

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

David ČREŠNAR

**KRMILJENJE TOGOSTI IN TRDNOSTI
RECIKLIRANEGA POLIPROPILENA (rPP) Z
DODATKOM ODPADNEGA PAPIRJA S
POSTOPKOM BRIZGANJA**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, maj 2023

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**KRMILJENJE TOGOSTI IN TRDNOSTI
RECIKLIRANEGA POLIPROPILENA (rPP) Z
DODATKOM ODPADNEGA PAPIRJA S
POSTOPKOM BRIZGANJA**

Magistrsko delo

Študent: David ČREŠNAR
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentor: izr. prof. dr. Blaž NARDIN
Somentor: viš. pred. Silvester BOLKA

Slovenj Gradec, maj 2023

IZJAVA

Podpisani David Črešnar izjavljam, da:

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

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju izr. prof. dr. Blažu Nardinu in somentorju viš. pred. Silvestru Bolki za vso strokovno podporo in pomoč pri opravljanju eksperimentalnega dela ter strokovno pomoč pri izdelavi magistrskega dela.

Prav tako bi se rad zahvalil vsem zaposlenim v laboratoriju za nasvete in pomoč pri delu. Zahvaljujem se tudi (lektorici) za lektoriranje magistrskega dela. Zahvalil bi se podjetjem Papirnica Vevče, TAB Imp in Technol, ki so donirali surovine, ki smo jih uporabili kot ključne komponente pripravljenih vzorcev.

Še posebej bi se zahvalil moji družini in puncu, ki so me skozi celoten študij spodbujali in mi stali ob strani.

POVZETEK

Krmiljenje togosti in trdnosti recikliranega polipropilena (rPP) z dodatkom odpadnega papirja s postopkom brizganja

Cilj magistrskega dela je bil pripraviti komercialno uporaben inženirski biokompozit na osnovi reciklirane polipropilenske (rPP) matrice in odpadnega papirja z dodatkom kompatibilizatorjev. S kompavndiranjem mešanic na dvopolžnem ekstruderju smo pripravili več vzorcev biokompozitov z različnimi sestavami (polimerna matrica – vlakna odpadnega papirja – modifikator), nabrizgali testne vzorce in nato preučevali medfazne interakcije med polimerno matrico in odpadnim papirjem. Medfazne interakcije smo izboljševali z dodajanjem različnih kompatibilizatorjev in jih ovrednotili z dinamičnimi mehanskimi analizami in mikroskopskimi posnetki porušitvenih mest po testih udarne žilavosti. Karakterizacija je zajemala mehanske, toplotne in reološke lastnosti. Kot matrico smo uporabili rPP, ki ga je doniralo podjetje, ki se ukvarja z ločevanjem in reciklažo poliolefinov iz industrijskih in komunalnih odpadkov. Odpadni papir je doniralo podjetje, ki se ukvarja s predelavo papirja. Kot primerjalni material, s katerim smo primerjali lastnosti pripravljenega biokompozita, smo pripravili rPP kompozit, ki je vseboval odpadni duroplastični kompozit (mlevec) z visoko vsebnostjo steklenih vlaken. Odpadni zmlat duroplastični kompozit s steklenimi vlakni je doniralo podjetje, ki se ukvarja s proizvodnjo izdelkov iz armiranega poliestra. Z raziskavo smo dokazali, da z dodajanjem prave kombinacije modifikatorjev uspešno dvignemo trdnost in togost pripravljenim kompozitom. Ker so bila v rPP matrico dodana vlakna, se je materialu znižala žilavost. Zlomne površine teh vzorcev smo uporabili pri mikroskopski analizi, s katero smo pri vzorcih z dodanimi modifikatorji dokazali višjo adhezijo med vlakni in rPP matrico. Prav tako so se pripravljenim kompozitom izboljšale mehanske lastnosti pri višjih temperaturah. Dodatek modifikatorjev in vlaken ni bistveno vplival na toplotne prehode materiala. Z nekaj dodatnimi raziskavami in modifikacijami bi bil kompozit rPP z dodanimi vlakni odpadnega papirja vsekakor zanimiv kot komercialno uporaben inženirski kompozit.

Ključne besede:

Recikliranje, ogljični odtis, recikliran polipropilen, recikliran biokompozit, brizganje, togost in trdnost.

SUMMARY

Steering of Stiffness and Strength of recycled polypropylene (rPP) with the addition of waste paper by injection molding

The aim of the master's thesis is to prepare a commercially useful engineering biocomposite based on recycled polypropylene (rPP) matrix and waste paper with the addition of compatibilizers. By combining the mixtures on a twin-screw extruder, we prepared several samples of biocomposites with different compositions (polymer matrix - waste paper fibers - modifier), injection-molded test samples, and then studied the interphase interactions between the polymer matrix and waste paper fibers. Interphase interactions were improved by the addition of various compatibilizers and evaluated by dynamic mechanical analyzes and with microscopic analysis of fracture sites after tensile and toughness tests. The characterization included mechanical, thermal, and rheological properties. As a matrix, we used polypropylene (PP), donated by a company engaged in the separation and recycling of polyolefins from post-industrial and post-consumer waste. A paper processing company donated the waste paper. As a comparative material with which we compared the properties of the prepared biocomposite, we prepared an rPP composite that contained a waste duroplastic composite with a high content of glass fibers. Waste ground duroplastic composite with glass fiber was donated a company engaged in the production of reinforced polyester products. During the research, we proved that by adding the right combination of modifiers, we can successfully increase the strength and stiffness of the prepared composites. Since fibers were added to rPP matrix, the material's toughness decreased, the fracture surfaces of these samples were used in the microscopic analysis, which proved a higher adhesion between the fibers and the rPP matrix in the samples with added modifiers. The mechanical properties of the prepared composites also improved at higher temperatures. The addition of modifiers and fibers did not significantly affect the thermal transitions of the material. With some additional research and modification, rPP composite with added waste paper fibers would definitely be interesting as a commercially useful engineering composite.

Keywords:

Recycling, carbon footprint, recycled polypropylene, recycled biocomposite, injection molding, stiffness and strength.

KAZALO

1 UVOD	1
1.1 Opis splošnega področja dela	1
1.2 Cilji, hipoteze in omejitve	2
1.3 Metode magistrskega dela	3
2 PREDSTAVITEV PODROČJA	4
2.1 Recikliranje poliolefinov	4
2.1.1 Polipropilen	6
2.1.2 Polietilen	8
2.2 Odpadni papir	10
2.2.1 Recikliranje papirja	10
2.2.2 Uporaba odpadnega papirja v industriji polimerov	11
2.3 Lastnosti biokompozitov	12
2.4 Trdnost	12
2.5 Togost	15
2.6 Uporaba recikliranega odpadnega papirja v polimerni matrici HDPE	15
3 EKSPERIMENTALNI DEL	19
3.1 Uporabljeni materiali	19
3.1.1 Polimerna matrica – recikliran polipropilen	19
3.1.2 Ojačevalo – odpadni papir	19
3.1.3 Primerjalno ojačevalo - Mlevec kompozita Technol	19
3.1.4 Modifikator Exxelor® PO 1020	19
3.1.5 Modifikator TAIPOL® 7126	20
3.1.6 Antioksidant AT 10	20
3.1.7 Kompatibilizator Kuramiron U TU S 5265	20
3.2 Priprava vzorcev	21
3.3 Metode preiskav	25
3.3.1 Natezni in upogibni preizkus	25
3.3.2 Udarna in zarezna udarna žilavost	28
3.3.3 Dinamična mehanska analiza	30
3.3.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija – določanje toplotnih lastnosti	31
3.3.5 Termogravimetrična analiza	32
3.3.6 Mikroskopija	33
4 REZULTATI IN DISKUSIJA	34
4.1 Meritve mehanskih lastnosti kompozitov	34
4.1.1 Natezni preizkus	34
4.1.2 Upogibni preizkus	42
4.1.3 Preizkus udarne in zrezne udarne žilavosti	48
4.2 Dinamična mehanska analiza – DMA	52
4.3 Določanje toplotnih lastnosti z diferenčno dinamično kalorimetrijo – DSC	62
4.4 Termogravimetrična analiza – TGA	63
4.5 Mikroskopska analiza zlomnih površin vzorcev	66

5 SKLEP	70
SEZNAM LITERATURE IN VIROV	72
SEZNAM SLIK	75
SEZNAM TABEL	78
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	79
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	80
PRILOGE	81
Priloga 1: Grafi nateznih preizkusov	81
Priloga 2: Grafi upogibnih preizkusov	87
Priloga 3: DSC termogrami	92
Priloga 4: TGA termogrami	99

1 UVOD

1.1 Opis splošnega področja dela

Polimerni materiali z nizkim ogljičnim odtisom, ki omogočajo (closed loop) krožno gospodarstvo, postajajo vedno bolj zanimivi za komercialno uporabo v svetu predelave polimerov. Razlogov je več. Poglavitna razloga sta kopičenje polimernih odpadkov, ki nastanejo po uporabi izdelkov iz polimernih materialov in segrevanje ozračja kot posledica preobremenjenosti okolja z ogljikovim dioksidom in ostalimi toplogrednimi plini, ki nastanejo pri pridobivanju polimernih materialov po konvencionalnih postopkih (pridobivanje iz neobnovljivih virov). V magistrskem delu smo se posvetili poliolefinom, natančneje polipropilenu (PP) in recikliranju le-tega, saj se uporablja v široki potrošnji oz. v velikoserijskih nakladah (Evropsko povpraševanje po PP je leta 2019, po podatkih *Plastics the Facts 2020*, obsegalo 19,4 % vse proizvedene plastike), kar ob neprimernem ravnanju z odpadki povzroča velik okoljski problem [1].

Mehansko recikliranje je eden od načinov znižanja ogljičnega odtisa materiala, saj se pri mehanskem recikliranju porabi bistveno manj energije kot pri postopkih pridobivanja surovin iz fosilnih (neobnovljivih) virov. Hkrati se z mehanskim recikliranjem zmanjša količina odpadkov, kar blagodejno vpliva na okolje.

Poliolefini so vrsta polimerov, ki se ob primernih postopkih ločevanja iz industrijskih in komunalnih odpadkov lahko odlično mehansko reciklirajo, modificirajo in ponovno uporabijo v najrazličnejših aplikacijah. Med najpogostejše poliolefine spadata polipropilen (PP) in polietilen (PE). Poliolefini so ravno zaradi svojih lastnosti mehanskega recikliranja in možnosti modifikacije zelo pogosto modificirani materiali z dodatkom različnih polnil za znižanje cene, povečanje togosti in trdnosti. Zaradi nizke cene, nizke gostote in visoke togosti so pozornost raziskovalcev pritegnila naravna vlakna, kot so les, celuloza, juta, bambus, iglavci in ne nazadnje odpadni papir. Ravno odpadni papir predstavlja velik del komunalnih odpadkov, ki je lahko ob primernem ločevanju in obdelavi odličen dodatek k polimerni matrici kot ojačevalo, ki izboljša predvsem mehanske lastnosti biokompozita. Problematična sta lahko implementacija (disperzija) vlaken in medfazna adhezija odpadnega papirja s poliolefino matrico. Zato je izboljšanje medfaznih interakcij med hidrofilnim naravnim vlaknom in hidrofobnim poliolefinom ključen raziskovalni izziv, saj ima medfazna adhezija med naravnim vlaknom in poliolefinom pomembno vlogo pri določanju lastnosti kompozitov. Tako lahko zmanjšamo vpliv na okolje in uresničimo zamisel o spreminjanju odpadnih materialov v dragocene komercialno uporabne biokompozite.

V magistrskem delu smo se posvetili recikliranju polipropilenske (rPP) matrice, ki smo jo modificirali z dodajanjem odpadnega papirja kot ojačevala, ki naj bi izboljšalo mehanske lastnosti recikliranega biokompozita. Vendar naletimo na izziv, kako izboljšati medfazne interakcije med rPP matrico, ki je intenzivno hidrofobna in med vlakni odpadnega papirja, ki so izrazito hidrofilna. To smo poskušali doseči z

dodajanjem različnih količin dodatkov oz. kompatibilizatorjev. Kompatibilizator olajša disperzijo in izboljša površinsko adhezijo odpadnega papirja v rPP matrici. Odpadni papir spodbuja kristalizacijo, poveča trdnost, togost in žilavost nastalega biokompozita. Kot matrico smo uporabili rPP, ki ga je doniralo podjetje, ki se ukvarja z ločevanjem in reciklažo poliolefinov iz industrijskih in komunalnih odpadkov. Odpadni papir je doniralo podjetje, ki se ukvarja s predelavo papirja [2].

Kot primerjalni material, s katerim smo primerjali lastnosti pripravljenega biokompozita, smo pripravili rPP kompozit, ki je vseboval odpadni duroplastični kompozit (mlevec) z visoko vsebnostjo steklenih vlaken. Odpadni zmlat duroplastični kompozit s steklenimi vlakni je doniralo podjetje, ki se ukvarja s proizvodnjo izdelkov iz armiranega poliestra.

1.2 Cilji, hipoteze in omejitve

Naš glavni cilj je bil pripraviti komercialno uporaben inženirski biokompozit z odličnimi mehanskimi, reološkimi in toplotnimi lastnostmi, na osnovi rPP matrice in recikliranega odpadnega papirja z dodatkom kompatibilizatorjev, ki bo brez bistvenih sprememb predelovalnih procesov uporaben v različnih aplikacijah in hkrati bo podjetjem, ki ga bodo implementirala v proces, znižal ogljični odtis.

Namen magistrskega dela je bil ugotoviti, kateri izmed pripravljenih biokompozitov ima najustreznejše mehanske lastnosti (togost in trdnost), reološke in toplotne lastnosti in bi bil zato najbolj primeren za uporabo kot komercialni termoplastični biokompozit.

Sprotni cilji magistrskega dela so bili:

- zagotoviti primerne surovine za pripravo biokompozitov in nato iz njih s kompavndiranjem pripraviti več vzorcev biokompozitov z različnimi variiranimi deleži (polimerna matrica – vlakna odpadnega papirja – kompatibilizator);
- iz pripravljenih vzorcev kompavndov nabrizgati testne vzorce in nato preučiti medfazne interakcije med rPP matrico in odpadnim papirjem;
- pripraviti primerjalni vzorec recikliranega rPP in mlevca duroplastičnega kompozita s steklenimi vlakni z enakimi variiranimi deleži kompatibilizatorjev, nabrizgati preizkušance, izvesti analize, interpretirati rezultate in jih primerjati z biokompozitom odpadnega papirja;
- ovrednotiti medfazne interakcije z dinamičnimi mehanskimi analizami in mikroskopskimi posnetki porušitvenih mest po nateznih testih in testih udarne žilavosti.

Hipoteza 1: Predpostavljamo, da so lastnosti biokompozitov brez dodanih kompatibilizatorjev slabše od biokompozitov z dodanimi kompatibilizatorji.

Hipoteza 2: Predpostavljamo, da je posledica izboljšanih medfaznih interakcij povišana trdnost in togost materiala.

1.3 Metode magistrskega dela

Med pripravo magistrskega dela smo:

- zbrali, pregledali in študirali literaturo s področja recikliranja poliolefinov, recikliranja odpadnega papirja, možnosti ponovne uporabe odpadnega papirja v polimerni industriji, s področja medfaznih interakcij v kompozitih in biokompozitih;
- zagotovili zadostno količino primernih surovin;
- pripravili vzorce biokompozitov (rPP + odpadni papir) z različnimi variiranimi deleži kompatibilizatorjev;
- pripravili primerjalne vzorce kompozitov (rPP + duroplastični mlevec s steklenimi vlakni) z različnimi variiranimi deleži kompatibilizatorjev;
- iz pripravljenih vzorcev kompozitov nabrizgali standardne preskušance;
- izvedli karakterizacijo pripravljenih vzorcev;
- ovrednotili dobljene rezultate;
- primerjali rezultate pripravljenih biokompozitov s pripravljenimi primerjalnimi kompoziti s steklenimi vlakni.

Praktični del magistrskega dela smo izvedli na Fakulteti za tehnologijo polimerov (FTPO). Primerni materiali so bili zagotovljeni s strani FTPO. Priprava materiala, kompavndiranje in brizganje je potekalo na strojih na FTPO. Prav tako je bila karakterizacija pripravljenih biokompozitov in kompozitov s steklenimi vlakni izvedena na aparaturah laboratorija FTPO. Karakterizacija je zajemala naslednje metode:

- natezni preizkus v skladu z ISO 527,
- upogibni preizkus v skladu z ISO 178,
- preizkus udarne in zarezne udarne žilavosti v skladu z ISO 179,
- dinamična mehanska analiza,
- diferenčna dinamična kalorimetrija,
- termogravimetrična analiza in
- mikroskopska analiza.

Glede na raziskave, ki so bile izvedene na podobnih primerih, v kombinaciji pololefinov in naravnih vlaken lahko pričakujemo, da se bodo z višanjem vsebnosti vlaken odpadnega papirja mehanske lastnosti, kot sta natezni E modul in natezna trdnost povišali, med tem pa se bo z višanjem vsebnosti vlaken znižala žilavost pripravljenih biokompozitov. Vsekakor se z višanjem vsebnosti vlaken odpadnega papirja pričakuje nižji indeks tečenja taline, lahko pričakujemo tudi višjo toplotno obstojnost. Medtem ni pričakovati bistvenih premikov toplotnih prehodov biokompozita.

2 PREDSTAVITEV PODROČJA

V tem poglavju je predstavljena reciklaža poliolefinov in odpadnega papirja. Predstavljene so osnove o glavnih materialih, ki smo jih uporabili.

2.1 Recikliranje poliolefinov

Plastika je sintetični organski polimer, ki je večinoma narejen iz petrokemičnih surovin. Od izuma prve plastike oz. polimera v letu 1907 (bakelit) in nato razvoja polietilena (PE) v letu 1930 ter s tem poliolefinov, se je število plastičnih produktov dramatično povečalo in tudi njihova uporaba. Ker kot družba konstantno povečujemo uporabo plastike, je ravnanje s plastičnimi odpadki postalo vse večja skrb po vsem svetu [3].

Čeprav je plastika izboljšala človekov življenjski standard, predstavlja ravnanje s plastičnimi odpadki velik izziv. Razgradnja zavržene ali zakopane odpadne plastike traja več kot 100 let. Mikroplastika je eden od glavnih vzrokov za onesnaževanje okolja. Sežiganje plastičnih odpadkov ustvarja strupene pline, kar poudarja potrebo po novih pristopih v nasprotju s konvencionalnimi strategijami, ki so potrebne za recikliranje plastičnih odpadkov. Kot alternativo konvencionalnim postopkom recikliranja lahko štejemo »up-cycling«, več študij je poskušalo s pomočjo up-cyclinga plastične odpadke predelati v izdelke z visoko dodano vrednostjo. Pomen up-cyclinga: je postopek ponovne uporabe zavrženih materialov, vendar s tem postopkom ustvarimo nekaj bolj dragocenega ali višje kakovosti kot pri klasičnem recikliranju, katerega produkt so po navadi izdelki z nižjimi zahtevami [4].

Recikliranje plastičnih odpadkov, zlasti po uporabi (post-consumer recycling - PCR), se je začelo razvijati in se še vedno razvija zelo počasi. V primerjavi z drugimi materiali, kot so papir, steklo in kovine so stopnje predelave in recikliranja na splošno nizke. Tudi v državah z naprednimi sistemi ravnanja z odpadki in dolgoletnimi izkušnjami pri recikliranju so stopnje recikliranja plastike običajno precej nižje od drugih predhodno omenjenih materialov. To je deloma tudi posledica velike raznolikosti uporabe plastike, vrst aditivov in tipov polimernih kompozitov. Ta raznolikost uporabe je ena ključnih prednosti plastike, ki hkrati predstavlja problem za recikliranje [3].

Običajno odpadno plastiko recikliramo mehansko. Vendar nekaterih plastičnih materialov ni mogoče mehansko reciklirati zaradi njihovih značilnosti (npr. duroplasti) ali kontaminacije (ki je lahko posledica mešanja z drugim plastičnim materialom, oz. je kompozit, ki je laminiran z več plastmi, zaradi prisotnosti dodatkov in polnil). V takšnih primerih je opcija pirolitično recikliranje, pri čemer odpad pretvorimo v sintetični plin ali tekoče gorivo, ki se nato lahko uporablja kot redukcijsko sredstvo (kot ogljikov monoksid) v plavžih v železarski in jeklarski industriji za nadomestitev koks ali mineralnega olja [3].

Poleg mehanskega in pirolitičnega recikliranja je mogoče nekatere vrste plastike, kot je polietilen tereftalat (PET), reciklirati kemično. Pri tej tehnologiji se plastika

depolimerizira v monomere, ki jih je mogoče ponovno polimerizirati, na ta način dobimo nov čisti polimer (virgin material). Trenutno se kemično recikliranje polimerov uporablja redkeje oziroma v veliko manjšem obsegu kot predhodno navedena postopka. Vendar se na tem področju odvija mnogo raziskovalnih dejavnosti, zato je v bližnji prihodnosti mogoče pričakovati vedno večji obseg. Kemijsko reciklirani materiali, zagotavljajo enake lastnosti kot »virgin« material, pridobljeni na konvencionalen način [3].

Polipropilen (PP), kot eden od dveh najbolj razširjenih predstavnikov poliolefinov je zelo pogosto mehansko recikliran in modificiran material. Dodajajo mu predvsem različna polnila za znižanje cene in povečanje togosti ter trdnosti. Zaradi nizke cene, majhne gostote in visoke togosti so naravna vlakna, kot so les, celuloza, juta, bambus, iglavci in star papir, pritegnila pozornost raziskovalcev. Izboljšanje medfazne adhezije med hidrofilnim naravnim vlaknom in hidrofobnim PP je bilo ključno raziskovalno vprašanje, ker ima medfazna adhezija med naravnimi vlakni in PP pomembno vlogo pri določanju lastnosti kompozitov. Pritisk na varstvo okolja je mogoče zmanjšati in uresničiti idejo o spreminjanju odpadnih materialov v dragocene biokompozite.

Več raziskovalcev je že raziskovalo obdelavo odpadnega papirja in različnih kompatibilizatorjev za biokompozite z odpadnim papirjem. V zadnjem času je pomembna tema tudi recikliranje PP zaradi naraščajoče količine PP v termoplastičnih komunalnih odpadkih. PP kot embalažni material predstavlja ogromen delež v komunalnih odpadkih oz. odpadnem materialu. S primernimi kompatibilizatorji, kot je polipropilen grafitiran z malein anhidridom, lahko v polimerno matrico uspešno (zaradi visoke adhezije) implementiramo naravna vlakna, ki delujejo kot pospeševalec kristalizacije in s tem rPP biokompozitu povečamo trdnost, togost in žilavost [2].

Koraki v procesu mehanskega recikliranja

Pred dejansko predelavo recikliranih materialov v nove izdelke je treba izvesti predelavo iz odpadkov v nove surovine. To fazo lahko poimenujemo kot konec odpadkov oz. angleško »End-of-Waste« in se začne po stopnji zbiranja. Postopek lahko opišemo v več korakih:

- Ločevanje in razvrščanje: to se zgodi glede na obliko, gostoto, velikost, barvo ali kemijsko sestavo.
- Baliranje: če plastika ni obdelana tam, kjer je sortirana, se pogosto vmes balira za namene transporta.
- Pranje: odstranitev (pogosto organskih) nečistoč.
- Mletje: zmanjšanje velikosti odpadkov na manjše koščke (mlevec).
- Kompavndiranje in ekstrudiranje: neobvezna ponovna predelava manjših predhodno zmletih koščkov plastike v granulato, ki ga je lažje predelovati kot mlevec.

Industrijski odpadki so po navadi že v osnovi bolje ločeni kot komunalni odpadki, zato se komunalne odpadke sortira veliko pogosteje kot industrijske odpadke. Enako velja za pranje le-teh, saj so komunalni odpadki običajno bistveno bolj onesnaženi. Za

recikliranje so torej bolj enostavni industrijski odpadki, posledično lahko iz teh odpadkov pripravimo reciklate bistveno višjih kakovosti in z boljšimi oz. predvsem bolj homogenimi lastnostmi (mehanske, kemijske, optične) [5].

2.1.1 Polipropilen

Polipropilen je bil odkrit leta 1954 in je hitro postal zelo priljubljen, in sicer zaradi dejstva, da ima najnižjo gostoto med osnovnimi plastikami. PP ima odlično kemično odpornost in ga je mogoče predelati s številnimi metodami predelave, najpogosteje uporabljena sta brizganje in ekstrudiranje. Njegova glavna prednost je povezana z odpornostjo na visoke temperature, zaradi česar je PP posebej primeren za aplikacije, kot so pladnji, lijaki, vedra, plastenke, zaboji in kozarci za instrumente, ki jih je treba pogosto sterilizirati (čistiti) za uporabo v kliničnem okolju. Polipropilen je brezbarvni material z odličnimi mehanskimi lastnostmi in je zaradi navedenih razlogov boljši od polietilena. Polipropilen je najpomembnejši material med poliolefini zaradi treh glavnih razlogov. Prvič, odlične lastnosti PP, kot so nizka gostota, visoka temperatura taljenja in kemična inertnost, zaradi česar je PP optimalen za uporabo za aplikacije z dolgo življenjsko dobo. Drugič, polipropilen je zelo vsestranski material, kar pomeni, da je mogoče doseči raznolikost strukturnih zasnov in mehanskih lastnosti. Tretjič, različne morfološke strukture PP so možne z uporabo polnil ali ojačitvenih sredstev in mešanjem PP z drugimi polimeri, ki dajejo boljše lastnosti. Poznamo posebne in ojačane vrste polipropilena, le-te so: z elastomerom modificiran PP, z elastomerom modificiran polnjen PP, s steklenimi vlakni ojačan PP, polnjen PP in ognjevarni PP. Polipropilen je petrokemični proizvod, ki je pripravljen katalitično iz olefinskega monomera propilena. Propilen je eden najpomembnejših industrijskih petrokemičnih gradnikov, ki se uporablja za proizvodnjo različnih kemičnih derivatov. Prevladujoči trg za propilen je sinteza PP, ki predstavlja skoraj dve tretjini svetovne porabe propilena. Obstajajo tri glavne tehnologije pridobivanja propilena: s krekingom nafte, procesa rafiniranja bencina in tehnologije dehidrogeniranja propana. Polimer se sintetizira s postopkom povezovanja monomerov, imenovanim adicijska polimerizacija. V tem procesu se dodajo toplota, visokoenergijsko sevanje in iniciator ali katalizator, da združijo monomere. Tako se molekule propilena polimerizirajo v zelo dolge polimerne molekule ali verige. Obstajajo štiri različne poti polimerizacije katerega koli polimera: polimerizacija v raztopini, polimerizacija v suspenziji, polimerizacija v razsutem stanju in polimerizacija v plinski fazi. Lastnosti polipropilena se razlikujejo glede na procesne pogoje, komponente kopolimera, molekulsko maso in porazdelitev molekulске mase. Polipropilen je po strukturi vinilni polimer, v katerem je vsak ogljikov atom vezan na metilno skupino [6].

Letno svetovno povpraševanje po plastiki je leta 2021 doseglo 390 milijonov ton in predvideva se, da bo dramatično raslo zaradi povečanja javnega povpraševanja. Približno 90 % celotnega povpraševanja predstavlja pet glavnih tipov plastike: polipropilen (PP), polietilen (PE), polivinilklorid (PVC), polistiren (PS) in polietilen tereftalat (PET). Leta 1954 je Giulio Natta odkril PP, komercialna proizvodnja pa se je

začela leta 1957. PP je najpogosteje uporabljena termoplastika, saj je cenovno zelo ugoden in prilagodljiv za oblikovanje. Drug najpogostejši tip plastike je PE. Obstajajo različne oblike PE, kot so linearni PE nizke gostote (LLDPE), PE nizke gostote (LDPE), PE srednje gostote (MDPE) in PE visoke gostote (HDPE). Gostota razredov PE se giblje med $0,925 - 0,965 \text{ g/cm}^3$ in je višja od gostote PP, ki ima gostoto $0,905 \text{ g/cm}^3$ [6].

Kemijsko odpornost PP lahko opišemo kot odlično, saj je izredno odporen na razredčene in koncentrirane kisline, alkohole in baze, ima dobro odpornost na aldehide, estre, alifatske ogljikovodike, ketone in omejeno odpornost na aromatske in halogenirane ogljikovodike in oksidante. Polipropilen ima kristalno strukturo z visoko stopnjo togosti in visokim tališčem v primerjavi z drugimi komercialnimi termoplasti. Trdota je posledica metilnih skupin v njegovi strukturi polimerne verige. PP je lahek polimer z gostoto okrog $0,90 \text{ g/cm}^3$, zaradi česar je primeren za številne industrijske aplikacije, še posebej za embalažo, kjer je nizka gostota izrednega pomena. Kljub temu PP ni primeren za uporabo pri temperaturah pod $0 \text{ }^\circ\text{C}$, saj pri nizkih temperaturah postane krhek (temperatura T_g med -10 in $-20 \text{ }^\circ\text{C}$). Znano je, da ima polipropilen odlične fizikalne, mehanske in toplotne lastnosti pri uporabi pri sobni temperaturi. Je relativno tog in ima visoko tališče, nizko gostoto in relativno dobro odpornost na udarce. Tipična kristaliničnost PP je med $40 - 60 \%$. PP je torej poceni termoplastični polimer z odličnimi lastnostmi, lahko je prosojen, ima relativno visoko temperaturo toplotne deformacije (HDT), je dimenzijsko stabilen in ga je možno v visoki meri reciklirati, zaradi česar je idealen za široko paleto aplikacij [6].

PP je izredno primeren za ojačanje in polnjenje. Kompozitni material je polimerna matrica, v katero so dodana vlakna, kot so steklena ali karbonska. Kompoziti imajo višjo vzdržljivost, odpornost proti vlagi in visoko trdnost, zaradi česar so idealni za aplikacije, povezane s konstrukcijami, športno opremo in avtomobili. Sintetična vlakna imajo po navadi boljše mehanske lastnosti v primerjavi z naravnimi vlakni. Steklena vlakna se pogosto uporabljajo kot ojačitev v kombinaciji s PP. Mehanske lastnosti kompozitov so odvisne od oblike, obdelave vlaken in dodatkov, ki povečajo adhezijo med matrico in vlakni (coupling agents), predimenzionirana oz. vlakna neprimernih dimenzij lahko poslabšajo lastnosti kompozita. PP lahko z dodajanjem različnih polnil in modifikatorjev pretvorimo v material, zanimiv za električne oziroma elektronske aplikacije. Električno prevodni PP in PE kompoziti so cenovno ugodni, komercialno že do dobra poznani in z izjemnimi električnimi ter mehanskimi lastnostmi. Pri teh aplikacijah je obvezno dobro poznati in razumeti porazdelitev, orientacijo, medfazno interakcijo in aspektno razmerje prevodnih polnil s polimerno matrico, da se doseže zahtevana prevodnost. Boljše interakcije polnilo-matrica so dosegljive pri nizki viskoznosti, nizki površinski napetosti in visoki kristaliničnosti. Grafitiranje sproži interakcije in izboljša porazdelitev polnil s PP in PE matricami [6].

Linearno razvejanje PP omogoča odlične mehanske lastnosti, kot so modul elastičnosti in natezna trdnost, togost in odlična toplotna odpornost. Kljub temu da recikliranje

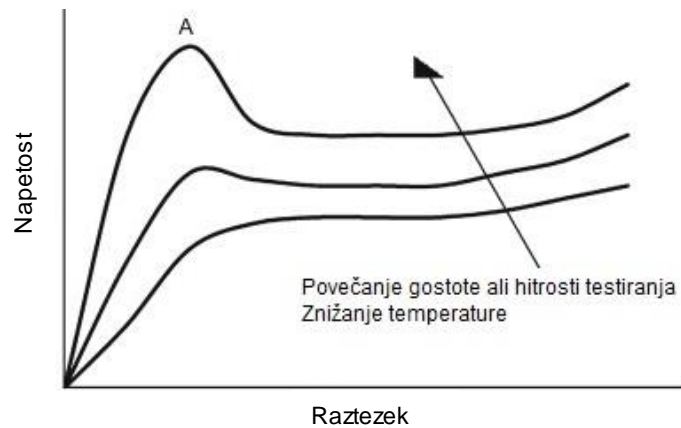
polimerov povzroči poslabšanje njihovih optičnih lastnosti, je delnokristalinični izotaktični polipropilen (iPP) ob recikliranju pokazal odlične mehanske lastnosti in ustrezne optične lastnosti. Težavo krhkosti PP pri nizkih temperaturah lahko rešimo z mešanjem PP z različnimi elastomeri. Predelave PP so neomejene in vključujejo vlakna, trakove, folije, plošče, brizganje in pihanje [6].

2.1.2 Polietilen

Polietilen (PE) je kljub najpreprostejši osnovni monomerni strukturi od vseh polimerov, material z najvišjo produkcijo (tonažo) na svetu. Glavne značilnosti PE so njegova nizka cena, odlična električna izolativnost v širokem razponu frekvenc, zelo dobra kemična odpornost, izredna sposobnost predelave in obdelave, žilavost, fleksibilnost in prosojnost. Do sredine petdesetih let 20. stoletja je bil ves komercialni PE proizveden z visokotlačnimi postopki, ki so povzročili razvejano strukturo s povprečno molsko maso polimera, ki ga označimo kot PE z nizko gostoto (LDPE). Odkritje, da lahko nekatere kovinske spojine na osnovi kroma Cr (Phillipsov katalizator) ali titana Ti (Ziegler–Natta) katalizirajo polimerizacijo etilena v manj ekstremnih pogojih, je omogočilo nadzorovano sintezo velikega števila PE »arhitektur« z zelo različnimi lastnostmi, kot so linearni PE nizke gostote (LLDPE), PE zelo nizke gostote (VLDPE), PE visoke gostote (HDPE), PE ultravisoke molske mase (UHMWPE) in drugi komercialni PE kopolimeri.

PE je vosku podoben termoplast, ki se zmehča pri približno 80 - 130 °C z nižjo gostoto kot voda. Je trden, ima zmerno natezno trdnost, je odličen električni izolator in ima zelo dobro kemično odpornost. Lahko je prosojen ali moten, tanki PE filmi so lahko popolnoma prozorni (transparentni).

Mehanske lastnosti so zelo odvisne od molske mase in stopnje razvejanosti polimera. Tako kot pri drugih polimerih, so te lastnosti odvisne tudi od hitrosti testiranja (pomik), temperature preizkusa, metode priprave vzorca, velikosti in oblike vzorca ter le v majhni meri pri PE od kondicioniranja vzorcev pred preizkušanjem, saj so neobčutljivi na vlago. Navedena razmerja jasno kažejo učinke razvejanosti (gostote) in molske mase na nekatere lastnosti polimera, vendar ne smemo pozabiti, da lahko v različnih preizkusnih pogojih dobimo različne rezultate. Upoštevati je treba tudi, da polimeri različnih gostot, vendar z enakim indeksom tečenja taline, nimajo enake molske mase. Splošni učinki spreminjanja hitrosti preizkušanja, temperature in gostote na krivulje napetosti in deformacije so shematično prikazani na sliki 1.



Slika 1: Graf natezne trdnosti preizkusa, izvedenega pri različnih pogojih [7]

Iz slike 1 je razvidno, da ko se temperatura preizkušanja zniža ali hitrost preizkušanja poveča, postane meja tečenja na krivulji očitna (A na krivulji). Do meje tečenja so deformacije reverzibilne, obnašanje polimera je elastično. Delovanje sile na vzorec in posledično raztezanje vzorca povzroči razpad sferulitov oz. taljenje kristalov, kar lahko poimenujemo kot hladno utrjevanje. To povzroči orientacijo polimernih verig in inducira kristalizacijo, kar privede do »otrditve« vzorca in pomika krivulje napetost-deformacija navzgor. Raztezek pri pretrgu PE je močno odvisen od gostote, pri čemer so bolj kristalinični materiali z visoko gostoto manj duktilni.

PE so trdni pri sobni temperaturi, krhki postanejo šele pri izrazitem ohlajanju, nekateri postanejo krhki šele pri temperaturah pod $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na splošno, višja kot je molska masa in večja kot je razvejanost, nižja je temperatura, pri kateri postane PE krhek. Specifična toplota PE je višja kot pri večini termoplastov. Zaradi širokega razpona povprečnih molskih mas med komercialnimi polimeri se viskoznosti zelo razlikujejo. Polietileni običajne uporabe imajo viskoznosti, ki so višje od poliamidov in nižje od neplastificiranega PVC-ja in PMMA-ja.

Predelava se običajno izvaja v temperaturnem območju $150 - 210\text{ }^{\circ}\text{C}$, vendar se lahko pri nekaterih aplikacijah, na primer za premazovanje papirja predelovalne temperature dvignejo do $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ (pogoj za to je inertna atmosfera).

Električne izolacijske lastnosti PE so v primerjavi z drugimi dielektričnimi materiali izredne. Ker gre za nepolaren material, so lastnosti, kot sta faktor moči in dielektrična konstanta, skoraj neodvisne od temperature in frekvence. Dielektrična konstanta je linearno odvisna od gostote in zmanjšanje gostote ter pri segrevanju povzroči majhno zmanjšanje dielektrične konstante. Oksidacija PE s tvorbo karbonilnih skupin lahko povzroči resno povečanje faktorja moči, zato PE za električne aplikacije dodajajo antioksidante, ki omilijo ta učinek [7].

Tako kot PP je tudi PE prisoten tako v industrijskih kot tudi v komunalnih odpadkih. Ker ga je na podlagi gostot relativno enostavno ločiti od PP, je zelo zanimiv za recikliranje. Reciklati PE se po navadi uporabljajo za manj kakovostne oz. manj zahtevne

aplikacije/produkte. Vsekakor je PE vključen v različne raziskovalne dejavnosti, kjer se preučujejo možnosti ponovne uporabe za bolj zahtevne aplikacije v kombinaciji z različnimi polnili, aditivi in kompatibilizatorji.

PP in PE sta zanimiva predvsem zaradi dejstva, da je v obtoku izredno velika količina odpadnega materiala, ki bi lahko služil kot izredno zanesljiv vir surovin za komercialno uporabne reciklate. Posledično bi to pomenilo, da bi lahko s pravilnimi kontinuirnimi postopki zbiranja, ločevanja in recikliranja zagotovili primerne reciklate s konstantno in zanesljivo dobavo materiala različnim industrijam, ki se ukvarjajo s predelavo poliolefinov.

2.2 Odpadni papir

Papir je tanek listni material, proizveden z mehansko ali kemično obdelavo celuloznih vlaken, pridobljenih iz lesa, trav ali drugih rastlinskih virov, v vodi, pri čemer se voda odvaja skozi fino sito, tako da so vlakna enakomerno razporejena po površini, čemur sledi stiskanje in sušenje. Čeprav je bil papir prvotno izdelan v posameznih listih ročno, se zdaj skoraj ves izdeluje strojno – nekateri proizvajalci izdelujejo kolute široke 10 metrov, ki tečejo s hitrostjo 2000 metrov na minuto in tako proizvedejo do 600.000 ton papirja na leto. Papir je vsestranski material s številnimi možnostmi uporabe, vključno s tiskanjem, pakiranjem, dekoracijo, pisanjem, čiščenjem, filtrirnim papirjem, tapetami, papirjem za knjige, konzervacijskim papirjem, laminiranimi delovnimi ploščami, toaletnim papirjem, valutnim in varnostnim papirjem [8].

Znano je, da so v trdnih komunalnih odpadkih prisotne znatne količine plastike in papirja. Študije kažejo, da so odlagališča sestavljena iz približno 32 % papirja in 21 % plastike glede na volumen, pri čemer so najpomembnejši del toka papirnih odpadkov tiskovine, kot so časopisi, revije, etikete.

Papir je eden najpogosteje recikliranih materialov. Recikliranje papirja je eden najboljših primerov, kako si kot družba prizadevamo za zaščito okolja in smo del krožnega gospodarstva.

2.2.1 Recikliranje papirja

Recikliranje papirja je proces, s katerim se odpadni papir pretvori v nove papirne produkte. Recikliranje ima številne pomembne lastnosti, zbiranje odpadnega papirja preprečuje nasičenje le-tega v našem bivalnem okolju in hkrati preprečuje razpadanje (degradacijo) in s tem izhajanje metana v ozračje. Ker papirna vlakna vsebujejo ogljik, ki ga je predhodno absorbiralo drevo oz. rastlina, iz katerega je bil papir proizveden, recikliranje papirja ohranja ogljik v strukturi papirja dlje časa, ne da bi le-ta onesnažil atmosfero. Približno dve tretjini vseh papirnih izdelkov v ZDA se predelajo in reciklirajo, vendar vsi ne postanejo nov papir. Po večkratni obdelavi postanejo vlakna prekratka za proizvodnjo novega papirja, zato se v recepturo za celulozo pogosto dodajajo neobdelana vlakna (iz trajnostno gojenih dreves) [9].

Obstajajo tri kategorije papirja, ki se lahko uporabljajo kot surovine za izdelavo recikliranega papirja: proizvodnji odpadki, odpadki pred uporabo in odpadki po uporabi. Proizvodnji odpadki papirja so papirni odrezki in drugi papirni ostanki iz proizvodnje papirja, ki se reciklirajo v papirnici. Preduporabniški odpadki so materiali, ki so zapustili papirnico, vendar so bili zavrženi, preden so bili pripravljeni za potrošniško uporabo. Porabniški odpadki so materiali, zavrženi po potrošniški uporabi, kot so iztrošene kartonske škatle, stare revije in časopisi. Papir, primeren za recikliranje, se imenuje "odpadni papir" in se pogosto uporablja za izdelavo embalaže iz oblikovane celuloze. Industrijski postopek odstranjevanja tiskarskega črnila iz papirnih vlaken recikliranega papirja za izdelavo celuloze brez črnila se imenuje »deinking«, ki je izum nemškega pravnika Justusa Claprotha [10].

