

MEHANSKE IN TERMIČNE LASTNOSTI ZAMREŽENIH POLIESTROV IN POLIESTRSKIH KOMPOZITOV

MECHANICAL AND THERMAL PROPERTIES OF CURED POLYESTERS AND POLYESTER COMPOSITES

**Katarina Rot¹, Miroslav Huskič², Matjaž Makarovič³, Tanja Ljubič Mlakar¹,
Majda Žigon²**

¹SALONIT ANHOVO, Gradbeni materiali, d.d., Vojkova 1, 5210 Anovo, Slovenija

²Kemijski inštitut, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenija

³Zavod za gradbeništvo Slovenije, Dimičeva 12, 1000 Ljubljana, Slovenija

Prejem rokopisa - received: 2000-01-21; sprejem za objavo - accepted for publication: 2000-03-21

V delu predstavljamo rezultate raziskave o vplivih sestave in lastnosti nenasičenih poliestrskih smol na mehanske in termične lastnosti zamreženih poliestrov in na mehanske lastnosti s steklenimi vlakni ojačenih poliestrskih kompozitov. Sestavo poliestrov smo spreminjali z razmerjem med komponentami nenasičenih poliestrskih smol (maleinanhidrid, ftalanhidrid, propilen glikol, dietilen glikol, stiren). Viskoznost smo določili z rotacijskim viskozimetrom, dejansko sestavo z jedrsko magnetnoresonančno spektroskopijo (NMR), porazdelitev molskih mas z izključitveno kromatografijo (GPC), sproščeno toploto pri zamreževanju pa z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Zamreženim poliestrom smo z DSC določili tudi temperaturo steklastega prehoda. Z meritvami nateznih lastnosti zamreženih poliestrov in poliestrskih laminatov smo ugotavljali vplive sestave nenasičenih poliestrskih smol na interakcije s steklenimi vlakni in s tem na mehanske lastnosti poliestrskih kompozitov. Na podlagi rezultatov smo napovedali sestavo nenasičene poliestrske smole z največjimi interakcijami s steklenimi vlakni, ki bi bila najbolj primerna za izdelavo poliestrskih kompozitov.

Ključne besede: nenasičene poliestrske smole, termične lastnosti, poliestrski kompoziti, natezne lastnosti

The unsaturated polyester resins composition and properties influence on mechanical and thermal properties of cured polyesters and on mechanical properties of glass fibre reinforced polyesters were determined. The polyester composition was varied by changing the unsaturated polyester resins components ratio (maleic anhydride, phthalic anhydride, propylene glycol, diethylene glycol, styrene). Viscosity was determined by rotational viscosimeter, actual composition by nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR), molecular weight distributions by gel permeation chromatography (GPC) and heat generated during the curing reaction by differential scanning calorimetry (DSC). The glass transition temperature of cured polyesters was measured by DSC. Measuring tensile properties of cured polyesters and of glass fibre reinforced polyesters the effects of unsaturated polyester resin composition on interaction with glass fibre and consequently on the mechanical properties of polyester composites were evaluated. Based on these results, the composition of unsaturated polyester resin with improved interaction with glass fibre was predicted as the most adequate for polyester composites fabrication.

Key words: unsaturated polyester resins, thermal properties, polyester composites, tensile properties

1 UVOD

Namen raziskave poliestrskih kompozitov je bil ugotoviti primerno sestavo nenasičenega poliestra za centrifugalni postopek izdelave kvalitetnih poliestrskih cevi, ojačenih s steklenimi vlakni in kremenovim peskom. Na sestavo in lastnosti nenasičenih poliestrskih smol vplivamo z izbiro surovin (maleinanhidrid, ftalanhidrid, propilenglikol, dietilenglikol, stiren) in razmerji med njimi. Za sisteme z več spremenljivkami (razmerje med nasičeno in nenasičeno kislino, razmerje med razvejenim in linearnim etrskim glikolom, vsebnost stirena) je primerno načrtovanje poskusov s popolnim faktorskim eksperimentalnim načrtom. Z načrtovanjem poskusov in s statistično obdelavo rezultatov lahko napovemo sestavo nenasičene poliestrske smole z največjimi interakcijami s steklenimi vlakni in z največjim vplivom na natezno trdnost poliestrskih laminatov.

