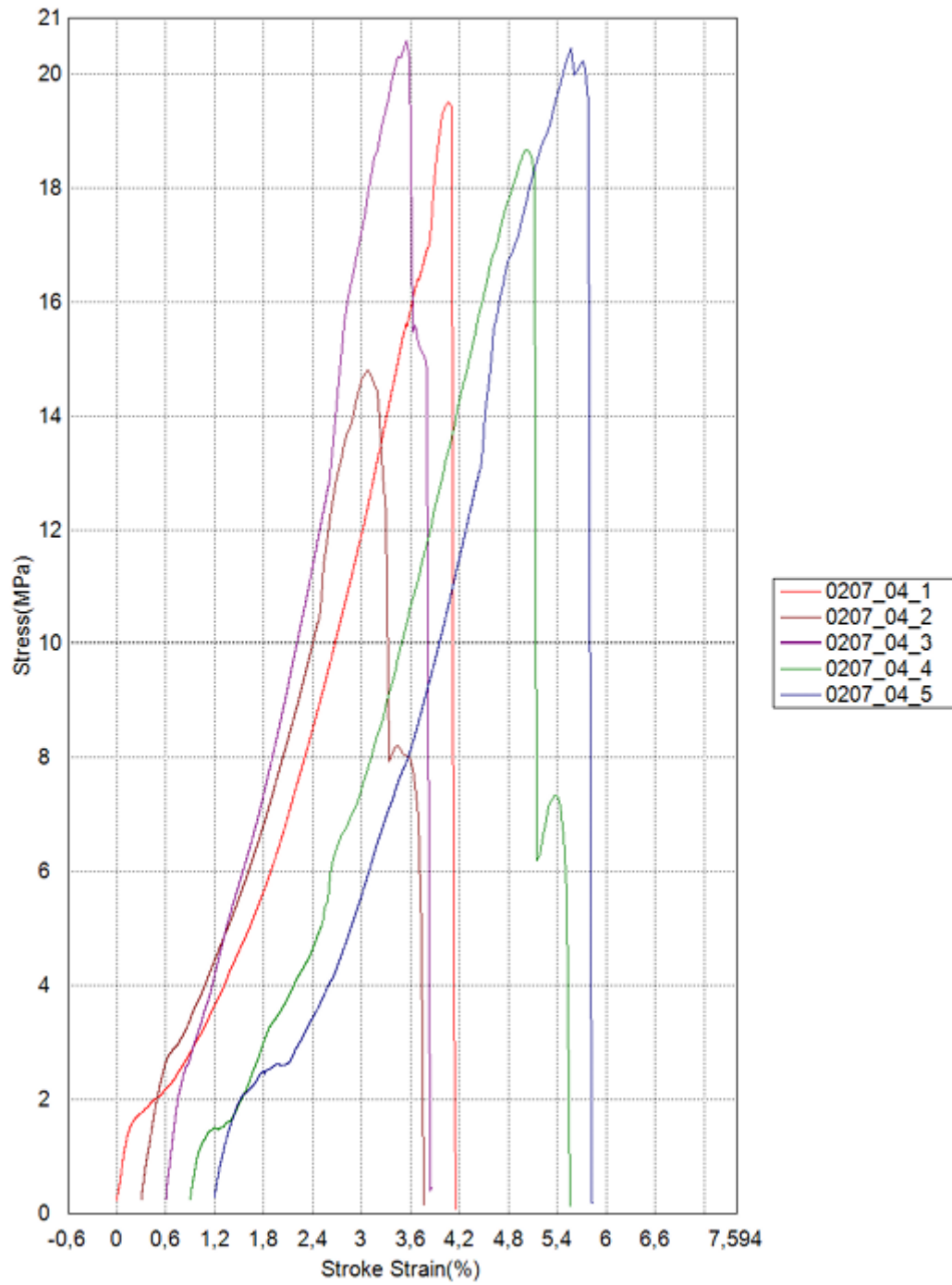
Slika 31: Graf natezne analize vzorce 822_2023_0207_01



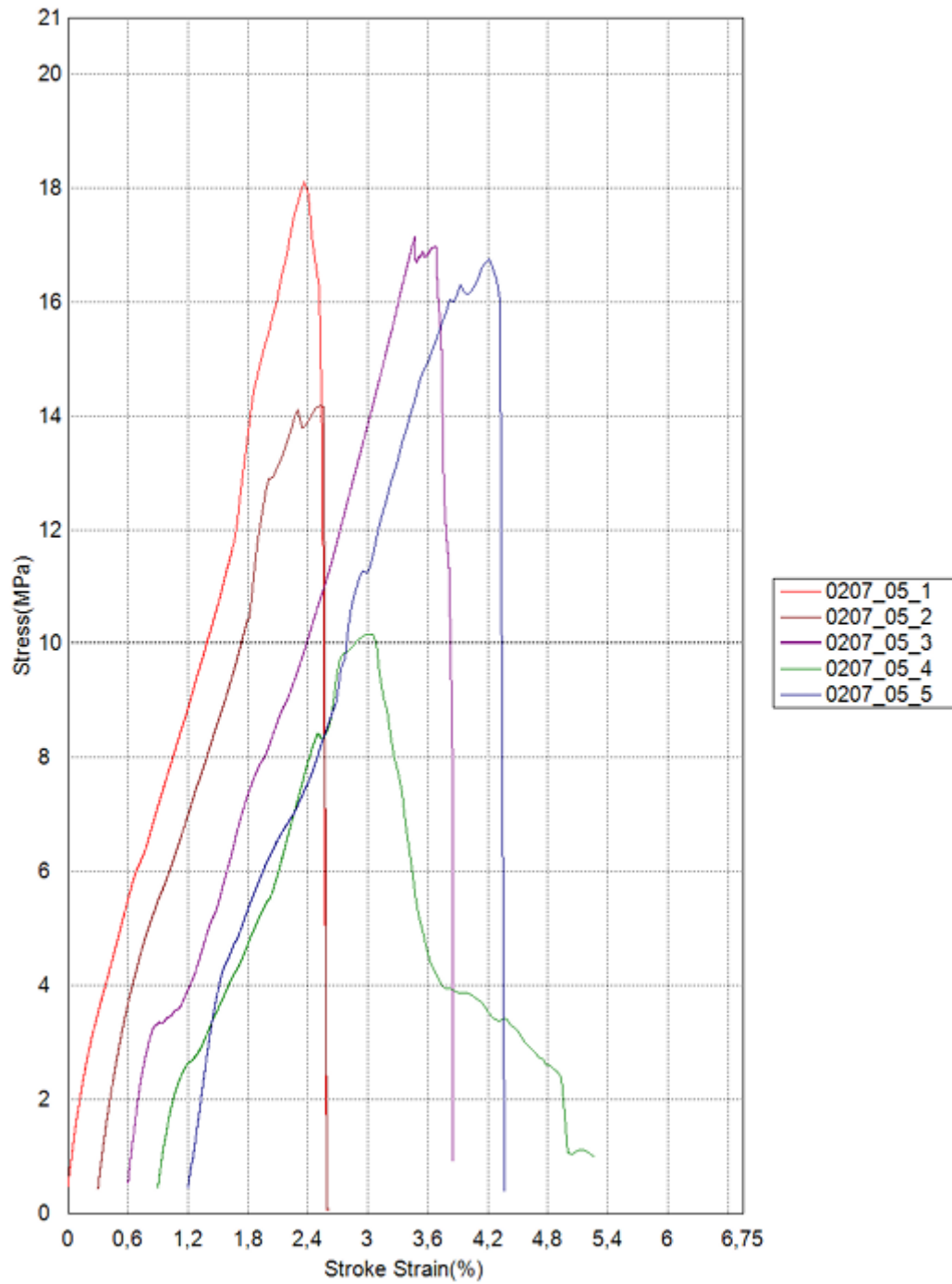
Slika 32: Graf natezne analize vzorce 822_2023_0207_02