2.2.2 Uporaba odpadnega papirja v industriji polimerov

Nemška gospodinjstva vsako leto zavržejo približno 8,1 milijona ton papirja in kartona. Uradni podatek deleža recikliranja teh materialov je približno 99 %, kar pomeni, da je 99 % papirja vključenega v nekakšen proces recikliranja. To dejstvo se pogosto zamenjuje z 99 % recikliranjem materiala. V realnosti je potrebno veliko papirja izločiti iz procesa skupaj z drugimi frakcijami, kot so embalažne folije, penasti polistiren, trde lesene drobce in ostali delci, ki se napačno zavržejo s papirjem. Nekaj tega papirja je mogoče ponovno vključiti v postopek izdelave papirja po nekaj dodatnih korakih obdelave. Druge frakcije se lahko uporabljajo v bioplinarnah ali sežigalnicah za proizvodnjo energije. Frakcija izstopi iz procesa recikliranja v vodi, ki jo mehansko odstranijo, vendar je še vedno mokra in večinoma sestavljena iz sivih, onesnaženih vlaken s sledmi različnih plastičnih komponent. Energija, potrebna za nadaljnje sušenje materiala, je skoraj enaka pridobljeni energiji iz energetske predelave, zaradi česar je reciklažna pot ekonomsko nezanimiva [11].

Odpadni papir je možno ponovno uporabiti kot polnilo v polimerni matrici kot polnilo ali celo ojačitev za termoplaste, saj je v glavnem sestavljen iz lignoceluloznih vlaken. Ker je nov papir narejen iz lignoceluloznih vlaken, je primerjava vlaken recikliranega papirja z naravnimi vlakni očitna. Naravna vlakna, kot so konoplja, lan, sisal in kenaf, so del raziskav kompozitov že od zgodnjih devetdesetih let prejšnjega stoletja in so našla pot v industrijsko uporabo, predvsem v nestrukturnih elementih v avtomobilskem sektorju [2]. Glavno področje raziskav se osredotoča na izboljšanje mehanskih lastnosti plastike, ojačane z naravnimi vlakni (NFRP). Izzivi se pojavljajo glede združljivosti hidrofilnih vlaken in hidrofobnih matric, kot sta polipropilen (PP) ali polietilen (PE). Za premagovanje tega se uporabljajo sredstva za izboljšanje medfaznih lastnosti - adhezije (coupling agents), kot je polipropilen graftiran z anhidridom maleinske kisline (MAPP) in kemične obdelave, kot sta silanizacija in mercerizacija z NaOH [11].

Ker odpadni poliolefini in papir predstavljata pomembno sestavino toka odpadkov, bi proizvodnja kompozitov, sestavljenih iz papirnih vlaken in termoplastov, ponudila zanimiv način recikliranja teh materialov z njihovo pretvorbo v industrijske izdelke.

Zaradi nizke gostote lignoceluloznih vlaken v kombinaciji z njihovimi nizkimi stroški so ti materiali privlačni za uporabo v kompozitih z nizko dodano vrednostjo. Ko se papirni odpadki uporabljajo kot sekundarni vir vlaken za izdelavo papirja, zahtevajo posebne obdelave za odstranjevanje tiskarske barve, čiščenje in oplemenitenje, medtem ko v primerih, ko se papirni odpadki uporabljajo za proizvodnjo kompozitov, ne zahtevajo obsežne obdelave. Vse pa kaže na to, da bodo ti kompoziti dobili mesto tudi v produktih z višjo oz. visoko dodano vrednostjo [12].

2.3 Lastnosti biokompozitov

Biokompoziti so raznolika skupina materialov, ki se vedno pogosteje uporabljajo na številnih področjih, vključno s konstrukcijskimi elementi in gradbeništvom. Ena od glavnih prednosti biokompozitov je njihova prilagodljivost, da se lahko oblikujejo tako, da ustrezajo različnim industrijskim aplikacijam. Običajni biokompozitni izdelki na osnovi lesa so izdelani s termoreaktivno smolo, ki povezuje lignocelulozna vlakna, z izjemo lesnih termoplastičnih in vlaknocementnih kompozitov, ki uporabljajo polimerno matrico oziroma cementno vezivo. Termoplasti so skupina veziv, ki se uporabljajo pri proizvodnji lesnih plastičnih biokompozitov. Običajno se termoplasti, primerni za uporabo z naravnimi vlakni, se talijo pri ali malo pod temperaturo toplotne razgradnje lignoceluloznega dela naravnega vlakna, ki je običajno pri 200 - 220 °C. Ti termoplasti vključujejo polipropilen (PP), polistiren (PS), polivinilklorid (PVC) in polietilen (PE) (nizke in visoke gostote). PVC je bistveno trši material kot drugi polimeri in biokompoziti na osnovi PVC, ki se uporabljajo kot gradbeni materiali [13].

Na splošno so lastnosti biokompozitov odvisne od lastnosti matrice, lastnosti naravnega polnila, volumskega deleža in aspektnega razmerja polnila, razporeditvi (orientiranosti) polnila in seveda kompatibilizacijskega sredstva med njima. Zaradi slednjega se napetosti prenašajo med obema komponentama. Prisotnost hidroksilnih skupin v naravnih polnilih izkazuje slabo medfazno adhezijo z matrico. Posledično imajo biokompoziti brez kompatibilizacijskih sredstev slabše mehanske lastnosti. Učinek slabe medfazne adhezije je mogoče zmanjšati z uvedbo oz. dodajanjem primernega kompatibilizacijskega sredstva. Biokompoziti z dodanim grafitiranim anhidridom maleinske kisline so znatno izboljšali natezno trdnost biokompozitov v primerjavi z biokompoziti, ki jim ni bil dodan noben dodatek. Izkazalo se je, da se je natezna trdnost izboljšala na 25 – 35 MPa [14].

2.4 Trdnost

Trdnost, poimenovana tudi natezna oz. upogibna trdnost, je karakteristična vrednost materiala za oceno obnašanja trdnosti. Natezna trdnost je največja mehanska natezna napetost, s katero je mogoče obremeniti vzorec, med tem, ko je upogibna trdnost največja mehanska upogibna napetost, s katero je mogoče obremeniti vzorec. Če je natezna/upogibna trdnost presežena, material odpove: absorpcija sil se zmanjša,

dokler se materialni vzorec na koncu ne pretrga. Material je podvržen plastični deformaciji (preostali), preden doseže dejansko vrednost natezne trdnosti.

Natezna trdnost se določi z nateznim preizkusom npr. v skladu s serijo standardov ISO 6892 (za kovinske materiale) ali serijo standardov ISO 527 (za plastiko in kompozite). Izračuna se iz največje dosežene natezne sile in površine preseka vzorca na začetku preizkusa:

Natezna trdnost = največja natezna sila/površina preseka vzorca

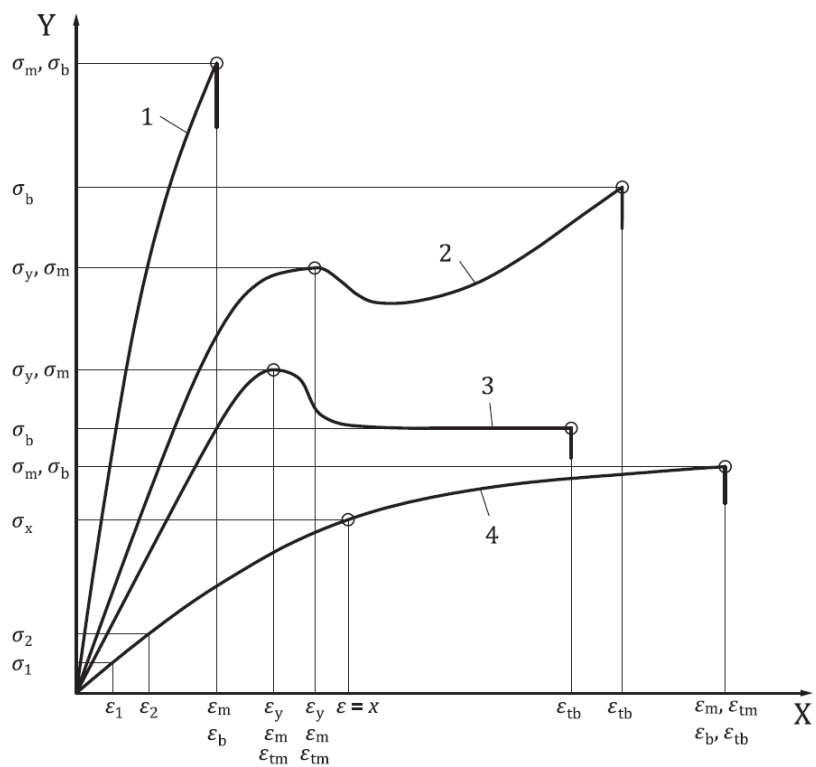
Natezna trdnost je določena v MPa oz. N/mm². V diagramu napetosti in deformacije (tudi krivulja napetosti in deformacije) je natezna napetost vzorca narisana glede na njegovo relativno spremembo dolžine v nateznem preizkusu [15].

Upogibna trdnost se določi z upogibnim preizkusom po standardni metodi ISO 178 (za plastiko in kompozite). Izračuna se iz največje dosežene upogibne sile in površine preseka vzorca na začetku preizkusa:

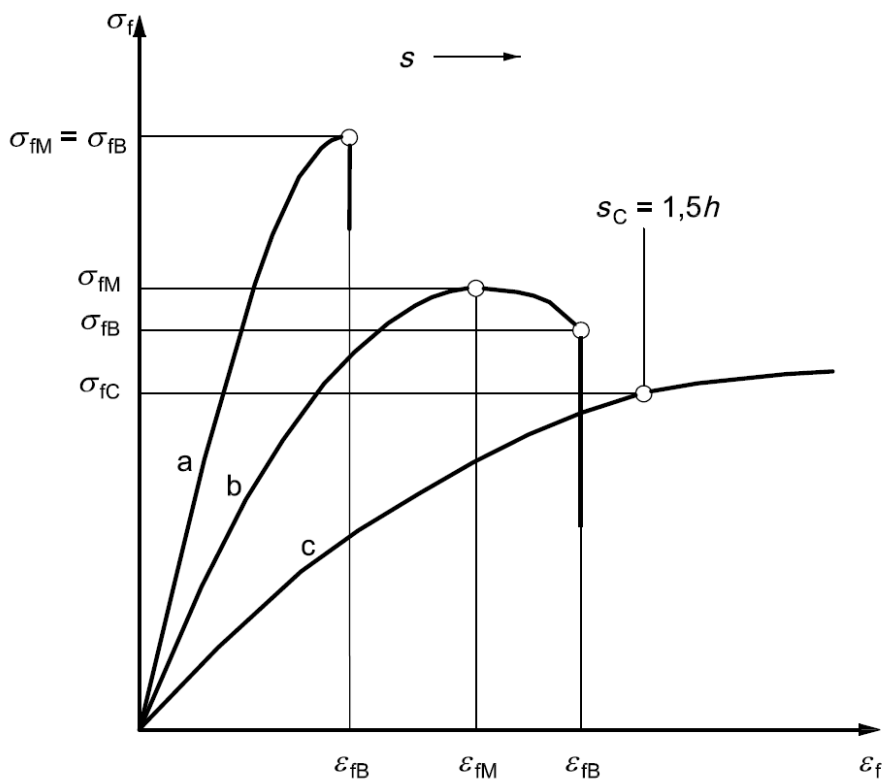
Upogibna trdnost = največja upogibna sila/površina preseka vzorca

Tako kot natezna trdnost je tudi upogibna trdnost določena v MPa oz. N/mm². V diagramu napetosti in deformacije je upogibna napetost vzorca narisana glede na njegov odklon (upogibni raztezek) v smeri upogiba.

Krivulja napetosti in deformacije se uporablja za določanje različnih značilnih vrednosti materiala, ki se preizkuša; na primer elastično vedenje ali natezno/upogibno trdnost. V diagramu napetosti in deformacije je natezna trdnost najvišja vrednost napetosti označena s σ_m , kot je prikazano v diagramu na sliki 2, dosežena pri nateznem preizkusu. Pri upogibnem preizkusu je najvišja napetost v diagramu napetosti in deformacije označena s σ_{fM} , kot prikazuje diagram na sliki 3 [15].



Slika 2: Grafi natezne trdnosti [16]



Slika 3: Graf upogibne trdnosti [17]

2.5 Togost

Togost je lastnost materiala oz. polimera, ki jo opišemo z upogibnim modulom elastičnosti ali nateznim modulom elastičnosti. Je torej ena najpomembnejših lastnosti trdnih materialov. Upogibni oz. natezni modul opiše/ovrednoti sposobnost materiala na upogib oz. nateg. Je merilo togosti materiala/odpornosti materiala na upogibanje, ko deluje sila pravokotno na presek vzorca – poznano kot tritočkovni upogibni preskus (ISO 178) oz. na natezno obremenjevanje, ko na presek vzorca z neko silo delujemo vzdolžno na presek – poznano kot natezni preskus (ISO 527).

Upogibni modul elastičnosti je predstavljen z naklonom začetnega dela (pri deformaciji 0,05 - 0,25 %) premice krivulje napetost-deformacija in se izračuna tako, da se sprememba napetosti deli z ustrezno spremembo deformacije. Zato je razmerje med napetostjo in deformacijo rezultat upogibnega modula.

Natezni modul elastičnosti je predstavljen z naklonom začetnega dela (pri raztežku 0,05 - 0,25 %) premice krivulje napetost-deformacija in se izračuna tako, da se sprememba napetosti deli z ustrezno spremembo deformacije. Zato je razmerje med napetostjo in deformacijo rezultat upogibnega modula.

Modul elastičnosti pri upogibu in nategu lahko poimenujemo na več načinov, najbolj pogosti so modul elastičnosti, elastični modul ali preprosto modul. Oznaka za upogibni modul elastičnosti je E_f (ISO 178), oznaka za natezni modul elastičnosti je E_t (ISO 527). Mednarodna standardna enota za upogibni in natezni modul je paskal, v praksi se najpogosteje uporabljata mega paskal (MPa) in giga paskal (GPa). Višja kot je vrednost modula, bolj tog je material in obratno, nižja, kot je vrednost modula, bolj je prožen (manj tog). Vrednosti upogibnega modula se bistveno razlikujejo od nateznega modula, ker je vzorec v napetem stanju izpostavljen tako nateznim kot tlačnim napetostim, med tem pa je pri nategu izpostavljen zgolj nateznim napetostim [18].

Togost je zelo pomembna lastnost materiala, še posebej vpliva na selekcijo materiala v situacijah, kjer so pomembne visoke napetosti in nosilnosti v izdelkih, kjer aplikacija to zahteva.

2.6 Uporaba recikliranega odpadnega papirja v polimerni matrici HDPE

Skratka, kljub velikim ekonomskim (gospodarskim) prednostim in zmanjšanju onesnaževanja okolja zaradi dobro razvitih procesov recikliranja še vedno obstajajo določene težave, povezane z odlaganjem mulja in odpadkov, z uporabo sežigalnic in čiščenjem odpadnih voda, ki v teh procesih nastajajo. V tem kontekstu je še posebej zanimiva perspektiva uporabe celuloznih odpadkov v polimernih matricah polimerov. Avtorji članka [11] so preučili implementacijo odpadnega papirja v polimerno matrico polietilena visoke gostote (HDPE). Kot že znano, je pri tovrstni implementaciji dveh materialov z zelo različnima hidrofobnima stanjema, potrebna modifikacija površine za boljše adhezijo in s tem boljše mehanske lastnosti. Modifikacija se lahko izvede

mehansko ali kemijsko. V omenjeni študiji so kot modifikator uporabili polietilen grafitiran z malein anhidridom, ki je najbolj razširjen modifikator za izboljšanje adhezije v polimernih kompozitih s PE matrico.

V zadnjih letih je bilo izvedenih veliko študij o uporabi starega papirja kot polnila v termoplastičnih matricah oz. termoplastičnih kompozitih. Uporabljene so bile različne vrste odpadnega papirja, kot so časopisi, fotokopirni papir, mlevec (moka) usedline odpadnega papirja, iz procesa odstranjevanja črnila in nebeljena celulozna vlakna kraft celuloze. Dobljene mehanske lastnosti teh kompozitov so bile obetavne, kompoziti bi bili v nekaterih primerih lahko primerljivi s kompoziti z dodanimi steklenimi vlakni, torej primerni za številne aplikacije. Ugotovljena in izpostavljena je bila višja žilavost kompozitov z vlakni odpadnega papirja v primerjavi s kompoziti s steklenimi vlakni.

Avtorji omenjene študije so na podlagi nateznih preizkusov potrdili prejšnje raziskave. Strinjali so se, da bi bil papir uporaben, kot polnilo v kompozitih s polimerno matrico zaradi spodbudnih rezultatov nateznih preizkusov. Ugotovili so, da je tehnika implementacije vlaken v polimerno matrico izredno pomembna, saj se pri slabi disperziji vlaken v polimerni matrici lahko tvorijo aglomerati, kar izredno slabo vpliva na mehanske lastnosti kompozita. Prav tako na disperzijo vpliva modifikacija površin vlakno-matrica, izkazalo se je, da se je dodajanje modifikatorja polietilena grafitiranega z anhidridom maleinske kisline obrestovalo, saj so se vlakna po polimerni matrici razporedila bistveno bolje, hkrati se adhezija med vlaknom in PE matrico izboljša, kar so potrdili tako z nateznimi preizkusi kot s SEM analizo [11].

Poleg modifikacije površin s kompatibilizatorji obstajajo še drugi postopki za zvišanje medfaznih interakcij med vlaknom in polimerno matrico. Poznamo tudi kemijsko modifikacijo površine, v tem primeru gre za metodo, ki na podlagi ene ali več kemijskih komponent vpliva na spreminjanje fizikalno-kemijskih lastnosti določenega vlakna. Avtorji članka [19] so raziskovali vpliv kemijske modifikacije površine celuloznih vlaken na mehanske in barierne lastnosti kompozitov. Kemijsko modifikacijo celuloznih vlaken lahko razdelimo v dve kategoriji, eno, ki vključuje vez med vlaknom in polimerno verigo in drugo, ki te vezi nima. Obe metodi lahko podobno izboljšata mehanske in barierne lastnosti kompozitov.

Modifikacija brez vezi (ne-vezna modifikacija) oz. TEMPO oksidacija z uvajanjem aldehidne in karboksilne funkcionalne skupine na površino celuloznih vlaken, aldehidne skupine tvorijo kovalentno vez s kationsko smolo in na ta način povečajo adhezijo med vlaknom in matrico, posledično to vpliva na boljše mehanske lastnosti kompozita.

Pri modifikaciji z vezjo poznamo modifikacijo površine z veznim sredstvom (coupling agent), modifikacijo z esterifikacijo, modifikacijo z uporabo izocianata in grafitiranjem. Najučinkovitejša, komercialno dostopna in poceni vezna sredstva so organosilani ($R-Si-(OR)_3$). Vezna sredstva so opredeljena kot materiali, ki lahko tvorijo kovalentno vez z vlaknom in se lahko hkrati povežejo s polimerno matrico. Na ta način izboljšajo

medfazni oprijem oz. adhezijo med polnilom in polimerno matrico, povečajo prenos napetosti in na ta način izboljšajo mehanske in ostale lastnosti. Zaradi prisotnosti visoke količine hidroksidnih skupin, ki so lahko podvržene različnim substitucijskim reakcijam, je uporaba veznih sredstev najbolj raziskana in uporabljena metoda modifikacije površine vlakno - polimerna matrica. Pravzaprav brez veznih sredstev večina visokozmogljivih polimerov niti ne bi obstajala.

Acetilacija je dobro raziskana reakcija esterifikacije celuloznih vlaken. Vlakna zaradi vpletenosti površinskih hidroksilnih skupin z acetilacijo postanejo bolj hidrofobna, s čimer se poveča odpornost proti vpijanju vlage. Pri tej reakciji celulozna vlakna obdelajo z anhidridom očetne kisline v prisotnosti katalizatorja. Acetilacija poveča medfazno oprijemljivost med vlaknom in polimerno matrico ter zmanjša navzem vode pripravljenega kompozita. Ta modifikacija izboljša mehanske lastnosti in odpornost končnega kompozita na vlago.

Že dolgo se za modifikacijo celuloznih vlaken uporabljajo aromatski mono in diizocianati, saj delujejo kot površinski modifikator in konjugacijski material za grafitiranje različnih molekul in polimerov na površino celuloznih materialov. Monoizocianati se običajno uporabljajo za hidrofobizacijo celuloznih vlaken, izboljšanje njihove združljivosti z nepolarnimi termoplasti, kot je polimlečna kislina (PLA) in izboljša mehanske lastnosti in prepustnost vodne pare nastalih filmov. Diizocianate lahko uporabimo za vezavo funkcionalnih skupin na površino nanoceluloze ali za njeno zaščito med obdelavo duroplastičnih matric. V tem primeru eden od izocianatov reagira z nanocelulozo, drugi pa s funkcionalnim polimerom. Uporaba izocianatov je pripomogla k bistveni izboljšavi medfazne adhezije in mehanskih lastnosti kompozitov.

V določenih primerih se lahko zgodi, da modifikacija celuloze z veznimi sredstvi oz. z drugimi opisanimi postopki ne vpliva na izboljšanje mehanskih lastnosti in ne privede do izboljšane medfazne adhezije. Za tovrstne primere, kjer predhodno navedene modifikacije ne pridejo v poštev, je bilo razvito grafitiranje dolgih polimernih verig. Uporabljata se dva glavna pristopa grafitiranja, »graftiranje iz« (grafting from) in »graftiranje na« (grafting to). Pri pristopu »graftiranja iz« je površina vlaken predhodno funkcionalizirana z iniciatorjem (npr. radikali) v prisotnosti monomera, poteka reakcija polimerizacije in končni polimer se oblikuje na površini vlakna. Pri strategiji »graftiranje na« je predhodno sintetiziran polimer neposredno cepljen na površino vlaken. Za te pristope so bile uporabljene različne metode, kot sta polimerizacija z odpiranjem obroča in polimerizacija radikalov s prenosom atoma. Običajen princip grafitiranja poliolefinov na celulozo je reakcija malein anhidrida in akrilne kisline kopolimerizirani na PP oz. PE s hidroksilnimi skupinami na površini vlaken [19].

Poznane so tudi fizikalne metode modifikacije površine celuloznih vlaken. Fizikalne metode se nanašajo na tiste obdelave, pri katerih se v procesu ne uporabljajo nobene kemične snovi za induciranje sprememb oz. modifikacije na površini vlakna. Te metode so plazemske in korona razelektritve, gama radiacija in uporaba ultravijolične (UV) svetlobe. Alternativne metode so znane kot okolju prijaznejše metode, ravno zaradi

dejstva, ker se v procesu ne uporablja nobenih okolju potencialno nevarnih kemikalij [20].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

V nadaljevanju so naštet in predstavljeni vsi uporabljeni materiali, predstavljeni vzorci in metode preiskav.

3.1 Uporabljeni materiali

3.1.1 Polimerna matrica – recikliran polipropilen

Kot polimerno matrico smo uporabili rPP. Reciklat je doniralo podjetje, ki se ukvarja z ločevanjem in reciklažo poliolefinov iz industrijskih in komunalnih odpadkov. Ker gre za reciklat, ki lahko vsebuje tako kopolimer kot homopolimer, ga je praktično nemogoče uvrstiti v specifično skupino. Prav tako je praktično nemogoče zagotoviti homogene lastnosti materiala, saj je tolerančno območje odstopanja bistveno višje od primerljivega izvornega »virgin« materiala.

3.1.2 Ojačevalo – odpadni papir

Kot ojačevalo v kompozitu smo izbrali odpadni papir. Odpadni papir je doniralo podjetje, ki se ukvarja s predelavo papirja. Lastnosti papirja so podrobneje opisane v predhodnem poglavju 2.2 odpadni papir. Zaradi razlogov, navedenih v poglavju 2.2, se vlakna papirja uporabljajo kot ojačevalo v termoplastičnih kompozitih. Vlakna papirja izboljšajo mehanske lastnosti pripravljenemu kompozitu in zaradi nizke specifične gostote zmanjšajo težo izdelkov.

3.1.3 Primerjalno ojačevalo - Mlevec kompozita Technol

Kot primerjalno ojačevalo v kompozitu, smo izbrali mlevec kompozita podjetja, ki se ukvarja s proizvodnjo izdelkov iz armiranega poliestra. Mlevec so sestavljala steklena vlakna in zamrežena poliestrska smola. Lastnosti in vplivi steklenih vlaken, kot ojačevala plastičnih materialov so že dodobra poznani. V našem primeru smo dodajali vlakna različnih naključnih dolžin, kar lahko povzroči nehomogene lastnosti pripravljenega kompozita. Primarno nas je zanimala primerjava togosti in trdnosti med pripravljenima kompozitoma z vlakni iz papirja in s steklenimi vlakni, ter homogenost lastnosti pripravljenega kompozita z zmletimi steklenimi vlakni naključnih dolžin.

3.1.4 Modifikator Exxelor® PO 1020

Kot modifikator smo izbrali Exxelor PO 1020, ki je kopolimer polipropilena, funkcionaliziran z anhidridom maleinske kisline in je primarno zasnovan za delovanje kot spojno sredstvo za višanje polarnosti polipropilenskim matricam in zlasti za izboljšanje reaktivnosti z amino-silanom obdelanimi steklenimi ojačevali in anorganskimi polnili. Visoka vsebnost maleinskega anhidrida omogoča doseganje optimalnih lastnosti že z zelo nizkimi dodanimi deleži. Uporablja se lahko za doseganje

kompatibilnosti v zlitinah polipropilena/poliamida kot tudi med poliolefini in bolj polarnimi polimeri, ki so sposobni interakcije z anhidridom maleinske kisline za namene polimernih zlitin, recikliranja ali koekstruzije. Uporablja se lahko tudi za izboljšanje lastnosti oprijema polipropilena na kovino [21].

3.1.5 Modifikator TAIPOL® 7126

Kot drugi modifikator smo izbrali Taipol 7126, ki je prozoren, linearen triblok kopolimer na osnovi stirena in etilena/butilena grafitiran z anhidridom maleinske kisline (MA-SEBS) in se uporablja kot modifikator za inženirske polimere ali termoplaste ter v formulacijah kompavndov [22].

Dodajanje MA-SEBS kot modifikatorjev udarne žilavosti v formulacijo inženirskih polimerov lahko pomaga izboljšati elastičnost, žilavost in kompatibilnost s polarnimi materiali in zagotavlja boljše haptične lastnosti (material je udobnejši in mehkejši na dotik).

Taipol 7126 ima visoko vsebnost funkcionalnih skupin. Posledično naj bi imel odlično kompatibilnost s polarnimi komponentami. V idealnem primeru se uporabljajo kot modifikatorji PA6/PA66, za kompavndiranje PA6/ABS in kot kompatibilizatorji polipropilena in lesa. Posledično so primerni tudi za kompatibilizacijo PP in vlaken papirja [23].

3.1.6 Antioksidant AT 10

Izdelek je nekakšen fenolni antioksidant, ki je dobro združljiv z večino polimerov in učinkovito preprečuje spremembo barve zaradi izpostavljenosti svetlobi in toploti. Zato je uporaben za široko paleto aplikacij za PP, PE, POM, PVC, sintetično gumo in mnoge druge polimerne materiale. Lahko se uporablja tudi za zaščito maščob in barv pred termooksidativnim staranjem [24].

3.1.7 Kompatibilizator Kuramiron U TU S 5265

Kompatibilizator TPU s trgovskim imenom Kuramiron U TU-S5265 je kopolimer, sestavljen iz poliuretana in hidrogeniranega stiren-dien polimera. Kompatibilizator odlikuje visok raztezek pri pretrgu v natezni smeri, proizvajalec navaja vrednost 630 %. Prav tako je izredno trd, saj po metodi za merjenje trdote Shore doseže 82 Shore A [25].

3.2 Priprava vzorcev

V tabelah od 1 do 3 so podatki o vzorcih, ki smo jih pripravili. V tabeli 1 so podatki o sestavi vzorcev brez dodanega odpadnega papirja, ki služijo kot referenčni materiali za primerjavo z vzorci, kjer je v polimerno matrico dodan odpadni papir. Vzorec 0146_00 je vzorec čistega rPP brez dodatkov. Vzorci od 0146_01 do 0146_07 poleg reciklata vsebujejo dodatke in modifikatorje z različnimi deleži. Iz tabele 1 se da razbrati, kakšne so količine materialov in v kakšnem razmerju so bili pripravljene vzorci. Količina zamešanega materiala za vsako serijo je bila 2000 g. Za vsak vzorec posebej smo komponente ročno zmešali v vedru. Materiali, označeni z rdečo, so bili deležni predhodnega sušenja, saj je komponenta - TU S 5265 izredno občutljiva na vlago.

Tabela 1: Recepture vzorcev rPP in dodatkov

Vzorec	Skupna količina	AT 10		Exxelor PO 1020		Taipol 7126		TU S 5265		Reciklat PP	
		(g)	m.%	(g)	m.%	(g)	m.%	(g)	m.%	(g)	m.%
0146_00	2000	0	0	0	0	0	0	0	0	100	2000
0146_01	2000	0,38	7,6	0	0	0	0	0	0	99,62	1992,4
0146_02	2000	0,38	7,6	5	100	0	0	0	0	94,62	1892,4
0146_03	2000	0,38	7,6	0	0	5	100	0	0	94,62	1892,4
0146_04	2000	0,38	7,6	0	0	0	0	5	100	94,62	1892,4
0146_05	2000	0,38	7,6	2,5	50	2,5	50	0	0	94,62	1892,4
0146_06	2000	0,38	7,6	2,5	50	0	0	2,5	50	94,62	1892,4
0146_07	2000	0,38	7,6	0	0	2,5	50	2,5	50	94,62	1892,4

Vzorec 0146_08 je vzorec čistega rPP in odpadnega papirja z dodanim antioksidantom brez dodatka modifikatorjev, uporabljen kot kontrolni vzorec. Vzorci od 0146_09 do 0146_14 vsebujejo poleg rPP in odpadnega papirja z antioksidantom še modifikatorje z različnimi deleži. Iz tabele 2 se da razbrati, kakšne so količine materialov in v kakšnem razmerju so bili pripravljene vzorci. Količina zmešanega materiala za vsako serijo je bila 2000 g. Tudi v tem primeru smo za vsak vzorec posebej komponente ročno zmešali v vedru. Materiali, označeni z rdečo, so bili deležni predhodnega sušenja, saj je komponenta - TU S 5265 izredno občutljiva na vlago.

Tabela 2: Recepture vzorcev rPP, odpadnega papirja in dodatkov

Vzorec	Skupna količina	AT 10		Exxelor PO 1020		Taipol 7126		TU S 5265		Odpadni papir Vevče		Reciklat PP	
		(g)	m.%	(g)	m.%	(g)	m.%	(g)	m.%	(g)	m.%	(g)	m.%
0146_08	2000	0,38	7,6	0	0	0	0	0	0	30	600	69,62	1392,4
0146_09	2000	0,38	7,6	5	100	0	0	0	0	30	600	64,62	1292,4
0146_10	2000	0,38	7,6	0	0	5	100	0	0	30	600	64,62	1292,4
0146_11	2000	0,38	7,6	0	0	0	0	5	100	30	600	64,62	1292,4
0146_12	2000	0,38	7,6	2,5	50	2,5	50	0	0	30	600	64,62	1292,4
0146_13	2000	0,38	7,6	2,5	50	0	0	2,5	50	30	600	64,62	1292,4
0146_14	2000	0,38	7,6	0	0	2,5	50	2,5	50	30	600	64,62	1292,4

Kot primerjalno serijo vzorcev smo dodali rPP namesto odpadnega papirja, mlevca duroplastičnega kompozita Technol. Mlevca duroplastičnega kompozita je sestavljen iz zamreženega nenasičenega poliestra in steklenih vlaken. Kontrolni vzorec 0146_15 je vzorec čistega rPP in mlevca duroplastičnega kompozita z antioksidantom, brez dodanih modifikatorjev. Vzorci od 0146_16 do 0146_18 vsebujejo poleg rPP in mlevca duroplastičnega kompozita z antioksidantom še modifikatorje z različnimi deleži. Iz tabele 3 se da razbrati, kakšne so količine materialov in v kakšnem razmerju so bili pripravljene vzorci. Količina zmešanega materiala za vsako serijo je bila 1200 g, za manjšo skupno količino vzorca je kriva manjša količina mlevca duroplastičnega kompozita. Tudi v tem primeru smo za vsak vzorec posebej komponente ročno zmešali v vedru. Kot v vseh prejšnjih primerih so bili tudi tukaj materiali, označeni z rdečo deležni predhodnega sušenja, saj je komponenta - TU S 5265 izredno občutljiva na vlago.

Tabela 3: Recepture vzorcev rPP, mlevca duroplastičnega kompozita Technol in dodatkov

Vzorec	Skupna količina	AT 10		Exxelor PO 1020			Taipol 7126		TU S 5265		Mlevcec kompozita Technol		Reciklat PP	
		(g)	m.%	(g)	m.%	(g)	m.%	(g)	m.%	(g)	m.%	(g)	m.%	(g)
0146_15	1200	0,38	4,56	0	0	0	0	0	0	30	360	69,62	835,4	
0146_16	1200	0,38	4,56	0	0	0	0	5	60	30	360	64,62	775,4	
0146_17	1200	0,38	4,56	2,5	30	0	0	2,5	30	30	360	64,62	775,4	
0146_18	1200	0,38	4,56	0	0	2,5	30	2,5	30	30	360	64,62	775,4	

Sušenje z rdečo označenih komponent vzorcev je potekalo 24 ur pri temperaturi 80 °C. Vzorce je bilo potrebno posušiti pod 0,025 % vlage. Vsebnost vlage smo preverili z laboratorijskim analizatorjem vlage z infrardečim grelcem.

Nato smo na dvopložnem ekstruderju, znamke Labtech LTE 20-40 s premerom polžev 20 mm ekstrudirali predhodno zmešan material. Material vseh 19 vzorcev smo ekstrudirali pri enakih pogojih. Obrati polžev so bili 400 obr./min, obrati doziranja med 110 do 150 obr./min (prilagajanje glede na kontinuiranost procesa – razlog neenaka velikost delcev rPP), tlak v šobi je bil 30 barov. Filament smo po ekstruziji vodili skozi vodno kopel in ga granulirali. Homogenost smo zagotovili tako, da smo pri doziranju material dodajali v manjših količinah. V tabeli 4 so navedene temperature grelcev od lijaka do šobe.

Tabela 4: Temperature grelcev con cilindra ekstrudorja od lijaka do šobe

Cona	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
°C	165	170	175	180	185	185	185	190	190	190	190

Granulat smo pred brizganjem osušili na vlažnost pod 0,3 %, nato smo nabrizgali epruvete za izvajanje preizkusov. Epruvete smo brizgali na dvognezdnem orodju, kasneje smo jih uporabili za natezni, upogibni in Charpy preskus. Za brizganje smo uporabili brizgalni stroj znamke Arburg model Allrounder 320 C 500-100 Golden Edition. Epruvete so bile izdelane v skladu z ISO 527-1:2012, oblike 1BA za natezni test in upogibni test v skladu z ISO 178:2011. Vse vzorce smo brizgali pri enakih pogojih. V tabeli 5 so navedene temperature cilindra od lijaka do šobe. Hodi plastificiranja so bili 28 mm z 2 mm dekompresije. Obrati plastificiranja so bili 100 obr./min. Protitlak plastificiranja je bil 150 barov. Točka preklopa naknadnega tlaka 4 mm. Naknadni tlak 500 barov, 2 s (interpoliran 1200 barov, 10 s). Hitrost brizganja 50 mm/s, zadnje 2 mm pa 20 mm/s. Temperiranje ni bilo vključeno, vključen je bil zgolj pretok hladne vode skozi orodje. Čas hlajenja je bil 10 s.

Tabela 5: Temperature grelnih con cilindra brizgalnega stroja od lijaka do šobe

Cona	1	2	3	4	5
°C	175	180	185	190	190

3.3 Metode preiskav

V nadaljevanju tega poglavja so predstavljene metode, ki smo jih uporabljali pri raziskavi.

3.3.1 Natezni in upogibni preizkus

Natezni preizkus

Natezne lastnosti smo izmerili z nateznimi preizkusi, ki so bili izvedeni v skladu s standardom ISO 527.

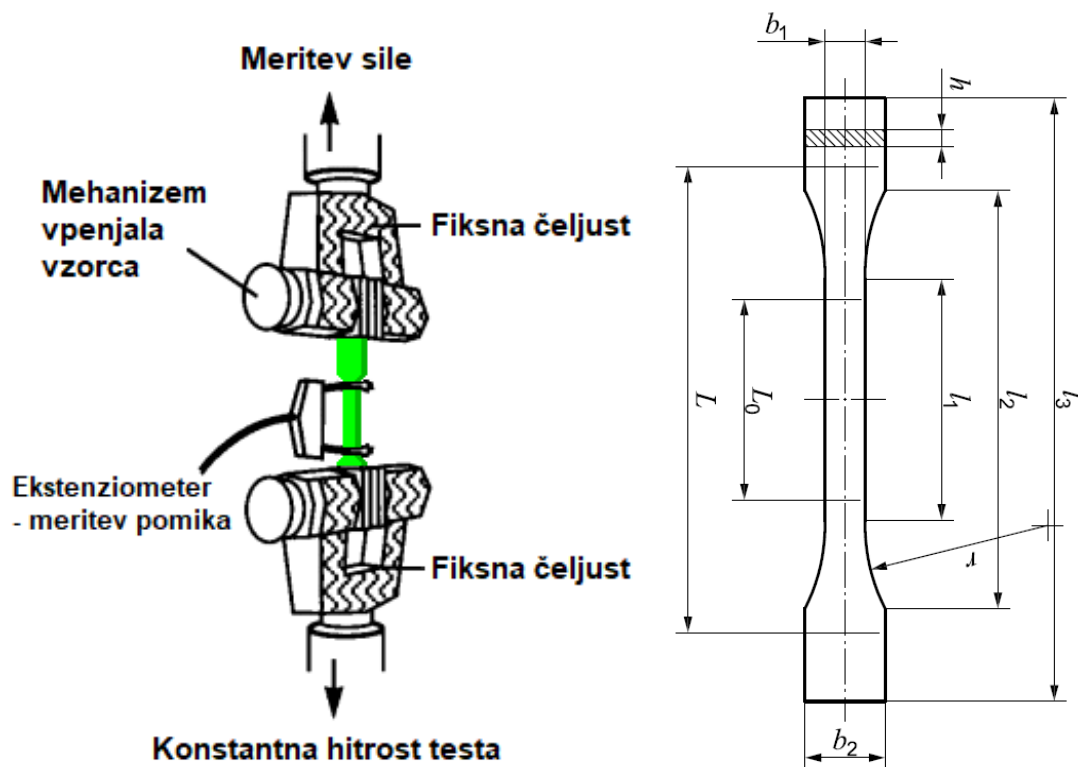
Natezni preizkusi potekajo tako, da preizkušance vpenemo v dve čeljusti, ki sta vertikalno postavljeni ena nad drugo in jih natezno obremenimo. Obremenitev se povečuje s standardno določeno hitrostjo, merimo odziv vzorca. Rezultati, ki jih dobimo, so natezni E modul (E_t), natezna trdnost (σ_m), raztezek pri natezni trdnosti (ϵ_m) in raztezek pri pretrgu (ϵ_{tb}). Natezni E modul nam pove, kako se material upira proti elastični deformaciji pri delovanju sile nanj. Natezna trdnost je maksimalna napetost, s katero še lahko natezno obremenimo material, preden se le-ta poruši. Raztezek pri natezni trdnosti je izražen v odstotkih in nam pove, za koliko se vzorec raztegne pri maksimalni natezni trdnosti. Raztezek pri pretrgu je vrednost, za koliko se vzorec raztegne pri porušitvi in je izražena v odstotkih [16, 26].

Vzorci za natezni test smo preizkušali na univerzalnem stroju za testiranje mehanskih lastnosti Shimadzu AG-X plus 10 kN. Epruvete za preizkušanje so bile skladne z obliko ISO 527 1BA. Širina merilnega dela je bila približno 5 mm, debelina pa približno 2 mm. Razdalja med čeljustmi je bila 50 mm, merilna dolžina z meritev E modula pa 20 mm (merjeno z optičnim ekstenziometrom), hitrost pomika čeljusti je bila 1 mm/min do 0,25 % raztezka in 50 mm/min od 0,25 % raztezka do pretrga. Pripravili in preizkusili smo 5 epruvet vsakega vzorca [27].

Natezni preizkus s standardnim 1BA vzorcem je prikazan na sliki 4, prikazani in na kratko opisani so vsi ključni deli, potrebni za tovrsten preizkus, v območju vzorca. Vsekakor je za celoten potek potrebna še toga konstrukcija z vretenom za pomik prečke, na katero so preko celice za merjenje sile nameščene fiksne čeljusti, preko katerih s pomočjo mehanizma za vpenjanje vzorca vpenemo standardni vzorec in izredno precizen ter zmogljiv elektro motor. Meritev pomika lahko izvajamo z ekstenziometrom in preko pomika prečke, meritev pomika z ekstenziometrom je bolj natančna metoda, ki je omejena z določeno merilno dolžino, za merjenje večjih raztezkov se nato uporabi merjenje s prečko stroja.

Na sliki 4 oznake na standardnem 1BA vzorcu pomenijo

- l_3 – celotna dolžina
- l_1 – dolžina ozkega dela z vzporednima stranicama
- r – radij
- l_2 – razdalja med širokima deloma z vzporednima stranicama
- b_2 – širina na koncih širših delov
- b_1 – širina na ozkem delu
- h – debelina
- L_0 – merilna dolžina
- L – začetna razdalja med čeljustmi



Slika 4: Shematski prikaz nateznega preizkusa in standardnega 1BA vzorca [16, 28]

Upogibni preizkus

Upogibne lastnosti smo preizkušali z upogibnimi preizkusi, ki so bili izvedeni v skladu s standardom ISO 178.