Pri nenasičenih poliestrih so pomembne naslednje lastnosti: vrsta kislinskih in glikolnih komponent ter razmerje med njimi, molska masa, porazdelitev molskih

mas, vrsta končnih skupin, porazdelitev ponavljajočih se enot v makromolekuli in vrsta nenasičenosti. Strukturni elementi, ki vplivajo na tališča linearnih poliestrov, vplivajo tudi na lastnosti zamreženih poliestrov. Linearni etrski glikoli znižujejo tališča linearnih poliestrov in povečujejo fleksibilnost zamreženih poliestrov; z naraščanjem molske mase nenasičenih poliestrov se zamreženim poliestrom izboljšajo temperaturna obstojnost, trdota, natezna trdnost, upogibna trdnost in kemijska obstojnost¹.

Na mehanske lastnosti s steklenimi vlakni ojačenih poliestrskih kompozitov vplivajo elastični moduli in trdnosti steklenih vlaken, zamrežene nenasičene poliestrske smole ter učinkovitost prenosa napetosti med njimi². Poleg lastnosti armaturnih vlaken in polimerne matrice je pomemben tudi vpliv lastnosti faze na mejnih ploskvah (medfaza). Prenos napetosti lahko izboljšamo s povečanjem kemijske reaktivnosti in adhezivnosti med sklopitvenimi reagenti vlaken in matrico. Načinov je več: spreminjanje koncentracije in vrste sklopitvenega reagenta na steklenih vlaknih ter spreminjanje lastnosti

matrice^{3,4,5}. Makromehanski preskus za določanje jakosti medfaznih vezi polimernih kompozitov je porušitvena energija pri nateznem preskusu⁶.

V prejšnjih delih^{7,8} smo predstavili vpliv sestave nenasičene poliestrske smole na medfazne lastnosti poliestrskih kompozitov. Interakcije med smolo in vlakni smo ovrednotili z natezno trdnostjo poliestrskih laminatov. Le-ta narašča z zniževanjem stopnje nenasičenosti in s povečevanjem deleža linearnega etrskega glikola, vpliv deleža stirena pa je v okviru spreminjanja sestave nenasičenih poliestrskih smol manjši. Natezna trdnost poliestrskih laminatov je torej večja pri uporabi fleksibilnih nenasičenih poliestrskih smol, ki zaradi manjšega steričnega oviranja omogočajo večji obseg interakcij med nenasičeno poliestrsko smolo in steklenimi vlakni.

V tem prispevku so opisani rezultati nadaljnje raziskave o vplivih sestave in lastnosti nenasičenih poliestrskih smol na mehanske in termične lastnosti zamreženih poliestrov in na mehanske lastnosti s steklenimi vlakni ojačenih poliestrskih kompozitov.

2 EKSPERIMENTALNO DELO

2.1 Nenasičene poliestrske smole

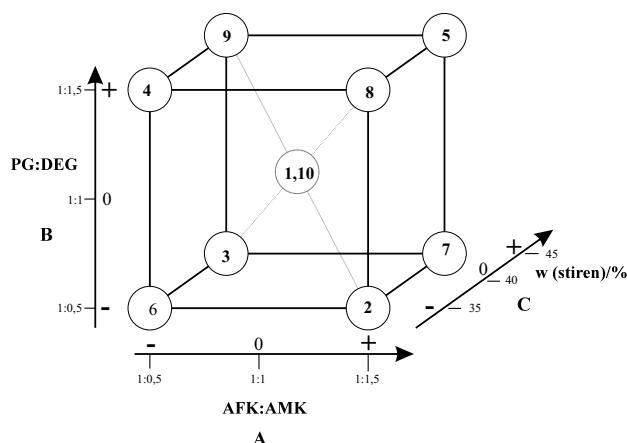
2.1.1 Materiali

Nenasičene poliestre smo sintetizirali iz maleinanhidrida (AMK, Kemiplas, Mol chem), ftalanhidrida (AFK, Janssen Chimica) in 1,2-propilen glikola (PG, Shell, BASF, Arco) ter dietilen glikola (DEG, BASF, DOW). Sintetiziran nenasičen poliester smo raztopili v stirenu (DOW, Shell, Enichem). Čistost uporabljenih kemikalij je bila najmanj 99,5%.