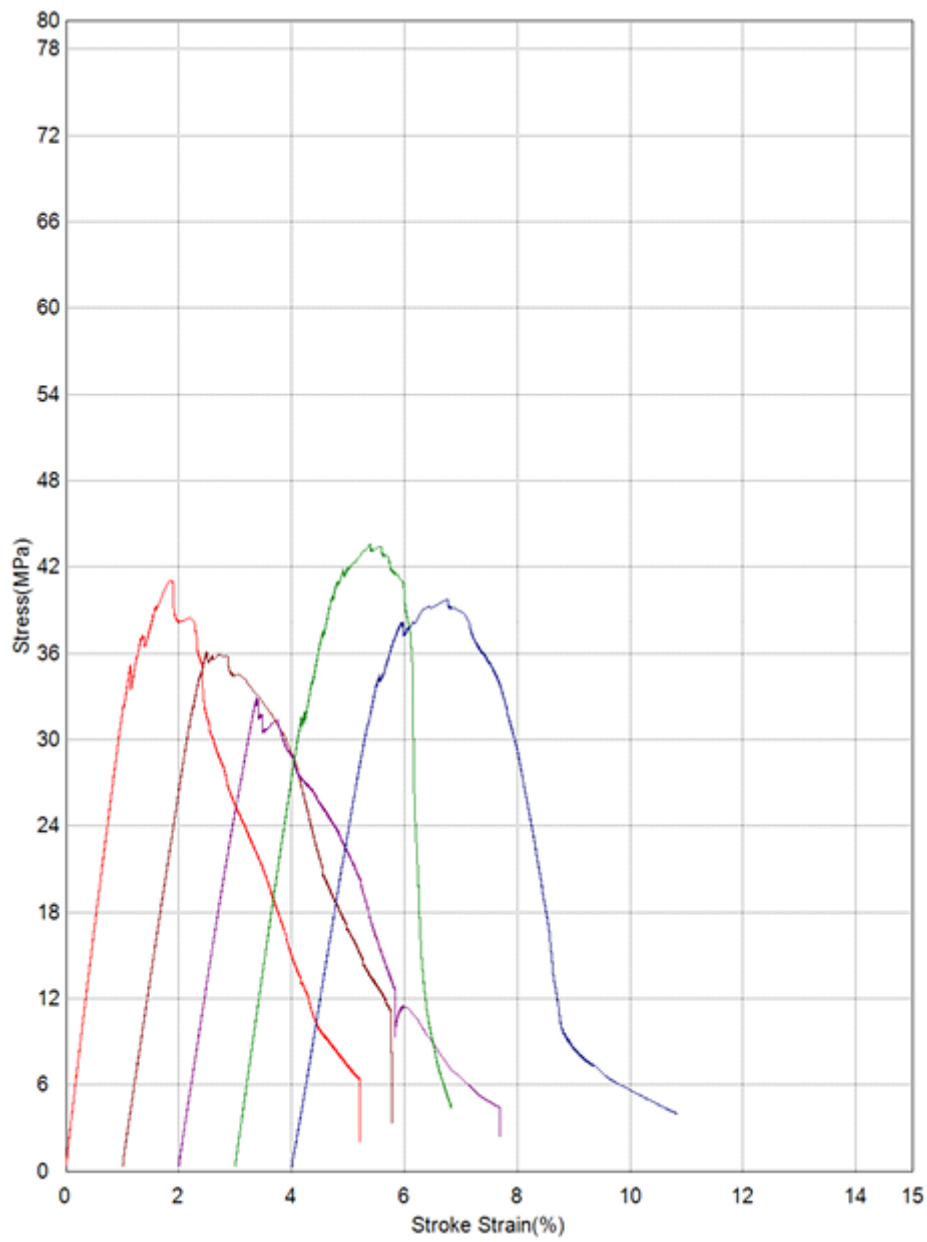
Slika 33: Graf natezne analize vzorce 822_2023_0207_03



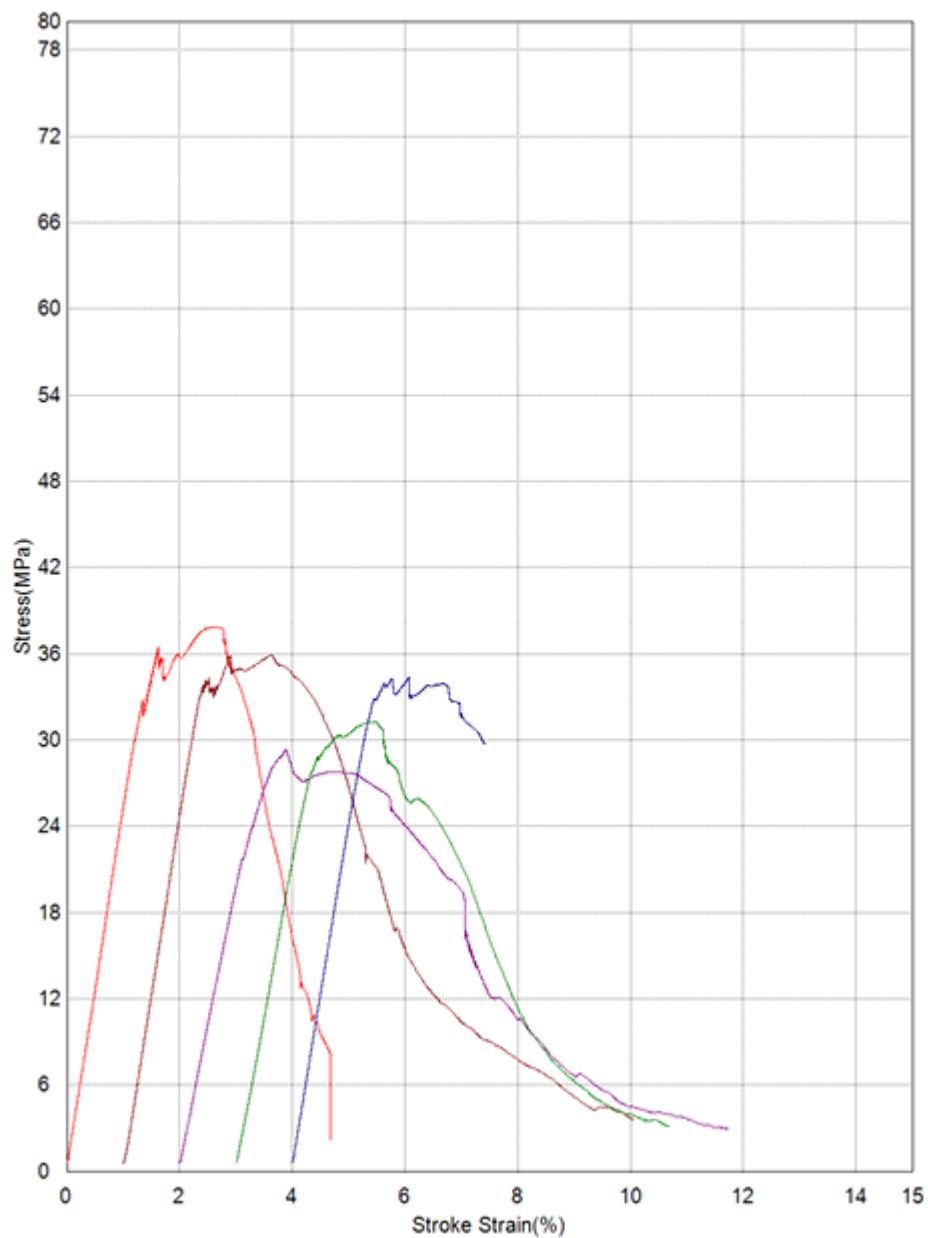
Slika 34: Graf natezne analize vzorce 822_2023_0207_04