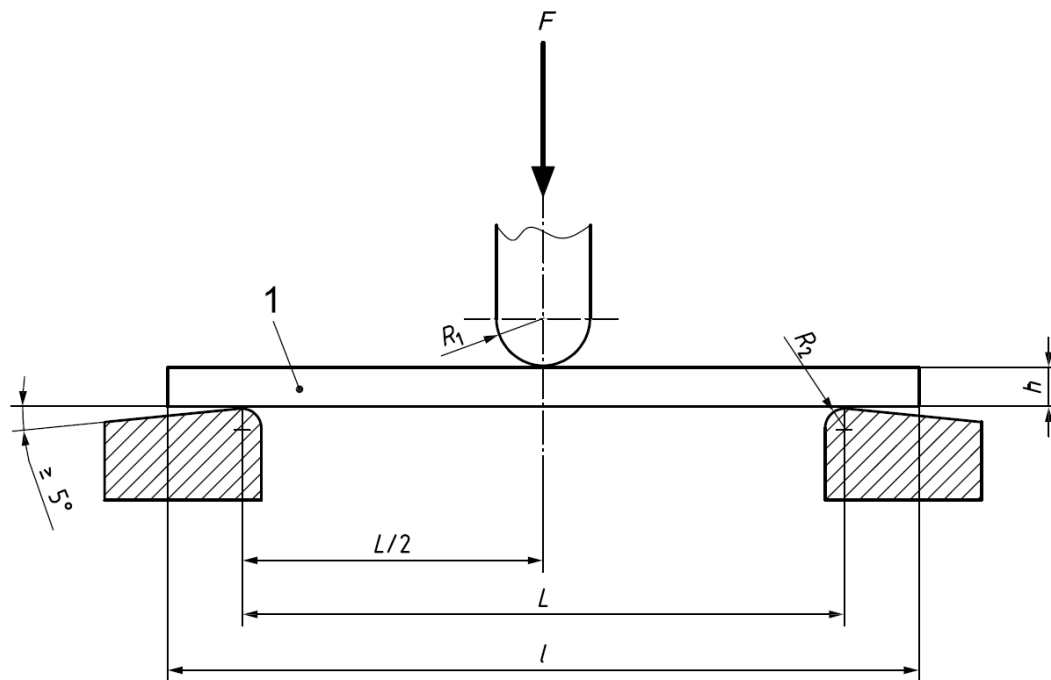
Upogibni preizkusi potekajo tako, da standardne preizkušance dimenzij 80×10×4 mm vpnemo tritočkovno, na upogib jih obremenimo na sredini iz zgornje strani, spodaj so podprti z dvema podporama na vsaki strani, ki so druga od druge oddaljene za standardno določeno dolžino (odvisno od debeline preizkušanca). Obremenitev se povečuje s standardno določeno hitrostjo, merimo odziv vzorca. Z upogibom se določi prožnost materiala, ki ga preizkušamo. Rezultati, ki jih dobimo, so upogibni E modul (E_f), maksimalna upogibna trdnost (σ_{fM}) in upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti (ϵ_{fM}) ter konvencionalna upogibna trdnost (σ_{fc}) določena pri odklonu 1,5 kratnika debeline preskušene vzorca oz. 3,5 % upogibnega raztezka vzorca standardne dimenzije. Upogibni E modul nam pove, kako se material upira proti elastični deformaciji pod delovanjem sile. Maksimalna upogibna trdnost predstavlja največjo napetost, ki jo je material sposoben prenesti, preden pride do porušitve. Upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti predstavlja vrednost, za koliko se vzorec upogne pri maksimalni obremenitvi, izraženo v odstotkih. Konvencionalna upogibna trdnost je vrednost, določena pri dogovorjenem upogibnem raztezk, za lažjo primerjavo materialov, ki se ne porušijo pred zgoraj omenjenim (3,5 %) upogibnim raztezkom [17, 29].

Vzorci za upogib smo preizkušali na univerzalnem stroju za testiranje mehanskih lastnosti Shimadzu AG-X plus 10 kN v skladu z ISO standardom 178. Epruvete za testiranje so bile širine 10 mm, dolžine 80 mm in debeline 4 mm. Dolžina med podporama je bila 64 mm, hitrost upogiba je bila nastavljena na 2 mm/min. Pri upogibnem preizkusu smo za vsak vzorec posebej pripravili in preizkusili po 5 epruвет [30].

Upogibni preizkus je prikazan na sliki 5.

Kjer oznake pomenijo

- **1** – preizkušanec
- **F** – smer delovanja sile
- **R1** – radij obremenitvenega roba
- **R2** – radij podpor
- **H** – debelina preizkušanca
- **I** – dolžina preizkušanca
- **L** – razdalja med podporama



Slika 5: Prikaz upogibnega preizkusa [17]

3.3.2 Udarna in zarezna udarna žilavost

Udarno in zarezno udarno žilavost smo preizkušali s preizkusom udarne žilavosti po Charpyju v skladu z ISO standardom 179.

Žilavost materiala je lastnost, ki nam pove, koliko energije absorbira material pri plastični deformaciji, preden se poruši. Žilavost je odvisna od trdnosti in prožnosti materiala. Največkrat se za preizkus udarne in zrezne žilavosti uporablja preizkus po Charpyju, preizkus je prikazan na sliki 6. Charpyjev preizkus poteka na napravi, kjer je udarno kladivo z znano standardno energijo spuščeno iz znanega standardno predpisanega kota (150° od ravnovesne lege) proti vzorcu z zarezo ali brez nje. Pri udarcu kladiva v material, kladivo le-to prelomi in se ukloni za neki kot od ravnovesne lege v nasprotni smeri, iz katere je bilo izpuščeno. S primerjavo začetne in končne višine udarnega kladiva izračunamo absorbirano energijo, ki se je porabila, da se je material porušil [31].

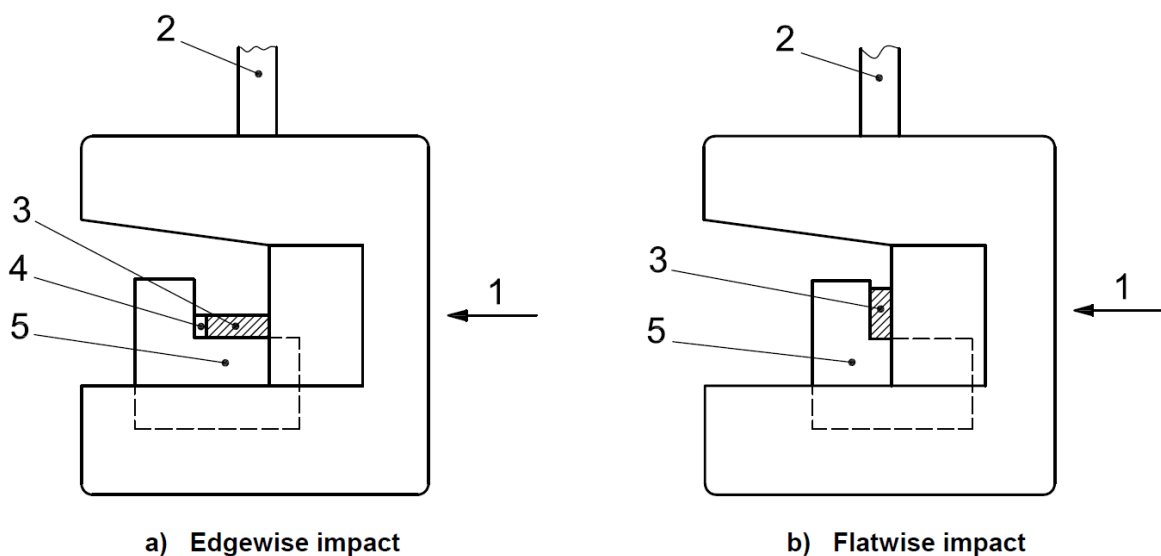
Preizkus udarne žilavosti smo torej izvedli po Charpyju, v skladu z ISO 179 standardom na aparatu za merjenje LY-XJJDS s kladivi različnih energij, in sicer od 1J do 5J, odvisno od potrebne energije za prelom preizkušanca. Maksimalno možno kladivo je bilo kladivo z energijo 5J. Vsi preizkušanci, so bili standardnih dimenzij, širine 10 mm, debeline 4 mm in dolžine 80 mm, razmik med podporama je znašal 60 mm. Vzorce brez zareze smo na podporo postavili tako, da je kladivo udarilo v večjo površino vzorca, kar lahko v skladu z ISO 179 označimo kot preizkus 1fU, medtem ko smo vzorce z zarezo postavili tako, da je bila zareza obrnjena stran od kladiva, kot je prikazano za sliki 2, kar lahko v skladu z ISO 179 označimo kot preizkus 1eA. Za vsak vzorec posebej smo preizkusili 10 epruvel [31, 32].

Udarne kladivo smo z začetnega položaja (kot α_1) zanihali proti vzorcu. Sprožitev kladiva je potekala avtomatsko, namestitev nazaj na začetni položaj je bilo potrebno izvesti ročno. Kladivo udari v vzorec, le-ta se elastično in plastično deformira. Po udarcu se kladivo odkloni v drugo smer do nekega kota (kot α_2). Manj kot se kladivo po udarcu odkloni v nasprotno smer, več energije se je porabilo za porušitev vzorca, več porabljene energije pomeni bolj žilav vzorec. Udarne žilavost je izražena v kilodžulih na kvadratni meter – kJ/m².

Slika 6 prikazuje preizkus udarne žilavosti v poziciji (trenutek udarca) udarca kladiva ob preizkušanelec.

Kjer oznake pomenijo

- **1** – smer udarca
- **2** – palica nihala (kladiva)
- **3** – preizkušanelec
- **4** – zareza
- **5** – podpora
- **a)** – udarec preko ozkega roba z zarezo (1eA)
- **b)** – udarec preko širokega roba brez zareze (1fU)



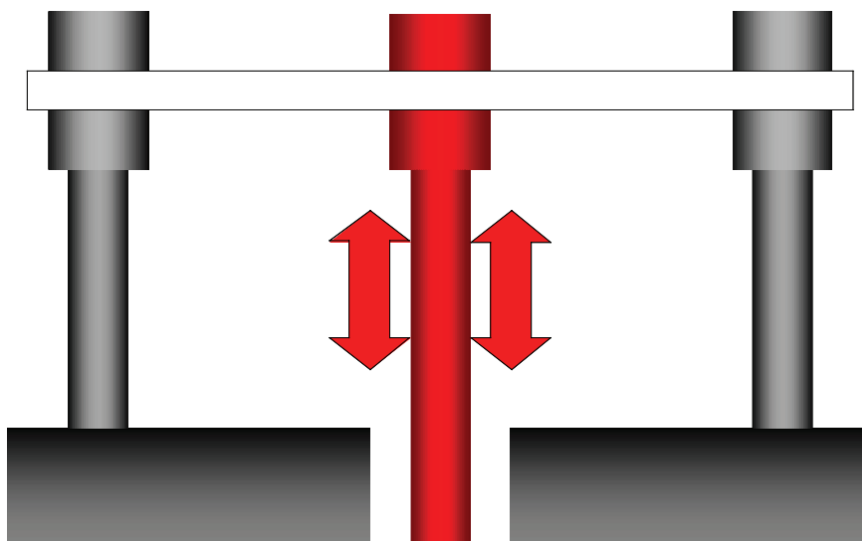
Slika 6: Preizkus udarne žilavosti v trenutku udarca [31]

3.3.3 Dinamična mehanska analiza

DMA oziroma dinamična mehanska analiza je analiza, kjer vzorec izpostavimo oscilacijski obremenitvi in merimo odziv materiala. Dobljeni podatki analize nam koristijo pri izračunu tendence materiala k tečenju oziroma viskoznosti iz faznega zamika in togosti iz relaksacije materiala. Z DMA preučujemo relaksacijo polimernih molekul, saj med analizo material segrevamo s konstantno hitrostjo segrevanja, zato lahko s to analizo spremljamo tudi odvisnost mehanskih lastnosti materiala od temperature. Iz dobljenih rezultatov lahko torej razberemo, kaj se z materialnimi lastnostmi dogaja pri nizkih in kaj pri povišanih temperaturah. Rezultati, ki jih dobimo z DMA, so dinamični E modul (E'), modul izgub (E'') in faktor izgub ($\tan \delta$). Dinamični E modul je razmerje med napetostjo in raztezkom pri oscilacijskih pogojih, modul izgub je energija, ki se tekom preizkusa spremeni v notranjo energijo, faktor izgub je razmerje med modulom izgub in dinamičnim E modulom. Ti rezultati nam omogočajo izračun temperature tečenja (T_f) in fazne prehode (kot sta steklasti prehod – T_g in tališče – T_m) [33, 34].

Preizkuse smo izvajali na aparaturi Perkin Elmer DMA 8000. Vzorce smo preizkušali na upogib z dvojno prižemo. Analiza je potekala v temperaturnem območju od 25 °C do 170 °C s hitrostjo segrevanja 2 °C/min. Frekvenca nihanja je bila nastavljena na 1 Hz in amplituda nihanja na 0,02 mm. Razdalja med podporama je bila 12,6 mm, vzorci so bili širine 4,97 mm in debeline 1,99 mm. Za vsak vzorec je bila izvedena po ena DMA analiza.

Na sliki 7 je prikazan potek preizkusa vzorca (označen z belo barvo) na upogib z dvojno prižemo, kje rdeči puščici prikazujeta smer oscilacije.

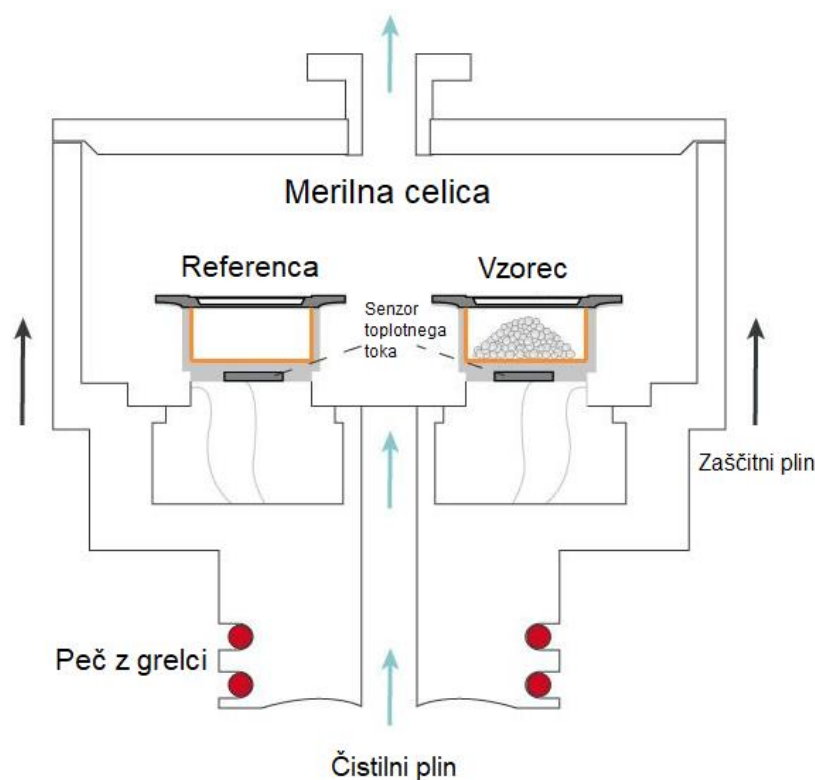


Slika 7: Prikaz upogiba z dvojno prižemo in prikazom smeri oscilacije [35]

3.3.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija – določanje toplotnih lastnosti

Diferenčna dinamična kalorimetrija oz. DSC (ang. Differential Scanning Calorimetry) je toplotna analiza, pri kateri merimo tok toplote v vzorec oz. iz vzorca in na podlagi primerjave z znano referenco, kot funkcijo temperature ali časa, med tem ko je vzorec izpostavljen nekemu nadzorovanemu temperaturnemu programu. DSC je izjemno zmogljiva in učinkovita tehnika za določanje toplotnih lastnosti materialov, kot so temperatura steklastega prehoda, temperatura taljenja, temperatura kristalizacije, določanje specifične toplote, oksidacijsko obnašanje in toplotna stabilnost materialov. S to metodo lahko analiziramo širok nabor materialov vključno s polimeri, kompoziti, laminati, lepili, premazi, farmacevtskimi izdelki, organskimi materiali, gumo, nafto, biološkimi vzorci in celo hrano [36].

Na podlagi mehanizma delovanja ločimo dve vrsti DSC analize, DSC s toplotnim tokom in DSC s kompenzacijo moči, v našem primeru smo uporabili DSC s toplotnim tokom. Pri DSC s toplotnim tokom sta vzorčni material, zaprt v lončku, in prazna referenčna posoda postavljena na termoelektrični disk, obdan z izredno precizno pečjo. Peč se segreva z linearno hitrostjo segrevanja, toplota pa se prenese na vzorec in referenčno posodo skozi termoelektrični disk. Zaradi toplotne kapacitete (C_p) vzorca obstaja temperaturna razlika med vzorcem in referenčno posodo, ki se meri s termočleni, posledični toplotni tok je določen s toplotnim ekvivalentom Ohmovega zakona [37]. Primer DSC analizatorja z merjenjem toplotnega toka je shematsko prikazan na sliki 8.



Slika 8: Shematski prikaz DSC analizatorja s toplotnim tokom [38]

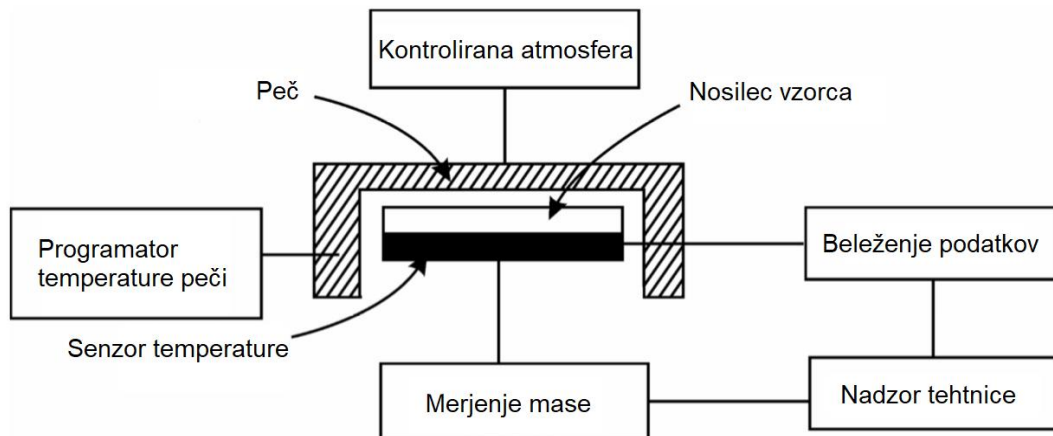
Analize smo izvedli na diferenčnem dinamičnem kalorimetru proizvajalca Mettler Toledo, DSC 2. Vzorce smo pripravili iz epruвет, iz katerih smo odrezali delček materiala, saj je za analizo potrebna izredno mala količina vzorca. Analiza segrevanja je potekala v temperaturnem območju od $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ s hitrostjo segrevanja 10 K/min v dušikovi atmosferi, v katero smo dovedli 20 ml/min dušika. Prav tako je potekala analiza ohlajanja v obratni smeri. Segrevanje in ohlajanje sta se ponovila dvakrat. Analizirali smo prvo segrevanje, prvo ohlajanje in nato še drugo segrevanje. S prvim segrevanjem in ohlajanjem izbrišemo materialu zgodovino predelave, ki nastane pri predelavi termoplastov.

3.3.5 Termogravimetrična analiza

Termo gravimetrična analiza oz. TGA je metoda, s katero na podlagi spremembe mase vzorca pri konstantnem segrevanju v kontrolirani atmosferi analiziramo sestavo vzorca, vsebnost vode (vlage) in drugih hlapnih komponent ter vsebnost anorganskih dodatkov (polnil) v vzorcu. Poleg omenjenih analiz lahko s TGA dobimo podatke v zvezi s fizikalnimi pojavi, kot so sprememba faze, uparjanje, sublimacija, desorpcija in adsorpcija. Prav tako je možna analiza reakcij z zrakom, kisikom in drugimi reaktivnimi plini. Analizira se izredno mala količina vzorca (približno 10 miligramov), vzorec je sprva izpostavljen inertni atmosferi (dušikova atmosfera), ko je dosežena določena temperatura sledi prekop na kisikov atmosfero. Inertna atmosfera zagotovi, da med analizo ne pride do kakršnih koli reakcij vzorca z medijem v okolici (npr. oksidacija), s prekopom na kisik pa zagotovimo popolno izgorevanje, saj pride do tako imenovane popolne oksidacije vzorca. Dobljeni rezultati so deleži posameznih komponent v vzorcu. S pomočjo matematičnih funkcij lahko iz spremembe mase v odvisnosti od temperature ali časa določimo temperaturo degradacije komponente [39, 40].

Iz krivulje utežnih odstotkov v odvisnosti od temperature, ki je rezultat TGA, lahko s pomočjo matematičnih funkcij izračunamo temperaturo prvega razpada, delež razpada 1, temperaturo drugega razpada, delež razpada 2 in vsebnost saj.

Vzorci smo testirali na termogravimetričnem analizatorju z DSC signalom znamke Mettler Toledo, TGA/DSC 3+. Vzorce smo pripravili iz epruвет, iz katerih smo odrezali delček materiala, saj je za analizo potrebna izredno mala količina vzorca. Nastavili smo program segrevanja od $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ s hitrostjo segrevanja $10\text{ }^{\circ}\text{C/min}$, v dušikovi atmosferi, v katero smo dovedli 20 ml/min dušika. Ob preklopu na kisikovo atmosfero, ki je trajala 10 min pri temperaturi $550\text{ }^{\circ}\text{C}$, smo kisik dovajali z 20 ml/min . Shematski prikaz termogravimetričnega analizatorja je prikazan na sliki 9.



Slika 9: Shematski prikaz TGA analizatorja [41]

3.3.6 Mikroskopija

Mikroskopija ali svetlobna mikroskopija je splošen izraz za opazovanje izredno majhnih vzorcev, ki jih s prostim očesom ne moremo opazovati, ampak s pomočjo leč mikroskopa, ki povečajo opazovani vzorec. Obstajajo različne vrste mikroskopije, kot sta optična in digitalna mikroskopija. V našem primeru smo uporabljali digitalni optični mikroskop Keyence VHX 7000 [42]. Digitalni mikroskopi uporabljajo kamero in povečevalno optiko za prikaz žive slike na monitorju. Na monitorju je mogoče sliko opazovati, zajemati, shranjevati, meriti in analizirati. Za razliko od tradicionalnih optičnih mikroskopov digitalni mikroskopi nimajo okularjev, tako lahko hkrati sliko povečanega objekta ali vzorca opazuje več ljudi hkrati. Povečave pri digitalnem optičnem mikroskopu so lahko bistveno višje v primerjavi s klasičnim. Mikroskop, ki smo ga uporabljali, omogoča povečave od 20× do 2000×.

Mikroskopije smo se poslužili zaradi analize loma preizkušancev po mehanskih preizkusih. Ker sta trdnost in togost kompozita, odvisna predvsem od adhezije polnila (ojačevala) in matrice, smo z mikroskopom opazovali razlike zlomne površine med vzorci različnih sestav (polnilo, matrica in različni dodatki) in z različnimi mehanskimi lastnostmi.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Meritve mehanskih lastnosti kompozitov

V naslednjih treh poglavjih, ki sledijo, so predstavljene mehanske lastnosti pripravljenih kompozitov.

4.1.1 Natezni preizkus

Rezultati nateznega preizkusa so skupaj s standardnimi deviacijami (STD) predstavljeni v tabeli 6, 7 in 8, grafična primerjava je predstavljena na slikah 10, 11, 12 in 13, kjer so vzorci čistega rPP in dodatki označeni z oranžno barvo, vzorci rPP z dodanim odpadnim papirjem in dodatki z zeleno barvo ter kontrolni vzorci rPP z dodanim mlevcem kompozita s steklenimi vlakni in dodatki označeni z belo barvo. Grafi krivulj napetost v odvisnosti od raztezka za vse vzorce so predstavljeni v prilogi 1.

Tabela 6: Rezultati nateznega preizkusa vzorcev rPP in dodatkov - referenčni vzorec

Vzorec	E_t (GPa)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_{tb} (%)
0146_00	0,90	25,7	7,8	289,5
0146_00_STD	0,12	0,7	0,4	128,4
0146_01	0,83	25,6	8,0	365,8
0146_01_STD	0,12	0,3	0,2	60,6
0146_02	0,78	26,2	7,8	336,2
0146_02_STD	0,17	0,1	0,3	111,2
0146_03	0,92	25,2	9,7	356,8
0146_03_STD	0,29	0,3	0,5	59,2
0146_04	0,94	25,5	8,0	245,2
0146_04_STD	0,24	0,8	0,5	50,4
0146_05	1,04	25,9	7,9	276,4
0146_05_STD	0,16	0,2	0,2	63,3
0146_06	1,03	26,0	7,8	254,1
0146_06_STD	0,07	0,2	0,3	55,6
0146_07	0,89	24,8	8,2	264,3
0146_07_STD	0,20	0,2	0,2	264,3

Tabela 7: Rezultati nateznega preizkusa vzorcev rPP, odpadnega papirja in dodatkov

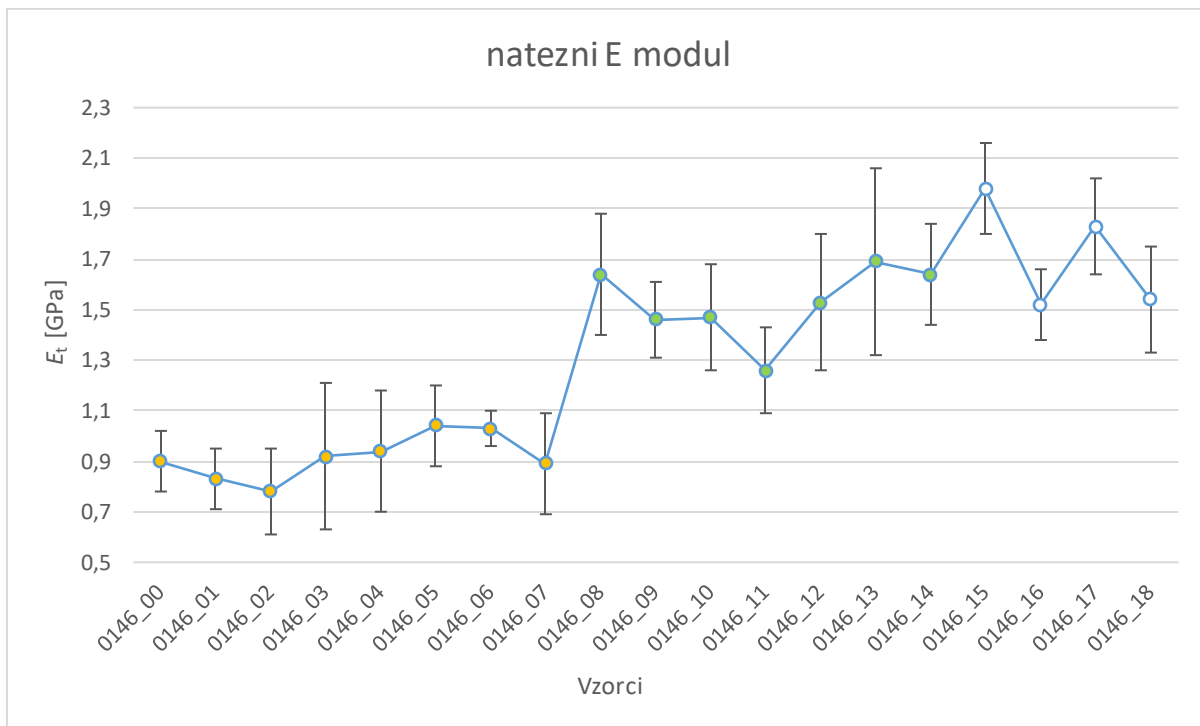
Vzorec	E_t (GPa)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_{tb} (%)
0146_08	1,64	24,7	5,4	7,3
0146_08_STD	0,24	0,5	0,3	0,4
0146_09	1,46	34,3	7,2	8,1
0146_09_STD	0,15	0,2	0,3	0,4
0146_10	1,47	28,7	6,4	8,0
0146_10_STD	0,21	0,2	0,2	1,0
0146_11	1,26	25,6	5,3	6,5
0146_11_STD	0,17	0,3	0,2	0,7
0146_12	1,53	32,9	7,4	8,9
0146_12_STD	0,27	0,1	0,2	0,4
0146_13	1,69	33,3	5,7	6,4
0146_13_STD	0,37	0,3	0,1	0,3
0146_14	1,64	29,5	5,9	7,0
0146_14_STD	0,20	0,3	0,2	0,5

Tabela 8: Rezultati nateznega preizkusa vzorcev rPP, mlevca duroplastičnega kompozita in dodatkov

Vzorec	E_t (GPa)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_{tb} (%)
0146_15	1,98	21,6	3,2	7,6
0146_15_STD	0,18	0,2	0,4	2,4
0146_16	1,52	19,8	4,7	11,2
0146_16_STD	0,14	0,2	0,2	1,8
0146_17	1,83	28,0	3,1	3,8
0146_17_STD	0,19	0,2	0,2	0,3
0146_18	1,54	21,7	3,2	8,9
0146_18_STD	0,21	0,1	0,1	1,4

Primerjava E_t , ki jo prikazuje graf na sliki 10 jasno prikazuje, da so vzorci rPP z dodanimi vlakni dosegli bistveno višje vrednosti E_t kot vzorci čiste polimerne matrice rPP, to je seveda pričakovan rezultat, saj se E_t po navadi zviša, če nekemu polimeru

dodamo vlakna, naj si bo to sintetična ali naravna. Vrednosti E_t čiste rPP matrice in različnih dodatkov so se gibale med 0,78 GPa in 1,04 GPa. Višje vrednosti modulov pri vzorcih brez dodanih vlaken, lahko pripišemo modifikatorjem, saj smo z dodajanjem le-teh povišali homogenost in povezanost pripravljenega materiala. Med vzorci rPP z dodanimi vlakni odpadnega papirja je najvišji E_t dosegel vzorec 0146_13, najnižjega pa vzorec 0146_11. Vrednosti E_t vzorcev rPP in odpadnega papirja z dodanimi različnimi dodatki (modifikatorji) so se gibale med 1,26 GPa in 1,69 GPa. Med vzorci, ki smo jih pripravili kot primerjalne vzorce in so vsebovali mlevec duroplastičnega kompozita s steklenimi vlakni in različnimi dodatki, je najvišji E_t dosegel vzorec 0146_15, najnižjega pa vzorec 0146_16. Vrednosti nateznih elastičnih modulov kontrolnih vzorcev so se gibale med 1,52 GPa in 1,98 GPa. Kot že zapisano zgoraj lahko zaključimo, da dodajanje vlaken v polimerno matrico izboljša E_t kompozita, še boljše lastnosti pa lahko dosežemo z modifikacijo medfazne površine matrice in vlaken, in sicer z dodajanjem antioksidantov, modifikatorjev in kompatibilizatorjev. Izboljšanje medfazne površine med vlaknom in matrico pomeni višjo povezanost, saj modifikatorji delujejo kot vezni členi tako na strani polimerne matrice kot na strani vlakna. Zaradi višje oz. izboljšanje povezanosti polimerne matrice z vlaknom (boljše medfazne interakcije), matrica prevzame več mehanskih lastnosti od vlakna in obratno.



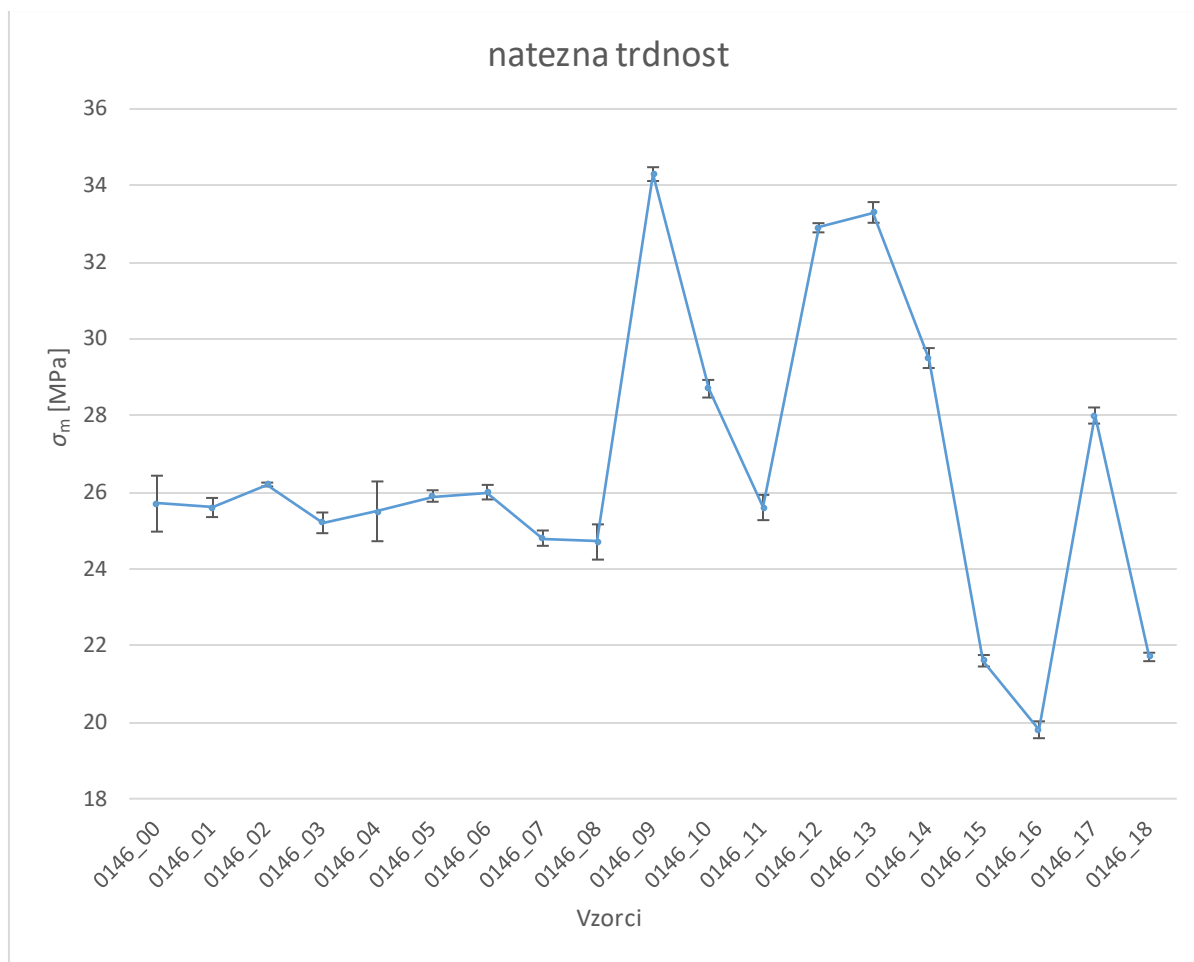
Slika 10: Primerjava vrednosti nateznih E modulov vseh vzorcev

Primerjava σ_m in ε_m , ki sta grafično prikazana na sliki 11 in 12. Iz grafa σ_m na sliki 11 je razvidno, da se σ_m vzorcev iz čistega rPP z različnimi dodatki (vzorci 0146_00 – 0146_07) praktično ne razlikujejo oz. so razlike minimalne, vrednosti se gibljejo med 24,8 in 26,2 MPa. Najvišjo vrednost σ_m je dosegel vzorec 0146_02, najnižjo pa vzorec 0146_07. Višja natezna trdnost je posledica dodajanja modifikatorja v polimerno

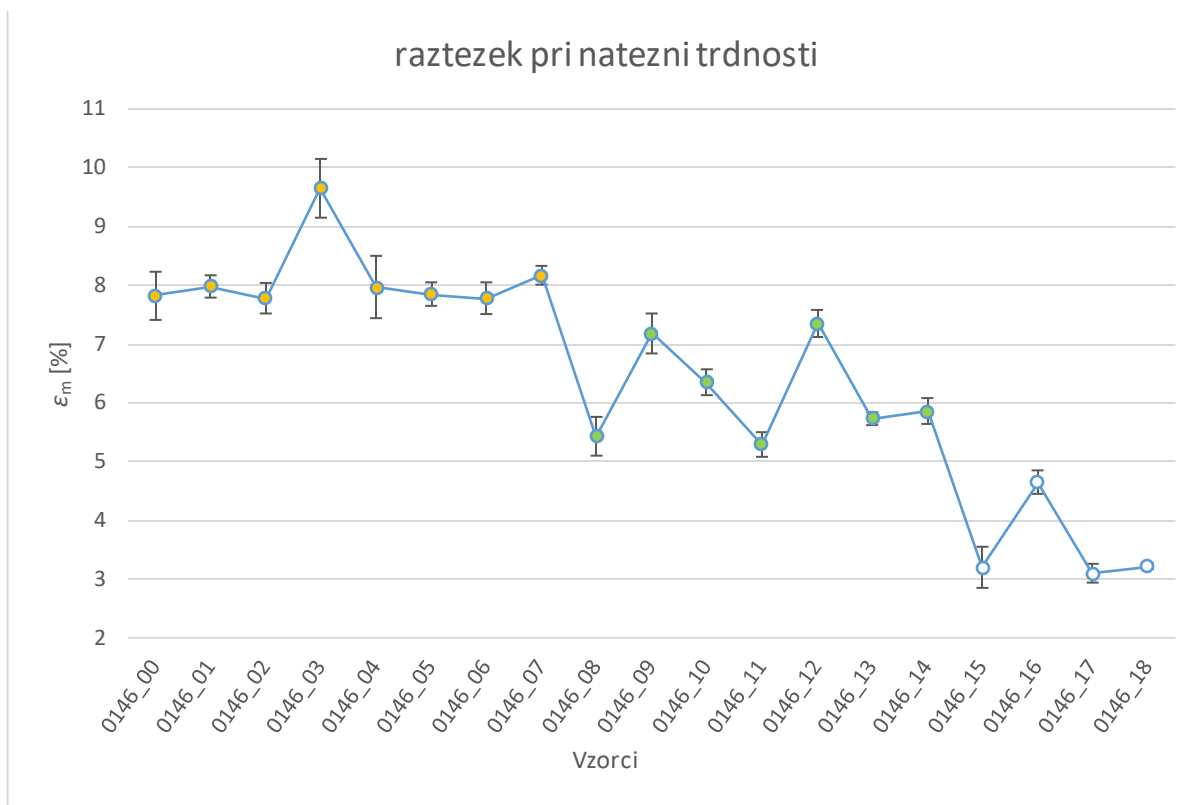
matrico, saj je podobno kot pri E_t material bistveno bolj homogen in se posledično bolj enakomerno odziva na delovanje zunanjih sil na material. Enakomeren odziv materiala tako vpliva na trdnost le-tega. Podobno lahko opazimo na grafu ϵ_m na sliki 12, raztezki se z izjemo vzorca 0146_03 praktično ne razlikujejo oz. je razlika med njimi minimalna, vzorci so dosegali vrednosti raztezkov med 7,78 % in 8,17 %. Vzorec 0146_03 je izkazal nekoliko višji ϵ_m (9,65 %), ne pa tudi višjo ali nižjo σ_m od ostalih vzorcev čistega rPP in dodatkov, kar bi lahko pripisali dodatku TAIPOL 7126, saj je njegova funkcija izboljšati elastičnost materiala.

V nadaljevanju lahko opazimo nekoliko višje σ_m materialov rPP, ki so jim bila dodana vlakna papirja in dodatki, hkrati pa pri vseh vzorcih opazimo znižanje ϵ_m , to lahko pripišemo dodanim vlaknom, saj je raztezek le-teh bistveno bolj omejen od raztezka rPP matrice. Opazimo lahko, da je vzorec 0146_08, ki je vseboval rPP in vlakna papirja ni pa vseboval dodatkov, dosegel σ_m na enakem nivoju (27,7 MPa) kot vzorci čistega rPP in hkrati mu je občutno padel ϵ_m , in sicer je dosegel raztezek 5,4 %. V primeru vseh ostalih vzorcev rPP z dodanim papirjem in dodatki lahko opazimo konkreten dvig vrednosti σ_m a in hkrati padec ϵ_m v primerjavi z vzorci čistega rPP, najvišjo vrednost σ_m je dosegel vzorec 0146_09, ki je dosegel 34,3 MPa pri raztezkju 7,18 %, med tem ko je najvišji ϵ_m dosegel vzorec 0146_12, ki je dosegel raztezek 7,35 % pri σ_m 33,3 MPa. Najslabše natezne lastnosti vzorcev rPP z dodanim papirjem in dodatki je izkazal vzorec 0146_11, ki je dosegel vrednost σ_m 25,6 MPa pri raztezkju 5,29 %. Zaključimo lahko, da so se vse kombinacije dodatkov v vzorcih izkazale za učinkovite, saj so vse kombinacije dosegle boljše rezultate kot vzorec rPP z dodanim papirjem brez dodatkov, izjema je dodajanje dodatka TU S 5265 v vzorec 0146_11, ki je dosegel primerljive rezultate kot vzorec brez rPP s papirjem in brez dodatkov 0146_08. Največji vpliv na izboljšanje natezne trdnosti je imel dodatek Exxelor P 1020, ki smo ga dodali v vzorec 0146_09 (5 % dodanega dodatka Exxelor P 1020), ki je dosegel najvišjo vrednost natezne trdnosti. Vzorec 0146_12 (2,5 % dodanega dodatka Exxelor P 1020 in 2,5 % Taipol 7126) je dosegel najvišjo natezno trdnost glede na raztezek pri natezni trdnosti, to lahko razložimo tudi z odlično omočljivostjo vlaken odpadnega papirja kompatibilizatorja Tapiol.

Vrednosti σ_m kontrolnih vzorcev rPP z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita s steklenimi vlakni in dodatki so se znižale in so se gibale med 19,8 MPa in 21,7 MPa, izjema je le vzorec 0146_17, ki je dosegel σ_m 28 MPa. Prav tako so se znižali ϵ_m pri vseh vzorcih. Raztezki vzorcev so se gibali med 3,10 % in 4,65 %. Nižje natezne trdnosti lahko pripišemo slabšim medfaznim interakcijam med matrico in mlevcem duroplastičnega kompozita s steklenimi vlakni, nižji raztezki so posledica bistveno nižjih raztezkov steklenih vlaken in deleža zmlete duroplastične smole v primerjavi z vlakni papirja. Podobno kot pri vzorcih rPP z dodanim papirjem, se je tudi v primeru kontrolnih vzorcev kot dodatek najbolje izkazala kombinacija, kjer je bil dodan Exxelor P 1020, vendar v tem primeru v kombinaciji s TU S 5265, saj je vzorec 0146_17, dosegel najvišjo σ_m . To lahko povežemo z boljšimi medfaznimi interakcijami TPU-ja v TU S 5265.