2.1.2 Eksperimentalni načrt za sintezo nenasičenih poliestrskih smol

Eksperimente smo načrtovali s popolnim faktorjskim eksperimentalnim načrtom⁹. Statistične eksperimentalne načrte pripravljamo tako, da na kontroliran in sistematičen način spreminjamo več faktorjev hkrati¹⁰. Vplive posameznih faktorjev in njihovih interakcij določimo računsko. Odvisne spremenljivke (v tem delu so to: natezna trdnost, natezni elastični modul, raztezek pred porušitvijo, sproščena toplota in temperatura maksimalne hitrosti sproščanja toplote pri zamreževanju, temperatura steklastega prehoda) izrazimo kot linearno funkcijo vplivov posameznih faktorjev in vplivov interakcij med faktorji^{9,10}.

Sestavo nenasičenih poliestrskih smol smo spreminjali tako, da smo spreminjali razmerje med nasičeno in nenasičeno kislino (AFK : AMK, faktor A), razmerje med razvejenim in linearnim etrskim glikolom (PG : DEG, faktor B) in vsebnost stirena (faktor C). Vrednosti faktorjev smo postavili na nizek (-) in visok (+) nivo, za ugotavljanje ponovljivosti smo sintetizirali dve smoli s centralno sestavo (0,0,0) (Slika 1).



Slika 1: Eksperimentalni načrt

Figure 1: Experimental design

2.1.3 Sinteza nenasičenih poliestrskih smol

Smole smo sintetizirali po azeotropnem postopku. Kot topilo smo uporabili toluen. Razmerje med kislinskimi anhidridi in glikoli je bilo 1 : 1,1. Zmes reaktantov smo ob stalnem mešanju in prepihanju z dušikom segrevali pri 200°C. Reakcijo smo spremljali z določevanjem kislinskega števila. Ustavili smo jo, ko je kislinsko število padlo na približno 43 mg KOH(g (smola))⁻¹. Kislinsko število smo določali po interni metodi, skladni s standardom ISO 2114. Nenasičen poliester smo stabilizirali z dodatkom 0,02 mas.% hidrokinona in ga raztopili v stirenu.

2.2 Opredelitev sintetiziranih nenasičenih poliestrskih smol

2.2.1 Meritve GPC

Uporabili smo tekočinski kromatograf Perkin Elmer z diferencialnim refraktometrom kot detektorjem, kolone PLGel z nominalno velikostjo por 50 nm in 10 nm in predkolono. Kolone smo umerili s polistirenskimi standardi. Vzorce smo raztopili v tetrahidrofuranu, koncentracija vzorcev je bila 10 mg/ml, pretok topila pa 1 ml/min.

2.2.2 Vsebnost stirena, viskoznost

Vsebnost stirena smo določili skladno s standardom DIN 16945/4.14. Viskoznosti smo določili z rotacijskim viskozimetrom pri 12 vrtljajih na minuto in pri 25°C.

2.2.3 NMR-spektroskopija

Dejansko razmerje komponent smo določili s protonsko NMR-spektroskopijo. Vzorce nenasičenih poliestrov smo raztopili v devteriranem acetonu, NMR-spektre smo posneli na spektrometru Varian VXR 300 MHz. Pri določanju razmerja med komponentami smo upoštevali naslednje signale: AMK oz. njen izomer

fumarna kislina: singlet pri $\delta = 6,9$ ppm (2H); AFK: dublet pri $\delta = 7,5-7,7$ (4H); PG: singlet pri $\delta = 1,3$ ppm (3H); DEG: multipllet pri $\delta = 3,7$ ppm (4H).