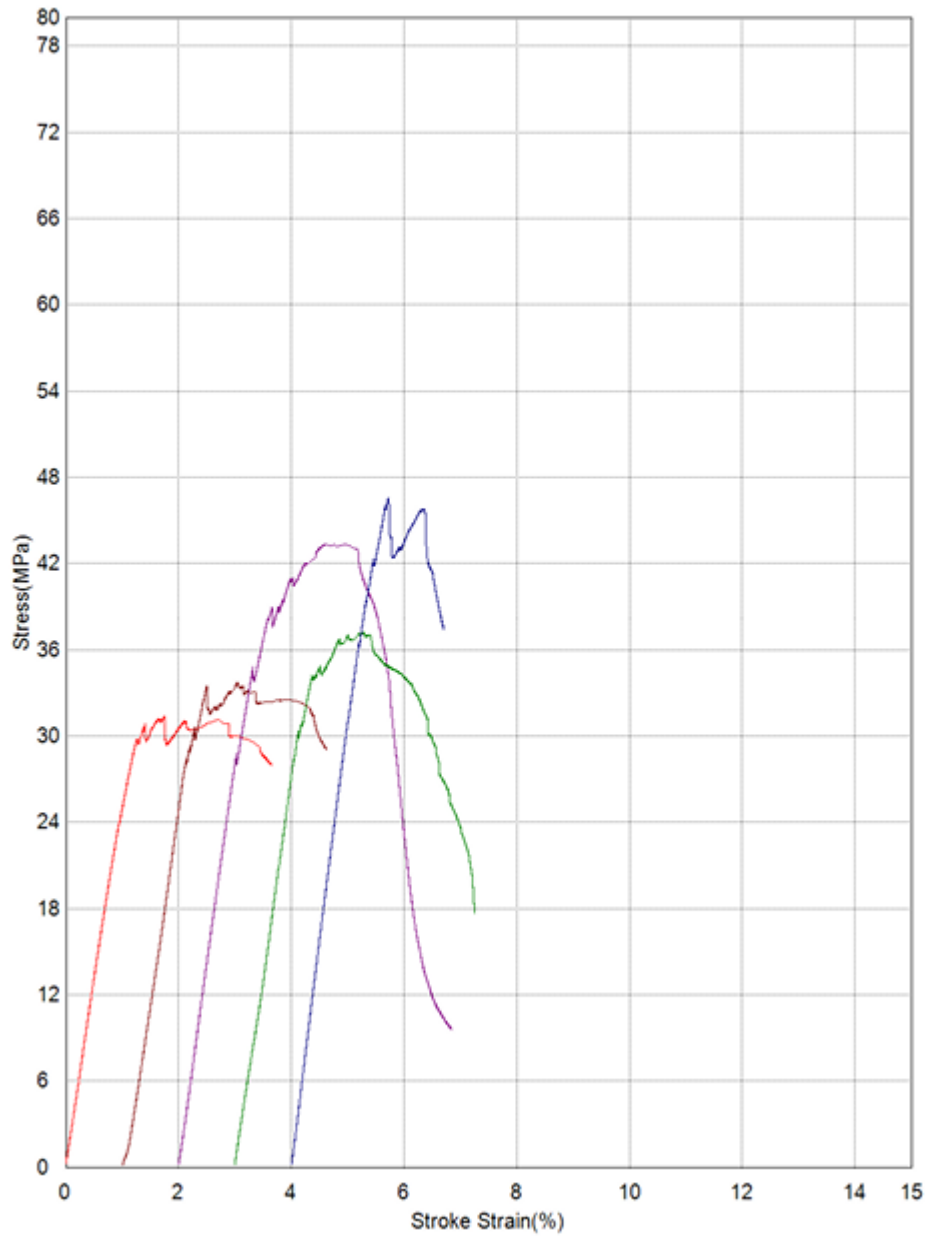
Slika 35: Graf natezne analize vzorce 822_2023_0207_05

Priloga 7: Grafi upogibnega testa

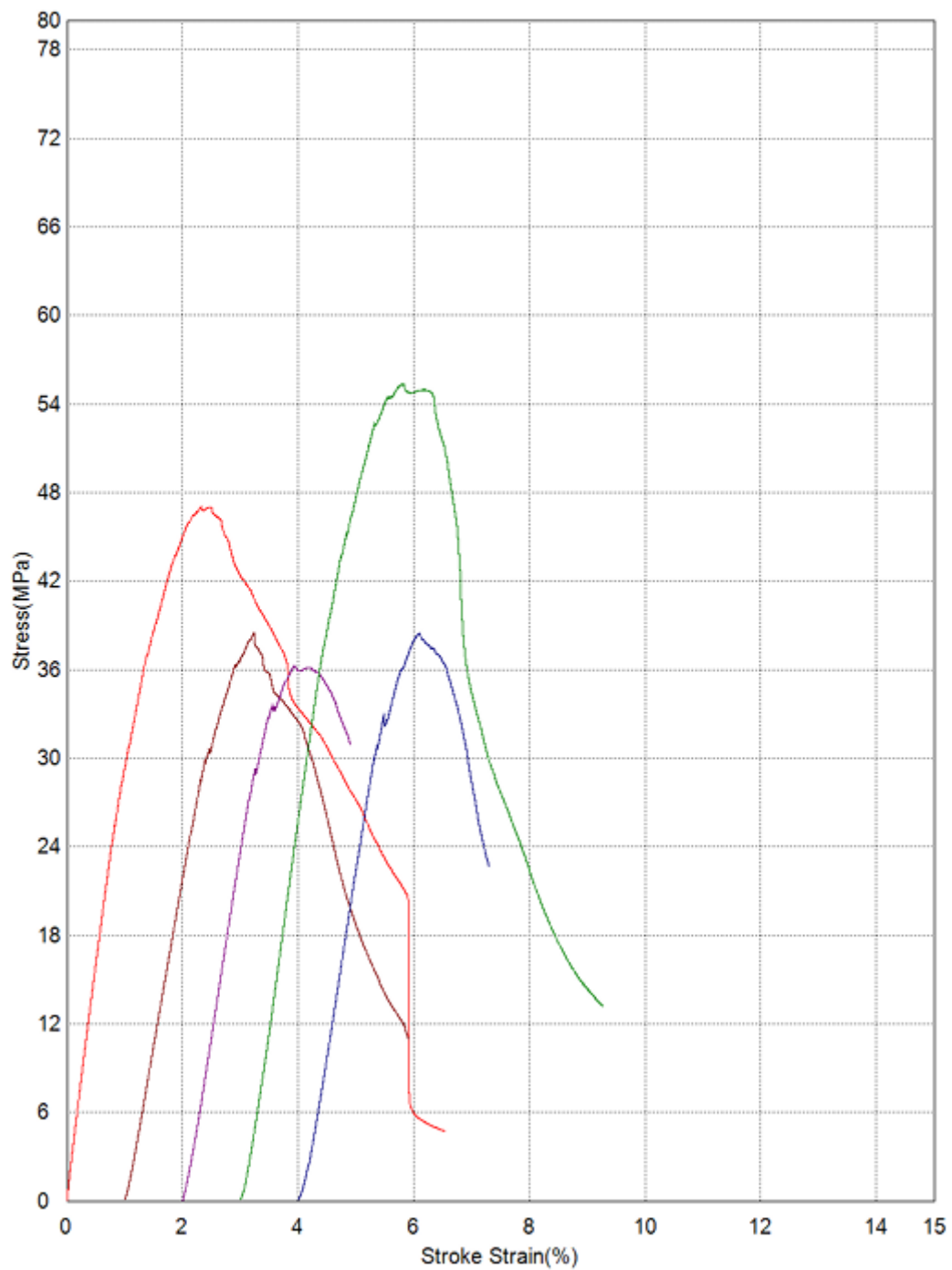
Slika 36: Graf upogibne analize vzorce 822_2023_0207_01



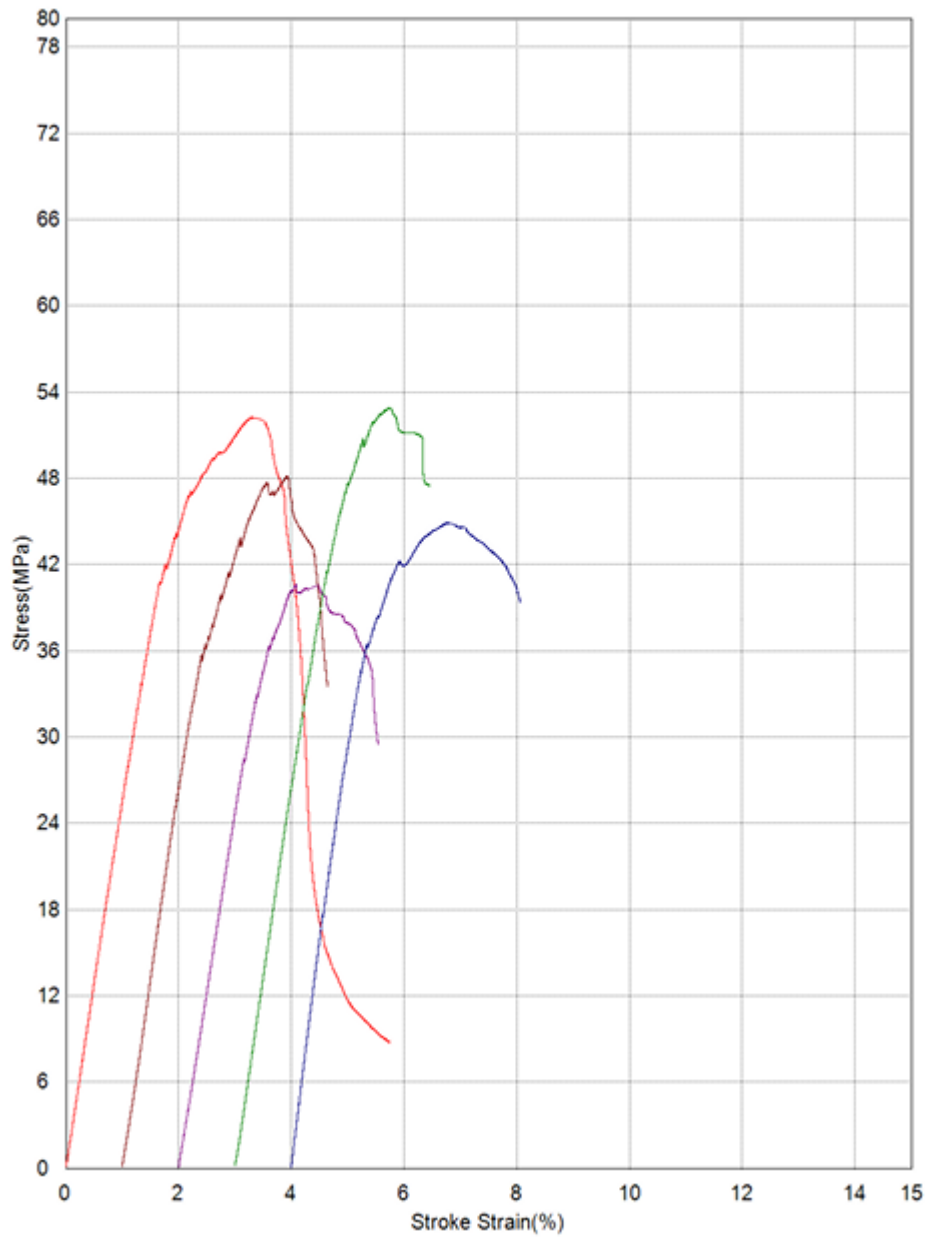
Slika 37: Graf upogibne analize vzorce 822_2023_0207_02