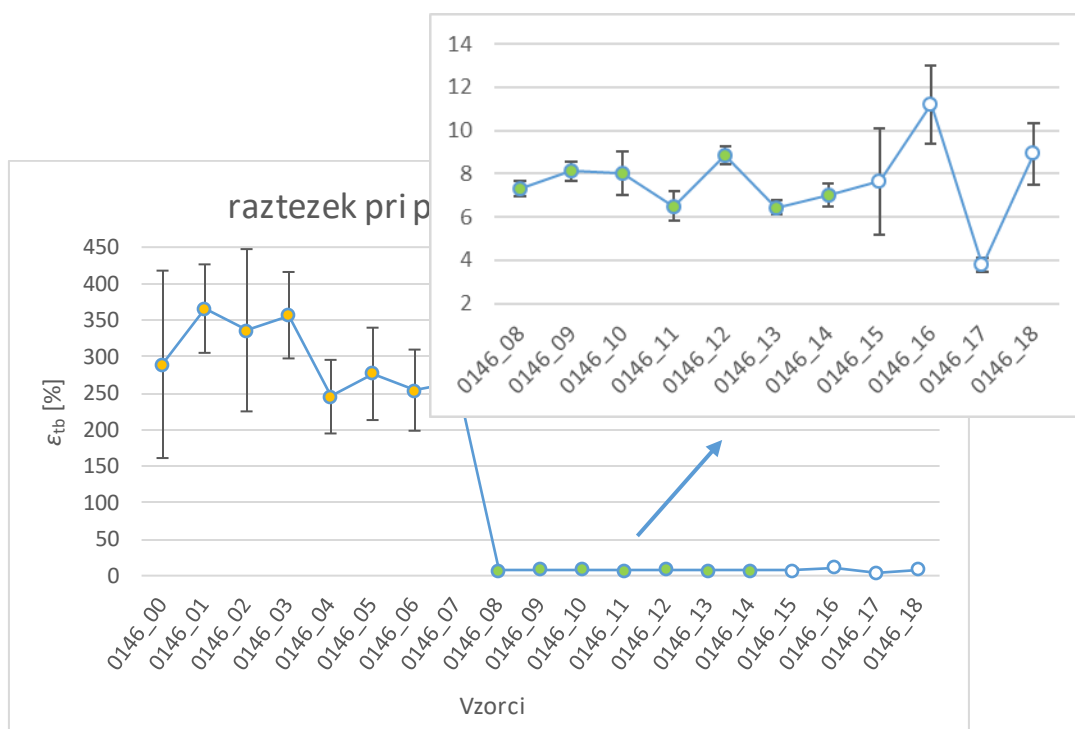


Slika 11: Primerjava vrednosti nateznih trdnosti vseh vzorcev



Slika 12: Primerjava raztezkov pri nateznih trdnostih vseh vzorcev

Primerjava ϵ_{tb} , ki so grafično prikazani na sliki 13 je izredno zgovorna, saj lahko opazimo, kako izrazito vpliva dodajanje vlaken v matrico čistega rPP na sposobnost raztezanja kompozita, preden se le-ta poruši. Raztezki pri pretrgu so se iz minimalno 245 % in maksimalno 365 %, ki so jih dosegali vzorci čistega rPP z dodatki padli na med minimalno 6,4 % in maksimalno 8,9 % za vzorce rPP z dodanim papirjem in dodatki ter na minimalno 3,8 % in maksimalno 11,2 % za kontrolne vzorce z dodanim mlevcem kompozita s steklenimi vlakni in dodatki. Padec raztezkov pri pretrgu lahko pripišemo omejenim razteznim lastnostim dodanih vlaken papirja in steklenih vlaken, ki so s svojo prisotnostjo v matrici dopustili manj plastične deformacije (bolj krhek potek zloma).



Slika 13: Primerjava raztezkov pri pretrgu vseh vzorcev s povečanim odsekom za vzorce z nižjimi raztezki (od 0146_8 do 0146_18)

Povzetek nateznih preizkusov

S pravo kombinacijo kompatibilizatorjev smo uspešno dvignili togost in trdnost kompozitov, v vseh primerih se je raztezek pri pretrgu drastično znižal. Pri kompozitih z odpadnim papirjem smo uspeli dvigniti togost za 82 % in trdnost za 33 %, pri kompozitih z mlevcem kompozita smo togost dvignili za 120 % in trdnost za 9 %. Hkraten dvig togosti in trdnosti je zelo dober pokazatelj, da smo pri teh izvedbah s pravo kombinacijo kompatibilizatorjev uspeli zagotoviti dobre površinske interakcije med površino vlaken in termoplastično matrico. Z uporabo različnih kombinacij kompatibilizatorjev lahko izdelamo kompozit s točno določenimi lastnostmi. Nižji dvig trdnosti pri kompozitih z mlevcem duroplastičnega kompozita je pričakovan, ker mlevcec kompozita vsebuje 88 % utrjenega duroplasta, ki je zelo krhek in le 12 %

steklenih vlaken. Pri dodanem odpadnem papirju v rPP matrico se je najbolje pokazala kombinacija kompatibilizatorjev 2,5 % Exxelor in 2,5 % Taipol. Pri dodanem mlevcu duroplastičnega kompozita v rPP matrico se je najbolje pokazala kombinacija kompatibilizatorjev 2,5 % Exxelor in 2,5 % TU S 5265. Razliko lahko razložimo z boljšo omočljivostjo odpadnega papirja s kompatibilizatorjem Taipol in boljšimi medfaznimi interakcijami TPU-ja v TU S 5265 v primeru mlevca duroplastičnega kompozita. V primeru kompozitov z dodanim odpadnim papirjem so parcialni volumni, kjer so delci odpadnega papirja veliko manjši kot v primeru mlevca duroplasta, zato so tudi parcialni raztezki na medfazni površini odpadnega papirja in rPP matrice veliko manjši in sta Exxelor in Taipol optimalna kombinacija. Pri mlevcu duroplastičnega kompozita je parcialni raztezek veliko višji kot posledica večjega volumna, zato so potrebne dobre medpovršinske interakcije med TPU glavno verigo in mlevcem duroplastičnega kompozita, tako da je optimalna kombinacija Exxelor in TU S 5265.

4.1.2 Upogibni preizkus

Rezultati upogibnega preizkusa so skupaj s standardnimi deviacijami (STD) predstavljeni v tabeli 9, 10 in 11, grafična primerjava je predstavljena na slikah 14, 15 in 16 spodaj, kjer so vzorci čistega rPP in dodatki označeni z oranžno barvo, vzorci rPP z dodanim odpadnim papirjem in dodatki z zeleno barvo ter kontrolni vzorci rPP z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita s steklenimi vlakni in dodatki označeni z belo barvo. Grafi krivulj upogibne napetosti v odvisnosti od upogibnega raztezka za vse vzorce so predstavljeni v prilogi 2.

Tabela 9: Rezultati upogibnega preizkusa vzorcev rPP in dodatkov - referenčni vzorec

Vzorec	E_f (GPa)	σ_{FM} (MPa)	ϵ_{FM} (%)	ϵ_{FB} (%)
0146_00	0,96	36,1	7,1	/
0146_00_STD	0,01	0,3	0,1	/
0146_01	0,94	35,8	7,2	/
0146_01_STD	0,01	0,2	0,2	/
0146_02	1,08	39,7	6,7	/
0146_02_STD	0,02	0,5	0,1	/
0146_03	0,86	33,0	7,1	/
0146_03_STD	0,01	0,1	0,2	/
0146_04	0,91	34,2	7,1	/
0146_04_STD	0,01	0,3	0,2	/
0146_05	0,94	35,5	7,0	/
0146_05_STD	0,04	0,7	0,2	/
0146_06	1,01	36,9	6,9	/
0146_06_STD	0,01	0,2	0,2	/
0146_07	0,87	33,1	6,9	/
0146_07_STD	0,02	0,3	0,2	/

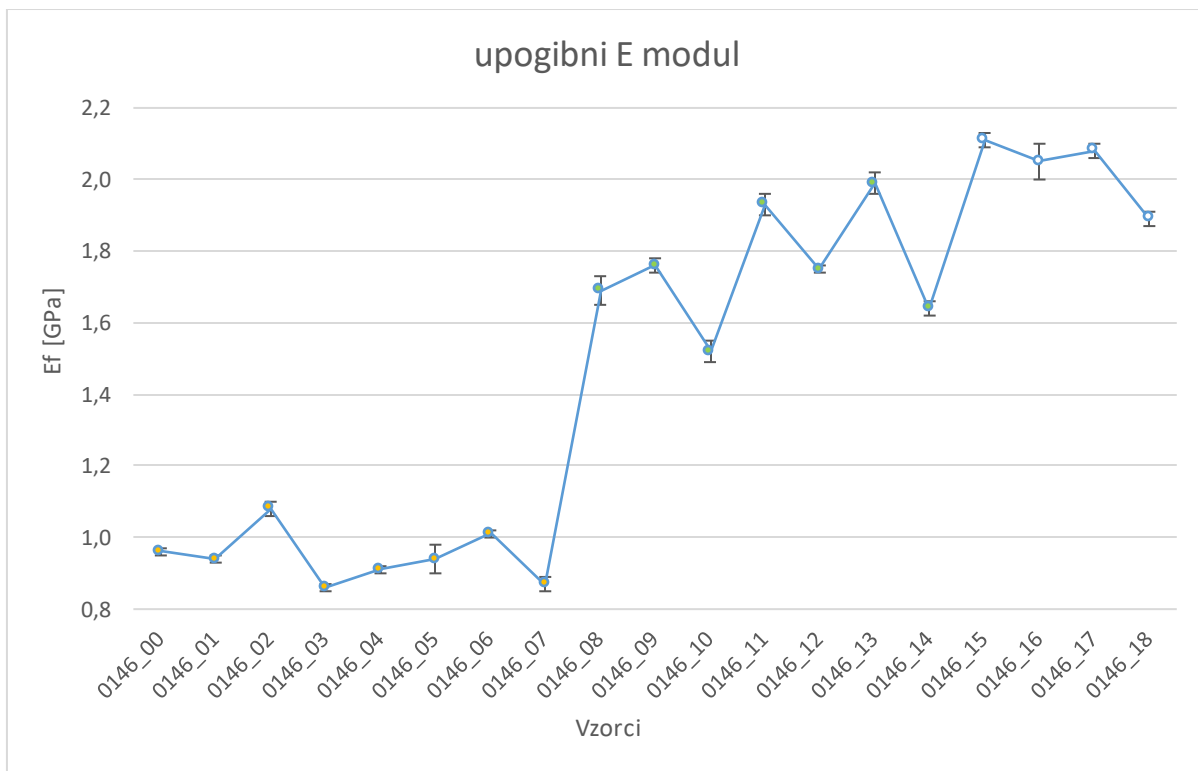
Tabela 10: Rezultati upogibnega preizkusa vzorcev rPP, odpadnega papirja in dodatkov

Vzorec	E_f (GPa)	σ_{FM} (MPa)	ϵ_{FM} (%)	ϵ_{FB} (%)
0146_08	1,69	38,2	5,4	/
0146_08_STD	0,04	0,4	0,2	/
0146_09	1,76	48,4	6,2	12,3
0146_09_STD	0,02	0,3	0,2	0,9
0146_10	1,52	41,6	6,2	/
0146_10_STD	0,03	0,6	0,2	/
0146_11	1,93	41,7	5,2	/
0146_11_STD	0,03	0,3	0,1	/
0146_12	1,75	46,9	6,2	/
0146_12_STD	0,01	0,4	0,1	/
0146_13	1,99	49,4	5,6	8,2
0146_13_STD	0,03	0,4	0,1	0,6
0146_14	1,64	42,0	5,9	/
0146_14_STD	0,02	0,3	0,0	/

Tabela 11: Rezultati upogibnega preizkusa vzorcev rPP, mlevca duroplastičnega kompozita in dodatkov

Vzorec	E_f (GPa)	σ_{FM} (MPa)	ϵ_{FM} (%)	ϵ_{FB} (%)
0146_15	2,11	35,9	4,4	/
0146_15_STD	0,02	0,2	0,2	/
0146_16	2,05	32,9	4,9	/
0146_16_STD	0,05	0,4	0,1	/
0146_17	2,08	42,7	4,0	/
0146_17_STD	0,02	0,1	0,1	/
0146_18	1,89	34,0	4,4	/
0146_18_STD	0,02	0,1	0,2	/

Primerjava E_f , ki jo prikazuje graf na sliki 14 podobno kot pri nateznem preizkusu v prejšnjem poglavju jasno prikazuje, da so vzorci rPP z dodanimi vlakni dosegli bistveno višje vrednosti E_f kot vzorci čiste polimerne matrice rPP, to je tudi v tem primeru pričakovan rezultat, saj se E_f po navadi zviša, ko nekemu polimeru dodamo vlakna. Vrednosti E_f čiste rPP matrice in dodatkov so se gibale med 0,86 GPa in 1,08 GPa. Višje vrednosti upogibnih modulov pri vzorcih brez dodanih vlaken lahko pripišemo modifikatorjem, saj smo z dodajanjem le-teh povišali homogenost in povezanost pripravljenega materiala. Med vzorci rPP z dodanimi vlakni odpadnega papirja je najvišji E_f dosegel vzorec 0146_13, najnižjega vzorec 0146_10. Vrednosti E_f vzorcev rPP in odpadnega papirja z dodanimi različnimi dodatki (modifikatorji) so se gibale med 1,52 GPa in 1,99 GPa. Med vzorci, ki smo jih pripravili kot primerjalne vzorce in so vsebovali mlevec duroplastičnega kompozita s steklenimi vlakni in različnimi dodatki, je najvišji E_f dosegel vzorec 0146_15, najnižjega pa vzorec 0146_18. Vrednosti upogibnih elastičnih modulov kontrolnih vzorcev so se gibale med 1,89 GPa in 2,11 GPa. Tudi v primeru upogibnega preizkusa lahko zaključimo, da dodajanje vlaken v polimerno matrico izboljša E_f kompozita in dosežemo boljše lastnosti z modifikacijo medfazne površine matrice in vlaken. To dosežemo z dodajanjem antioksidantov, modifikatorjev in kompatibilizatorjev kot že zapisano v poglavju nateznega preizkusa. Izboljšanje medfazne površine med vlaknom in matrico, pomeni višjo povezanost, saj modifikatorji delujejo kot vezni členi tako na strani polimerne matrice kot na strani vlakna. Zaradi višje oz. izboljšanje povezanosti polimerne matrice z vlaknom, matrica prevzame več mehanskih obremenitev od vlakna in obratno.



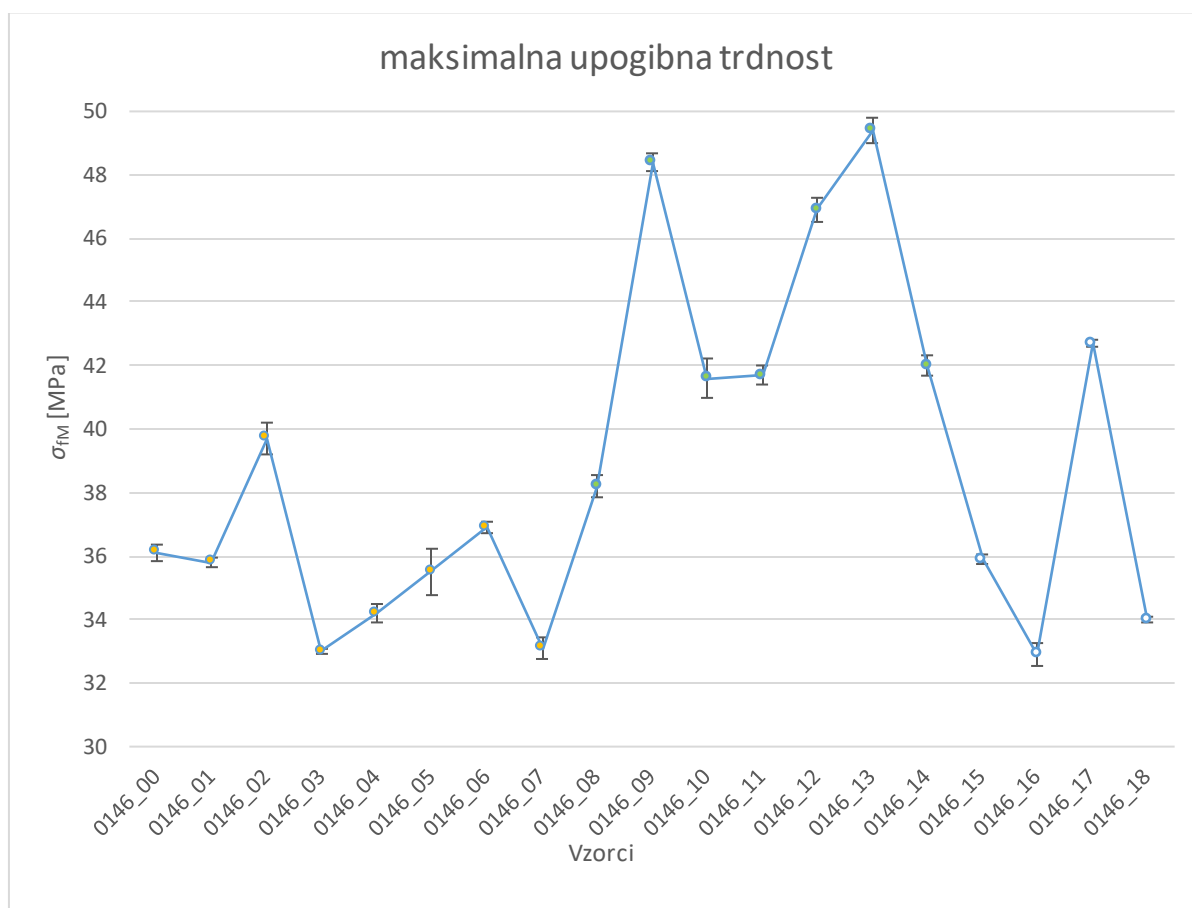
Slika 14: Primerjava vrednosti upogibnih E modulov vseh vzorcev

Primerjava σ_{fM} in ε_{fM} je grafično prikazana na sliki 15 in 16. Iz grafa σ_{fM} na sliki 15 je podobno kot pri rezultatih nateznega preizkusa razvidno, da se σ_{fM} vzorcev iz čistega rPP z različnimi dodatki (vzorci 0146_00 – 0146_07) razlikujejo le malo, vendar bolj kot pri nateznem preizkus, vrednosti se gibljejo med 33,0 in 39,7 MPa. Tudi tukaj je višja upogibna trdnost posledica dodajanja modifikatorja v polimerno matrico, saj je podobno kot pri E_f material bistveno bolj homogen in se posledično bolj enakomerno odziva na delovanje zunanjih sil na material. Enakomeren odziv materiala tako vpliva na trdnost le-tega. Najvišjo vrednost σ_{fM} je tako kot pri nateznem preizkusu dosegel vzorec 0146_02, najnižjo pa vzorec 0146_03, vzorec z drugo najnižjo vrednostjo je kot pri nateznem preizkusu dosegel vzorec 0146_07. Trend vrednosti σ_{fM} je primerljiv z rezultati E_f . Na grafu ε_{fM} na sliki 16 opazimo, da so vsi vzorci dosegli podoben raztezek, raztezki se z izjemo vzorca 0146_02, ki je dosegel nekoliko nižji raztezek, praktično ne razlikujejo, vzorci so dosegali vrednosti raztezkov med 6,74 % in 7,15 %. Vzorec 0146_0 je izkazal nekoliko nižjo ε_{fM} (6,74 %), in kot posledico najvišjo vrednost σ_{fM} in E_f med vzorci čistega rPP in dodatkov, to bi lahko bila posledica dodatka Exxelor PO 1020, ki izboljša medfazne lastnosti polimernih zlitin, v našem primeru zlitino predstavlja PE, ki je prisotna v rPP matrici.

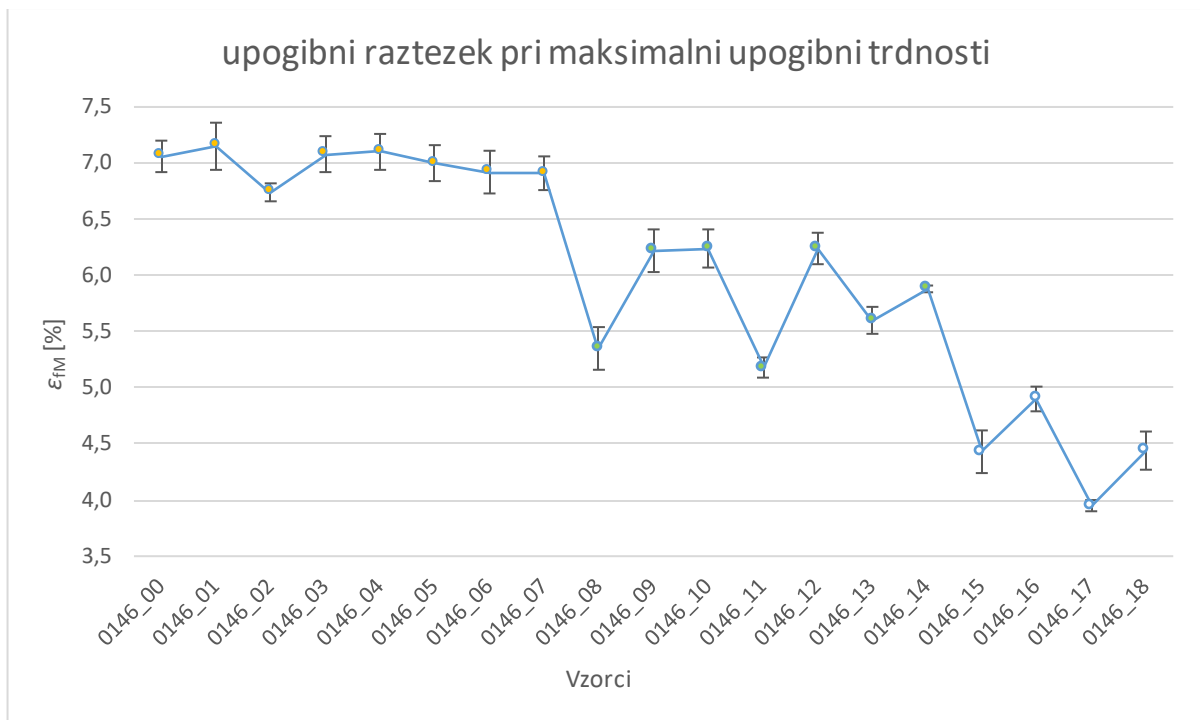
V nadaljevanju lahko tako kot pri nateznem preizkusu opazimo nekoliko višje vrednost σ_{fM} materialov rPP, ki so jim bila dodana vlakna papirja in dodatki, hkrati pa pri vseh vzorcih opazimo znižanje ε_{fM} , to obnašanje lahko pripišemo vlaknom dodanega odpadnega papirja, saj je raztezek le-teh bistveno nižji od raztezka PP matrice. Opazimo lahko, da je vzorec 0146_08, ki je vseboval rPP in vlakna papirja, vendar ni vseboval dodatkov, dosegel σ_{fM} na nivoju (38,2 MPa) kot vzorec čistega rPP (0146_02), ki je dosegel maksimalno vrednost med temi vzorci (39,7 MPa), hkrati pa mu je opazno padel ε_{fM} , in sicer je dosegel raztezek 5,4 %. V primeru vseh ostalih vzorcev rPP z dodanim papirjem in dodatki lahko opazimo opazen dvig vrednosti σ_{fM} , a hkrati zaznaven padec ε_{fM} v primerjavi z vzorci čistega rPP, najvišjo vrednost σ_{fM} je dosegel vzorec 0146_13, ki je dosegel 49,4 MPa pri raztezkju 5,6 %, sledi mu vzorec 0146_09, ki je dosegel 48,4 MPa pri raztezkju 6,2 %. Podoben trend trdnosti vzorcev je možno opaziti tudi pri nateznem preizkusu. Najslabše upogibne lastnosti lahko torej med vzorci rPP z dodanim papirjem pripišemo ravno vzorcu 0146_08, ki je dosegel vrednost σ_{fM} 38,2 MPa pri raztezkju 5,6 %. Zaključimo lahko, da so se vse kombinacije dodatkov v vzorcih, izkazale za učinkovite, saj so vse kombinacije dosegle boljše rezultate kot vzorec rPP z dodanim papirjem brez dodatkov. Podobno kot pri nateznem preizkusu je imel vpliv na izboljšanje upogibnih lastnosti dodatek Exxelor P 1020, ki smo ga dodali v vzorec 0146_09 (5 % dodanega dodatka Exxelor P 1020) in je dosegel drugo najvišjo vrednost upogibne trdnosti. Vzorec 0146_12 (2,5 % dodanega dodatka Exxelor P 1020 in 2,5 % Taipol 7126), je dosegel najvišjo upogibno trdnost glede na raztezek pri upogibni trdnosti, to lahko razložimo tudi z odlično omočljivostjo vlaken odpadnega papirja kompatibilizatorja Tapiol. Največji vpliv na izboljšanje upogibne trdnosti je imela kombinacija dodatkov Exxelor P 1020 in TU S 5265 (dodana v razmerju 2,5 % Exxelor P 1020 in 2,5 % TU S 5265) v vzorec 0146_13, ki je sicer

dosegel najvišjo vrednost σ_{fM} , vendar nižji raztezek od predhodno izpostavljenih vzorcev.

Vrednosti σ_{fM} kontrolnih vzorcev rPP z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita s steklenimi vlakni in dodatki so se tako kot pri nateznem preizkusu znižale in so se gibale med 32,9 MPa in 35,9 MPa, izjema je le vzorec 0146_17, ki je dosegel σ_{fM} 42,7 MPa. Znižali so se tudi ϵ_{fM} pri vseh vzorcih. Raztezki vzorcev so se gibali med 3,9 % in 4,9 %. Nižje maksimalne upogibne trdnosti lahko pripišemo slabšim medfaznim lastnostim med matrico in mlevcem duroplastičnega kompozita s steklenimi vlakni, nižji raztezki so posledica bistveno nižjih raztezkov steklenih vlaken v primerjavi z vlakni papirja. Tako kot pri vzorcih rPP z dodanim papirjem, se je tudi v primeru kontrolnih vzorcev, kot dodatek najbolje izkazal Exxelor P 1020 v kombinaciji s TU S 5265, saj je vzorec 0146_17, ki je vseboval 2,5 % vsakega od omenjenih modifikatorjev, dosegel najvišjo σ_{fM} . To lahko seveda povežemo z boljšimi medfaznimi interakcijami TPU-ja v TU S 5265.



Slika 15: Primerjava vrednosti maksimalnih upogibnih trdnosti vseh vzorcev



Slika 16: Primerjava upogibnih raztezkov pri maksimalnih upogibnih trdnostih vseh vzorcev

Povzetek upogibnih preizkusov

Podobno kot pri nateznem preizkusu smo dokazali, da smo s pravo kombinacijo kompatibilizatorjev uspešno dvignili upogibno togost in trdnost kompozitov. Pri kompozitih z odpadnim papirjem smo uspeli dvigniti togost za 107 % in trdnost za 37 %, pri kompozitih z mlevcem kompozita smo togost dvignili za 120 % in trdnost za 18 %. Glede na rezultate nateznega preizkusa je tudi v primeru upogibnega preizkusa to pričakovan rezultat. Hkraten dvig togosti tudi v primeru upogibnega preizkusa potrjuje trditev iz povzetka nateznih preizkusov, kar je dober pokazatelj, da smo pri teh izvedbah s pravo kombinacijo kompatibilizatorjev uspeli zagotoviti dobre površinske interakcije med površino vlaken in termoplastično matrico in da lahko posledično z uporabo različnih kombinacij kompatibilizatorjev izdelamo kompozit s točno določenimi lastnostmi. Če primerjamo trende rezultatov upogibnega in nateznega preizkusa lahko ugotovimo izredne podobnosti, kompoziti se obnašajo podobno ne glede na smer delovanja sile. Torej lahko iz rezultatov upogibnega preizkusa zaključimo podobno kot pri nateznem preizkusu. Nižji dvig trdnosti pri kompozitih z mlevcem kompozita je pričakovan, ker mlevcec kompozita vsebuje 88 % utrjenega duroplasta, ki je zelo krhek in le 12 % steklenih vlaken. Pri dodanem odpadnem papirju v rPP matrico se je najbolje pokazala kombinacija kompatibilizatorjev 2,5 % Exxelor in 2,5 % Taipol. Pri dodanem mlevcu duroplastičnega kompozita v rPP matrico se je najbolje pokazala kombinacija kompatibilizatorjev 2,5 % Exxelor in 2,5 % TU S 5265. Razliko lahko razložimo z boljšo omočljivostjo odpadnega papirja s kompatibilizatorjem Taipol in boljšimi medfaznimi

interakcijami TPU-ja v TU S 5265 v primeru mlevca duroplastičnega kompozita. Razlogi za to so enaki kot pri nateznem preizkusu.

4.1.3 Preizkus udarne in zarezne udarne žilavosti

Rezultati udarne in zarezne udarne žilavosti so predstavljeni v tabeli 12, 13 in 14, grafična primerjava je predstavljena na slikah 17 in 18, kjer so vzorci čistega rPP in dodatki označeni z oranžno barvo, vzorci rPP z dodanim odpadnim papirjem in dodatki z zeleno barvo ter kontrolni vzorci rPP z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita s steklenimi vlakni in dodatki označeni z belo barvo.

Tabela 12: Rezultati preizkusa udarne in zarezne udarne žilavosti vzorcev rPP in dodatkov - referenčni vzorec

Vzorec	Udarne žilavost brez zareze (kJ/m ²)	Standardni odmik (kJ/m ²)	Zarezna udarna žilavost (kJ/m ²)	Standardni odmik (kJ/m ²)
0146_00	N	/	18,9	1,4
0146_01	N	/	19,9	1,9
0146_02	N	/	17,6	1,4
0146_03	N	/	36,3	9,0
0146_04	N	/	40,9	5,7
0146_05	N	/	20,1	1,0
0146_06	N	/	20,0	1,6
0146_07	N	/	40,6	8,5

Tabela 13: Rezultati preizkusa udarne in zarezne udarne žilavosti vzorcev rPP, odpadnega papirja in dodatkov

Vzorec	Udarne žilavost brez zareze (kJ/m ²)	Standardni odmik (kJ/m ²)	Zarezna udarna žilavost (kJ/m ²)	Standardni odmik (kJ/m ²)
0146_08	25,8	4,2	5,5	0,3
0146_09	32,6	6,1	6,4	0,4
0146_10	33,4	2,6	7,7	0,3
0146_11	18,6	2,9	5,5	0,3
0146_12	32,2	4,1	7,0	0,4
0146_13	22,6	1,7	5,4	0,2
0146_14	25,0	1,6	5,7	0,3

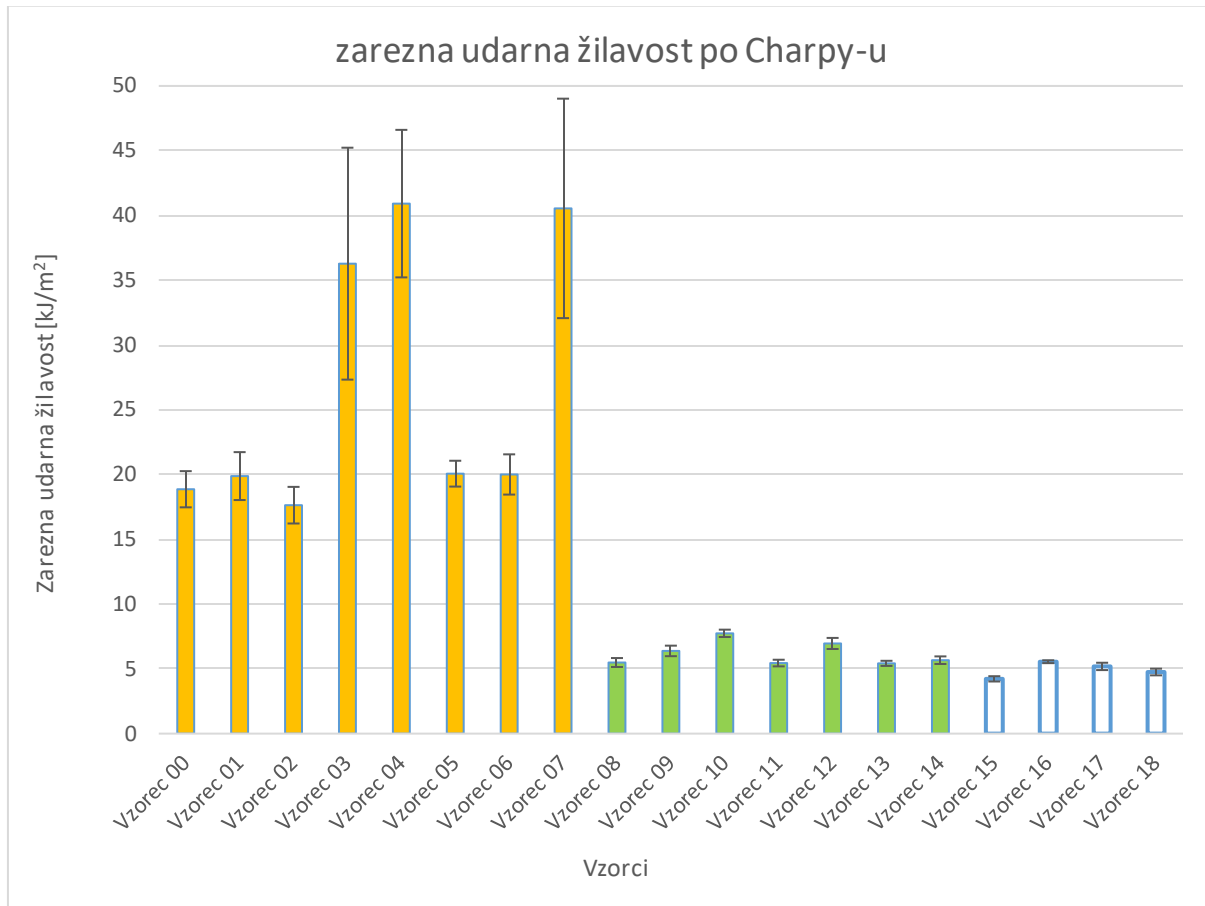
Tabela 14: Rezultati preizkusa udarne in zarezne udarne žilavosti vzorcev rPP, mlevca duroplastičnega kompozita in dodatkov

Vzorec	Udarne žilavost brez zareze (kJ/m ²)	Standardni odmik (kJ/m ²)	Zrezna udarna žilavost (kJ/m ²)	Standardni odmik (kJ/m ²)
0146_15	16,2	1,7	4,2	0,2
0146_16	18,8	2,6	5,6	0,1
0146_17	14,8	0,9	5,2	0,3
0146_18	13,1	0,9	4,8	0,3

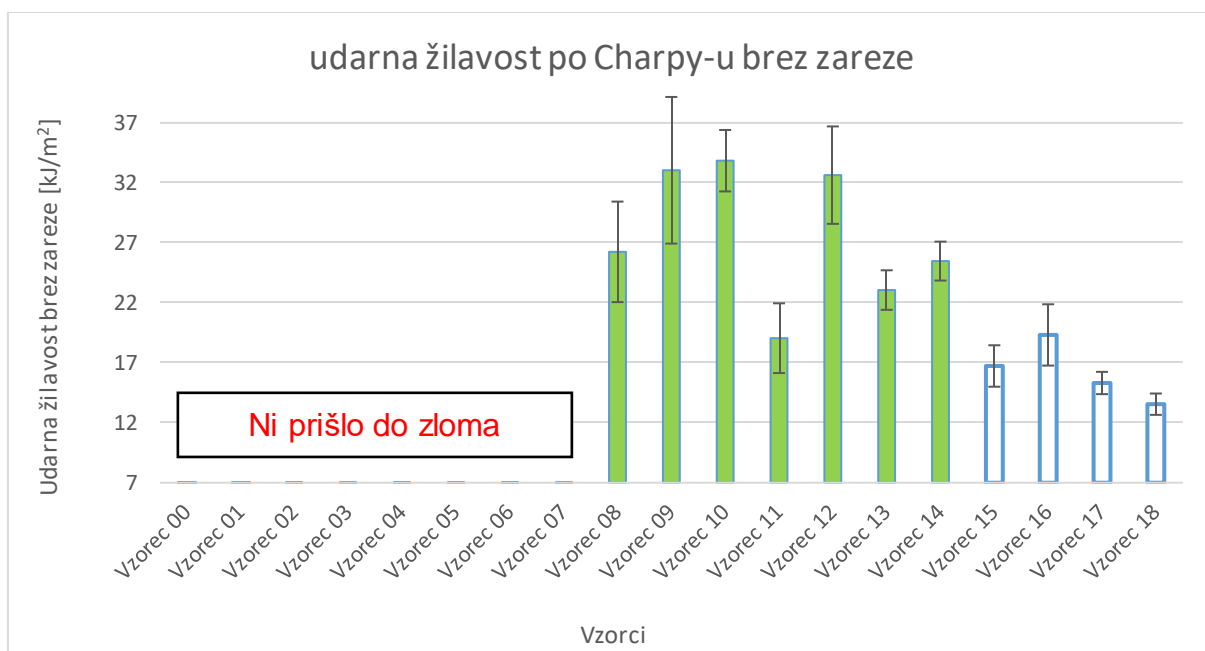
Iz zgoraj predstavljenih rezultatov udarne in zarezne udarne žilavosti ter grafičnih primerjav rezultatov na sliki 17 in 18, je mogoče ugotoviti očiten padec žilavosti vzorcev, ki so vsebovala vlakna odpadnega papirja oz. vlakna mlevca duroplastičnega kompozita. Vzorci brez dodanih vlaken (vzorci od 0146_00 do 0146_07) se pri preizkusu udarne žilavosti niso zlomili, čeprav smo uporabili kladivo z energijo 5J, kar izkazuje izredno žilavost pripravljenih vzorcev. Podoben trend je možno opaziti tudi pri zarezni udarni žilavosti, kjer so vsi vzorci brez dodanih vlaken dosegli občutno višje vrednosti kot vzorci z dodanimi vlakni. Najbolj izstopajo vzorci 0146_03, 0146_04 in 0146_07, pri katerih je bila vrednost zarezne žilavosti med 63,3 kJ/m² in 40,9 kJ/m². Visoke vrednosti žilavosti lahko pripišemo dodanim modifikatorjem, saj so vsi trije vzorci vsebovali ali modifikator Taipol 7126 ali TU S 5265, vzorec 0146_7 je vseboval oba omenjena dodatka. Ostali vzorci brez dodanih vlaken in z drugimi dodatki so dosegli vrednosti med 17,6 kJ/m² in 20,1 kJ/m². To je sicer pričakovan rezultat, saj so PE in PP poznani kot izredno žilavi materiali, z dodajanjem vlaken v takšno polimerno matrico sicer povečamo togost kompozita, vendar s tem vplivamo na znižanje žilavosti.

Z dodajanjem vlaken odpadnega papirja in mlevca duroplastičnega kompozita smo glede na rezultate in grafično primerjavo spodaj opazno vplivali na žilavost pripravljenih kompozitov. Med tem, ko je zrezna udarna žilavost izkazala pri vseh polnjenih vzorcih zelo podobne rezultate, vrednosti žilavosti so se gibale med 4,2 kJ/m² za vzorec 0146_15 in 7,7 kJ/m² za vzorec 0146_10 je rezultat pri udarni žilavosti nekoliko drugačen. Vzorci z dodanimi vlakni odpadnega papirja so dosegli višje vrednosti, vrednosti so se gibale od minimalno 18,6 kJ/m² do maksimalno 33,4 kJ/m², vrednosti pri vzorcih z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita so se gibale med 13,1 kJ/m² in 18,8 kJ/m². Omenjene razlike med kompoziti z dodanimi vlakni lahko pripišemo temu, da je delež steklenih vlaken v mlevcu duroplastičnega kompozita le 12 %, duroplastična matrica je bistveno bolj krhka kot vlakna odpadnega papirja. Razlike med vzorci z dodanimi vlakni odpadnega papirja lahko povežemo z dodajanjem kompatibilizatorjev, saj smo z njimi različno vplivali na adhezijo med polimerno matrico in vlakni papirja. Žilavost pripravljenega kompozita je odvisna tako od polimerne matrice kot od dodanih vlaken, saj polimerna matrica prevzame del mehanskih lastnosti dodanih vlaken. Odločilno lahko na žilavost kompozita vplivamo z

dodajanjem kompatibilizatorja, saj lahko le-ta bistvo izboljša adhezijo med matrico in vlaknom in tako vpliva na mehanske lastnosti.



Slika 17: Primerjava zarezni udarnih žilavosti vseh vzorcev



Slika 18: Primerjava udarnih žilavosti brez zareze vseh vzorcev

Povzetek preizkusov udarne in zarezne udarne žilavosti

Glede na rezultate lahko zaključimo, da so vzorci brez dodanih vlaken pričakovano dosegli visoko žilavost. Z modifikacijo matrice z vlakni odpadnega papirja in mlevca duroplastičnega kompozita ter dodatki smo uspešno vplivali na višjo togost, in hkrati je posledica višje togosti nižja žilavost materiala. Tovrstno obnašanje z vlakni polnjenih materialov je bilo pričakovano, saj kot že napisano, polimerna matrica prevzame del lastnosti vlaken in duroplastične matrice, ki je sama po sebi bistveno bolj krhka, kot vlakna odpadnega papirja. Opazimo lahko tudi razliko med vlakni papirja in vlakni in duroplastične matrice mlevca duroplastičnega kompozita, ki vsebujejo steklena vlakna. Zaključimo lahko, da ima duroplastična matrica bistveno višjo krhkost od vlaken papirja. Dodajanje modifikatorja Taipol 7126 v vzorec 0146_10 kompozita z odpadnim papirjem je izkazalo najboljše rezultate tako pri udarni, kot zarezni udarni žilavosti, kar lahko pomeni zelo dobre medfazne interakcije med matrico in odpadnim papirjem ter najvišjo izgubo energije v medfazi polimerne matrice in vlaken odpadnega papirja zaradi dodanega elastomera SEBS. Podobno je na vzorec 0146_16 deloval modifikator TU S 5265 pri vzorcih z mlevcem duroplastičnega kompozita. Vzorec je dosegel najvišje vrednosti udarne in zarezne udarne žilavosti. Hkrati je isti vzorec pri nateznem preizkusu dosegel najnižji modul elastičnosti, najnižjo natezno trdnost in raztezek pri natezni trdnosti ter najvišji raztezek pri pretrgu, podobno se je obnašal pri upogibnem preizkusu. Kar potrjuje predhodno razlago o izgubi energije v medfazi polimerne matrice od vlaken zaradi elastomernega karakterja TU S 5265.