2.3 Termične in mehanske lastnosti

2.3.1 Meritve DSC

Poliestre smo za meritve temperature steklastega prehoda zamrežili z iniciatorskim sistemom 1 mas.% 1-odstotne raztopine kobaltovega oktoata v stirenu in 1,5 mas.% metil etil keton peroksida (MEKP) in jih vlili v kalupe. Po 4 urah smo jih razkalupili, nato so 24 ur odležavali v laboratorijskih razmerah (22°C). Po končanem odležavanju so bili pozneje polimerizirani 16 ur pri 80°C. Temperaturo steklastega prehoda (T_g) smo izmerili s kalorimetrom Perkin Elmer 7 v temperaturnem območju od -15°C do 150°C pri hitrosti segrevanja 20°C/min. Mase vzorcev so bile okoli 20 mg.

S kalorimetrom Perkin Elmer 7 smo izmerili tudi sproščeno toploto (ΔH_c) in temperaturo maksimalne hitrosti sproščanja toplote (T_{max}) pri zamreževanju nenasičenih poliestrskih smol z 2% benzoil peroksida (BPO) v temperaturnem intervalu od 35°C do 200°C pri hitrosti segrevanja 10°C/min. Mase vzorcev so bile okoli 10 mg.

Iniciator BPO smo uporabili zato, ker sproži polimerizacijo pri temperaturah nad 70°C. Iniciatorski sistem kobaltov oktoat/MEKP, ki smo ga uporabili za zamreževanje smol in pri izdelavi poliestrskih laminatov, pa sproži polimerizacijo takoj po dodatku. Ker bi zamreževanje posameznih vzorcev potekalo že med pripravo vzorca za DSC-meritve, ne bi mogli spremljati celotnega poteka zamreževanja in rezultati ne bi bili primerljivi.

2.3.2 Izdelava poliestrskih laminatov, zamreževanje nenasičenih poliestrskih smol

Iz sintetiziranih nenasičenih poliestrskih smol in iz polsti iz E-steklenih vlaken (E-glass fibre) s površinsko maso 300 g/m² smo po ročnem postopku (hand lay-up) izdelali poliestrske laminatove. Za izdelavo laminatov smo uporabili štiri plasti polsti iz steklenih vlaken. Za zamreževanje nenasičene poliestrske smole smo uporabili enak iniciatorski sistem ter enak postopek odležavanja in poznejše polimerizacije kot pri pripravi vzorcev za določanje temperature steklastega prehoda. Iz laminatov smo izrezali preizkušance tipa 1A in izmerili njihove natezne lastnosti, skladno s standardom ISO 527.

Delež steklenih vlaken v preizkušancih smo določili z 8-urnim sežigom pri 530°C. Vse vrednosti za natezno trdnost in natezni elastični modul poliestrskih laminatov smo preračunali na 35 mas.% vsebnosti steklenih vlaken. V ta namen smo uporabili eksperimentalni model za odvisnost nateznih lastnosti od vsebnosti steklenih vlaken v laminatu.

Opisani postopek smo uporabili tudi za zamreževanje nenasičenih poliestrskih smol, z razliko, da smo preizkušance vlili v kalupe.

2.3.3 Statistična analiza rezultatov⁹

Za obdelavo vpliva posameznih parametrov na termične in mehanske lastnosti nenasičenih poliestrov in na mehanske lastnosti poliestrskih kompozitov smo uporabili računalniški program STATGRAPHICS Plus for Windows.

3 REZULTATI IN DISKUSIJA

3.1 Lastnosti nenasičenih poliestrskih smol

Molske mase sintetiziranih nenasičenih poliestrov so nizke, ker smo reakcijo ustavili, preden so zreagirale vse funkcionalne skupine. Tako so masna povprečja molskih mas nenasičenih poliestrov (\overline{M}_w) med 2380 g mol⁻¹ in 3620 g mol⁻¹; številčna povprečja molskih mas (\overline{M}_n) med 1200 g mol⁻¹ in 2270 g mol⁻¹; vrednosti za indeks polidisperznosti ($\overline{M}_w/\overline{M}_n$) pa med 1,94 in 2,45 (**Tabela 2**).