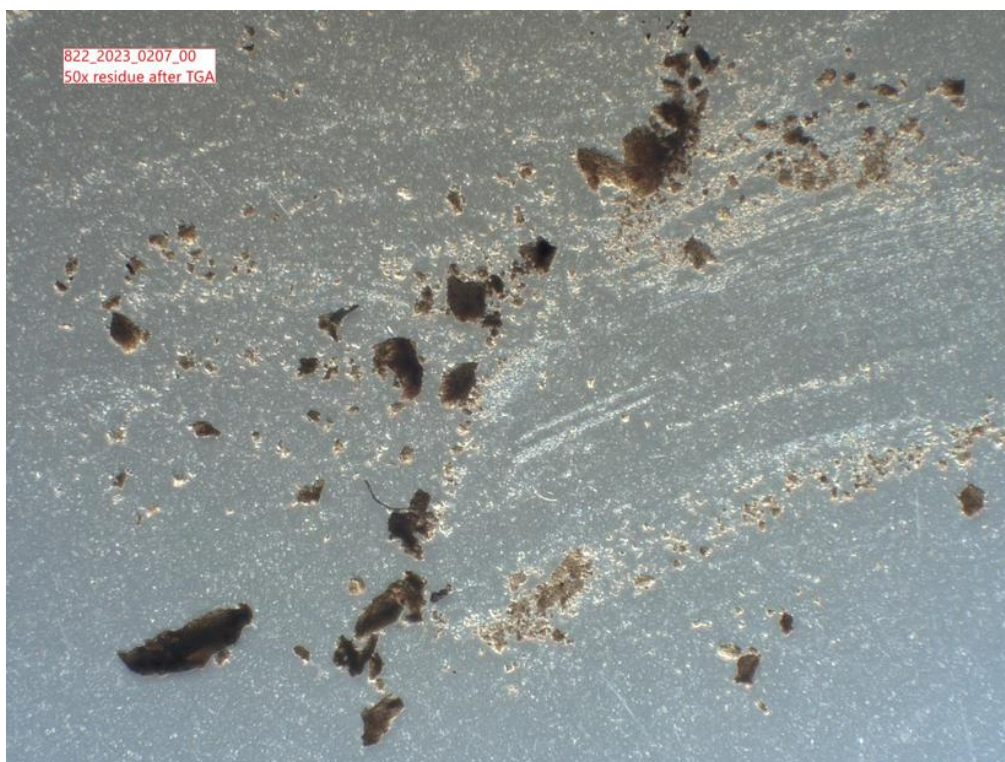
Slika 38: Graf upogibne analize vzorce 822_2023_0207_03



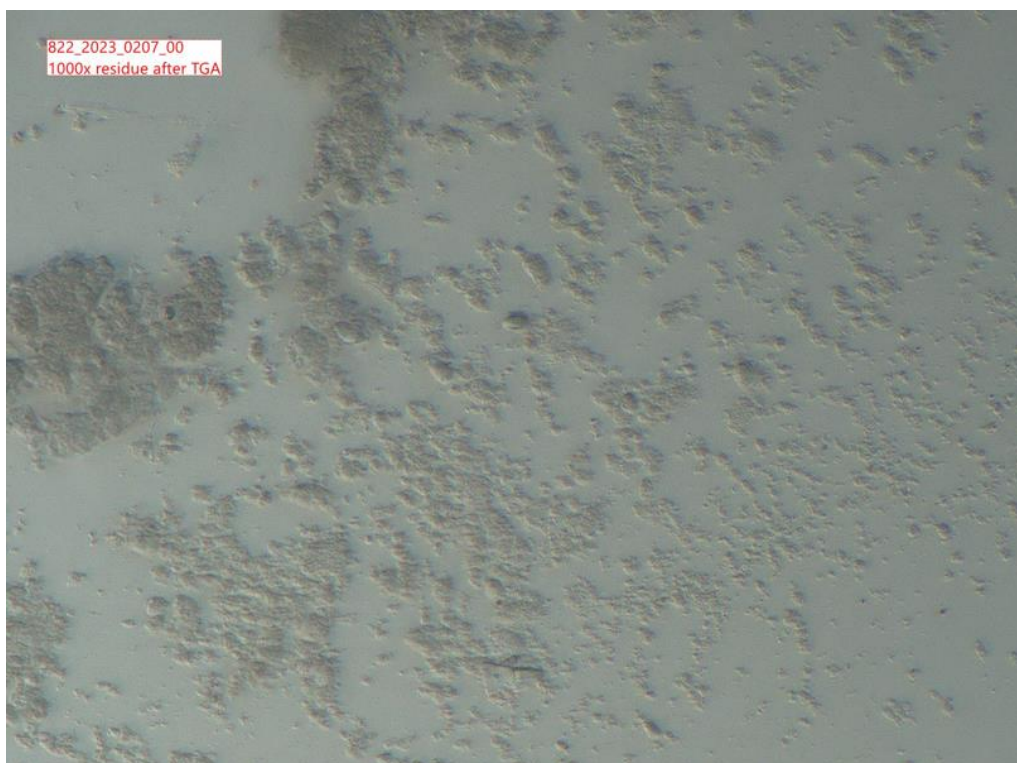
Slika 39: Graf upogibne analize vzorce 822_2023_0207_04



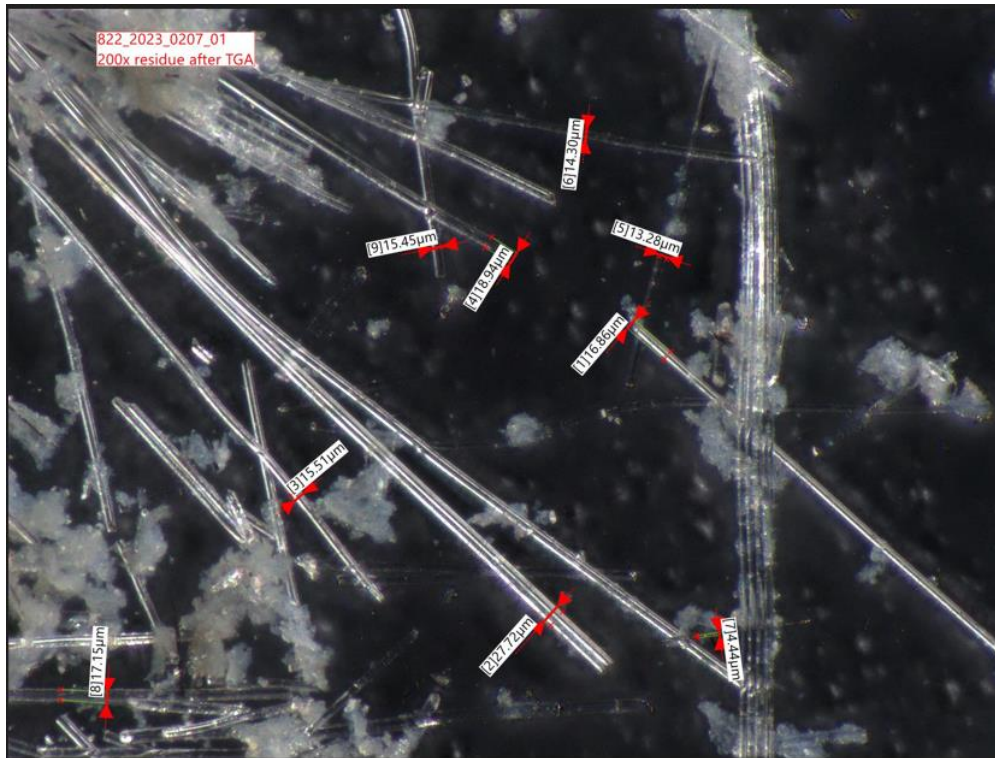
Slika 40: Graf upogibne analize vzorce 822_2023_0207_05