4.2 Dinamična mehanska analiza – DMA

Primerjavo viskoelastičnih in termičnih lastnosti vzorcev smo določili z DMA analizo. Rezultati so predstavljeni v tabeli 15, 16 in 17. Da bi lažje primerjali rezultate, smo vrednosti navajali v enakih temperaturnih območjih za vse preizkušene vzorce. Primerjava je grafično prikazana na slikah od 19 do 27.

Tabela 15: Rezultati dinamične mehanske analize - dinamični E modul

Vzorec	E' (GPa)			
	30 °C	60 °C	90 °C	120°C
0146_00	1,295	0,659	0,358	0,208
0146_01	1,265	0,652	0,360	0,210
0146_02	1,237	0,640	0,353	0,207
0146_03	1,098	0,582	0,320	0,189
0146_04	1,199	0,625	0,345	0,203
0146_05	1,204	0,634	0,345	0,204
0146_06	1,316	0,671	0,351	0,204
0146_07	1,195	0,620	0,335	0,198
0146_08	1,934	1,141	0,678	0,400
0146_09	1,988	1,222	0,761	0,505
0146_10	1,706	0,990	0,586	0,381
0146_11	2,029	1,172	0,700	0,448
0146_12	1,890	1,155	0,706	0,467
0146_13	2,147	1,318	0,8177	0,541
0146_14	1,943	1,133	0,674	0,435
0146_15	2,304	1,440	0,800	0,384
0146_16	2,129	1,217	0,674	0,331
0146_17	2,256	1,448	0,824	0,439
0146_18	2,008	1,176	0,653	0,323

Tabela 16: Rezultati dinamične mehanske analize - modul izgub

Vzorec	E'' (GPa)			
	30 °C	60 °C	90 °C	120°C
0146_00	0,072	0,117	0,143	0,149
0146_01	0,072	0,114	0,140	0,146
0146_02	0,076	0,120	0,143	0,147
0146_03	0,078	0,121	0,145	0,150
0146_04	0,077	0,117	0,139	0,144
0146_05	0,083	0,120	0,140	0,144
0146_06	0,069	0,113	0,142	0,147
0146_07	0,073	0,117	0,142	0,146
0146_08	0,073	0,103	0,121	0,126
0146_09	0,069	0,096	0,111	0,110
0146_10	0,076	0,109	0,124	0,126
0146_11	0,073	0,112	0,130	0,138
0146_12	0,070	0,098	0,112	0,113
0146_13	0,065	0,097	0,110	0,112
0146_14	0,069	0,110	0,124	0,129
0146_15	0,062	0,096	0,148	0,170
0146_16	0,071	0,136	0,185	0,203
0146_17	0,061	0,092	0,135	0,130
0146_18	0,073	0,123	0,169	0,178

Tabela 17: Rezultati dinamične mehanske analize - faktor izgub

Vzorec	$\tan \delta (-1)$			
	30 °C	60 °C	90 °C	120 °C
0146_00	0,056	0,178	0,399	0,716
0146_01	0,057	0,175	0,389	0,695
0146_02	0,061	0,188	0,405	0,710
0146_03	0,071	0,208	0,453	0,794
0146_04	0,064	0,187	0,403	0,709
0146_05	0,069	0,189	0,406	0,706
0146_06	0,052	0,168	0,405	0,721
0146_07	0,061	0,189	0,424	0,737
0146_08	0,038	0,090	0,178	0,315
0146_09	0,035	0,079	0,146	0,218
0146_10	0,045	0,110	0,212	0,331
0146_11	0,036	0,096	0,186	0,308
0146_12	0,037	0,085	0,159	0,242
0146_13	0,030	0,074	0,135	0,207
0146_14	0,036	0,097	0,184	0,297
0146_15	0,027	0,067	0,185	0,443
0146_16	0,033	0,112	0,274	0,613
0146_17	0,027	0,064	0,164	0,296
0146_18	0,036	0,105	0,259	0,551

Pri vseh pripravljenih vzorcih je E' med segrevanjem padal. Pri vseh vzorcih opazimo največji padec E' med segrevanjem od 30 °C do 60 °C. Med vzorci rPP brez dodanih vlaken z dodanimi modifikatorji (0146_00 – 0146_07) pri vseh temperaturah E' pada v podobnem trendu. Izpostavimo lahko le vzorec 0146_03, ki je pri 30 °C dosegel najnižjo vrednost E' (1,098 GPa) in vzorec 0146_06, ki je dosegel najvišjo vrednost E' (1,316 GPa) med omenjenimi vzorci. Zaključimo lahko, da modifikatorji na rPP brez vlaken nimajo večjega vpliva na E' .

Vzorcem z dodanimi vlakni odpadnega papirja (0146_08 – 0146_14) se je v primerjavi z vzorci brez vlaken E' povišal pri vseh temperaturah, vzorci so pri temperaturi 30 °C dosegali vrednosti E' med 1,706 GPa in 2,147 GPa. Tako kot pri vzorcih brez vlaken se je največji padec E' zgodil pri segrevanju med 30 °C in 60 °C, vzorci so pri temperaturi 60 °C dosegali E' med 0,990 GPa in 1,318 GPa, in sicer je ta vrednost primerljiva z vrednostjo vzorcev brez vlaken pri temperaturi 30 °C. Podoben trend lahko opazimo tako pri 90 °C kot pri 120 °C. Zaključimo lahko, da smo z dodanimi vlakni odpadnega papirja uspešno modificirali polimerno matrico, ki ima bistveno boljše viskoelastične lastnosti pri povišani temperaturi. Primerljiv trend vrednosti E' oz. za

odtenek višje vrednosti E' smo dosegli pri vzorcih z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita. Ti vzorci so dosegali vrednosti med 2,008 GPa in 2,304 GPa. Trend padca E' med 30 °C, 60 °C in 90 °C je praktično enak kot pri vzorcih z dodanimi vlakni papirja. Izpostavimo lahko le minimalno višji padec E' med temperaturama 90 °C in 120 °C. To bi lahko pripisali mlevcu duroplastičnega kompozita, ki vsebuje 88 % duroplasta, le-ta pa ima temperaturo steklastega prehoda (T_g) pri temperaturi med 102 °C in 111 °C. Tudi v primeru mlevca duroplastičnega kompozita lahko zaključimo, da smo polimerno matrico uspešno modificirali in tako izboljšali viskoelastične lastnosti materiala pri povišani temperaturi, le po steklastem prehodu, ki ga je izkazal duroplast in je E' nižji kot E' odpadnega papirja, po vsej verjetnosti zaradi 88 % duroplastične matrice in le 12 % steklenih vlaken. Iz modulov izgub lahko razberemo tudi odpornost modifikatorjev na povišano temperaturo, saj so vzorci z dodano kombinacijo Exxelor PO 1020 (2,5 %) in TU S 5265 (2,5 %) modifikatorja dosegali najvišje E' pri temperaturi 120 °C.

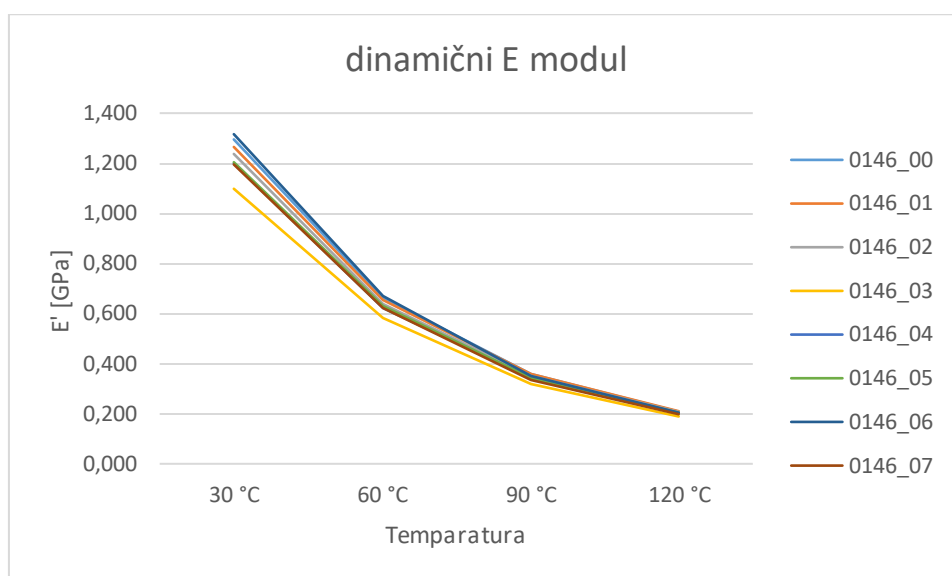
Pri vseh pripravljenih vzorcih je E'' med segrevanjem naraščal. Podobno kot pri E' lahko pri E'' opazimo, da E'' najbolj narašča, ko E' najbolj pada. Torej med segrevanjem od 30 °C do 90 °C. Med vzorci rPP brez dodanih vlaken z dodanimi modifikatorji (0146_00 – 0146_07) pri vseh temperaturah E'' narašča v podobnem trendu. Zaključimo lahko, da modifikatorji na rPP brez vlaken nimajo večjega vpliva na E'' .

Tako kot pri E' lahko tudi za E'' pri vzorcih z dodanimi vlakni odpadnega papirja in mlevca duroplastičnega kompozita zaključimo, da je kombinacija Exxelor PO 1020 (2,5 %) in TU S 5265 (2,5 %) dosegla najnižje E'' v celotnem temperaturnem območju merjenja pri vzorcih 0146_13 in 0146_17. Ker nam E'' pove, koliko energije se je porabilo za relaksacijo polimerne matrice, lahko zaključimo, da sta se omenjena modifikatorja odlično izkazala pri zaviranju relaksacije polimerne matrice skozi celotno temperaturno območje. Pripomnimo lahko, da bi bil E'' pri temperaturi 120 °C pri vzorcih z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita bistveno nižji, če bi kompozit vseboval le steklena vlakna oz. manjšinski delež duroplastične matrice. Saj v primeru mlevca duroplastičnega kompozita, ki vsebuje tako steklena vlakna (12 %) kot smolo duroplasta (88 %), presežemo temperaturo steklastega prehoda smole duroplasta, kar je razlog za nekoliko višje vrednosti E'' , saj se polimerna matrica po steklastem prehodu duroplasta lažje relaksira.

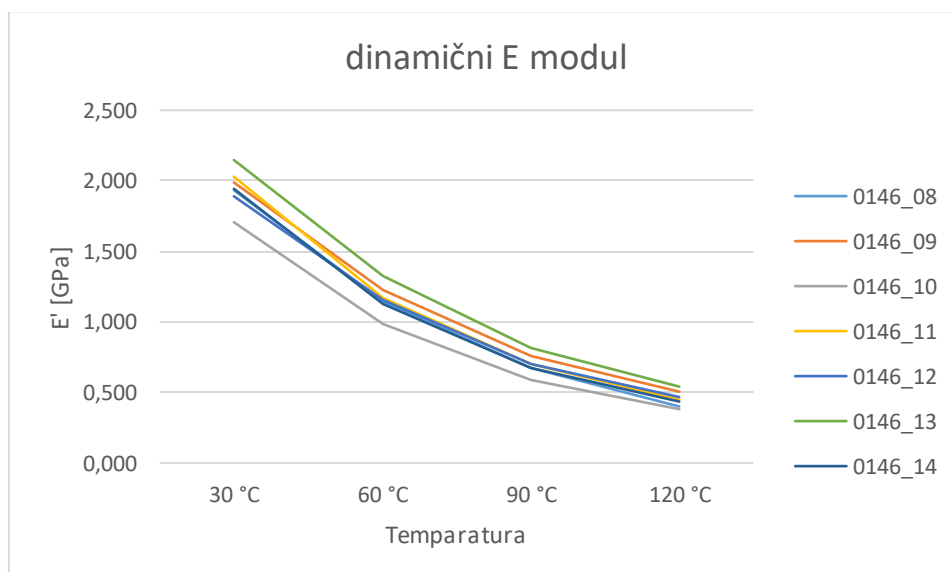
V primeru $\tan \delta$ lahko zaključimo ravno obratno kot pri E' in E'' , saj $\tan \delta$ najmanj narašča pri segrevanju od 30 °C do 60 °C in najbolj narašča pri segrevanju od 90 °C do 120 °C. To pomeni, da se je pri nižjih temperaturah material odzval bolj elastično, pri višjih temperaturah pa je prišlo do boljšega dušenja vibracij. Tudi v tem primeru se je kombinacija Exxelor PO 1020 (2,5 %) in TU S 5265 (2,5 %) modifikatorja izkazala za najbolj učinkovito, saj sta vzorca 0146_13 in 0146_17 skozi celotno območje izkazala najnižje vrednosti $\tan \delta$.

Zaključimo lahko, da se je v primeru rPP in odpadnega papirja kot najbolj optimalna kombinacija modifikatorjev izkazala 2,5 % Exxelor in 2,5 % TU S 5265, saj je vzorec 0146_13 skozi celotno temperaturno območje izkazal najvišji E' in hkrati je imel skozi

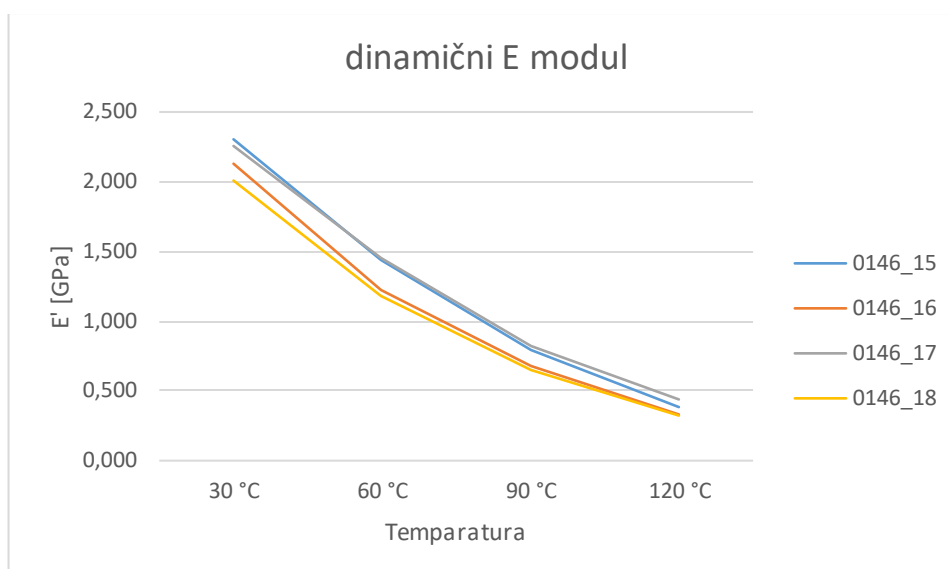
celotno območje najnižji E'' in najnižji $\tan \delta$. Prav tako se je v primeru rPP in mlevca duroplastičnega kompozita kot najbolj optimalna kombinacija modifikatorjev izkazala 2,5 % Exxelor in 2,5 % TU S 5265, tudi v tem primeru je vzorec 0146_17 skozi celotno območje izkazoval najvišji E' , hkrati pa je imel skozi celotno območje najnižji E'' in najnižji $\tan \delta$. Razlog za to so odlične medpovršinske interakcije med kompatibilizatorjem in vlakni ter matrico, rezultat tega sta kompozita, ki sta neodvisno od polnil dosegla najbolj elastično obnašanje, poleg tega kombinacija modifikatorjev izkazuje odpornost na povišane temperature. Ti rezultati potrjujejo zaključke nateznih in upogibnih preizkusov, saj sta vzorca 0146_13 in 0146_17 dosegla najvišje vrednosti natezne in maksimalne upogibne trdnosti.



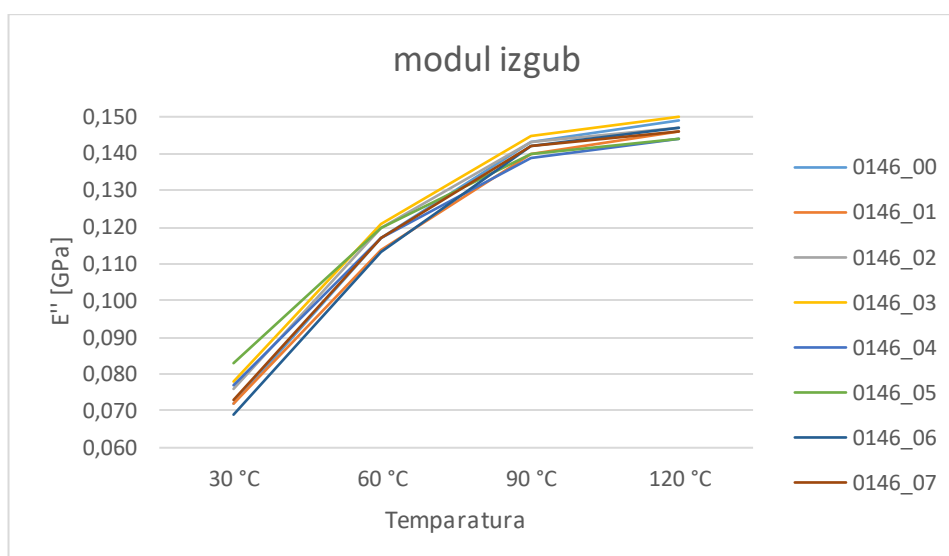
Slika 19: Primerjava dinamičnih E modulov vzorcev brez dodanih vlaken odpadnega papirja oz. mlevca duroplastičnega kompozita pri vseh temperaturah



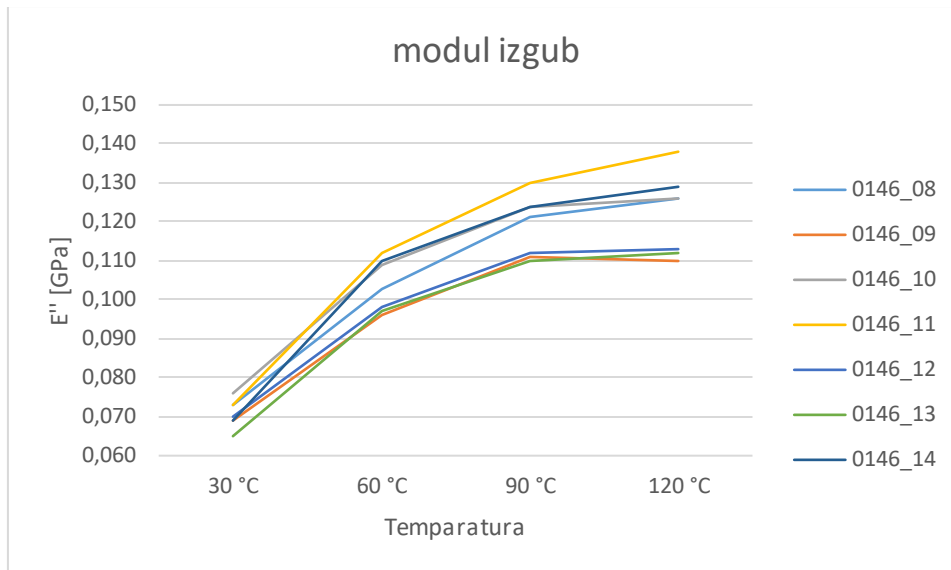
Slika 20: Primerjava dinamičnih E modulov vzorcev z dodanimi vlakni odpadnega papirja pri vseh temperaturah



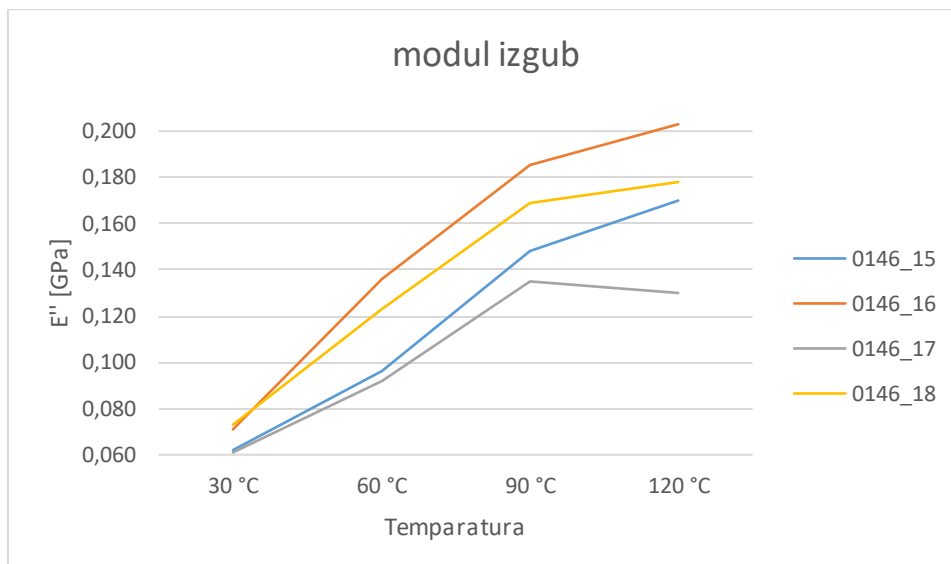
Slika 21: Primerjava dinamičnih E modulov vzorcev z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita pri vseh temperaturah



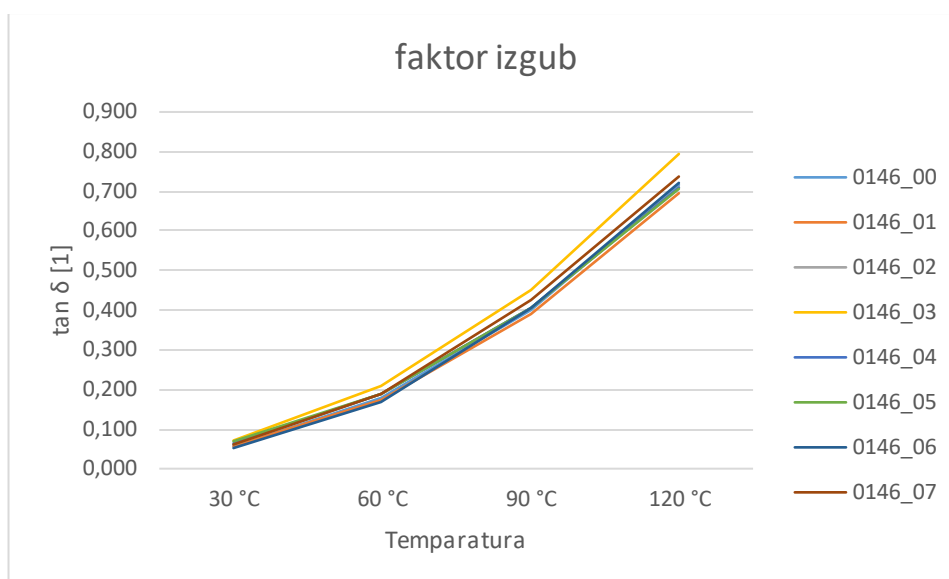
Slika 22: Primerjava modulov izgub vzorcev brez dodanih vlaken odpadnega papirja oz. mlevca duroplastičnega kompozita pri vseh temperaturah



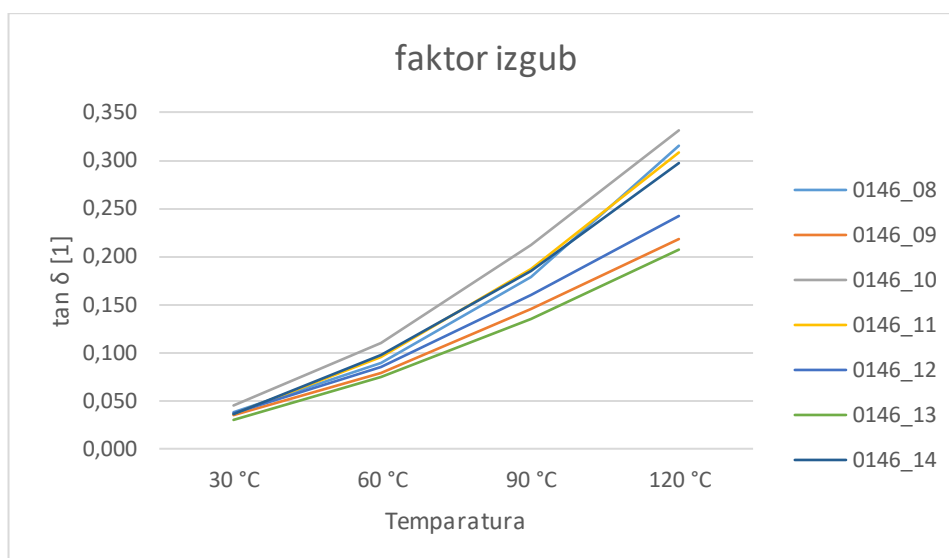
Slika 23: Primerjava modulov izgub vzorcev z dodanimi vlakni odpadnega papirja pri vseh temperaturah



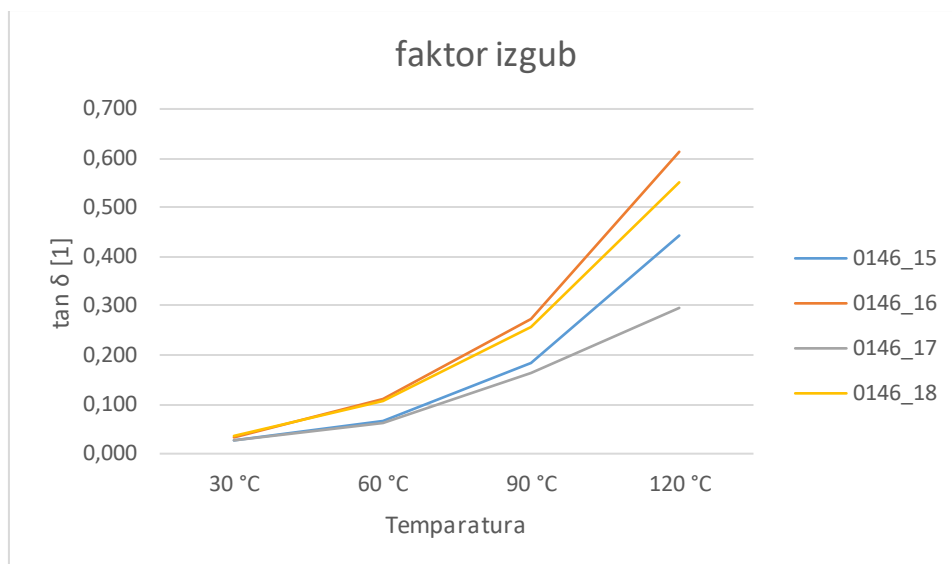
Slika 24: Primerjava modulov izgub vzorcev z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita pri vseh temperaturah



Slika 25: Primerjava faktorjev izgub vzorcev brez dodanih vlaken odpadnega papirja oz. mlevca duroplastičnega kompozita pri vseh temperaturah



Slika 26: Primerjava faktorjev izgub vzorcev z dodanimi vlakni odpadnega papirja pri vseh temperaturah



Slika 27: Primerjava faktorjev izgub vzorcev z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita pri vseh temperaturah

V tabeli 18 so navedeni rezultati določevanja temperature držanja oblike (HDT - Heat deflection temperature) z metodo DMA in temperatura steklastega prehoda (T_g) duroplasta v mlevcu kompozita. Metoda DMA nam omogoča, da z njo določimo HDT, na sicer nestandarden način, rezultati pa so primerljivi z metodo po standardu ISO 75. Opazimo lahko, da se je vsem vzorcem HDT povišala, ko smo jim dodali vlakna odpadnega papirja oz. mlevca duroplastičnega kompozita. HDT se je pri vzorcih rPP brez dodanih vlaken gibala okrog 70 °C, vzorcem z dodanimi vlakni se je HDT povišal na okoli 111 °C. Pri vzorcih z vlakni odpadnega papirja je najvišji HDT izkazal vzorec 0146_13, ki je dosegel 124,7 °C, kar je potrdilo naše trditve v predhodnih poglavjih. V primeru vzorcev mlevca duroplastičnega kompozita je najvišjo vrednost HDT dosegel vzorec 0146_17, ki je dosegel temperaturo 113,5 °C in prav tako potrdil naše trditve iz prejšnjih poglavij. Pri analizi vzorcev z dodatkom mlevca duroplastičnega kompozita smo zaznali dodaten toplotni prehod mlevca kompozita, ker vzorec vsebuje smolo duroplasta, smo ta prehod obravnavali kot T_g omenjene smole duroplasta. Le-ta je bil opazen med 102,3 °C in 111,5 °C.

Tabela 18: HDT vseh vzorcev in T_g vzorcev z dodanim mlevcem kompozita

Vzorec	HDT	T_g
	°C	°C
0146_00	72,2	/
0146_01	72,2	/
0146_02	71,1	/
0146_03	66,5	/
0146_04	69,7	/
0146_05	70,3	/
0146_06	72,1	/
0146_07	68,9	/
0146_08	111,2	/
0146_09	120,7	/
0146_10	101,3	/
0146_11	113,1	/
0146_12	115,8	/
0146_13	124,7	/
0146_14	111,0	/
0146_15	109,3	111,5
0146_16	103,4	110,5
0146_17	113,5	102,3
0146_18	101,7	105,5

4.3 Določanje toplotnih lastnosti z diferenčno dinamično kalorimetrijo – DSC

V tabeli 19 so navedeni rezultati izvedene DSC analize vseh vzorcev. DSC termogrami so prikazani v prilogi 3. Na termogramih pripravljenih vzorcev nismo opazili signalov, ki so značilni za T_g PP, le-ta naj bi se nahajal pri temperaturi $-20\text{ }^\circ\text{C}$, vendar v primeru, da material kristalizira pri ohlajanju, je amorfne deleža zelo malo in je T_g zelo težko opazen pri DSC meritvah. T_g za PE se nahaja bistveno nižje pri temperaturi $-120\text{ }^\circ\text{C}$. Iz termogramov DSC analize smo razbrali dva ločena toplotna prehoda, prvega pri temperaturi okrog $126\text{ }^\circ\text{C}$, ki sovpada s temperaturo tališča (T_m) PE in drugega pri temperaturi $166\text{ }^\circ\text{C}$, ki sovpada z območjem T_m PP. Iz termogramov je mogoče razbrati tudi dve različni temperaturi kristalizacije, pri ohlajanju najprej kristalizira PP pri temperaturah med $121\text{ }^\circ\text{C}$ in $124\text{ }^\circ\text{C}$, PE kristalizira pri temperaturah v območju med $110\text{ }^\circ\text{C}$ in $112\text{ }^\circ\text{C}$. Iz termogramov je jasno razvidno, da se talilna entalpija pri vzorcih, ki so jim bila dodana vlakna odpadnega papirja oz. mlevec duroplastičnega kompozita zniža, podobno je pri kristalizaciji, kjer entalpija pade. To lahko pripišemo vsebnosti vlaken, saj vzorci z vlakni vsebujejo manj termoplasta, ki potrebuje energijo za taljenje oz. obratno, jo sprošča pri kristalizaciji kot vzorci brez vlaken. Širine vrhov so zelo primerljive, med njimi nismo opazili večjih razlik. Zaključimo lahko, da dodajanje vlaken v matrico rPP nima večjega vpliva na temperaturne prehode polimera, edini večji razliki sta talilna entalpija in entalpija kristalizacije, kar je posledica nižje količine polimera v vzorcu.

Tabela 19: Rezultati DSC analize za vse vzorce

Vzorec	2 Segrevanje				Ohlajanje			
	T _{m1} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m2} (J/g)	T _{c1} (°C)	ΔH _{c1} (J/g)	T _{c2} (°C)	ΔH _{c2} (J/g)
0146_00	126,4	11,4	165,6	79,0	112,5	9,5	124,0	76,5
0146_01	127,4	12,0	167,5	75,2	112,0	10,1	122,5	72,8
0146_02	125,8	12,7	164,6	80,7	111,3	8,6	124,4	77,9
0146_03	125,9	12,9	165,5	74,7	112,0	8,8	122,1	72,8
0146_04	126,2	12,2	165,8	76,5	112,4	9,1	123,5	73,9
0146_05	125,9	12,5	165,4	80,2	111,6	9,6	123,4	77,3
0146_06	125,9	13,1	165,5	79,2	111,6	8,8	123,7	76,4
0146_07	125,9	9,3	165,7	70,8	112,2	8,7	121,9	69,6
0146_08	126,1	8,1	165,8	52,3	112,6	6,9	123,6	51,0
0146_09	125,9	6,4	165,7	53,9	110,8	6,1	124,8	53,9
0146_10	125,6	5,9	165,0	47,8	111,7	5,9	121,8	47,3
0146_11	126,0	6,9	165,9	49,9	112,3	6,0	122,7	48,9
0146_12	125,6	6,0	165,4	50,6	111,4	5,5	123,7	49,8
0146_13	125,9	8,9	166,2	55,3	111,1	6,3	124,4	52,7
0146_14	125,6	6,3	165,4	47,7	112,3	5,5	121,9	46,7
0146_15	126,5	6,8	166,4	54,9	112,4	7,2	123,1	54,2
0146_16	126,3	7,5	166,1	52,5	112,3	6,0	122,6	51,5
0146_17	125,9	8,8	165,8	53,7	111,2	6,6	123,3	50,8
0146_18	125,8	6,0	165,6	50,4	112,0	5,5	121,5	50,2

4.4 Termogravimetrična analiza – TGA

V tabeli 20 so navedeni rezultati termogravimetrične analize vseh vzorcev. S TGA analizo smo določili termično stabilnost in deleže organskih in anorganskih polnil v pripravljenih vzorcih. Termogrami TGA analize so prikazani v prilogi 4. Pri vzorcih rPP brez dodanih vlaken (0146_00 – 0146_07) je prišlo do razpada v eni stopnji, razen pri vzorcu 0146_04 je razpad potekal v dveh stopnjah. Prva stopnja razpada se je zgodila pri temperaturi 368 °C, kjer je razpadel modifikator na bazi termoplastičnega poliuretana (TU S 5265), razpadlo je 3,63 % vzorca, naslednji razpad se je tako kot pri vseh ostalih rPP brez polnil zgodil pri temperaturi okoli 461 °C, kjer je razpadel rPP, razpadlo je 95 % vzorca 0146_04 in 99 % vseh ostalih rPP vzorcev brez polnil. Delež saj pri omenjenih vzorcih je znašal med 0,23 % in 0,32 %. Na koncu je ostalo od 0,29 % do 0,71 % pepela.

Pri vzorcih z dodanimi vlakni odpadnega papirja (0146_08 – 0146_14) je razpad potekal v dveh stopnjah, najprej so pri temperaturi med 350 °C in 355 °C razpadla vlakna odpadnega papirja, razpadlo je med 14,16 % in 18,24 % materiala. Nato je pri temperaturi med 466 °C in 469 °C, podobno kot pri vzorcih brez polnil razpadel rPP, razpadlo je med 65 % in 72 % vzorca. Izkazalo se je, da je prisotnost vlaken v vzorcu zamaknila razpad polimera za več kot 5 °C. Delež saj je v tem primeru znašal med

3,06 % in 3,80 % na koncu je ostalo med 10,88 % in 12,82% pepela. Posledica višjega deleža saj je prisotnost vlaken odpadnega papirja v vzorcih. Višji delež pepela lahko povežemo s CaCO_3 , ki je polnilo v papirju in se običajno dodaja v količini 30 %, kar je tudi rezultat TGA analiz.

Vzorci z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita (0146_15 – 0146_18) so tako kot vzorci brez dodanih vlaken izkazali enostopenjski razpad. Najprej je pri sicer nekoliko višji temperaturi od vzorcev brez vlaken razpadel polimerni (rPP) del, temperatura razpada je bila med 464 °C in 466 °C. Razpadlo je med 86 % in 87 % vzorca. Tudi v tem primeru bi lahko višjo temperaturo razpada polimernega dela povezali s prisotnostjo mlevca duroplastičnega kompozita. To je možno opaziti tudi na TGA termogramih omenjenih vzorcev, saj se razpad začne nekoliko hitreje kot pri vzorcih brez dodanih vlaken, krivec za to bi lahko bil delež duroplasta v mlevcu kompozita, ki ima nižjo termično stabilnost kot rPP. Delež saj je v tem primeru znašal med 1,47 % in 1,71 %, na koncu je ostalo med 11,76 % in 12,30 % pepela. Posledica višjega deleža saj in pepela je prisotnost mlevca duroplastičnega kompozita v vzorcih. Na podlagi rezultatov lahko zaključimo, da je delež steklenih vlaken le okoli ene tretjine, delež duroplastične matrice pa dve tretjini.

Tabela 20: Rezultati TGA analize za vse vzorce

Vzorec	T _{drp} (°C)	Razpad papirja (%)	T _{drp} (°C)	Razpad polimera (%)	Delež saj (%)	Pepel (%)
0146_00	/	/	462,0	99,5	0,2	0,3
0146_01	/	/	461,7	99,3	0,2	0,5
0146_02	/	/	461,5	99,2	0,3	0,5
0146_03	/	/	460,1	99,1	0,2	0,7
0146_04	368,1	3,6	461,2	95,4	0,3	0,7
0146_05	/	/	460,9	99,1	0,3	0,6
0146_06	/	/	461,1	99,1	0,3	0,6
0146_07	/	/	460,2	99,2	0,3	0,5
0146_08	350,2	17,7	467,7	66,8	3,7	11,8
0146_09	353,5	18,2	467,7	65,3	3,7	12,8
0146_10	354,6	14,2	466,3	72,3	3,1	10,4
0146_11	352,7	16,9	468,2	68,4	3,8	10,9
0146_12	353,5	16,5	467,8	68,6	3,5	11,4
0146_13	354,8	17,4	468,9	67,9	3,4	11,3
0146_14	353,1	17,3	468,3	68,1	3,7	10,9
0146_15	/	/	465,3	86,8	1,5	11,7
0146_16	/	/	466,0	86,4	1,7	11,9
0146_17	/	/	464,6	86,0	1,7	12,3
0146_18	/	/	465,0	86,2	1,7	12,1

4.5 Mikroskopska analiza zlomnih površin vzorcev

Z mikroskopsko analizo smo preučili zlomne površine vzorcev po zarezni udarni žilavosti, saj so se le pri zarezni udarni žilavosti vsi porušili. Zlomne površine smo opazovali pri različnih povečavah od 20× do 200×. V nadaljevanju so na slikah mikroskopske analize predstavljene primerjave zlomnih površin vzorcev rPP brez dodanih vlaken pri najnižji povečavi. Opazimo lahko očitno razliko, saj so se vzorci z nižjo žilavostjo zlomili bolj krhko kot vzorci, ki so dosegli bistveno višje žilavosti. Na sliki 28 lahko opazimo razliko v zlomu preizkušancev, kjer sta se vzorca 0146_00 brez modifikatorjev (18,87 kJ/m²) in 0146_02 z modifikatorjem Exxelor PO 1020 (17,64 kJ/m²) izkazala zelo podoben (krhek) lom. Povsem drugačno stanje lahko opazimo pri vzorcu 0146_04 modificiran s TU S 5265 (40,92 kJ/m²), ki je dosegel najvišjo vrednost žilavosti in hkrati izkazal bistveno bolj žilav lom. Hkrati se preizkušanec ni popolnoma zlomil, pojavil se je šarnirni zlom (hing break), kar je značilno za visoko žilave materiale pri preizkusu žilavosti z metodo Charpy. Podobno žilav zlom je izkazal tudi vzorec 0146_07 modificiran z modifikatorjema Taipol 7126 in TU S 5265.



Slika loma vzorca 0146_00
Prikaz krhkega loma



Slika loma vzorca 0146_02
Prikaz krhkega loma



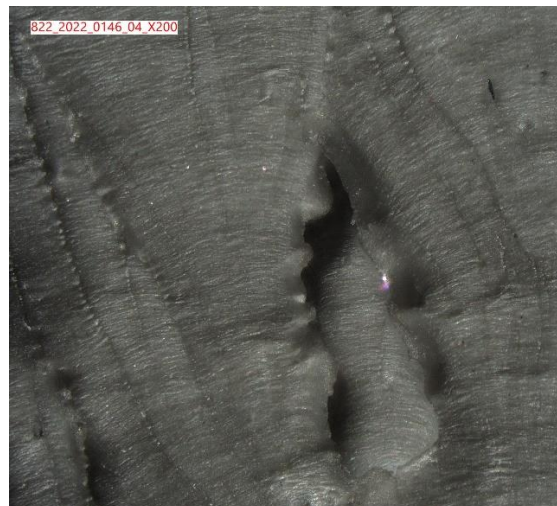
Slika loma vzorca 0146_04
Prikaz žilavega loma

Slika 28: Primerjava zlomnih površin vzorcev rPP brez dodanih vlaken pri 20× povečavi

Na sliki 29 je predstavljena detajlna slika razlik med krhkim in žilavim lomom pri večjih povečavah. Opazimo lahko, da se je vzorec 0146_02 zlomil na podoben način, vendar manj krhko kot steklo, med tem, ko se je vzorec 0146_04 razplastil, kar nakazuje na bistveno višjo adhezijo materiala po modifikaciji s TU S 5265.