Na viskoznost nenasičenih poliestrskih smol vpliva delež stirena: pri 35% je viskoznost od 167 mPas do 312 mPas, pri 40% od 119 mPas do 138 mPas in pri 45% od 60 mPas do 77 mPas (**Tabela 2**). Dejanske vsebnosti stirena v smolah so za 1 do 3% višje od vrednosti po eksperimentalnem načrtu. Celotna masa sintetiziranega nenasičenega poliestra je zaradi izhlapevanja glikolov med sintezo manjša, kot je določeno z eksperimentalnim načrtom (**Tabela 1**, **Slika 1**), zato je delež stirena v smoli nekoliko večji.

Dejansko razmerje posameznih komponent v smoli (**Tabela 2**) smo določili s ¹H NMR-spektroskopijo in je zaradi izhlapevanja glikolov med sintezo nižje od načrtovanih vrednosti (**Tabela 1**, **Slika 1**).

Tabela 1: Sestava nenasičenih poliestrskih smol po faktorskem eksperimentalnem načrtu

Table 1: Composition of unsaturated polyester resins according to factorial experimental design

SIN-TEZA	NIVO FAKTORJA			SESTAVA	
	A	B	C	AFK : AMK : PG : DEG / mol	w (stiren) / %
1	0	0	0	1 : 1 : 1,1 : 1,1	40
2	+	-	-	0,67 : 1 : 1,22 : 0,61	35
3	-	-	+	2 : 1 : 2,2 : 1,1	45
4	-	+	-	2 : 1 : 1,32 : 1,98	35
5	+	+	+	0,67 : 1 : 0,73 : 1,1	45
6	-	-	-	2 : 1 : 2,2 : 1,1	35
7	+	-	+	0,67 : 1 : 1,22 : 0,61	45
8	+	+	-	0,67 : 1 : 0,73 : 1,1	35
9	-	+	+	2 : 1 : 1,32 : 1,98	45
10	0	0	0	1 : 1 : 1,1 : 1,1	40

Tabela 2: Lastnosti sintetiziranih nenasičenih poliestrskih smol**Table 2:** The properties of synthesized unsaturated polyester resins

OZNAKA SMOLE	RAZMERJE KOMPONENT (¹ H NMR)	KISLINSKO ŠTEVILO / mgKOH (g (smola)) ⁻¹	VSEBNOST STIRENA / %	VISKOZNOST / mPas	PORAZDELITEV MOLSКИH MAS / gmol ⁻¹		
	AFK : AMK : PG : DEG / mol				\bar{M}_w	\bar{M}_n	\bar{M}_w / \bar{M}_n
1	0,97 : 1 : 0,85 : 0,98	23,2	42,1	138	2650	1280	2,07
2	0,59 : 1 : 0,93 : 0,51	33,8	37,4	313	3020	1340	2,25
3	2,17 : 1 : 2,01 : 1,19	23,6	46,3	75	3620	1550	2,34
4	1,78 : 1 : 1,11 : 1,72	27,1	37,4	214	2620	1260	2,08
5	0,63 : 1 : 0,56 : 0,95	23,5	46,0	78	3060	1330	2,29
6	1,76 : 1 : 1,67 : 0,69	23,1	38,1	167	2390	1230	1,94
7	0,62 : 1 : 0,99 : 0,41	23,3	44,61	77	2760	2270	2,17
8	0,63 : 1 : 0,58 : 0,93	26,8	35,9	214	2890	1310	2,20
9	1,94 : 1 : 1,03 : 1,64	22,8	46,5	60	2380	1200	1,98
10	1,01 : 1 : 0,91 : 1,02	25,6	41,4	119	3310	1350	2,45

3.2 Termične lastnosti nenasičenih poliestrskih smol

Sproščena toplota pri zamreževanju nenasičenih poliestrskih smol narašča z večanjem vsebnosti stirena in s stopnjo nenasičenosti, z večjim steričnim oviranjem nenasičenih skupin pa se zmanjšuje¹.

Z DSC smo izmerili sproščeno toploto in temperaturo maksimalne hitrosti sproščanja toplote pri zamreževanju nenasičenih poliestrskih smol z BPO. Pri zamreženih nenasičenih poliestrskih smolah smo z DSC izmerili tudi temperaturo steklastega prehoda.