Priloga 8: Slike steklenih vlaken pod mikroskopom po TGA analizi

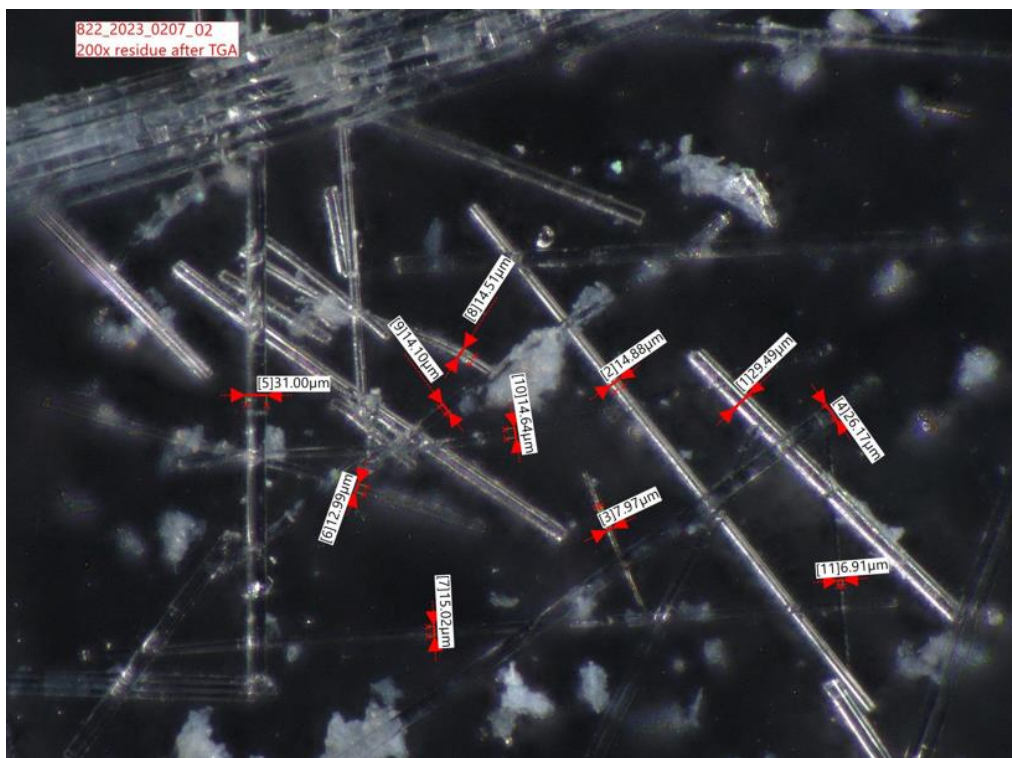
Slika 41: Slika vzorca 822_2023_0207_00 po TGA analizi pod mikroskopom s 50-x povečavo



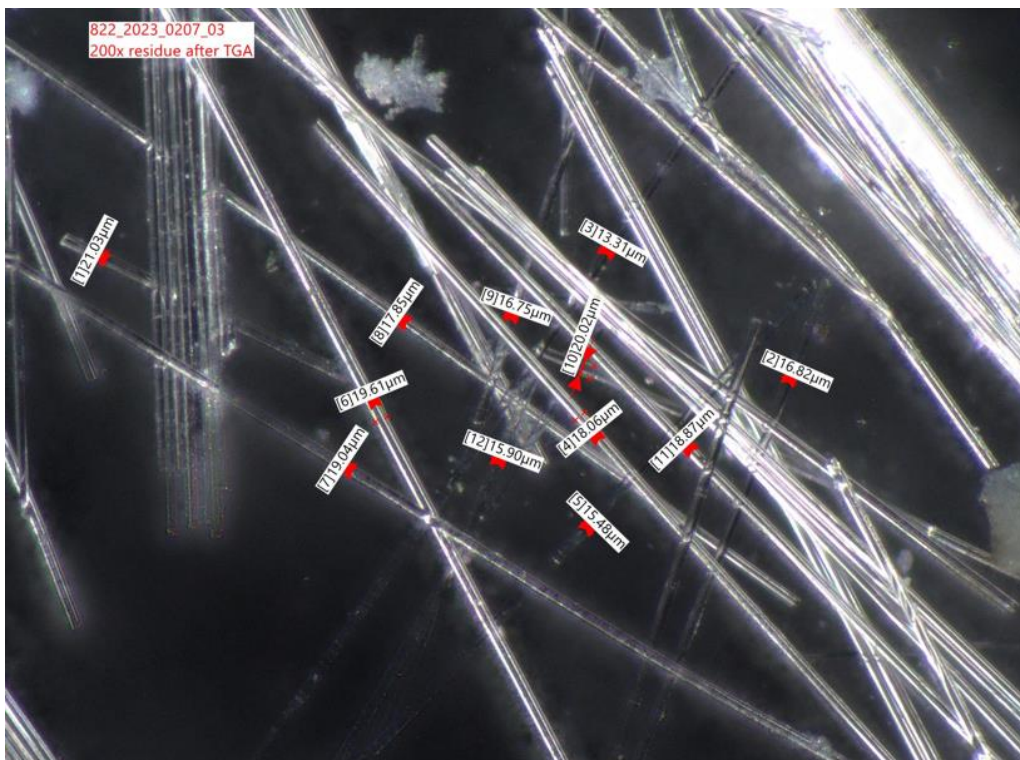
Slika 42: Slika vzorca 822_2023_0207_00 po TGA analizi pod mikroskopom s 1000-x povečavo



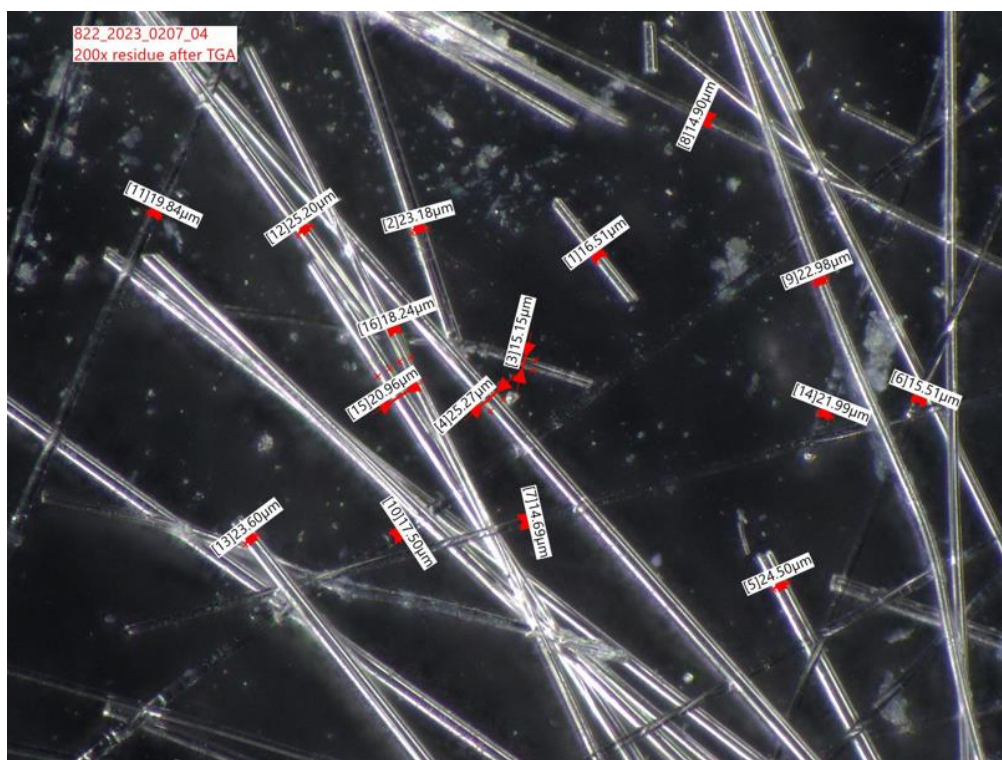
Slika 43: Slika vzorca 822_2023_0207_01 po TGA analizi pod mikroskopom z 200-x povečavo