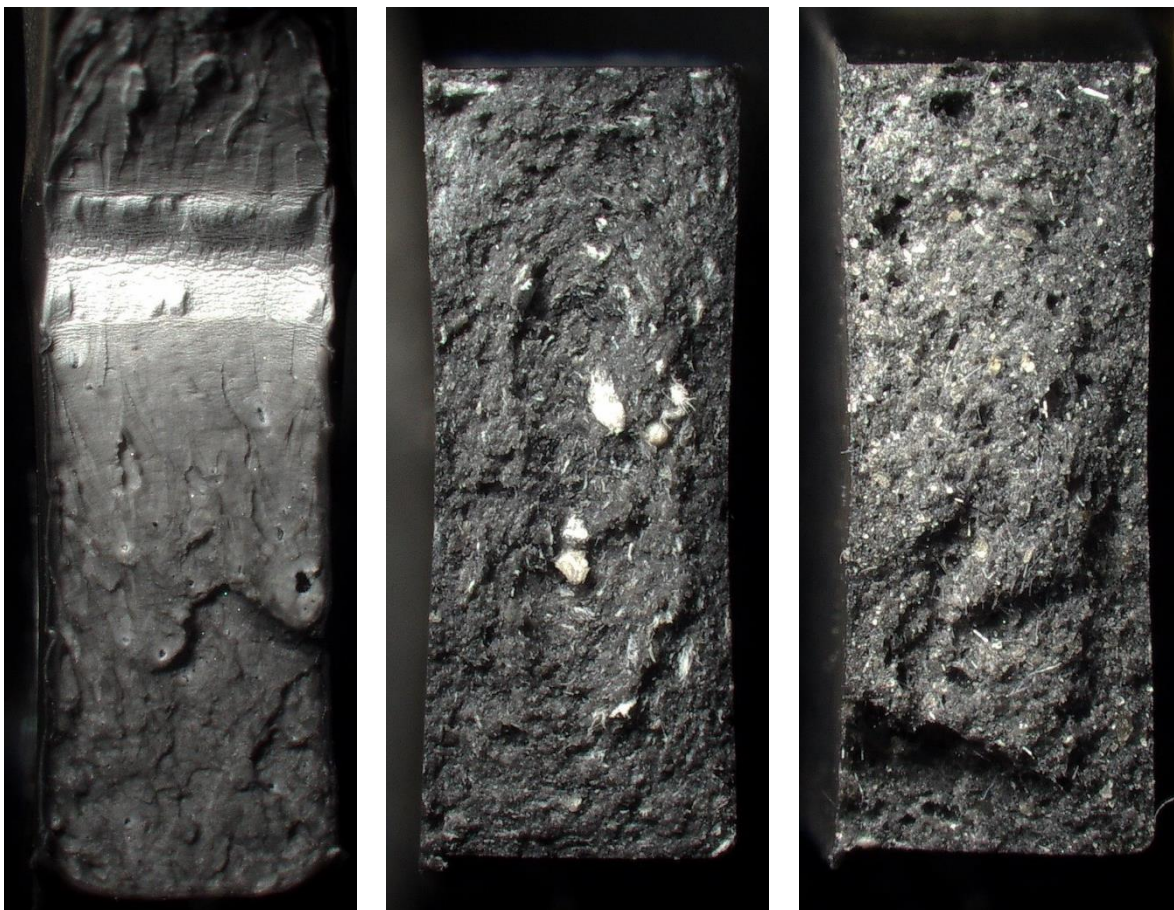
Slika loma vzorca 0146_02 pri 200× povečavi.
Prikaz strukture površine krhkega loma



Slika loma vzorca 0146_04 pri 200× povečavi.
Prikaz strukture površine žilavega loma

Slika 29: Primerjava zlomnih površin krhkega in žilavega loma vzorcev rPP brez dodanih vlaken pri 200× povečavi

Na sliki 30 je prikazana primerjava lomov vzorcev rPP brez dodanih vlaken, z dodanimi vlakni odpadnega papirja in dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita. Prikazali smo zlomne površine vzorcev, ki so dosegli najvišjo vrednost žilavosti glede na vrsto polnila. Razlika je očitna, saj sta oba vzorca s polnili izkazala izrazito krhek lom, kar se je odražalo tudi pri vrednostih žilavosti, saj so bile vrednosti vzorcev polnjenih z vlakni odpadnega papirja oz. mlevca duroplastičnega kompozita bistveno nižje od vrednosti nepolnjenih vzorcev. Pri vzorcih 0146_10 in 0146_16 se zelo dobro opazi razporeditev vlaken po matrici, vlakna mlevca duroplastičnega kompozita so bistveno bolj homogeno razporejena po polimerni matrici kot vlakna odpadnega papirja, kjer je možno opaziti večje skupke (aglomerate) vlaken, ki lahko vplivajo na mehanske lastnosti materiala.



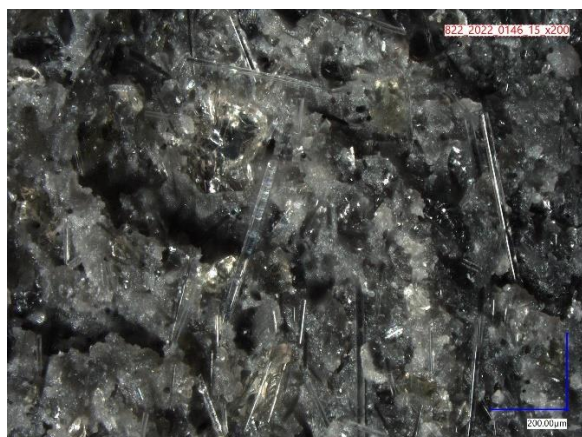
Slika loma vzorca 0146_04
(brez dodanih vlaken)

Slika loma vzorca 0146_10
(vlakna odpadnega papirja)

Slika loma vzorca 0146_16
(mlevcekompozita)

Slika 30: Primerjava zlomnih površin vzorcev rPP brez dodanih vlaken, z dodanimi vlakni odpadnega papirja in mlevca duroplastičnega kompozita pri 20× povečavi

Pri višji povečavi se je na določenih mestih opazila razlika oplaščenosti vlaken, tako papirnih kot steklenih vlaken duroplastičnega kompozita, kjer so bila vlakna bolje oplaščena, so vzorci izkazali nekoliko boljše mehanske lastnosti. To lahko povežemo z dodajanjem modifikatorjev, ki so izboljšali medfazno adhezijo polimerne matrice in vlaken. Še posebej nazorno se to opazi pri vzorcih z mlevcem duroplastičnega kompozita na slikah 31 in 32, saj so pri vzorcu 0146_15, ki mu nismo dodali modifikatorja, vlakna na zlomni površini čista, na površini ni večje količine polimera, opazijo se tudi luknjice v matrici, iz katerih so se brez težav iztrgala steklena vlakna. Povsem druga zgodba je pri vzorcih 0146_16 in 0146_17, kjer je matrica prisotna na steklenih vlaknih in je bistveno manj luknjic v matrici, saj so se steklena vlakna težje iztrgala iz polimerne matrice.

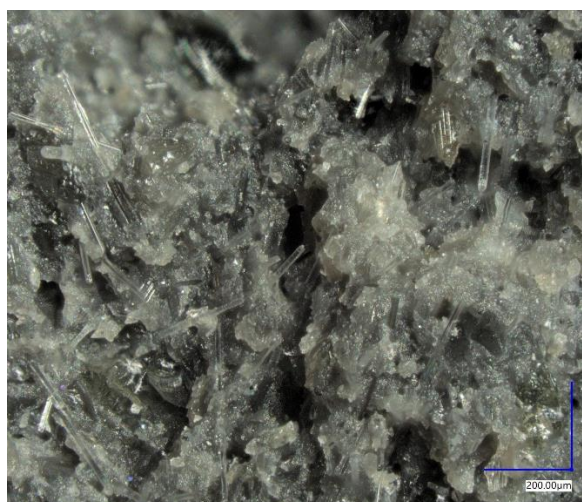


Slika loma vzorca 0146_15 pri 200× povečavi.
Prikaz čistih steklenih vlaken in luknjic v matrici

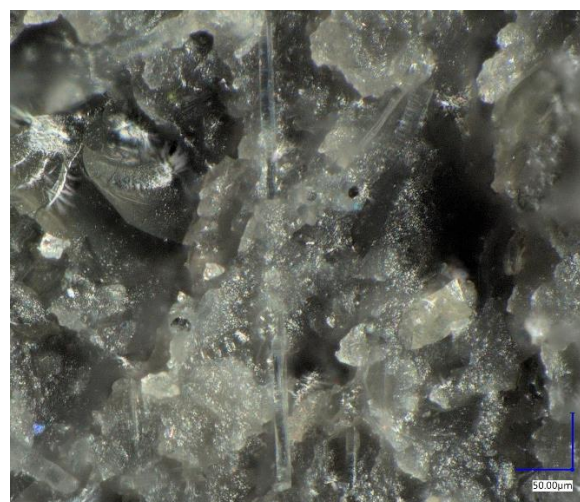


Slika loma vzorca 0146_15 pri 500× povečavi.
Prikaz čiste površine steklenega vlakna

Slika 31: Primer oplaščenosti vlaken na zlomni površini brez dodanega modifikatorja



Slika loma vzorca 0146_17 pri 200× povečavi
Prikaz s polimerom oplaščenih steklenih vlaken



Slika loma vzorca 0146_17 pri 500× povečavi
Prikaz s polimerom oplaščenega vlakna

Slika 32: Primer oplaščenosti vlaken na zlomni površini z dodanim modifikatorjem

5 SKLEP

Uporaba recikliranih polimernih materialov z nizkim ogljičnim odtisom, ki omogočajo krožno gospodarstvo postajajo iz dneva v dan bolj zanimivi za komercialno uporabo v svetu. Poglavitna razloga za to sta kopičenje odpadkov po uporabi polimernih izdelkov in segrevanje ozračja kot posledica preobremenjenosti okolja s toplogrednimi plini, ki nastanejo pri pridobivanju teh materialov. V magistrskem delu smo želeli dokazati, ali lahko iz odpadnih materialov, kot sta reciklat polipropilena in odpadni papir združimo v biokompozit, z izboljšanimi lastnostmi, ki bi bil komercialno uporaben kot inženirski biokompozit. Zanimala nas je razlika lastnosti med različno modificiranimi vzorci. Največjo pozornost smo posvetili vplivu modifikacije medfazne površine na togost in trdnost pripravljenega materiala. Primerjali in interpretirali smo rezultate izvedenih analiz. V teoretičnem delu smo predstavili različne možnosti uporabe materialov vsakega posebej in združenih v biokompozit. Opisali smo pomen medfaznih interakcij med matrico in vlakni ter našteali in opisali različne možnosti modifikacije medfaznih površin. Za preizkušanje lastnosti smo uporabili testne epruvete, ki smo jih pripravili s postopkom brizganja.

Rezultati nateznih in upogibnih preizkusov so pokazali, da smo s pravo kombinacijo kompatibilizatorjev uspešno dvignili togost in trdnost kompozitov in hkrati potrdili hipotezo 2. Hkraten dvig togosti in trdnosti je zelo dober pokazatelj, da smo pri pri teh vzorcih s pravo kombinacijo kompatibilizatorjev uspeli zagotoviti dobre površinske interakcije med vlakni in polimerno matrico. S tem smo potrdili hipotezo 2. Pri biokompozitih z dodanim odpadnim papirjem se je najbolje izkazala kombinacija kopatibilizatorjev Exxelor in Taipol. Pri referenčnih vzorcih z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita se je najbolje izkazala kombinacija kompatibilizatorjev Exxelor in TU S 5265. Razliko lahko razložimo z boljšo omočljivostjo odpadnega papirja s kompatibilizatorjem Taipol in boljšimi medfaznimi interakcijami TPU-ja v TU S 5265 z duroplastom in steklenimi vlakni v primeru mlevca duoplastičnega kompozita.

Z rezultati udarne in zarezne udarne žilavosti smo potrdili hipotezo 1, da z dodajanjem vlaken v kombinaciji modifikatorjev v polimerno matrico uspešno vplivamo na togost in hkrati je posledica višje togosti nižja žilavost materiala. To je bil pričakovan rezultat, vendar smo z dodajanjem modifikatorja Taipol v biokompozit z odpadnim papirjem nekoliko izboljšali žilavost materiala. Vzorec biokompozita z odpadnim papirjem in dodanim modifikatorjem Taipol je dosegel najvišje vrednosti žilavosti. Podobno je na vzorec kompozita z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita deloval modifikator TU S 5265. Slednji je dosegel najnižje vrednosti pri nateznem in upogibnem preizkusu. To lahko pomeni, da so vzorci, ki so dosegli višje vrednosti žilavosti, absorbirali več energije v medfazi med rPP in mletim odpadom duroplastičnega kompozita.

Pri implementaciji odpadnega papirja v polimerno matrico, bi bilo dobro premisliti tudi o testiranju drugačnih tehnik uvajanja vlaken, kot so napisali v članku [43], kjer so uporabili turbo mešanje, in posledično dobili veliko boljšo disperzijo in bolj homogeno porazdelitev vlaken po polimerni matrici. S tem so preprečili aglomeracijo delcev, ki lahko vpliva na slabše mehanske lastnosti kompozita. Prav tako bi bilo zanimivo preveriti še različne velikosti delcev odpadnega papirja in odpada duroplastičnega kompozita tudi v kombinaciji z variiranimi deleži dodanih kompatibilizatorjev, in sicer Exxelor/Taipol pri odpadnem papirju in Exxelor/TU S 5265 pri mlevcu duroplastičnega kompozita.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] C.G. Schirmeister, R. Mülhaupt, Closing the Carbon Loop in the Circular Plastics Economy, *Macromol Rapid Commun.* 43 (2022). <https://doi.org/10.1002/marc.202200247>.
- [2] S. Bolka, T. Pešl, R. Lorber, T. Rozman, R. Bobovnik, M. Huskić, B. Nardin, From Recycled Polypropylene to Engineering Plastic Composite via Addition of Waste Paper, (2020).
- [3] L. Shen, E. Worrell, Plastic Recycling, in: *Handbook of Recycling: State-of-the-Art for Practitioners, Analysts, and Scientists*, Elsevier Inc., 2014: pp. 179–190. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-396459-5.00013-1>.
- [4] J. Choi, I. Yang, S.S. Kim, S.Y. Cho, S. Lee, Upcycling Plastic Waste into High Value-Added Carbonaceous Materials, *Macromol Rapid Commun.* 43 (2022). <https://doi.org/10.1002/marc.202100467>.
- [5] K. Ragaert, L. Delva, K. Van Geem, Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, *Waste Management.* 69 (2017) 24–58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>.
- [6] H. Maddah, H.A. Maddah, Polypropylene as a Promising Plastic: A Review, *American Journal of Polymer Science.* 6 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20160601.01>.
- [7] S. Ronca, Polyethylene, in: *Brydson's Plastics Materials: Eighth Edition*, Elsevier Inc., 2017: pp. 247–278. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00010-4>.
- [8] Paper_Definition, Papermaking, & Facts_Britannica, 2023. <https://www.britannica.com/technology/paper> (accessed March 25, 2023).
- [9] Paper Recycling Facts and Figures, 2018. <https://www.liveabout.com/paper-recycling-facts-figures-and-information-sources-2877868> (accessed March 25, 2023).
- [10] The Paper Recycling Process Explained – Rubicon, 2023. <https://www.rubicon.com/blog/paper-recycling-process/> (accessed March 25, 2023).
- [11] A. Scholten, N. Plogmann, D. Meiners, Use of recycled waste paper as fiber reinforcement for polypropylene - Examination of mechanical properties in comparison to NFRP, *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publications Ltd, 742 (2017) pp. 25–30. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.742.25>.
- [12] I. Baroulaki, O. Karakasi, G. Pappa, P.A. Tarantili, D. Economides, K. Magoulas, Preparation and study of plastic compounds containing polyolefins and post used newspaper fibers, *Compos Part A Appl Sci Manuf.* 37 (2006) 1613–1625. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.10.012>.
- [13] S.O. Amiandamhen, M. Meincken, L. Tyhoda, Natural Fibre Modification and Its Influence on Fibre-matrix Interfacial Properties in Biocomposite Materials, *Fibers and Polymers.* 21 (2020) 677–689. <https://doi.org/10.1007/s12221-020-9362-5>.

- [14] T.R.K. Reddy, H.-J. Kim, J.-W. Park, Renewable Biocomposite Properties and their Applications, Composites from Renewable and Sustainable Materials, InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/65475>.
- [15] Natezna trdnost - opredelitev značilne vrednosti materiala ZwickRoell. <https://www.zwickroell.com/sl/industrije/preskusanje-materialov/natezno-preskusanje/natezna-trdnost/>, 2023 (accessed March 25, 2023).
- [16] ISO 527-1:2019, Plastics-Determination of tensile properties-Part 1: General principles. <https://www.iso.org/standard/75824.html>, 2019 (accessed March 25, 2023).
- [17] ISO 178:2019, Plastics-Determination of flexural properties. <https://www.iso.org/standard/70513.html>, 2019 (accessed March 25, 2023).
- [18] Plastic Rigidity & Material Stiffness, Units, Formula & Table. <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/stiffness>, 2023 (accessed March 25, 2023).
- [19] S. Saedi, C. V. Garcia, J.T. Kim, G.H. Shin, Physical and chemical modifications of cellulose fibers for food packaging applications, Cellulose. 28 (2021) 8877–8897. <https://doi.org/10.1007/s10570-021-04086-0>.
- [20] D.P. Ferreira, J. Cruz, R. Figueiro, Surface modification of natural fibers in polymer composites, Green Composites for Automotive Applications. (2019) 3–41. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102177-4.00001-X>.
- [21] EXXELOR® PO 1020, Vanderbilt Chemicals, LLC. https://www.vanderbiltchemicals.com/rtv_chem/products/21114-exxelor-po-1020-plastics, 2023 (accessed March 25, 2023).
- [22] Technical Documents - TSRC. <https://www.tsrc.com.tw/products-services/technical-documents/?set=amd&application=hygiene-adhesives&type=sebs&id=12157>, 2021 (accessed March 25, 2023).
- [23] Improving elasticity of engineering plastics with new MA-SEBS from TSRC - tpe-forum.de. <https://www.tpe-forum.de/improving-elasticity-of-engineering-plastics-with-new-ma-sebs-from-tsrc/>, 2023 (accessed March 25, 2023).
- [24] Antioxidant AT-10 Ningbo Jinhai Albemarle Chemical and Industry Co., Ltd. <https://additives.ulprospector.com/datasheet/e267793/antioxidant-at-10>, 2023 (accessed March 25, 2023).
- [25] Technical Data Sheet KURAMIRON™ U TU-S5265, Kuraray Europe GmbH, 2018.
- [26] Tensile Testing Machines, An Introduction, Instron. <https://www.instron.com/en-us/resources/test-types/tensile-test>, 2023 (accessed March 26, 2023).
- [27] ISO 527 - Tensile Test of Plastics Composites. <https://www.testresources.net/applications/standards/iso/iso-527-tensile-test-of-plastics-composites/>, 2023 (accessed March 26, 2023).
- [28] Tensile Property Testing of Plastics. <https://www.matweb.com/reference/tensilestrength.aspx>, 2019 (accessed March 26, 2023).
- [29] Bend Test. <https://www.testresources.net/applications/test-types/bend-test/>, 2023 (accessed March 26, 2023).

- [30] ISO 178 Flexural Testing of Plastics. <https://www.testresources.net/applications/standards/iso/iso-178-flexural-testing-of-plastics/>, 2023 (accessed March 26, 2023).
- [31] ISO 179-1:2010, Plastics-Determination of Charpy impact properties-Part 1: Non-instrumented impact test. <https://www.iso.org/standard/44852.html>, 2010 (accessed March 26, 2023).
- [32] Plastics ISO179, Charpy Impact Strength, Prospector. <https://plastics.ulprospector.com/properties/ISO179>, 2023 (accessed March 26, 2023).
- [33] K.P. Menard, Dynamic mechanical analysis : a practical introduction, CRC Press LLC, Florida, 1999.
- [34] L. De Nardo, S. Farè, Dynamico-mechanical characterization of polymer biomaterials, Characterization of Polymeric Biomaterials. (2017) 203–232. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100737-2.00009-1>.
- [35] DMA 8000 Dynamic Mechanical Analyzer, PerkinElmer, Inc. https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/bro_dma8000.pdf, 2014 (accessed March 25, 2023).
- [36] Differential Scanning Calorimetry (DSC) Analysis, Intertek Group plc. <https://www.intertek.com/analysis/dsc/>, 2023 (accessed March 26, 2023).
- [37] P. Gill, T.T. Moghadam, B. Ranjbar, Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience, J Biomol Tech. 21 (2010) 167-193. <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC2977967/>.
- [38] Differential Scanning Calorimetry - Particle Technology Labs. <https://particletechlabs.com/analytical-testing/differential-scanning-calorimetry/>, 2022 (accessed March 26, 2023).
- [39] X. Liu, W. Yu, Evaluating the thermal stability of high performance fibers by TGA, J Appl Polym Sci. 99 (2006) 937–944. <https://doi.org/10.1002/APP.22305>.
- [40] Thermogravimetric Analysis (TGA), TGA 8000 TGA 4000 STA 6000 / STA 8000 The Thermogravimetric Instrument Family, PerkinElmer, Inc. https://resources.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/faq_beginners-guide-to-thermogravimetric-analysis_009380c_01.pdf, 2015 (accessed March 26, 2023).
- [41] How Does Thermogravimetric Analysis Work?, Gossman Forensics. <https://www.gossmanforensics.com/pdf-library/pdf-analytical-methods/thermograv.pdf>, 2021 (accessed March 26, 2023).
- [42] Digital Microscope - VHX-7000 series, KEYENCE International Belgium. <https://www.keyence.eu/products/microscope/digital-microscope/vhx-7000/>, 2023 (accessed March 26, 2023).
- [43] M. Valente, J. Tirillò, A. Quitadamo, C. Santulli, Paper fiber filled polymer. Mechanical evaluation and interfaces modification, Compos B Eng. 110 (2017) 520–529. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.11.013>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Graf natezne trdnosti preizkusa, izvedenega pri različnih pogojih [7]	9
Slika 2: Grafi natezne trdnosti [16]	14
Slika 3: Graf upogibne trdnosti [17]	14
Slika 4: Shematski prikaz nateznega preizkusa in standardnega 1BA vzorca [16, 28]	26
Slika 5: Prikaz upogibnega preizkusa [17]	28
Slika 6: Preizkus udarne žilavosti v trenutku udarca [31]	29
Slika 7: Prikaz upogiba z dvojno prižemo in prikazom smeri oscilacije [35]	30
Slika 8: Shematski prikaz DSC analizatorja s toplotnim tokom [38]	31
Slika 9: Shematski prikaz TGA analizatorja [41]	33
Slika 10: Primerjava vrednosti nateznih E modulov vseh vzorcev	36
Slika 11: Primerjava vrednosti nateznih trdnosti vseh vzorcev	38
Slika 12: Primerjava raztezkov pri nateznih trdnostih vseh vzorcev	39
Slika 13: Primerjava raztezkov pri pretrgu vseh vzorcev s povečanim odsekom za vzorce z nižjimi raztezki (od 0146_8 do 0146_18)	40
Slika 14: Primerjava vrednosti upogibnih E modulov vseh vzorcev	44
Slika 15: Primerjava vrednosti maksimalnih upogibnih trdnosti vseh vzorcev	46
Slika 16: Primerjava upogibnih raztezkov pri maksimalnih upogibnih trdnostih vseh vzorcev	47
Slika 17: Primerjava zarezni udarnih žilavosti vseh vzorcev	50
Slika 18: Primerjava udarnih žilavosti brez zareze vseh vzorcev	50
Slika 19: Primerjava dinamičnih E modulov vzorcev brez dodanih vlaken odpadnega papirja oz. mlevca duroplastičnega kompozita pri vseh temperaturah	56
Slika 20: Primerjava dinamičnih E modulov vzorcev z dodanimi vlakni odpadnega papirja pri vseh temperaturah	56
Slika 21: Primerjava dinamičnih E modulov vzorcev z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita pri vseh temperaturah	57
Slika 22: Primerjava modulov izgub vzorcev brez dodanih vlaken odpadnega papirja oz. mlevca duroplastičnega kompozita pri vseh temperaturah	57
Slika 23: Primerjava modulov izgub vzorcev z dodanimi vlakni odpadnega papirja pri vseh temperaturah	58
Slika 24: Primerjava modulov izgub vzorcev z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita pri vseh temperaturah	58
Slika 25: Primerjava faktorjev izgub vzorcev brez dodanih vlaken odpadnega papirja oz. mlevca duroplastičnega kompozita pri vseh temperaturah	59
Slika 26: Primerjava faktorjev izgub vzorcev z dodanimi vlakni odpadnega papirja pri vseh temperaturah	59
Slika 27: Primerjava faktorjev izgub vzorcev z dodanim mlevcem duroplastičnega kompozita pri vseh temperaturah	60
Slika 28: Primerjava zlomnih površin vzorcev rPP brez dodanih vlaken pri 20× povečavi	66

Slika 29: Primerjava zlomnih površin krhkega in žilavega loma vzorcev rPP brez dodanih vlaken pri 200× povečavi	67
Slika 30: Primerjava zlomnih površin vzorcev rPP brez dodanih vlaken, z dodanimi vlakni odpadnega papirja in mlevca duroplastičnega kompozita pri 20× povečavi	68
Slika 31: Primer oplaščenosti vlaken na zlomni površini brez dodanega modifikatorja	69
Slika 32: Primer oplaščenosti vlaken na zlomni površini z dodanim modifikatorjem .	69
Slika 33: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_00	81
Slika 34: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_01	81
Slika 35: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_02	82
Slika 36: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_03	82
Slika 37: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_04	82
Slika 38: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_05	82
Slika 39: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_06	83
Slika 40: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_07	83
Slika 41: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_08	83
Slika 42: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_09	83
Slika 43: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_10	84
Slika 44: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_11	84
Slika 45: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_12	84
Slika 46: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_13	84
Slika 47: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_14	85
Slika 48: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_15	85
Slika 49: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_16	85
Slika 50: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_17	85
Slika 51: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_18	86
Slika 52: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_00	87
Slika 53: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_01	87
Slika 54: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_02	87
Slika 55: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_03	87
Slika 56: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_04	88
Slika 57: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_05	88
Slika 58: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_06	88
Slika 59: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_07	88
Slika 60: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_08	89
Slika 61: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_09	89
Slika 62: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_10	89
Slika 63: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_11	89
Slika 64: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_12	90
Slika 65: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_13	90
Slika 66: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_14	90
Slika 67: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_15	90
Slika 68: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_16	91
Slika 69: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_17	91

Slika 70: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_18	91
Slika 71: DSC termogram vzorca 0146_00	92
Slika 72: DSC termogram vzorca 0146_01	92
Slika 73: DSC termogram vzorca 0146_02	92
Slika 74: DSC termogram vzorca 0146_03	93
Slika 75: DSC termogram vzorca 0146_04	93
Slika 76: DSC termogram vzorca 0146_05	93
Slika 77: DSC termogram vzorca 0146_06	94
Slika 78: DSC termogram vzorca 0146_07	94
Slika 79: DSC termogram vzorca 0146_08	94
Slika 80: DSC termogram vzorca 0146_09	95
Slika 81: DSC termogram vzorca 0146_10	95
Slika 82: DSC termogram vzorca 0146_11	95
Slika 83: DSC termogram vzorca 0146_12	96
Slika 84: DSC termogram vzorca 0146_13	96
Slika 85: DSC termogram vzorca 0146_14	96
Slika 86: DSC termogram vzorca 0146_15	97
Slika 87: DSC termogram vzorca 0146_16	97
Slika 88: DSC termogram vzorca 0146_17	97
Slika 89: DSC termogram vzorca 0146_18	98
Slika 90: TGA termogram vzorca 0146_00	99
Slika 91: TGA termogram vzorca 0146_01	99
Slika 92: TGA termogram vzorca 0146_02	99
Slika 93: TGA termogram vzorca 0146_03	100
Slika 94: TGA termogram vzorca 0146_04	100
Slika 95: TGA termogram vzorca 0146_05	100
Slika 96: TGA termogram vzorca 0146_06	101
Slika 97: TGA termogram vzorca 0146_07	101
Slika 98: TGA termogram vzorca 0146_08	101
Slika 99: TGA termogram vzorca 0146_09	102
Slika 100: TGA termogram vzorca 0146_10	102
Slika 101: TGA termogram vzorca 0146_11	102
Slika 102: TGA termogram vzorca 0146_12	103
Slika 103: TGA termogram vzorca 0146_13	103
Slika 104: TGA termogram vzorca 0146_14	103
Slika 105: TGA termogram vzorca 0146_15	104
Slika 106: TGA termogram vzorca 0146_16	104
Slika 107: TGA termogram vzorca 0146_17	104
Slika 108: TGA termogram vzorca 0146_18	105

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Recepture vzorcev rPP in dodatkov	21
Tabela 2: Recepture vzorcev rPP, odpadnega papirja in dodatkov.....	22
Tabela 3: Recepture vzorcev rPP, mlevca duroplastičnega kompozita Technol in dodatkov	23
Tabela 4: Temperature grelcev con cilindra ekstrudorja od lijaka do šobe	23
Tabela 5: Temperature grelnih con cilindra brizgalnega stroja od lijaka do šobe	24
Tabela 6: Rezultati nateznega preizkusa vzorcev rPP in dodatkov - referenčni vzorec	34
Tabela 7: Rezultati nateznega preizkusa vzorcev rPP, odpadnega papirja in dodatkov	35
Tabela 8: Rezultati nateznega preizkusa vzorcev rPP, mlevca duroplastičnega kompozita in dodatkov	35
Tabela 9: Rezultati upogibnega preizkusa vzorcev rPP in dodatkov - referenčni vzorec	42
Tabela 10: Rezultati upogibnega preizkusa vzorcev rPP, odpadnega papirja in dodatkov	43
Tabela 11: Rezultati upogibnega preizkusa vzorcev rPP, mlevca duroplastičnega kompozita in dodatkov	43
Tabela 12: Rezultati preizkusa udarne in zarezne udarne žilavosti vzorcev rPP in dodatkov - referenčni vzorec	48
Tabela 13: Rezultati preizkusa udarne in zarezne udarne žilavosti vzorcev rPP, odpadnega papirja in dodatkov	48
Tabela 14: Rezultati preizkusa udarne in zarezne udarne žilavosti vzorcev rPP, mlevca duroplastičnega kompozita in dodatkov	49
Tabela 15: Rezultati dinamične mehanske analize - dinamični E modul	52
Tabela 16: Rezultati dinamične mehanske analize - modul izgub	53
Tabela 17: Rezultati dinamične mehanske analize - faktor izgub	54
Tabela 18: HDT vseh vzorcev in T_g vzorcev z dodanim mlevcem kompozita	61
Tabela 19: Rezultati DSC analize za vse vzorce	63
Tabela 20: Rezultati TGA analize za vse vzorce	65

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

Cr - krom

Ti - titan

NaOH - natrijev hidroksid

R-Si-(OR)₃ - organosilan

E_t - natezni modul elastičnosti

σ_m - natezna trdnost

ϵ_m - raztezek pri natezni trdnosti

ϵ_{tb} - raztezek pri pretrgu

E_f - upogibni modul elastičnosti

σ_{fM} - maksimalna upogibna trdnost

ϵ_{fM} - upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti

σ_{fc} - konvencionalna upogibna trdnost

E' - dinamični modul elastičnosti

E'' - modul izgub

tan δ - faktor izgub

T_g - temperatura steklastega prehoda

T_m - temperatura tališča

T_f - temperatura tečenja

c_p - specifična toplota

T_c - temperatura kristalizacije

ΔH_m - sprememba talilne entalpije

ΔH_c - sprememba entalpije kristalizacije

T_d - temperatura degradacije

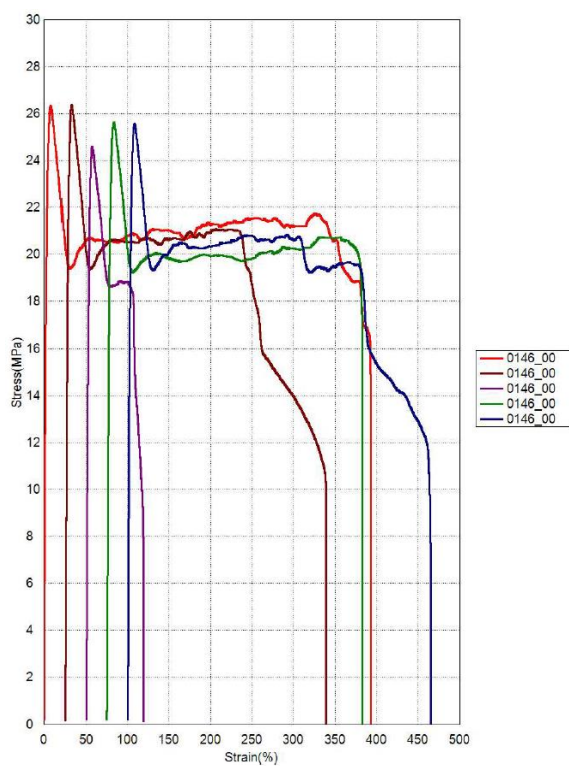
CaCO₃ - kalcijev karnbonat

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

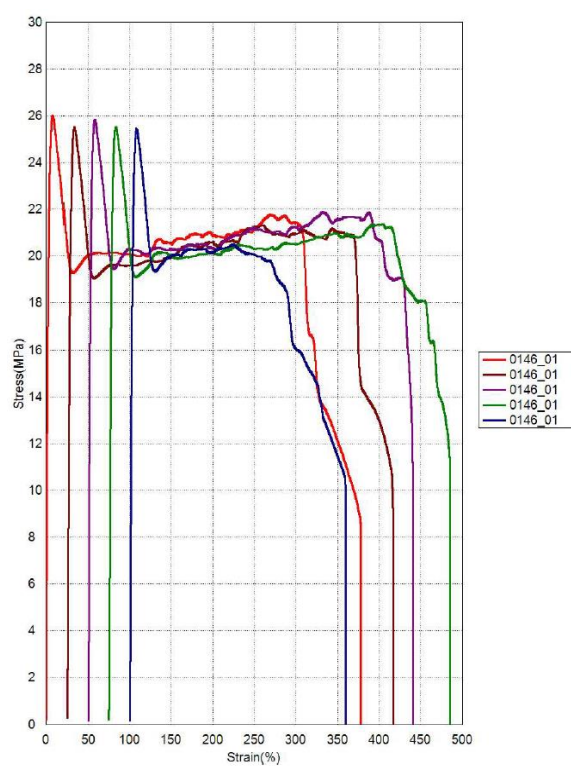
PP - polipropilen
PE - polietilen
rPP - recikliran polietilen
FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov
ISO - Mednarodna organizacija za standardizacijo
PCR - post consumer recycled (recikliranje po uporabi)
PET - polietilentereftalat
PVC - polivinilklorid
PS - polistiren
LLDPE - linearni polietilen nizke gostote
LDPE - polietilen nizke gostote
MDPE - polietilen srednje gostote
HDPE - polietilen visoke gostote
HDT - heat deflection teperature (temperatura držanja oblike)
iPP - izotaktično polipropilen
UHMWPE - polietilen z izredno visoko molekulsko maso
PMMA - polimetilmetaakrilat
ZDA - Združene države Amerike
NFRP - natural fibre-reinforced polymer (polimeri ojačani z naravnimi vlakni)
MAPP - polipropilen grafitiran z anhidridom maleinske kisline
TEMPO - 2,2,6,6-Tetramethylpiperidinyloxy
PLA - polimlečna kislina
UV - ultravijolično valovanje
MA-SEBS - SEBS grafitiran z malein anhidridom
SEBS - stiren-etilen-butilen-stiren
PA - poliamid
ABS - akrilonitrilbutadienstiren
POM - polikosimetilen
TPU - termoplastični poliuretan
DMA - dinamična mehanska analiza
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija
TGA - termogravimetrična analiza
STD - standardna deviacija

PRILOGE

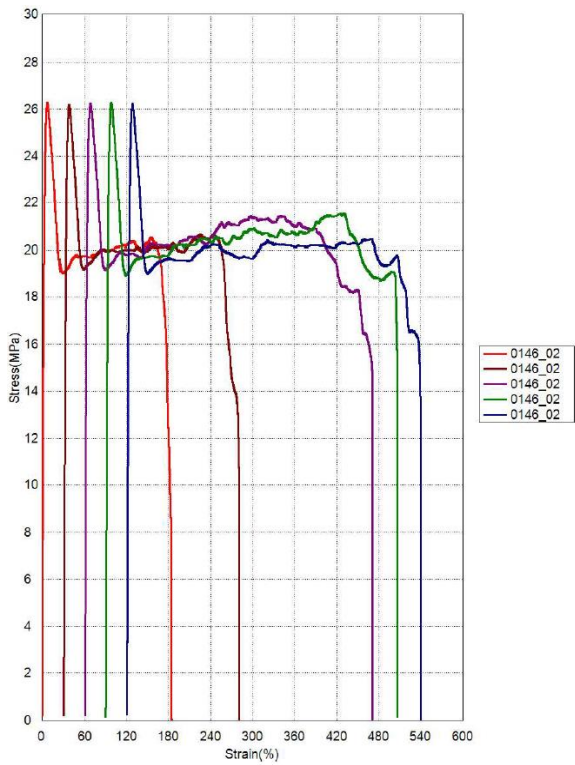
Priloga 1: Grafi nateznih preizkusov



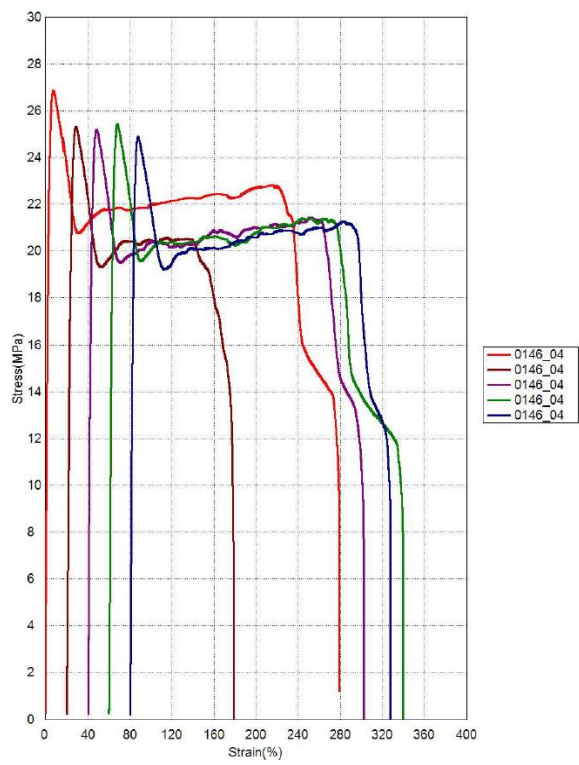
Slika 33: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_00



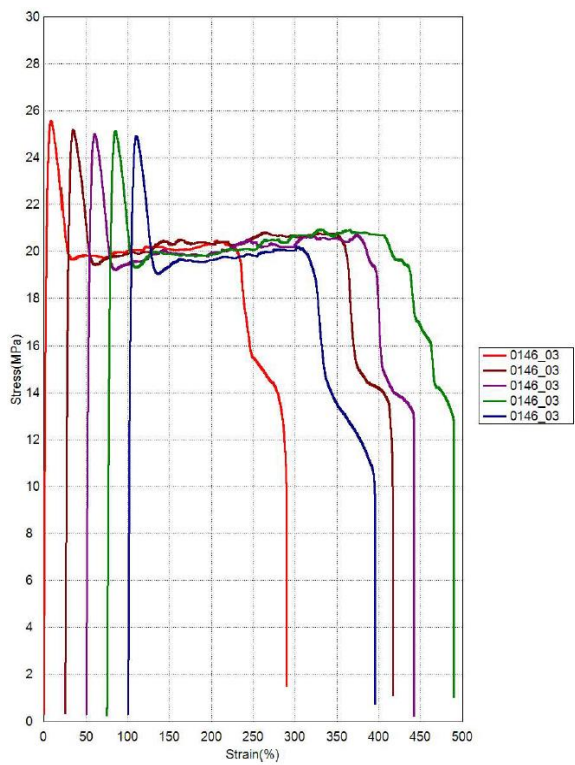
Slika 34: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_01



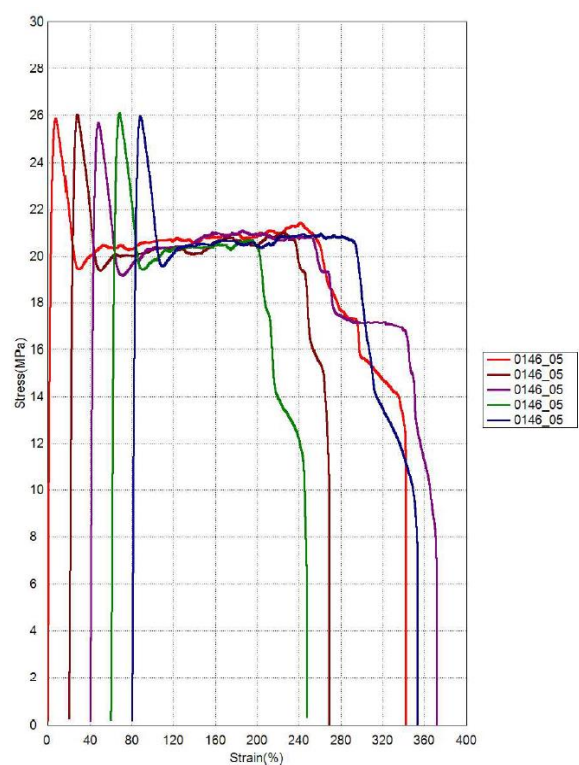
Slika 35: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_02



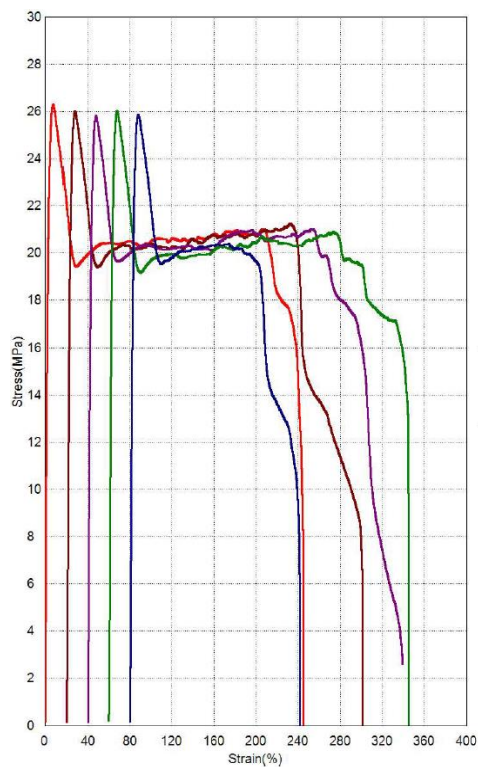
Slika 37: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_04