Rezultati statistične analize termičnih lastnosti (**Tabela 3**) so naslednji:

- Termične lastnosti nenasičenih poliestrskih smol so odvisne predvsem od stopnje nenasičenosti in deleža stirena.
- Z naraščanjem deleža stirena (smole št. 3, 5, 7, 9, **Tabela 3**) in z večanjem stopnje nenasičenosti poliestra (smole št. 2, 5, 7, 8, **Tabela 3**) sproščena toplota pri zamreževanju narašča zaradi večje koncentracije reaktivnih skupin na maso reakcijske zmesi, temperatura steklastega prehoda pa narašča zaradi povečane gostote zamreženja poliestra.
- Sproščena toplota pri zamreževanju je v manjši meri odvisna od vsebnosti linearne etrškega glikola (DEG). Z večanjem deleža DEG v nenasičenem poliestru (smole št. 4, 5, 8, 9, **Tabela 3**) sproščena toplota pri zamreževanju narašča. Največjo vrednost doseže pri razmerju PG : DEG = 1 : 1, z nadaljnjim večanjem deleža DEG pa pada.
- Temperatura steklastega prehoda zamreženih nenasičenih poliestrskih smol z nizkim deležem stirena (35%) z večanjem deleža DEG pada, ker se povečuje fleksibilnost nenasičenega poliestra. Pri zamreženih smolah z visokim deležem stirena (45%) pa zaradi povečanja števila polistirenskih enot med molekulami poliestra narašča njegova togost in s tem tudi temperatura steklastega prehoda.

Variabilnost termičnih lastnosti smo določili s statično obdelavo podatkov, brez upoštevanja centralnih

točk (0,0,0,) (**Tabela 1, Slika 1**). Uporabili pa smo jih za ugotavljanje ponovljivosti rezultatov. Izračunane vrednosti za centralne točke so: $\Delta H_r = 333 \text{ J/g}$, $T_{\max.} = 116^\circ\text{C}$, $T_g = 54^\circ\text{C}$. Ker izračunane vrednosti relativno dobro ustrezajo izmerjenim (**Tabela 3**), lahko pri vplivih sestave nenasičene poliestrske smole na termične lastnosti sklepamo na linearne vplive faktorjev in njihovih interakcij (Točka 2.1.2).

Tabela 3: Termične lastnosti sintetiziranih nenasičenih poliestrskih smol**Table 3:** Thermal properties of synthesised unsaturated polyester resins

OZNAKA SMOLE	TERMIČNE LASTNOSTI		
	$\Delta H_r / \text{Jg}^{-1}$	$T_{\max.} / ^\circ\text{C}$	$T_g / ^\circ\text{C}$
1	344	115	59
2	343	112	67
3	332	119	54,5
4	262	115	41
5	376	113	74
6	284	119	43
7	394	116	68
8	346	115	30
9	327	122	52
10	353	117	55

3.3 Natezne lastnosti zamreženih nenasičenih poliestrskih smol in poliestrskih laminatov

Vrednosti za natezne trdnosti zamreženih poliestrskih smol in poliestrskih laminatov so zbrane v **tabeli 4**. Iz rezultatov je razvidno, da je natezna trdnost poliestrskih laminatov večja, ko jih pripravimo z nenasičenimi poliestrskimi smolami z nizko trdnostjo (smoli št. 4 in 9, **Tabela 4**).

Poliestrske laminatne smo izdelali iz polsti E-steklenih vlaken dveh proizvajalcev (oznaki I in II, **Tabela 4**). Pri vplivih na mehanske lastnosti poliestrskih laminatov so pri obeh polsteh nakazane enake odvisnosti nateznih

lastnosti poliestrskih laminatov od sestave nenasičene poliestrske smole⁷. Faktorji A, B in C (Slika 1, Tabela 1) opisujejo sestavo nenasičene poliestrske smole. Njihove vplive na natezne lastnosti poliestrskih laminatov smo ovrednotili s statistično analizo. Ker na rezultate meritev lahko vpliva veliko parametrov, je za interpretacijo vpliva izbranih faktorjev primernejše načrtovanje eksperimentov z dodatnim faktorjem, ki označuje vrsto polsti E-steklenih vlaken, kot ponavljanje eksperimentov.