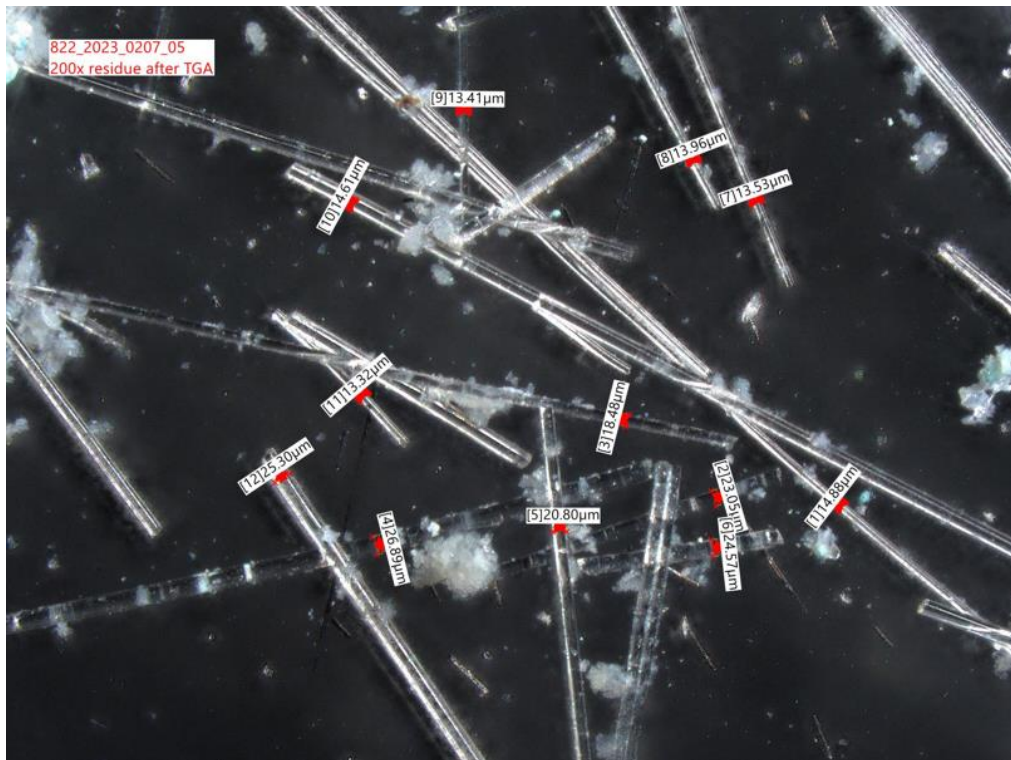
Slika 44: Slika vzorca 822_2023_0207_02 po TGA analizi pod mikroskopom z 200-x povečavo



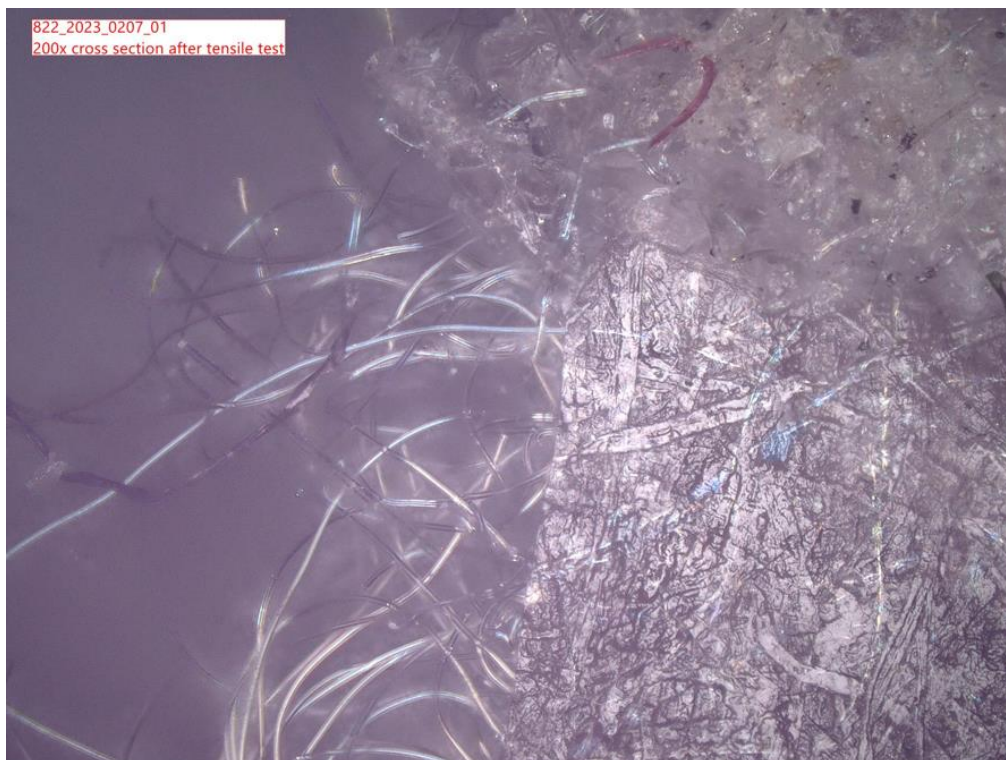
Slika 45: Slika vzorca 822_2023_0207_03 po TGA analizi pod mikroskopom z 200-x povečavo



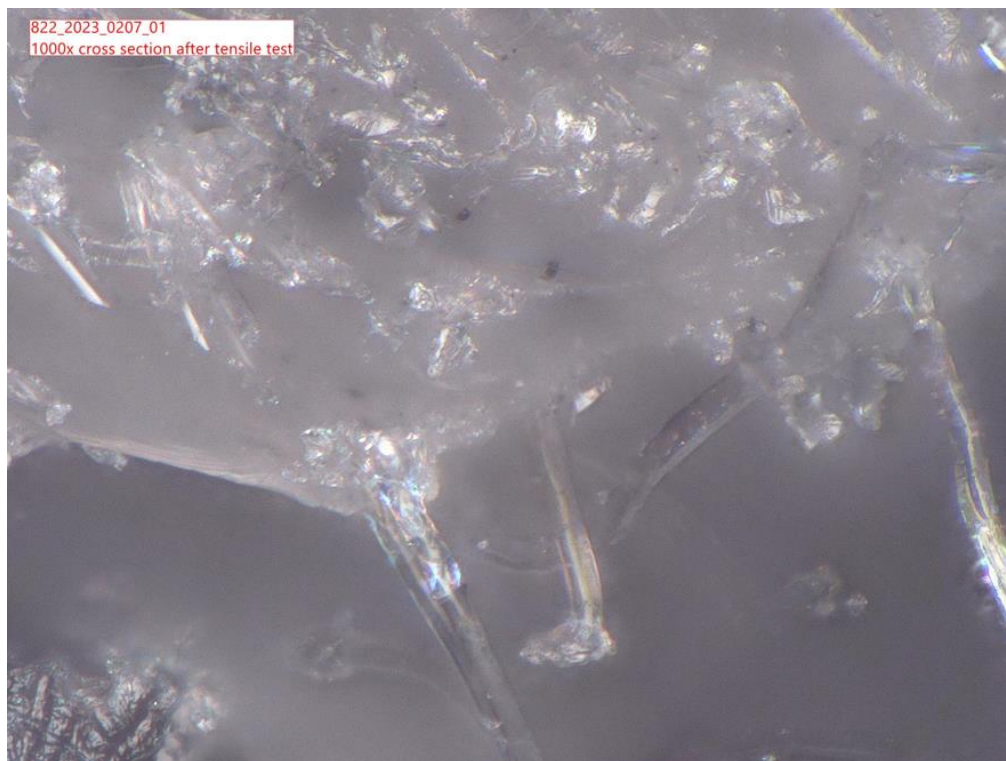
Slika 46: Slika vzorca 822_2023_0207_04 po TGA analizi pod mikroskopom z 200-x povečavo