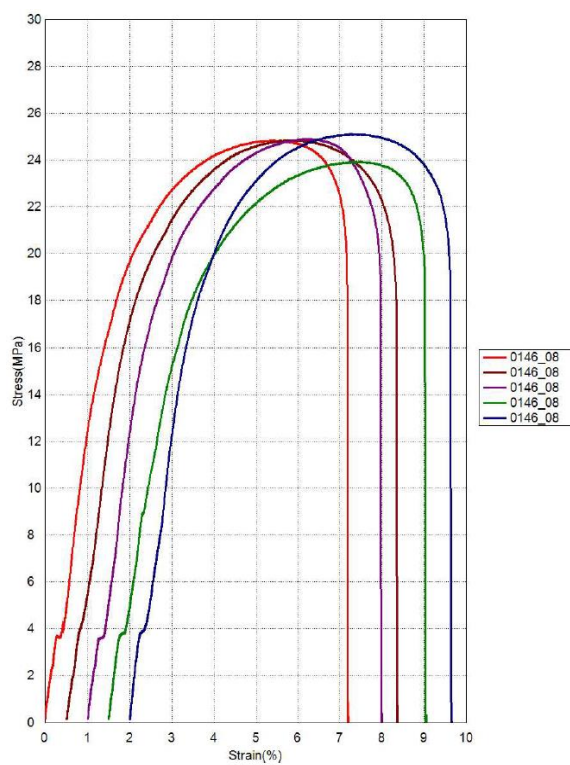
Slika 36: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_03



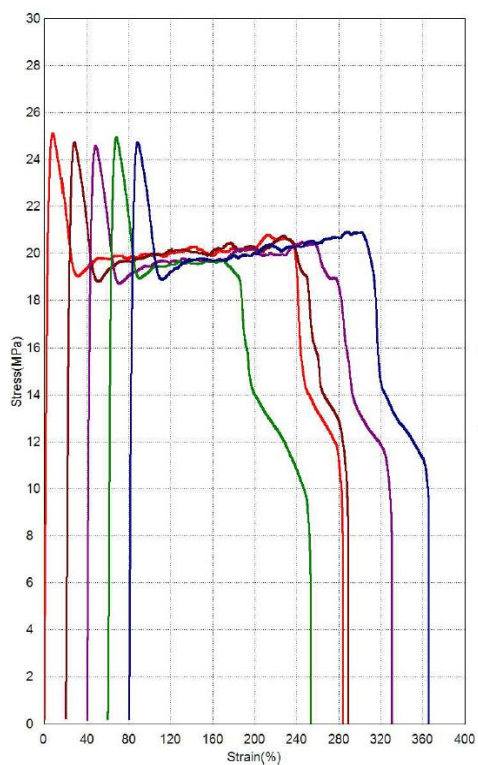
Slika 38: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_05



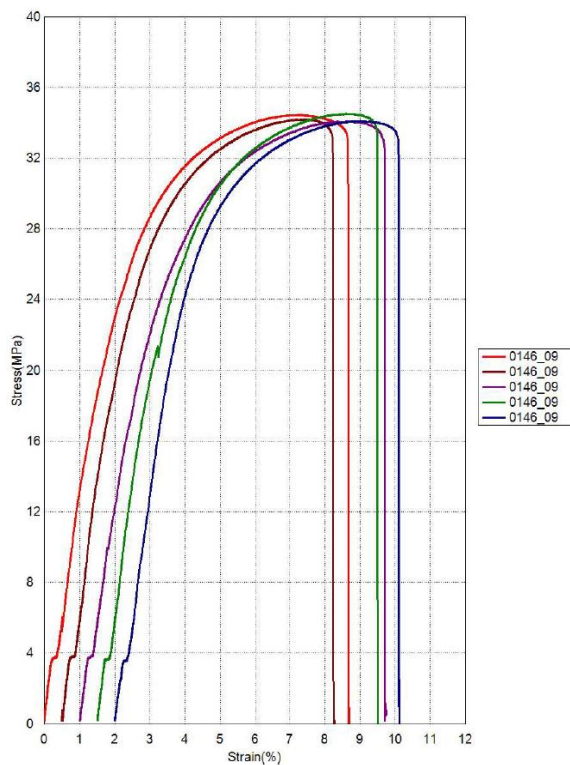
Slika 39: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_06



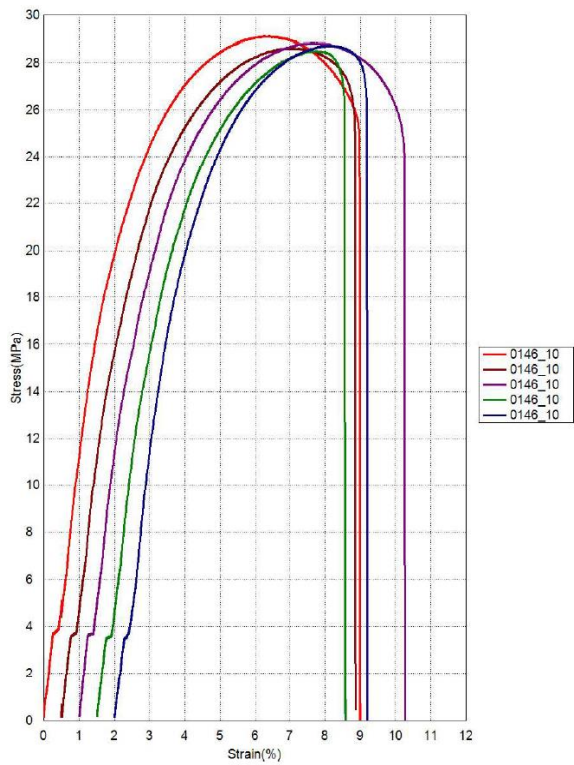
Slika 41: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_08



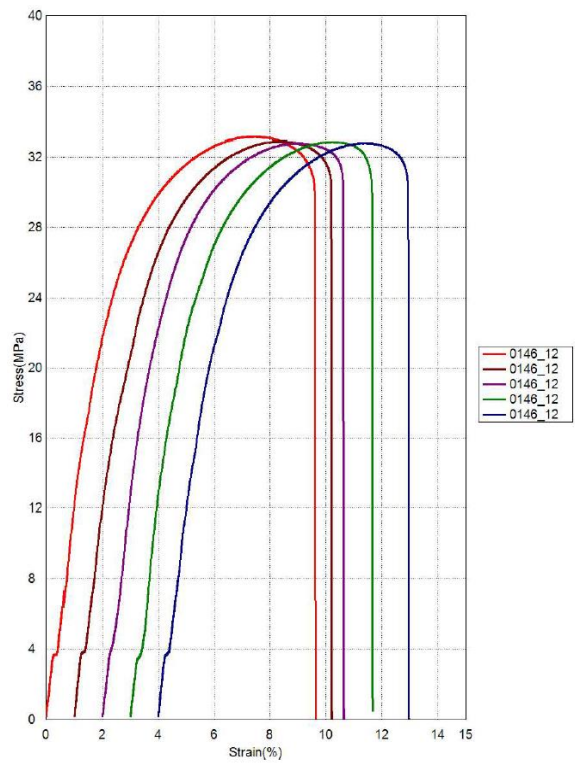
Slika 40: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_07



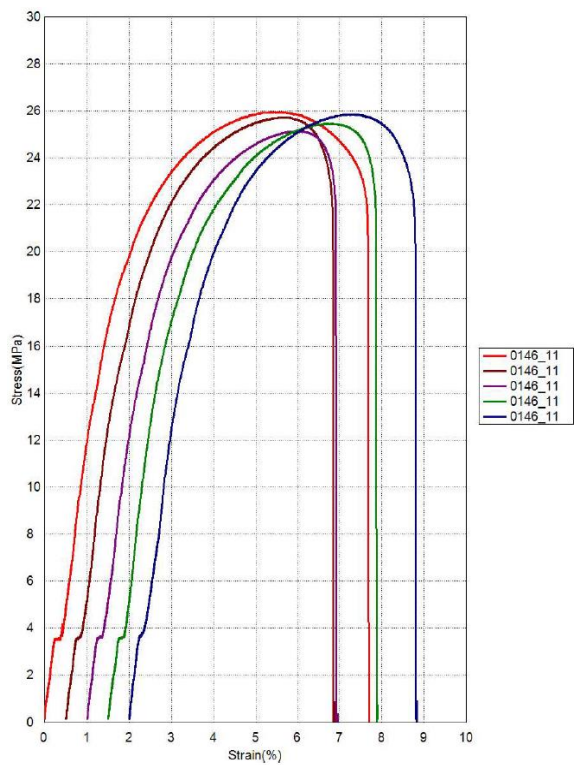
Slika 42: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_09



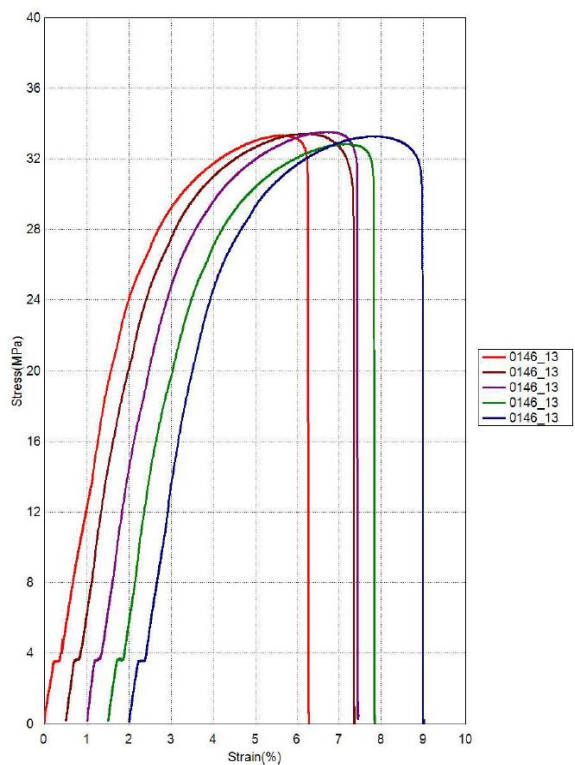
Slika 43: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_10



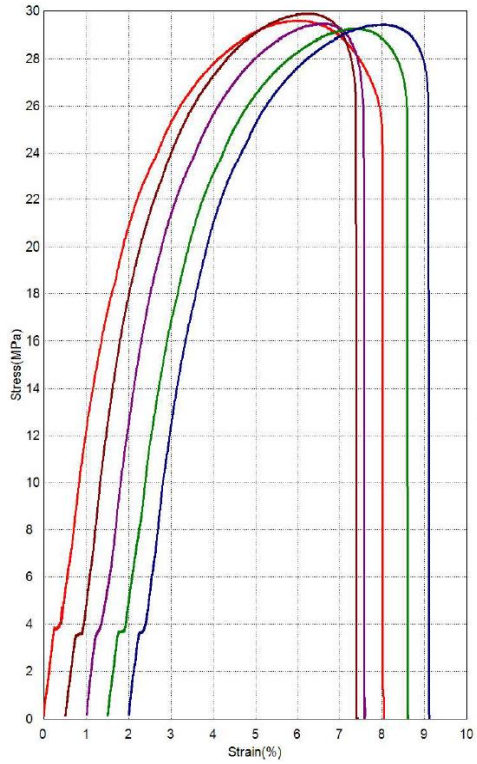
Slika 45: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_12



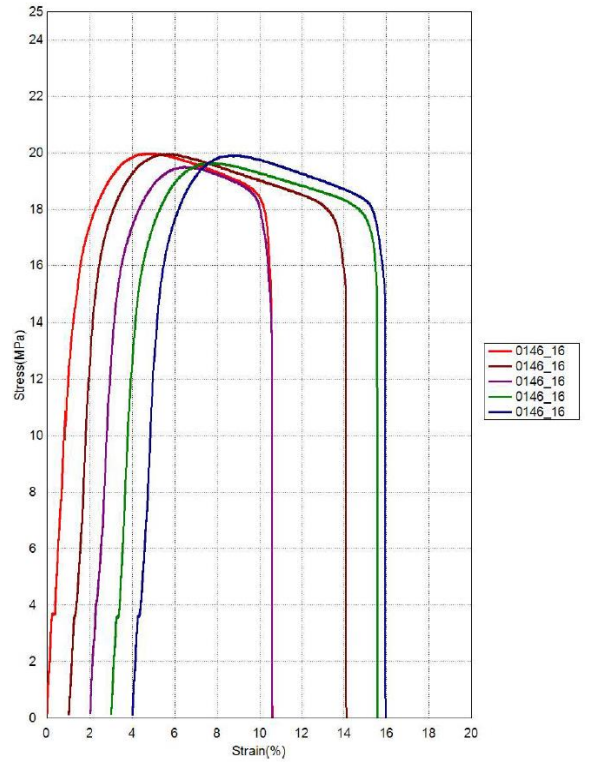
Slika 44: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_11



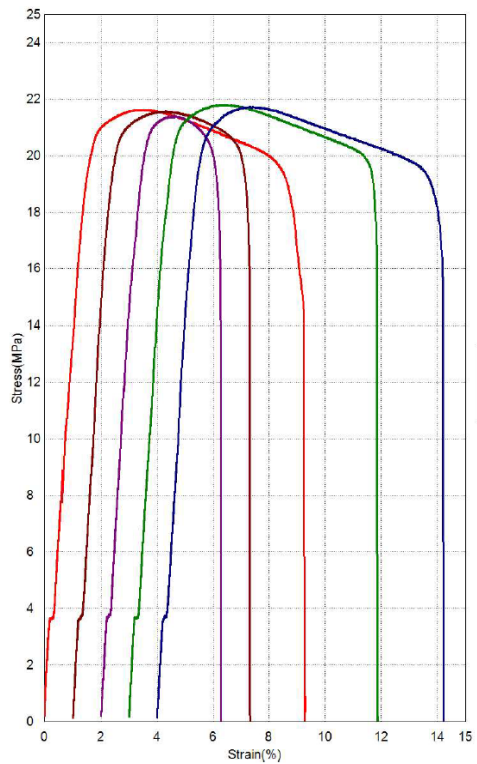
Slika 46: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_13



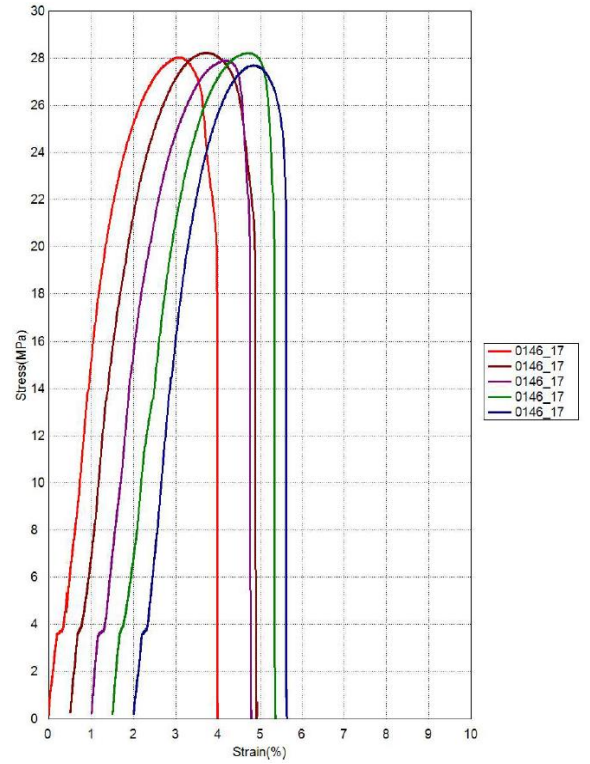
Slika 47: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_14



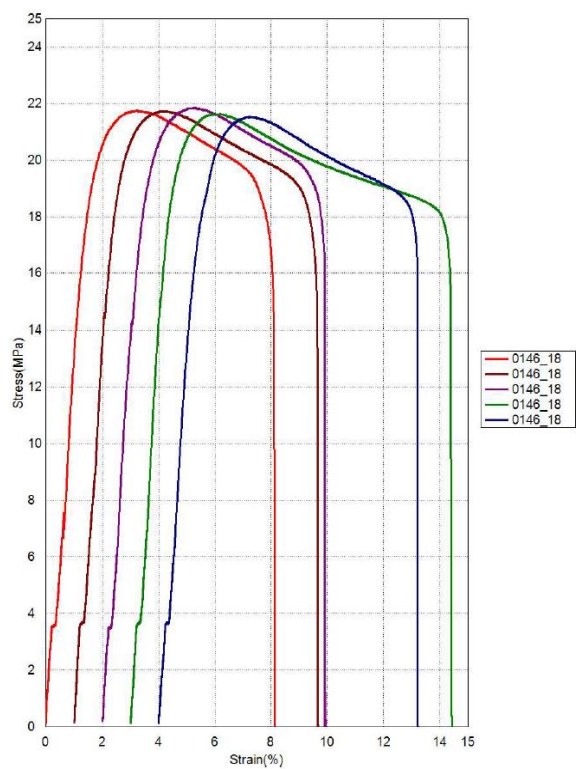
Slika 49: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_16



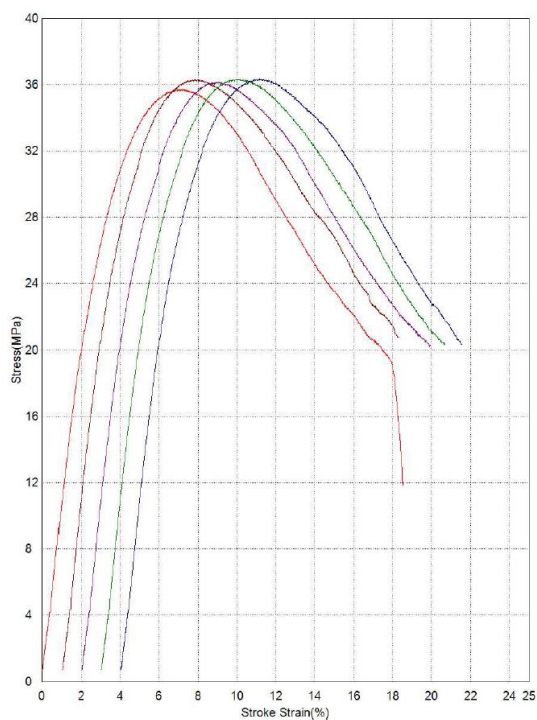
Slika 48: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_15



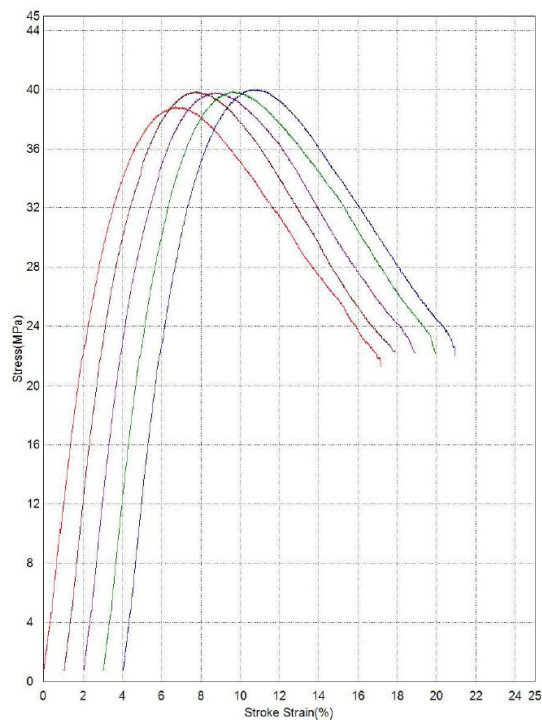
Slika 50: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_17



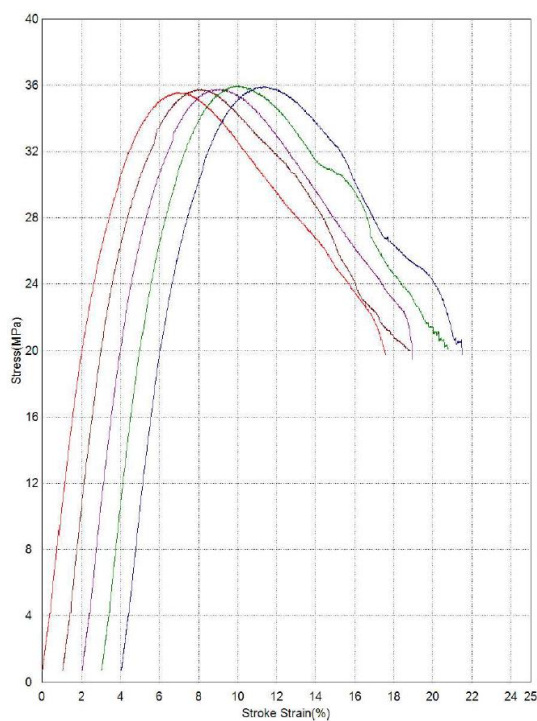
Slika 51: Graf nateznega preizkusa vzorca 0146_18

Priloga 2: Grafi upogibnih preizkusov

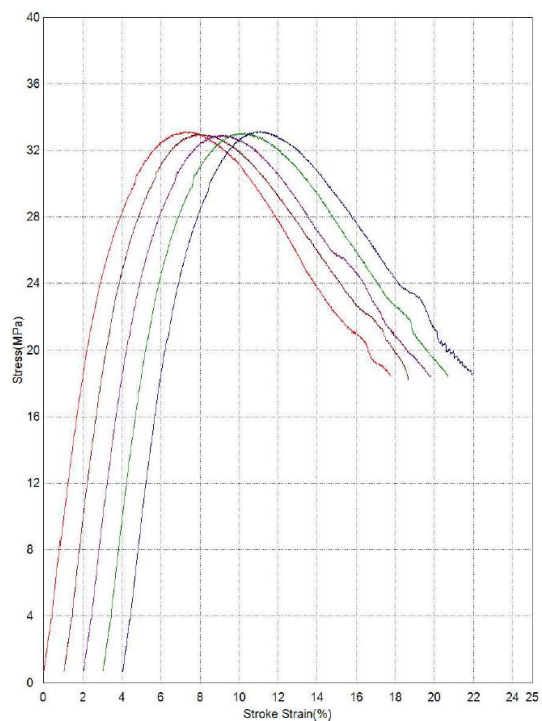
Slika 52: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_00



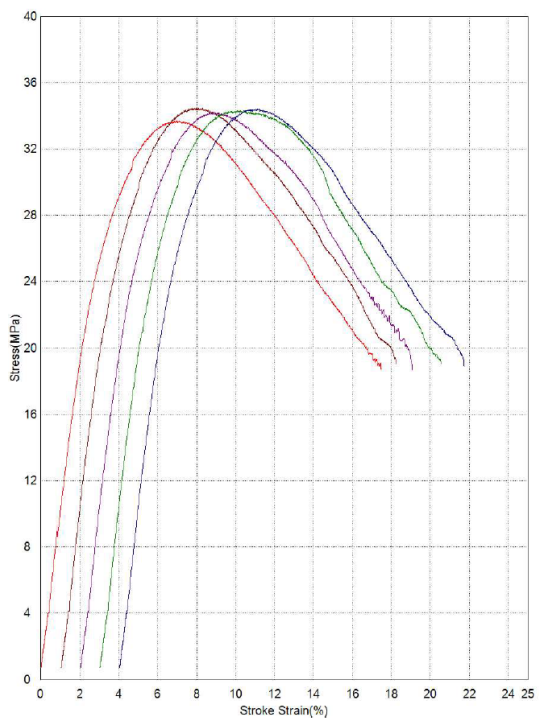
Slika 54: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_02



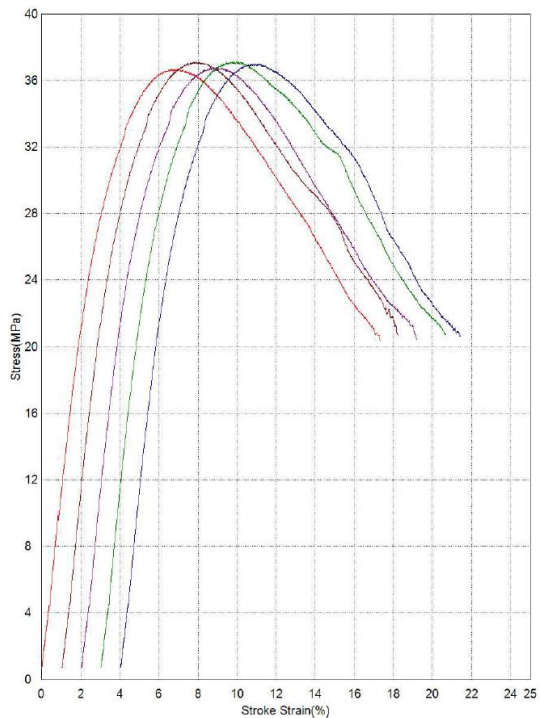
Slika 53: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_01



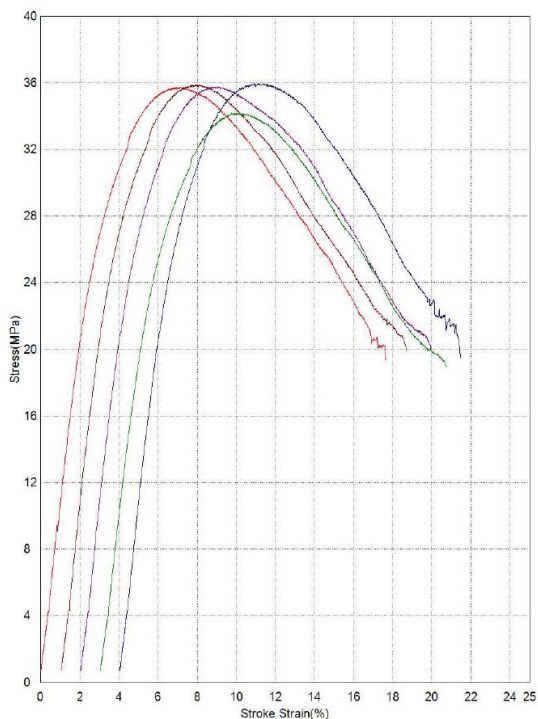
Slika 55: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_03



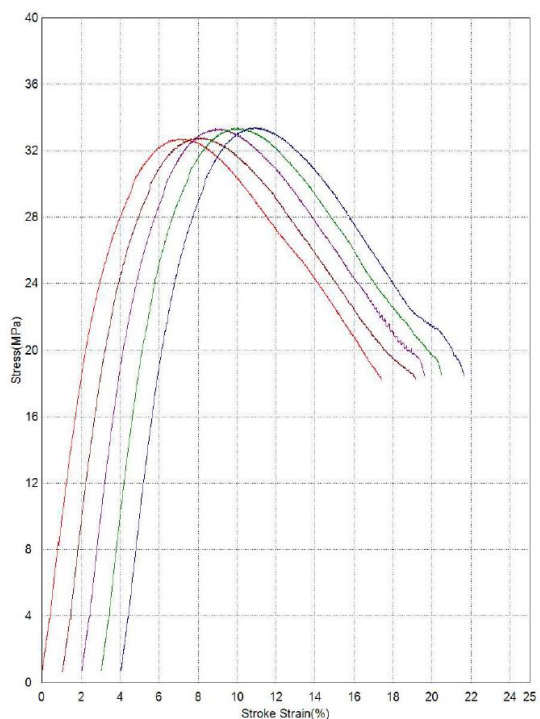
Slika 56: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_04



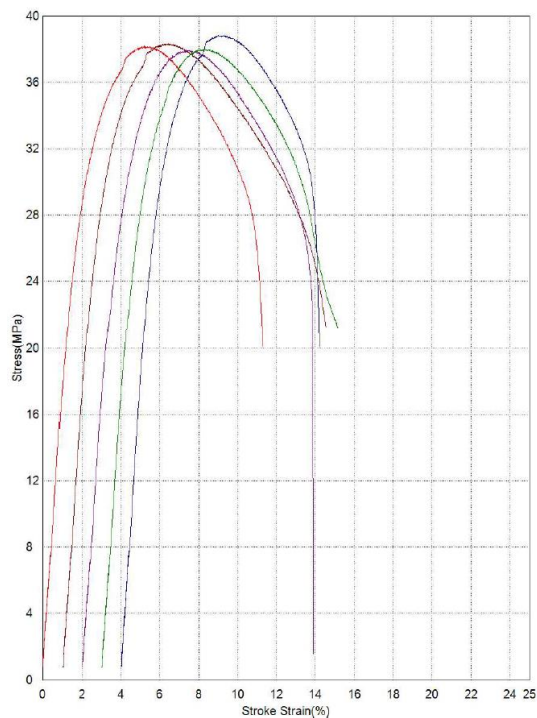
Slika 58: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_06



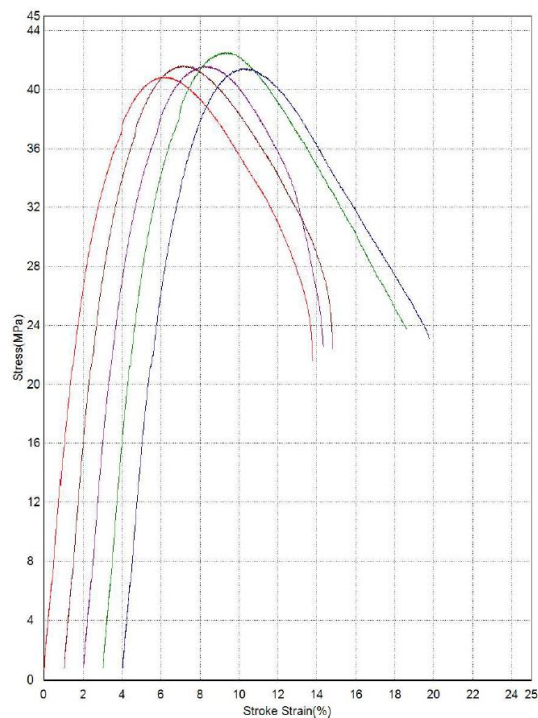
Slika 57: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_05



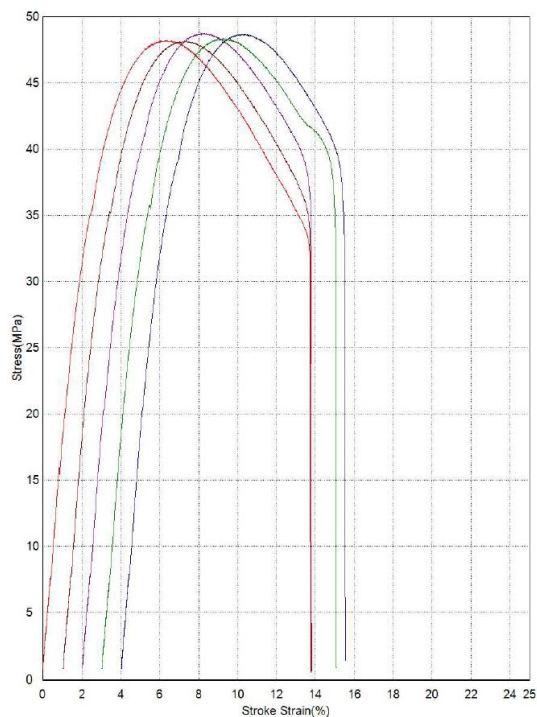
Slika 59: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_07



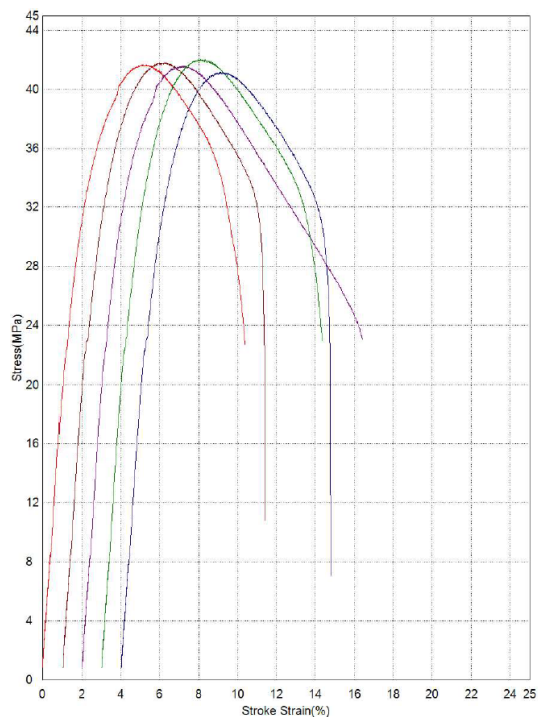
Slika 60: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_08



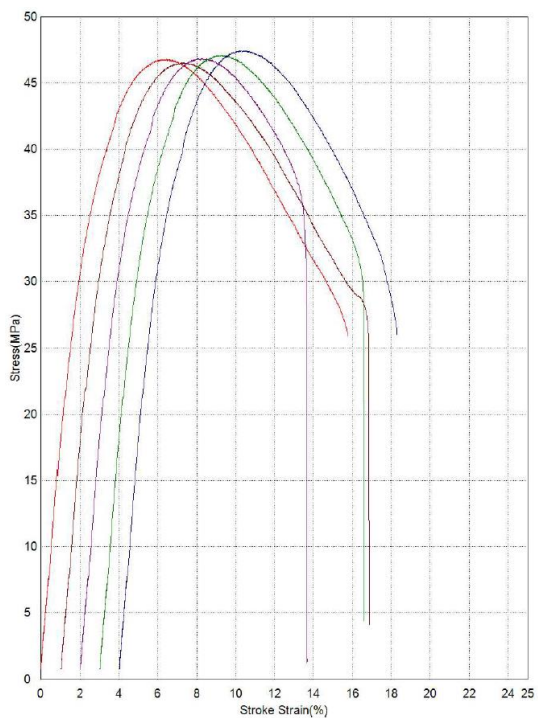
Slika 62: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_10



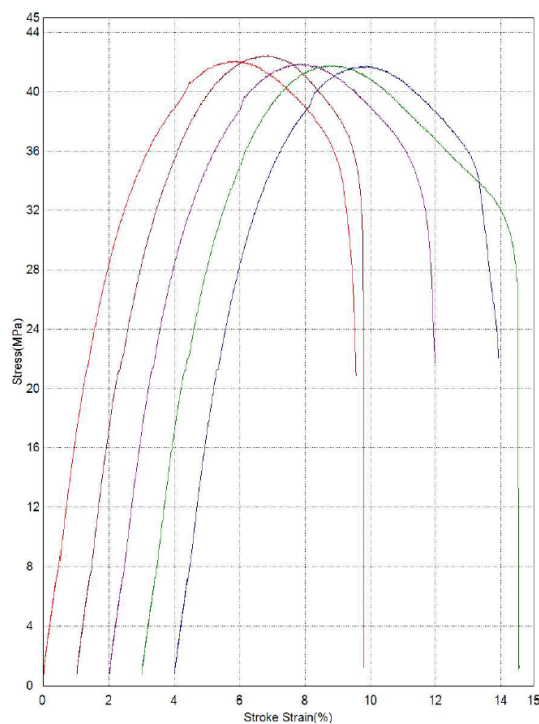
Slika 61: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_09



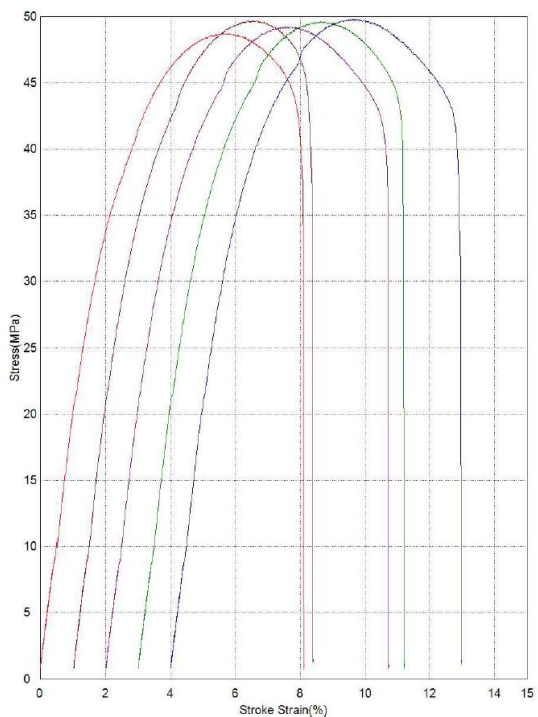
Slika 63: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_11



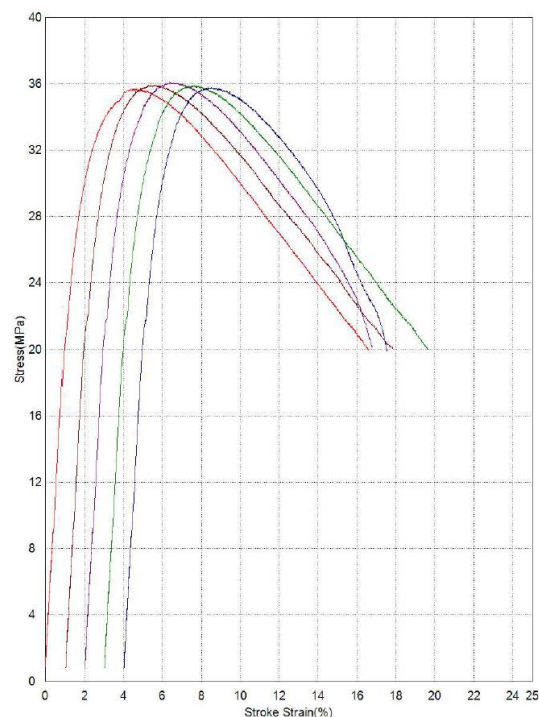
Slika 64: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_12



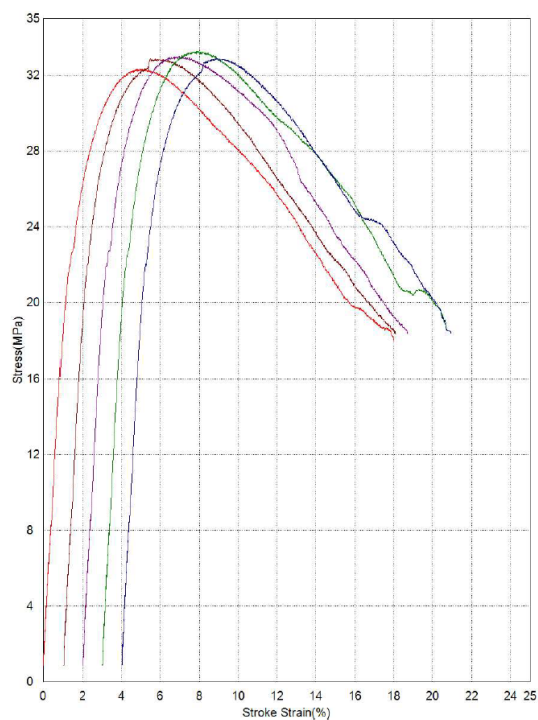
Slika 66: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_14



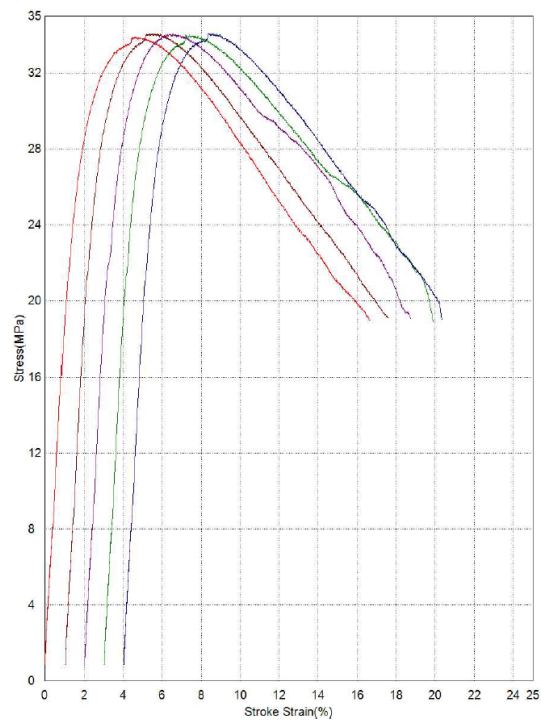
Slika 65: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_13



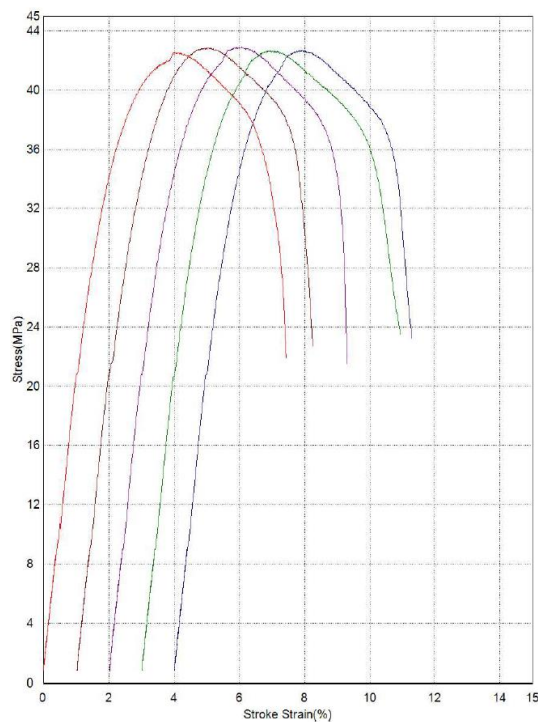
Slika 67: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_15