Kot so pokazali rezultati dosedanje raziskave, ima največji vpliv na interakcije s steklenimi vlakni in s tem na trdnost poliestrskih laminatov nenasičena poliestrska smola z nizko stopnjo nenasičenosti in z visokim deležem linearnega etrskega glikola. Delež stirena ima na natezno trdnost poliestrskih laminatov v okviru spreminjanja sestave nenasičenih poliestrskih smol manjši vpliv.

Za izračun lastnosti nenasičene poliestrske smole z največjimi interakcijami s steklenimi vlakni smo za vsebnost stirena upoštevali centralno vrednost 40%. Ocenili smo, da je sestava nenasičene poliestrske smole z največjimi interakcijami s steklenimi vlakni naslednja: AFK : AMK : PG : DEG = 2 : 1 : 1,32 : 1,98, vsebnost stirena 40%^{7,8}.

S statističnimi metodami smo na osnovi eksperimentalnih podatkov (Tabela 2, Tabela 3, Tabela 4) napovedali lastnosti nenasičene poliestrske smole z navedeno sestavo, izračunali smo tudi termične in natezne lastnosti zamrežene smole ter natezne lastnosti poliestrskega laminata, ki bi ga pripravili iz te smole (Tabela 5).

Tabela 4: Natezne trdnosti nenasičenih poliestrskih smol in poliestrskih kompozitov

Table 4: Tensile strengths of unsaturated polyester resins and polyester composites

OZNAKA SMOLA	NATEZNA TRDNOST / MPa		
	LAMINAT	SMOLA	LAMINAT
1	I	53 ± 3	109 ± 2
	II		95 ± 3
2	I	70 ± 2	105 ± 4
	II		89 ± 4
3	I	58 ± 4	112 ± 6
	II		99 ± 1
4	I	35 ± 1	112 ± 4
	II		101 ± 4
5	I	60 ± 4	115 ± 3
	II		100 ± 2
6	I	51 ± 0.2	135 ± 3
	II		115 ± 3
7	I	56 ± 8	121 ± 7
	II		103 ± 5
8	I	61 ± 1	125 ± 6
	II		117 ± 9
9	I	40 ± 1	130 ± 10
	II		118 ± 5
10	I	58 ± 4	114 ± 6
	II		117 ± 4

Tabela 5: Napovedane lastnosti nenasičene poliestrske smole z največjimi interakcijami s steklenimi vlakni (sestava: AFK:AMK:PG:DEG = 2:1:1,32:1,98, vsebnost stirena 40%)

Table 5: Predicted properties of unsaturated polyester resin with improved interaction with glass fibre (composition: AFK:AMK:PG:DEG = 2:1:1,32:1,98, 40% amount of styrene)

$\overline{M}_w / \text{g mol}^{-1}$	2500
$\overline{M}_n / \text{g mol}^{-1}$	1230
$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	2,0
Molska masa pri vrhu signala / g mol^{-1}	2600
viskoznost / mPas	140
Kislinsko število / $\text{mgKOH(g (smola))}^{-1}$	25
Stiren: AMK	4,2 : 1
$\Delta H_f / \text{J g}^{-1}$	300
$T_{\text{max.}} / ^\circ\text{C}$	120
$T_g / ^\circ\text{C}$	47
Natezna trdnost / MPa	38
Natezni elastični modul / MPa	2000
Raztezek pred poružitvijo / %	4,4
LAMINAT, 35 mas. % steklenih vlaken	
Natezna trdnost / MPa	121
Natezni elastični modul / MPa	5900
Raztezek pred poružitvijo / %	2,8

4 SKLEPI

Raziskali smo vplive sestave in lastnosti nenasičenih poliestrskih smol na mehanske in termične lastnosti zamreženih poliestrov in na mehanske lastnosti s steklenimi vlakni ojačenih poliestrskih kompozitov. Sintetizirali smo nenasičene poliestrske smole z različno sestavo in določili nekatere lastnosti (kislinsko število, vsebnost stirena, viskoznost in porazdelitev molskih mas). Razmerja med posameznimi reaktanti za sintezo nenasičenih poliestrskih smol smo načrtovali s popolnim faktorskim eksperimentalnim načrtom, ki omogoča tudi statistično obdelavo rezultatov. Z DSC smo spremljali potek zamreževanja nenasičene poliestrske smole z benzoil peroksidom in izmerili temperaturo steklastega prehoda zamreženih poliestrov. Pri zamreženih poliestrih in poliestrskih laminatih smo izmerili natezne lastnosti. Z natezno trdnostjo poliestrskih laminatov smo ovrednotili interakcije med nenasičeno poliestrsko smolo in steklenimi vlakni.