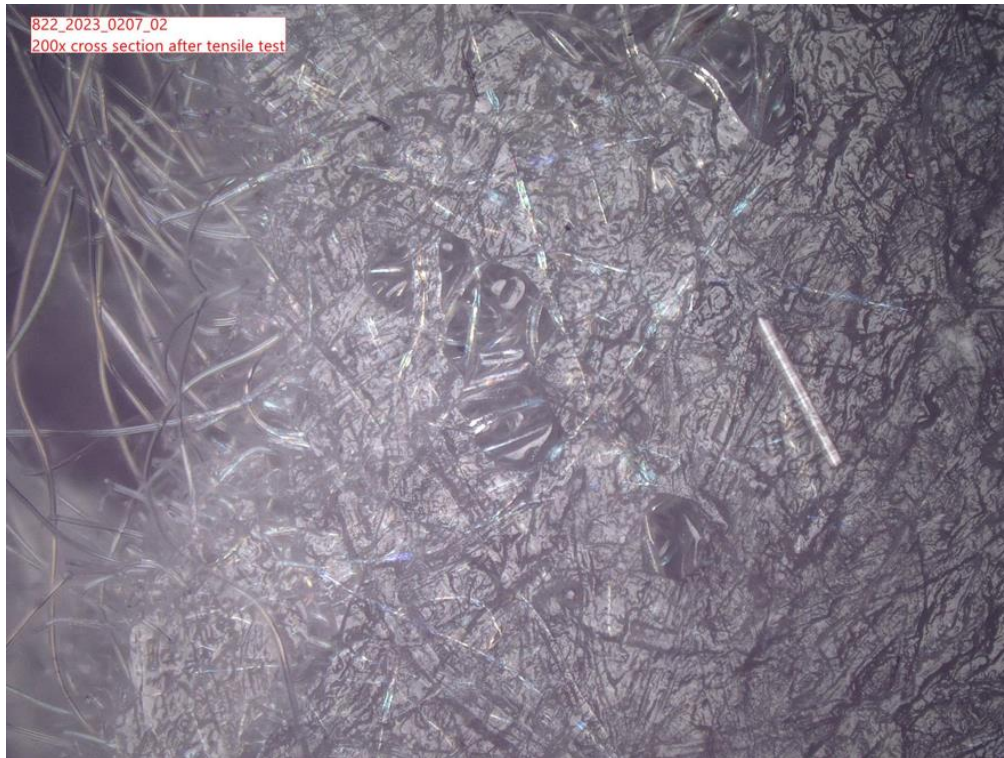
Slika 47: Slika vzorca 822_2023_0207_05 po TGA analizi pod mikroskopom z 200-x povečavo

Priloga 9: Slike steklenih vlaken pod mikroskopom po nateznem testu

Slika 48: Slika vzorca 822_2023_0207_01 po nateznem testu pod mikroskopom s 200-x povečavo – matrica s smolo



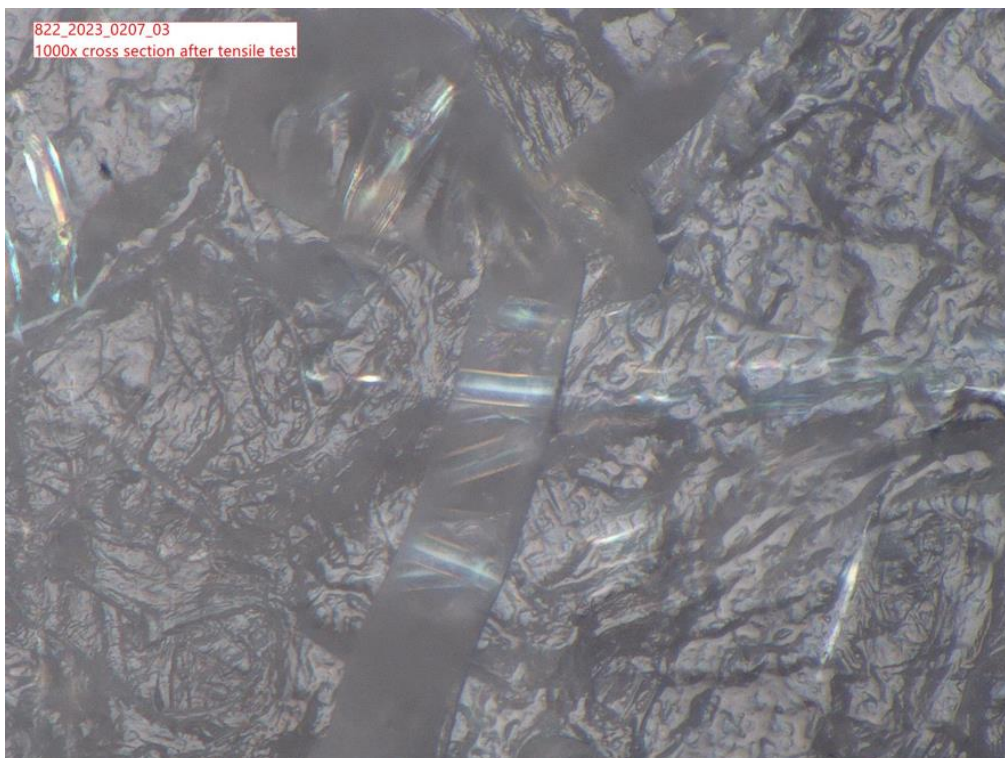
Slika 49: Slika vzorca 822_2023_0207_01 po nateznem testu pod mikroskopom s 1000-x povečavo – prepojenost smole z vlakni



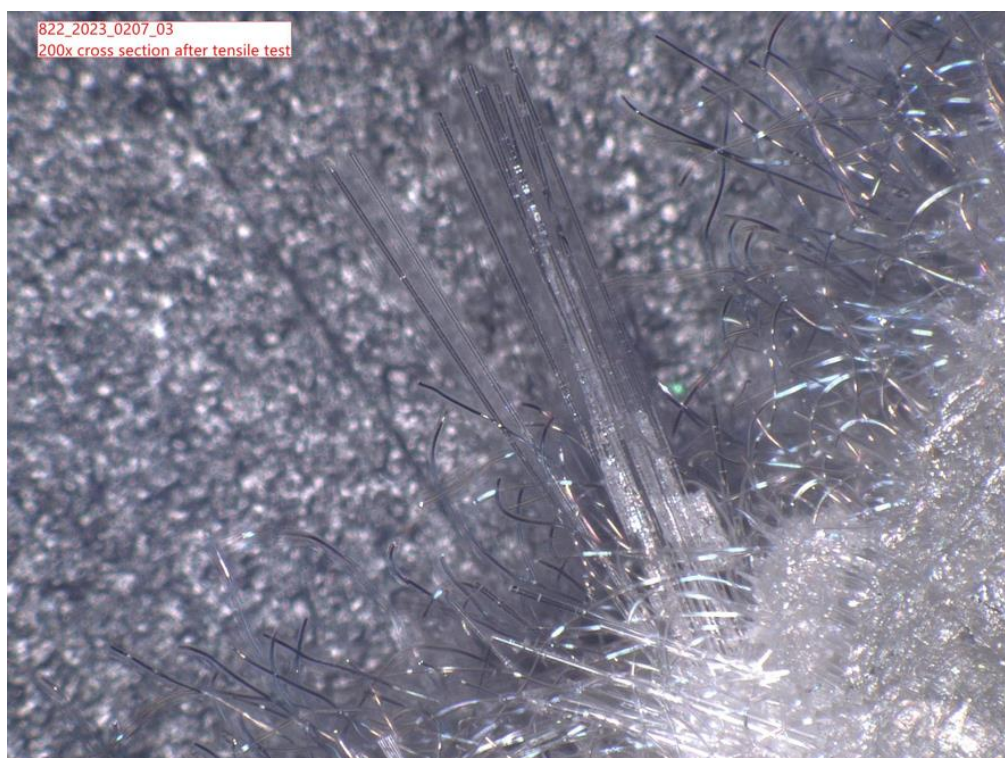
Slika 50: Slika vzorca 822_2023_0207_02 po nateznem testu pod mikroskopom s 200-x povečavo – matrica s smolo in razpokami/mehurčki



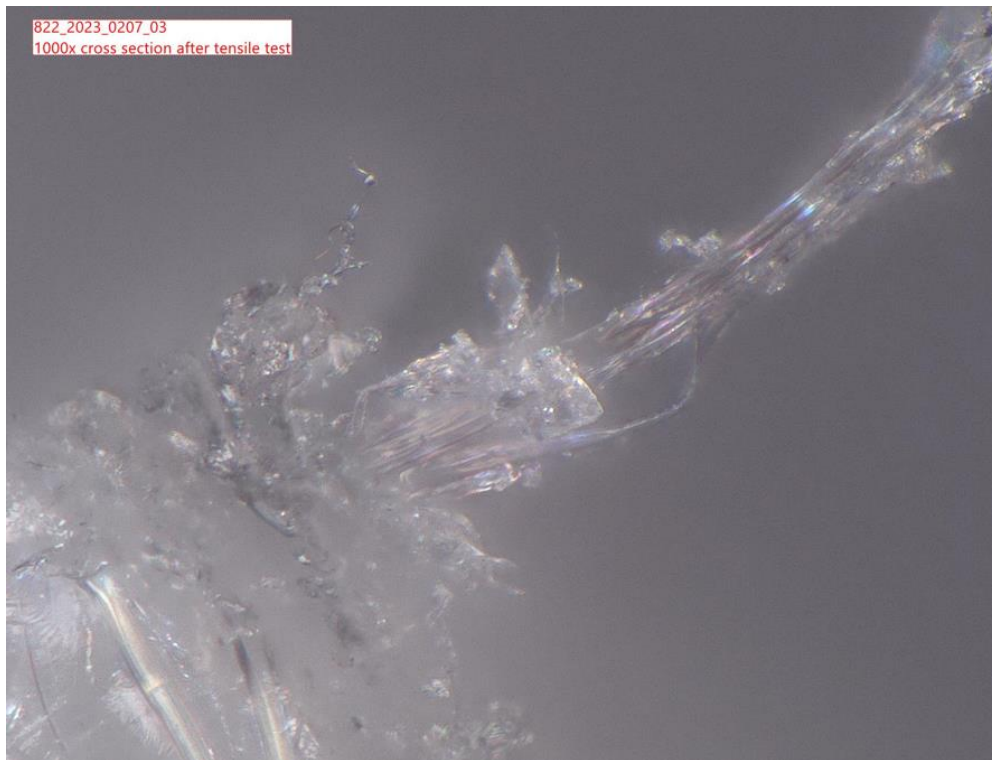
Slika 51: Slika vzorca 822_2023_0207_02 po nateznem testu pod mikroskopom s 1000-x povečavo – prepojenost smole z vlakni



Slika 52: Slika vzorca 822_2023_0207_03 po nateznem testu pod mikroskopom s 1000-x povečavo – matrica s smolo in razpokami/mehurčki



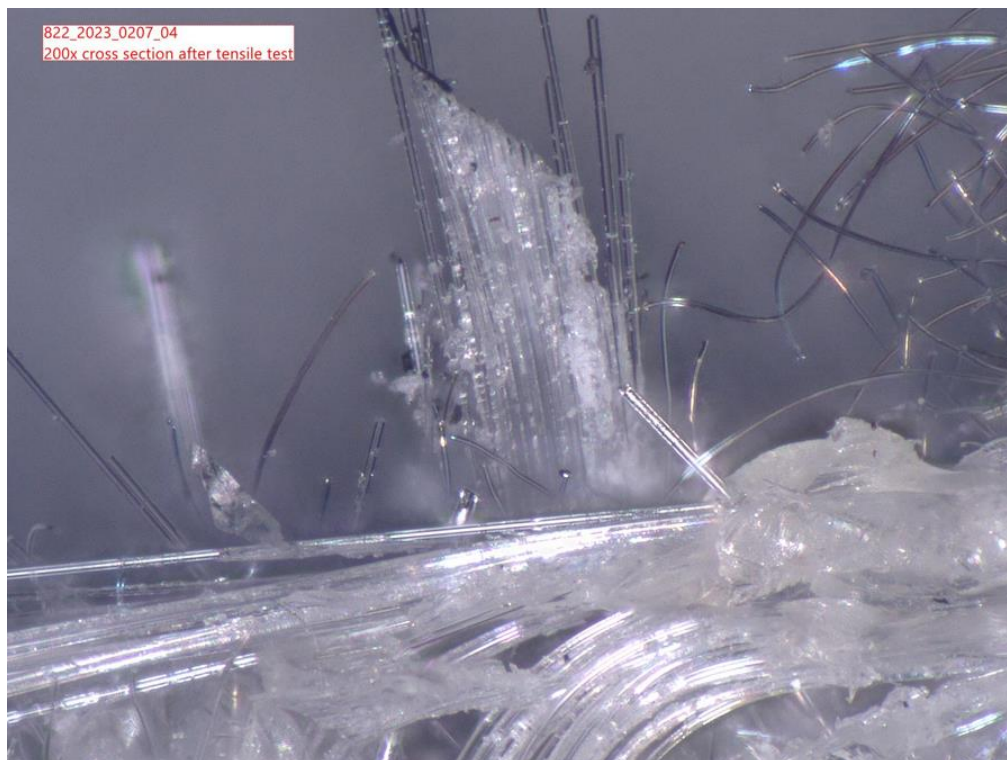
Slika 53: Slika vzorca 822_2023_0207_03 po nateznem testu pod mikroskopom s 1000-x povečavo – usmerjenost vlaken



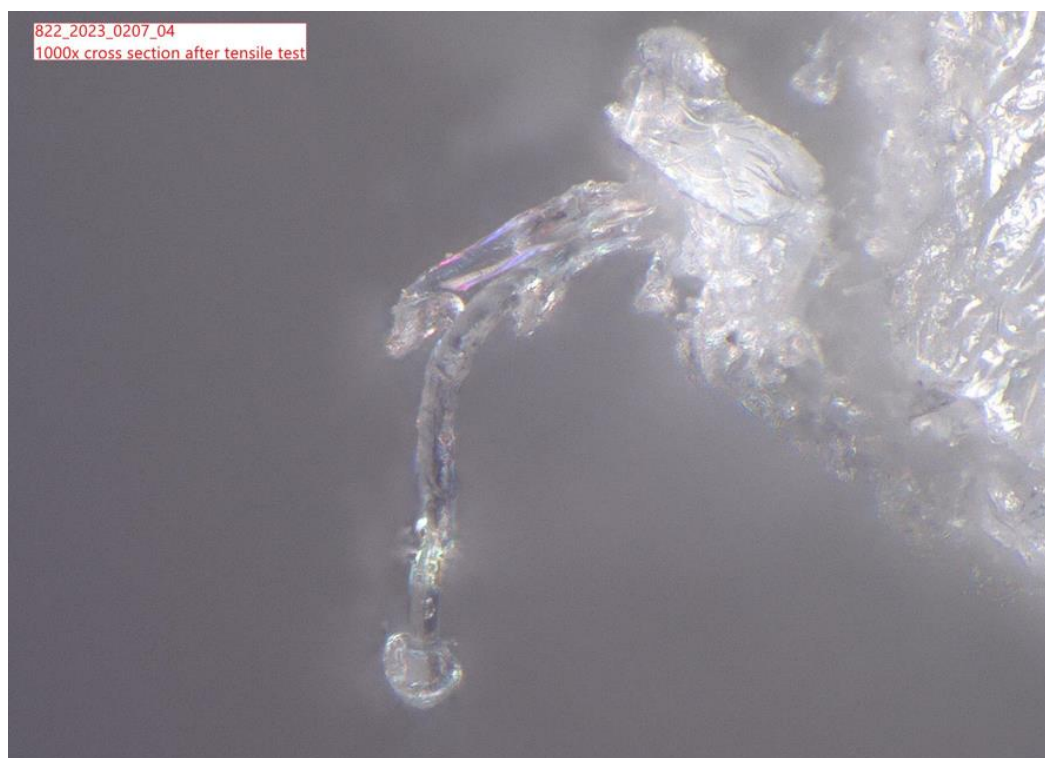
Slika 54: Slika vzorca 822_2023_0207_03 po nateznem testu pod mikroskopom s 1000-x povečavo – prepojenost smole z vlakni



Slika 55: Slika vzorca 822_2023_0207_04 po nateznem testu pod mikroskopom s 200-x povečavo – matrica s smolo in razpokami/mehurčki



Slika 56: Slika vzorca 822_2023_0207_04 po nateznem testu pod mikroskopom z 200-x povečavo – usmerjenost vlaken



Slika 57: Slika vzorca 822_2023_0207_04 po nateznem testu pod mikroskopom s 1000x povečavo – prepojenost smole s vlakni



Slika 58: Slika vzorca 822_2023_0207_05 po nateznem testu pod mikroskopom s 200-x povečavo – matrica s smolo in razpokami/mehurčki



Slika 59: Slika vzorca 822_2023_0207_05 po nateznem testu pod mikroskopom s 200-x povečavo – usmerjenost vlaken



Slika 60: Slika vzorca 822_2023_0207_05 po nateznem testu pod mikroskopom s 1000-x povečavo – prepojenost smole s vlakni