Največji vpliv na natezne trdnosti poliestrskih laminatov imajo nenasičene poliestrske smole z nizko stopnjo nenasičenosti (nizka vsebnost maleinanhidrida) in visoko vsebnostjo linearnega etrskega glikola (visoka vsebnost dietilen glikola), vpliv vsebnosti stirena je v okviru spreminjanja sestave smol v raziskavi manjši. Sestava nenasičene poliestrske smole z največjimi interakcijami s steklenimi vlakni je AFK:AMK:PG:DEG = 2:1:1,32:1,98, delež stirena 40%. Pri zamreževanju smole s tako sestavo se sprošča manjša količina toplote, dosežena je visoka temperatura pri maksimalni hitrosti sproščanja toplote, zamrežena smola ima nizko temperaturo steklastega prehoda. Poliestrski kompoziti, izdelani iz take smole, so zanimivi za uporabo v

različnih konstrukcijah, ker imajo pri mehanskih obremenitvah visoko trdnost in znaten plastični raztezek pred porušitvijo.

5 LITERATURA

- ¹ H. V. Boenig, Polyesters, Unsaturated v Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Ured. H. F. Mark, N. G. Gaylord in N. M. Bikales, Vol. 11, John Wiley&Sons, New York **1969**, p.139-168
- ² W. D. Bascom, Interphase in Fiber Reinforced Composites v International Encyclopedia of Composites, Ured. I. Lee in M. Stuart, Vol. 2, VCH Publishers, Inc., New York **1990**, p.411-422
- ³ Y. Suzuki, Z. Maekawa, H. Hamada, A. Yokoyama and T. Sugihara, Influence of Silane Coupling Agents on Interlaminar Fracture in Glass Fibre Fabric Reinforced Unsaturated Polyester Laminates, *Journal of Materials Science*, 28 (**1993**) 1725-1732
- ⁴ S. Chou, L.-S. Lin, J.-T. Yeh, Effect of Surface Treatment of Glass Fibers on Adhesion to Phenolic Resin, *Polymers&Polymer Composites*, 7 (**1999**) 1, 21-31
- ⁵ J. Selley, Polyesters, Unsaturated v Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Ured. H. F. Mark, N. G. Gaylord, N. M. Bikales in G. Menges, Vol. 12, John Wiley&Sons, New York **1988**, p.256-290
- ⁶ D. L. Caldwell, Interfacial Analysis v International Encyclopedia of Composites, Ured. I. Lee in M. Stuart, Vol. 2, VCH Publishers, Inc., New York **1990**, 361-377
- ⁷ K. Rot, T. Ljubič Mlakar, A. Šebenik, T. Malavašič, M. Makarovič, The Influence of Polyester Resin Composition on Fiber-Matrix Interphase Properties, *Kovine, zlitine, tehnologije*, 33 (**1999**) 1-2, 149-153
- ⁸ K. Rot, M. Huskić, M. Makarovič, T. Ljubič Mlakar, M. Žigon, Interfacial Effects in Glass Fibre Composites, as a Function of Unsaturated Polyester Resin Composition, *Composites Part A*, in print
- ⁹ E. Morgan, Chemometrics: Experimental Design, John Wiley&Sons, London **1991**, 151-188
- ¹⁰ S. Bohanec, *Zbornik predavanj*, Zavod za tehnično izobraževanje, Ljubljana **1999**, 1-13
- ¹¹ M. Skrifvars, K. Keinänen, T. Blomqvist, V. Koivisto, S. Antell, B. Skagerberg, Use of Fractional Factorial Design in the Development of a Method to Measure the Delamination of Unsaturated Polyester Resin Laminates, *Polymers&Polymer Composites*, 2 (**1994**) 4, 223-231