Slika 68: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_16

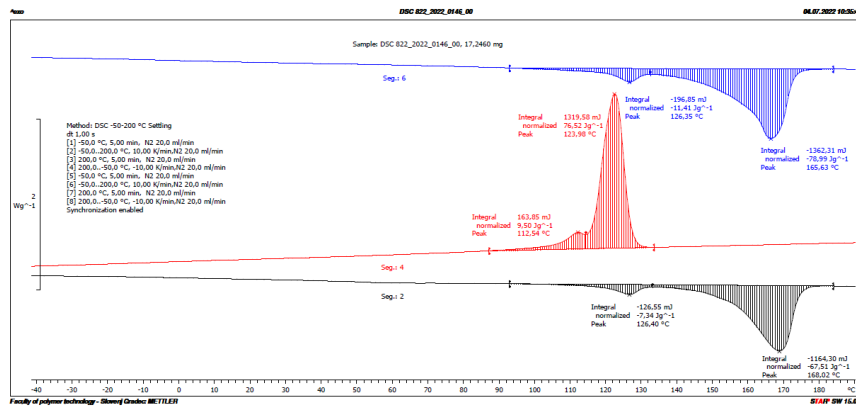


Slika 70: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_18

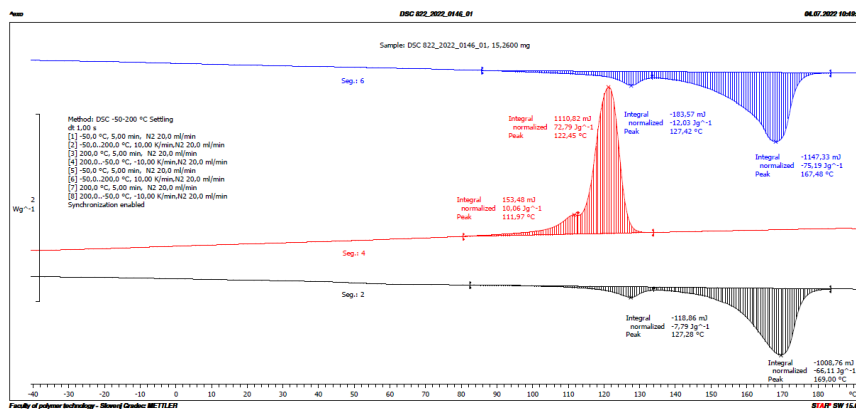


Slika 69: Graf upogibnega preizkusa vzorca 0146_17

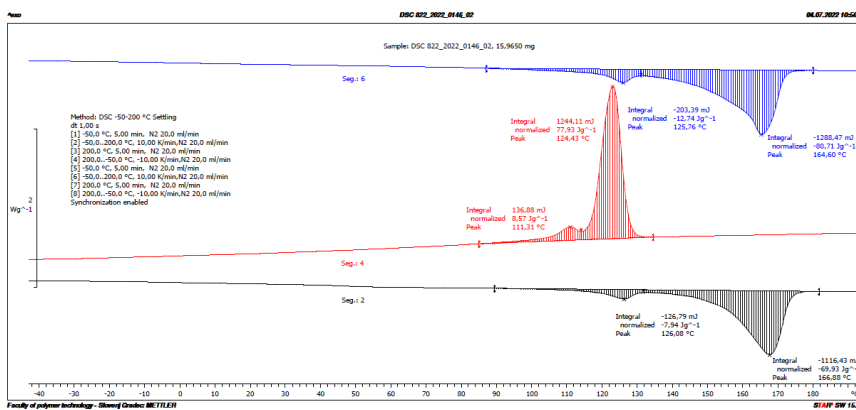
Priloga 3: DSC termogrami



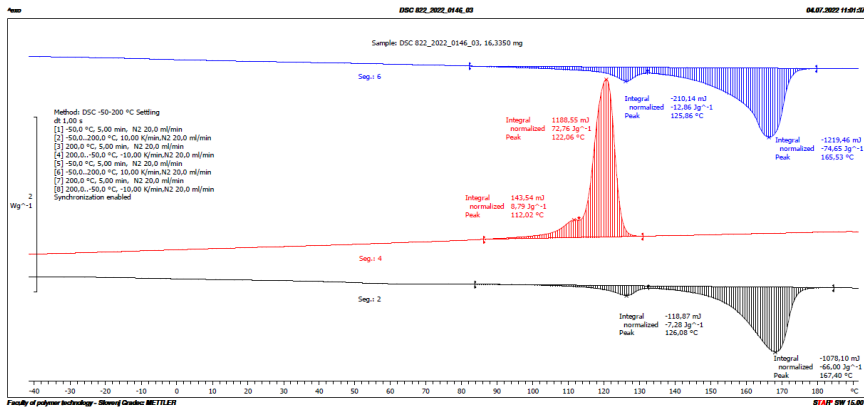
Slika 71: DSC termogram vzorca 0146_00



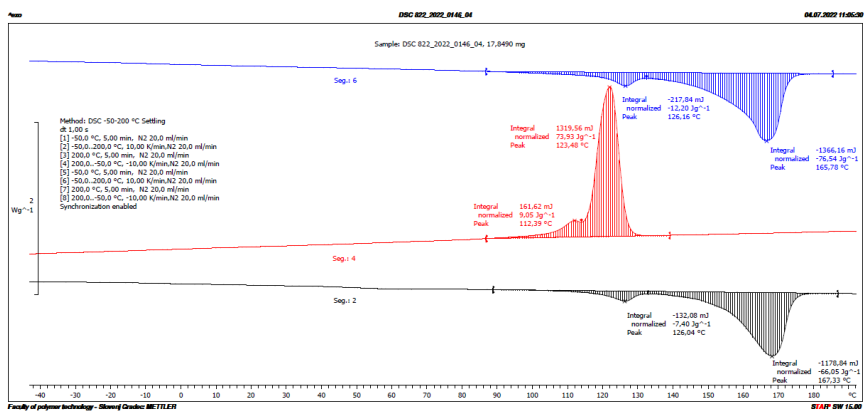
Slika 72: DSC termogram vzorca 0146_01



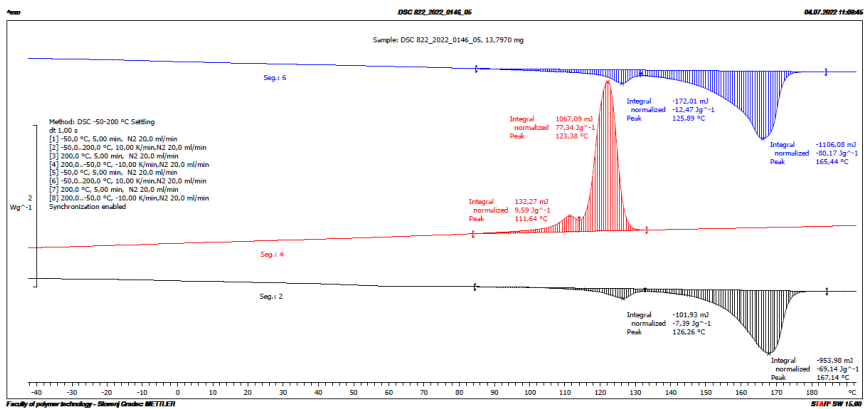
Slika 73: DSC termogram vzorca 0146_02



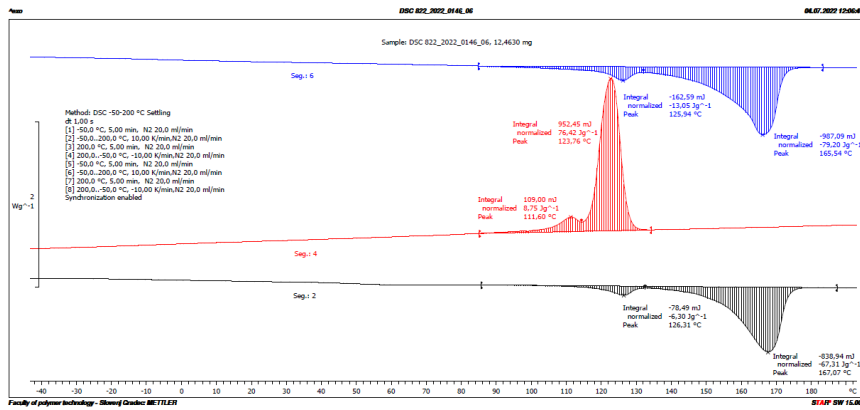
Slika 74: DSC termogram vzorca 0146_03



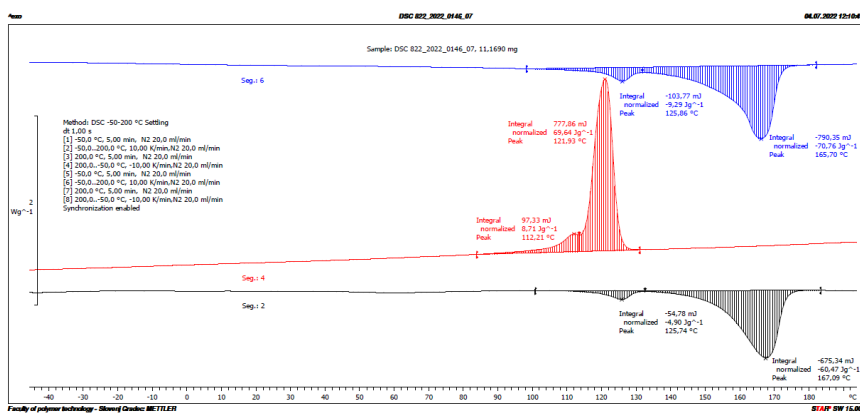
Slika 75: DSC termogram vzorca 0146_04



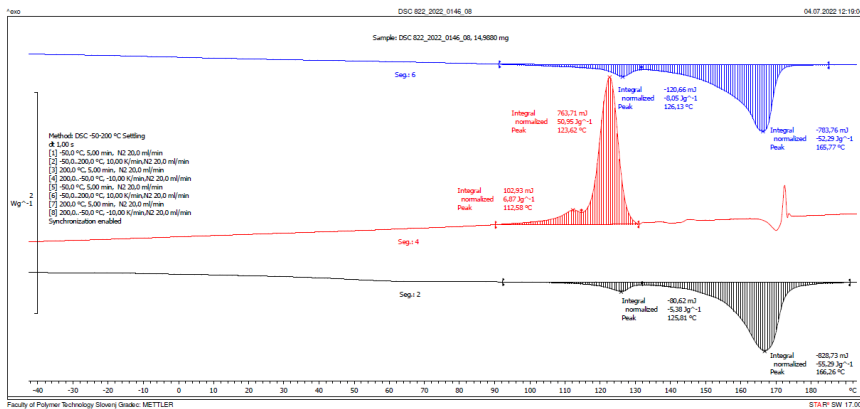
Slika 76: DSC termogram vzorca 0146_05



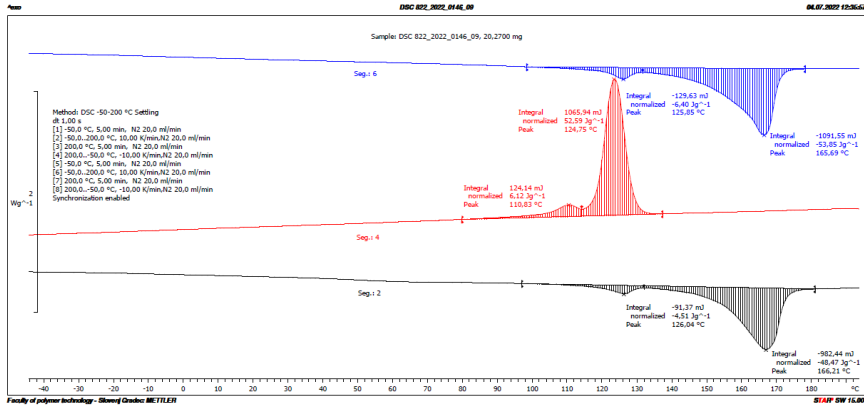
Slika 77: DSC termogram vzorca 0146_06



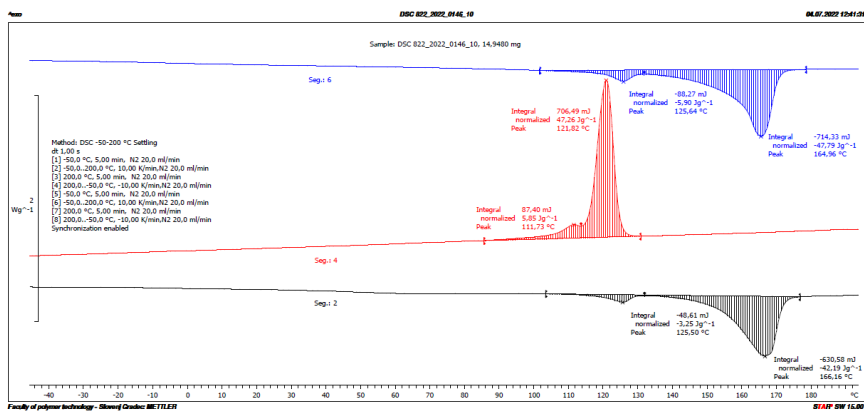
Slika 78: DSC termogram vzorca 0146_07



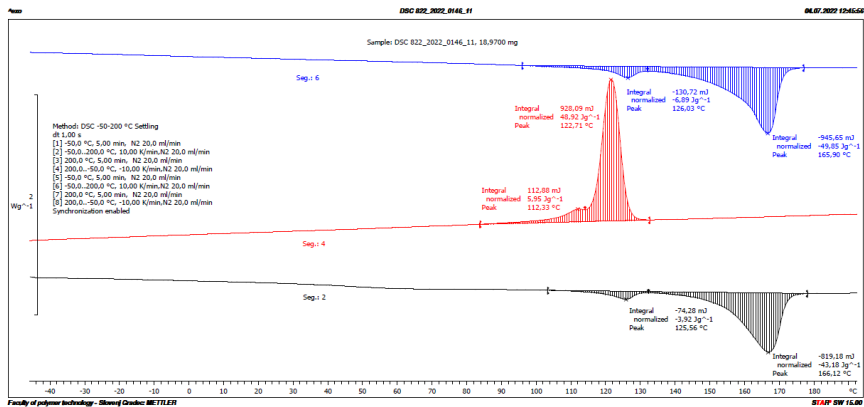
Slika 79: DSC termogram vzorca 0146_08



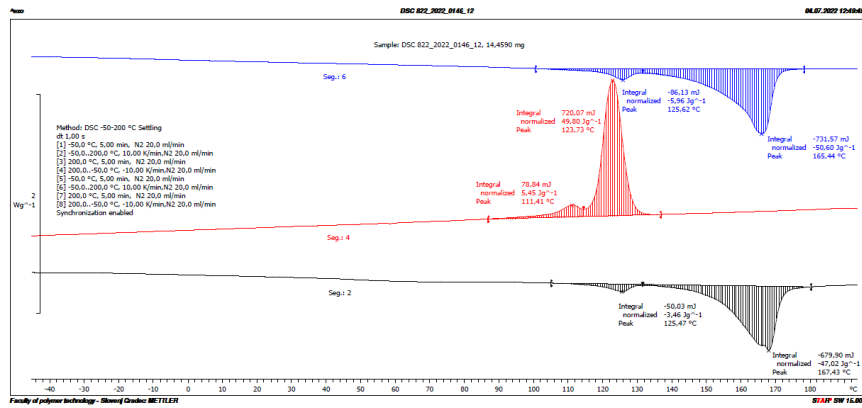
Slika 80: DSC termogram vzorca 0146_09



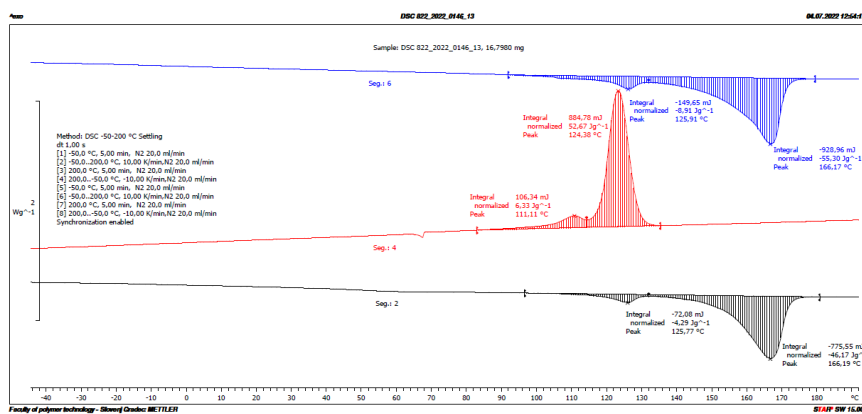
Slika 81: DSC termogram vzorca 0146_10



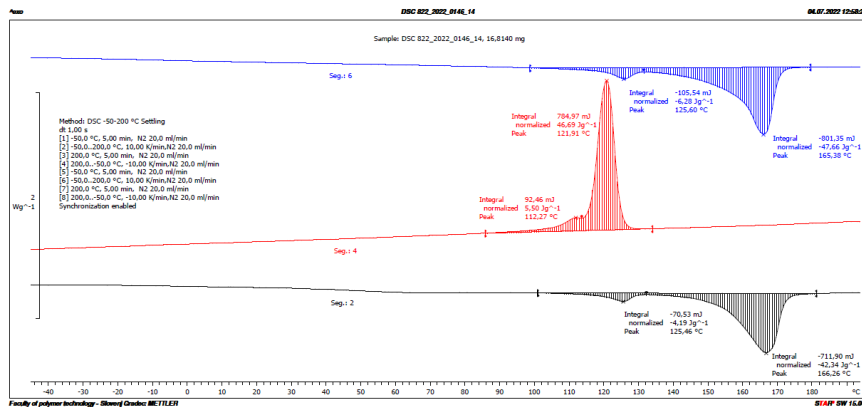
Slika 82: DSC termogram vzorca 0146_11



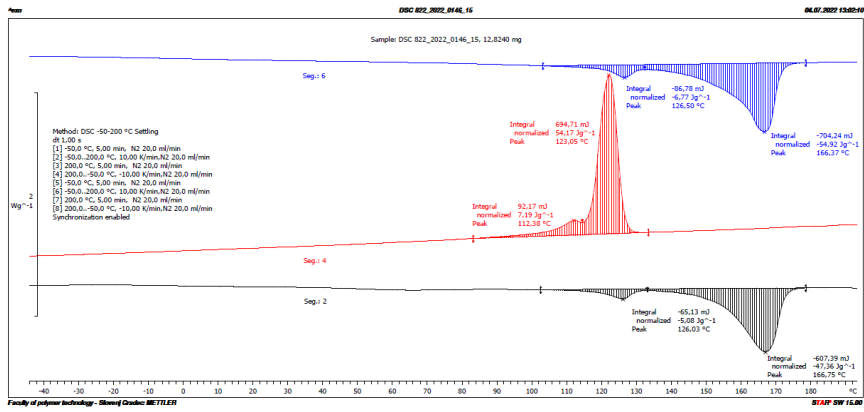
Slika 83: DSC termogram vzorca 0146_12



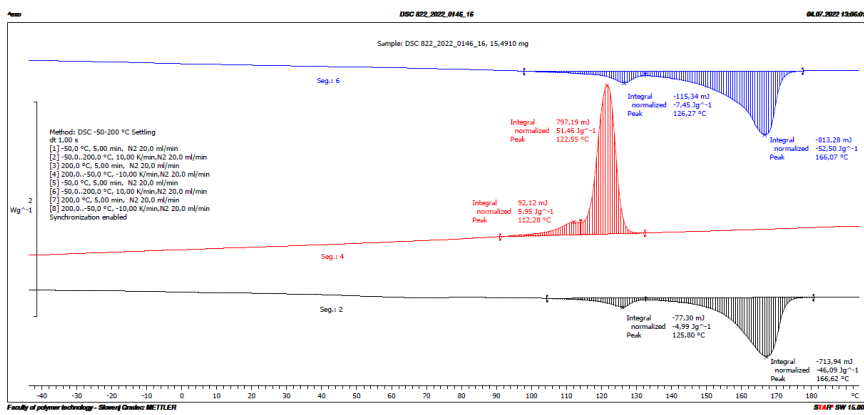
Slika 84: DSC termogram vzorca 0146_13



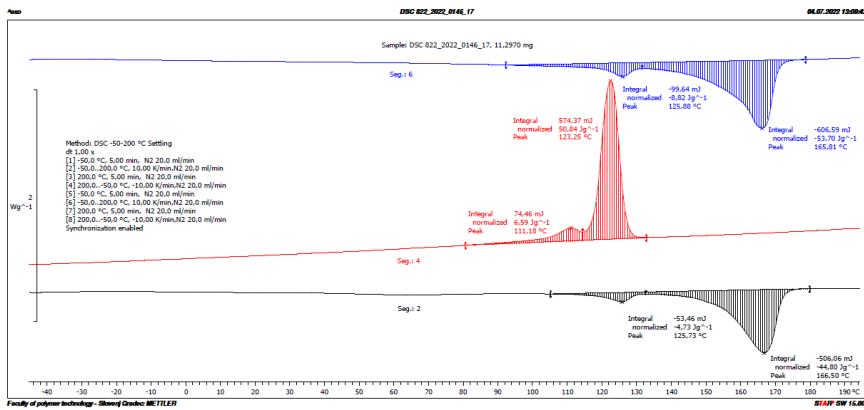
Slika 85: DSC termogram vzorca 0146_14



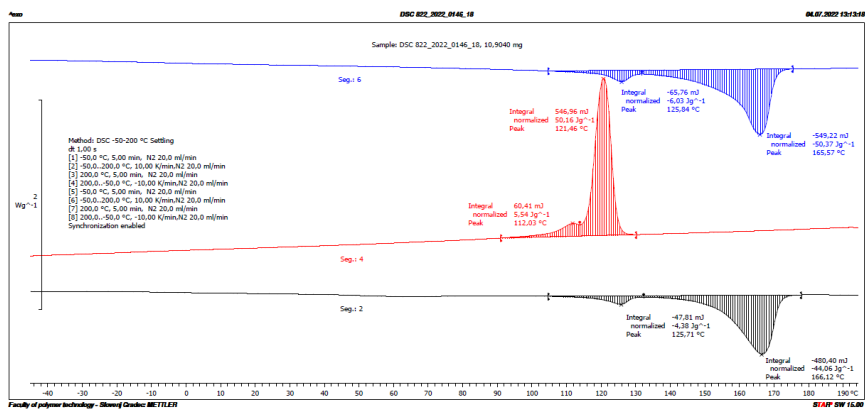
Slika 86: DSC termogram vzorca 0146_15



Slika 87: DSC termogram vzorca 0146_16

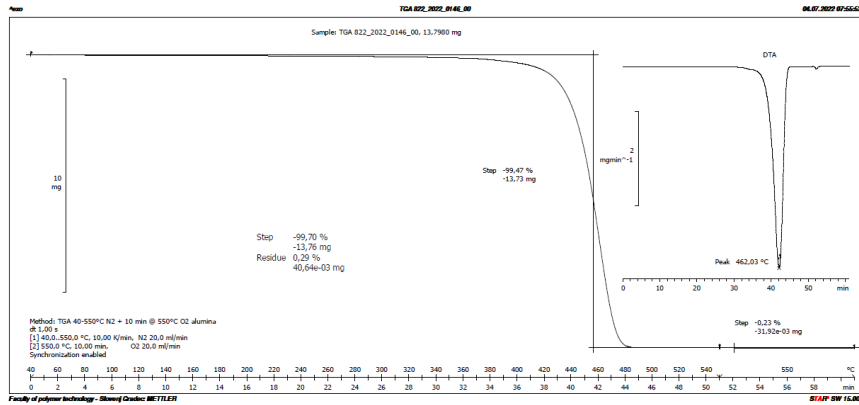


Slika 88: DSC termogram vzorca 0146_17

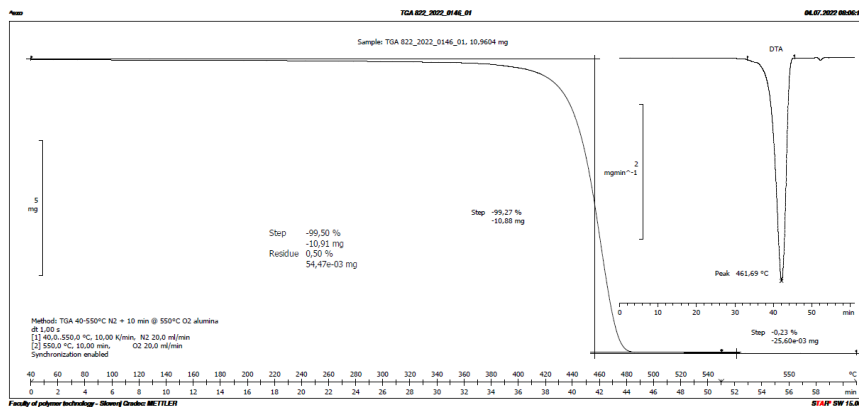


Slika 89: DSC termogram vzorca 0146_18

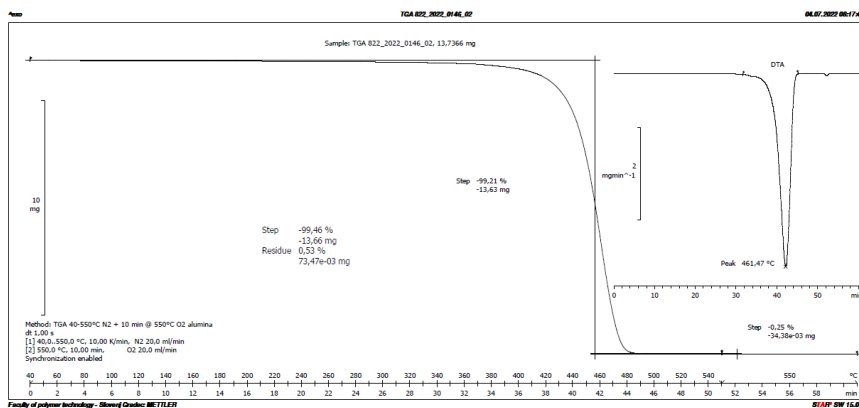
Priloga 4: TGA termogrami



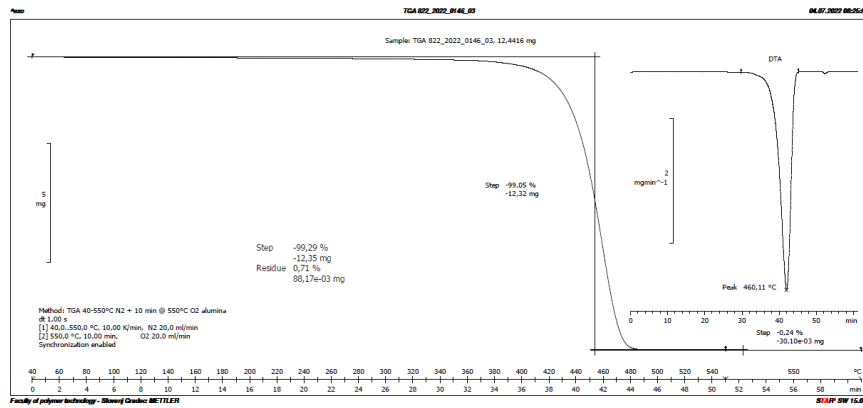
Slika 90: TGA termogram vzorca 0146_00



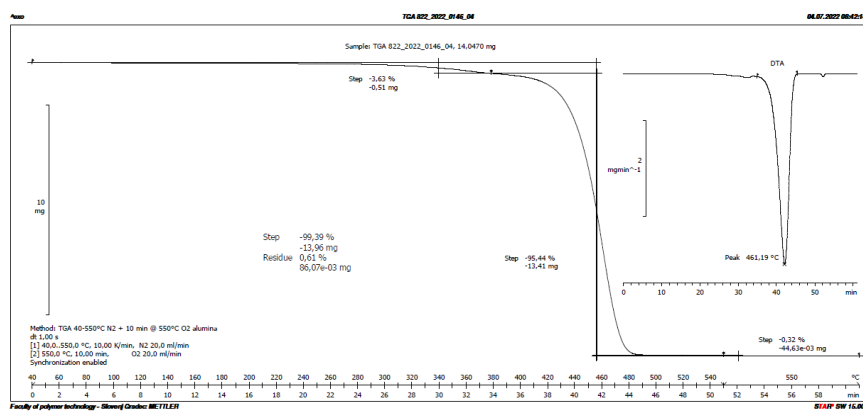
Slika 91: TGA termogram vzorca 0146_01



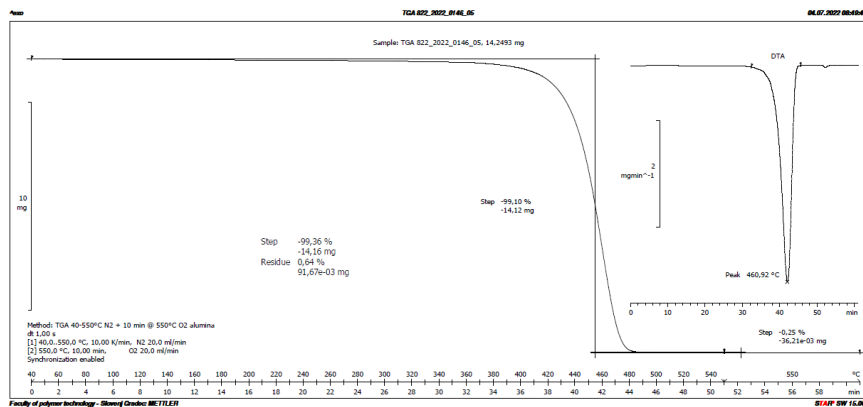
Slika 92: TGA termogram vzorca 0146_02



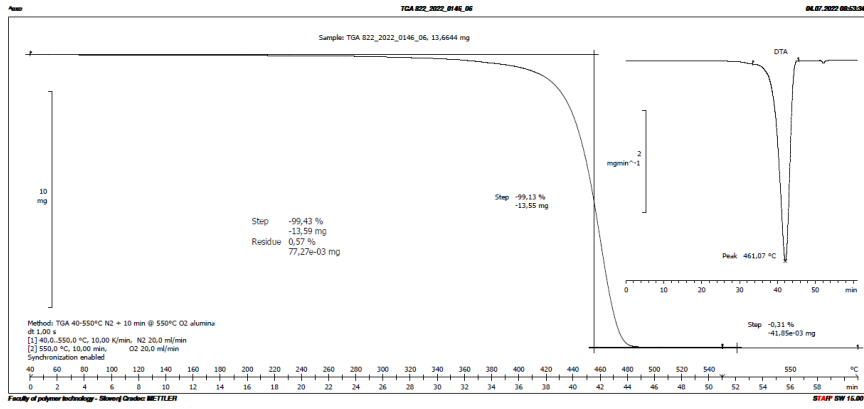
Slika 93: TGA termogram vzorca 0146_03



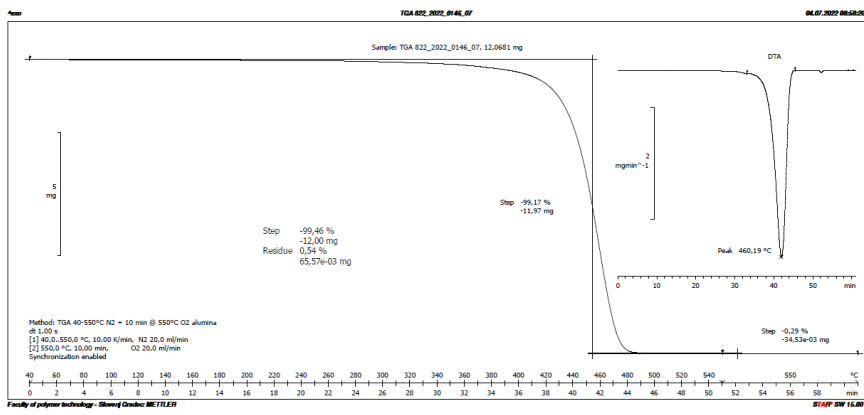
Slika 94: TGA termogram vzorca 0146_04



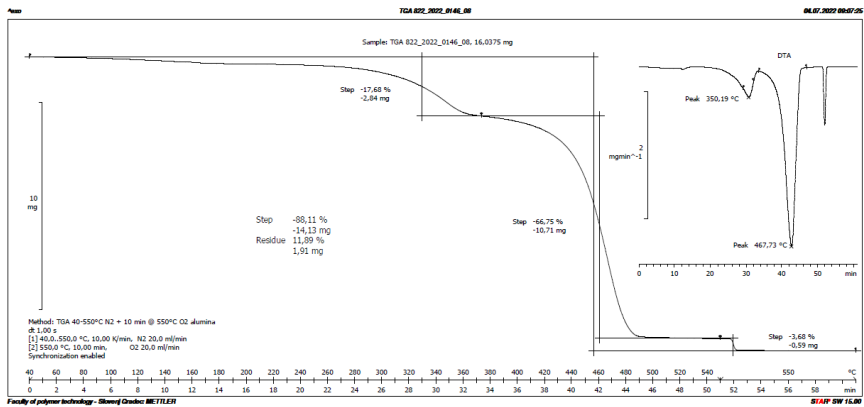
Slika 95: TGA termogram vzorca 0146_05



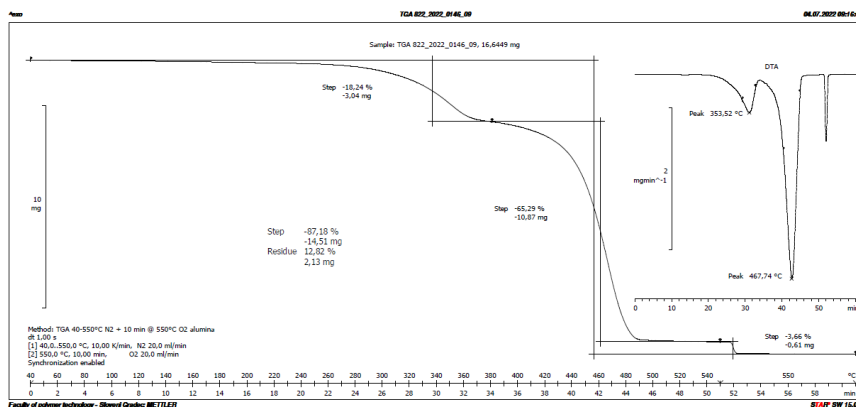
Slika 96: TGA termogram vzorca 0146_06



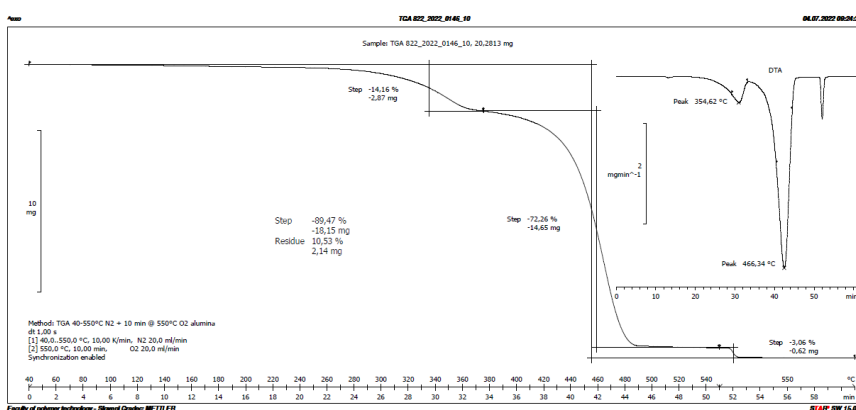
Slika 97: TGA termogram vzorca 0146_07



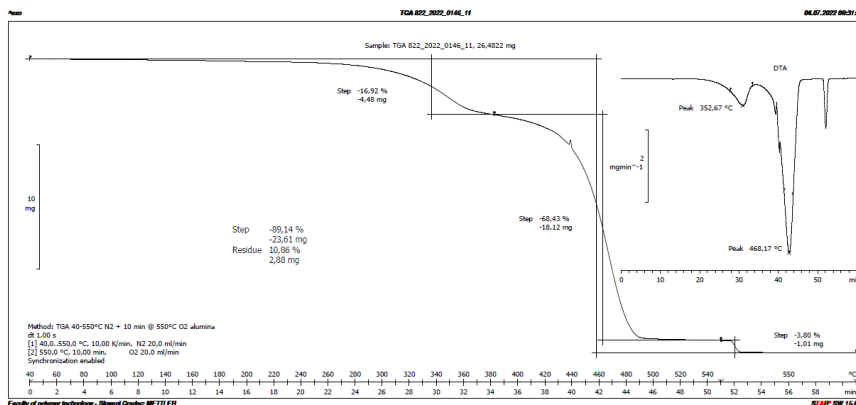
Slika 98: TGA termogram vzorca 0146_08



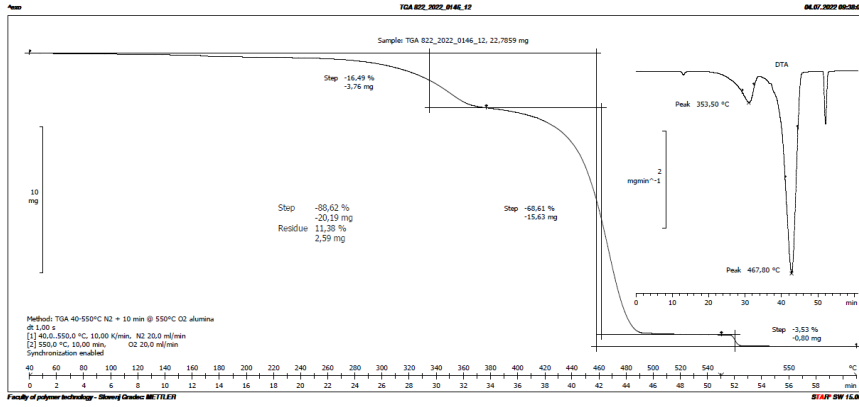
Slika 99: TGA termogram vzorca 0146_09



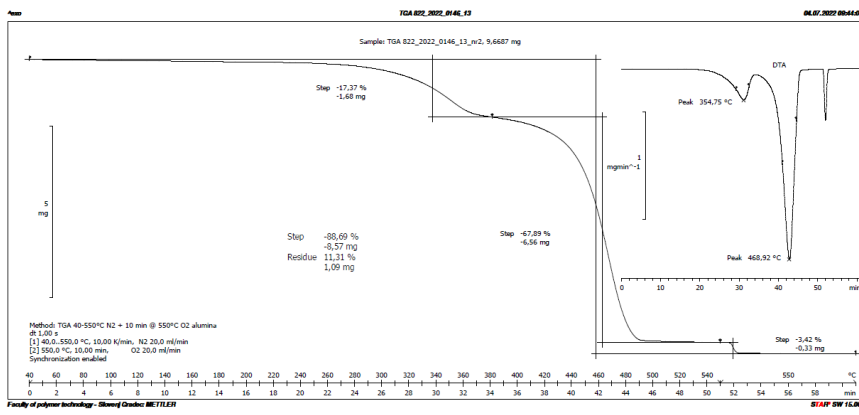
Slika 100: TGA termogram vzorca 0146_10



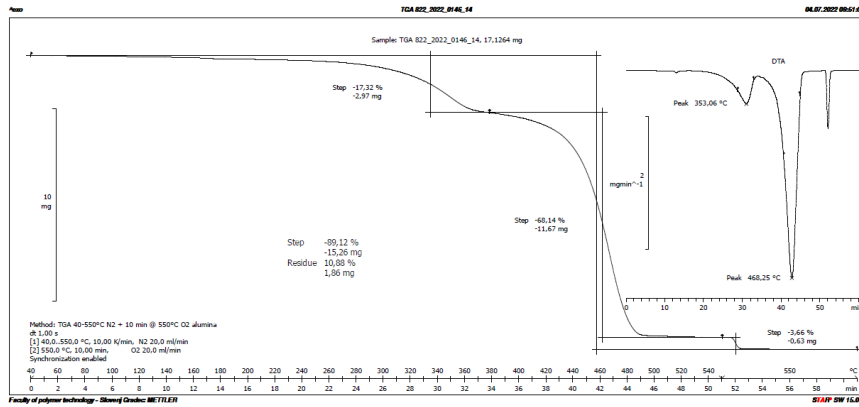
Slika 101: TGA termogram vzorca 0146_11



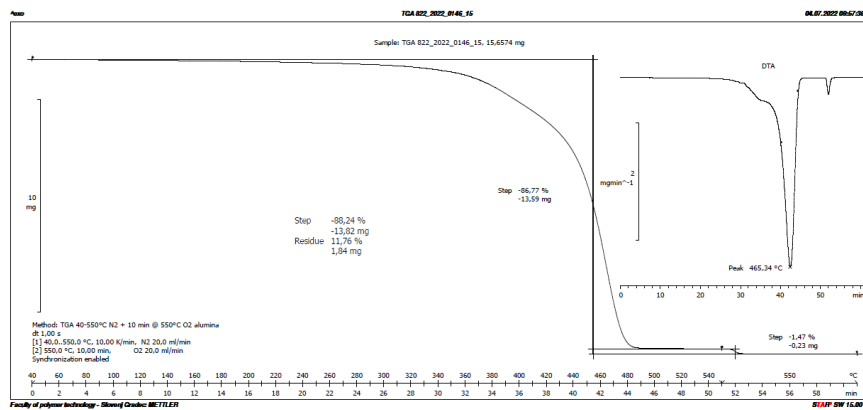
Slika 102: TGA termogram vzorca 0146_12



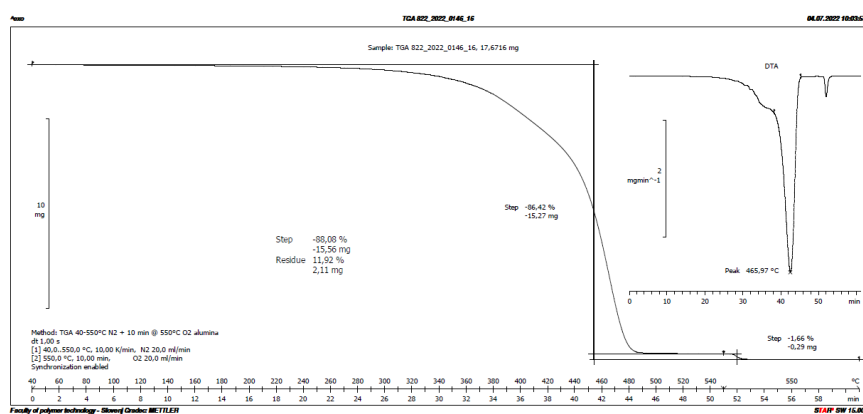
Slika 103: TGA termogram vzorca 0146_13



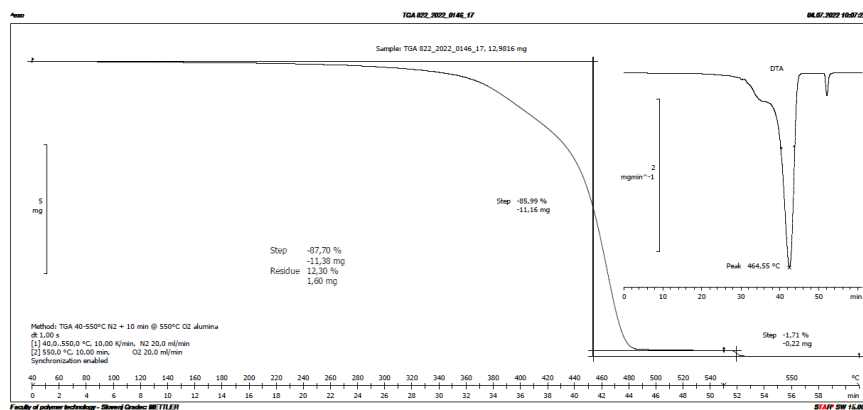
Slika 104: TGA termogram vzorca 0146_14



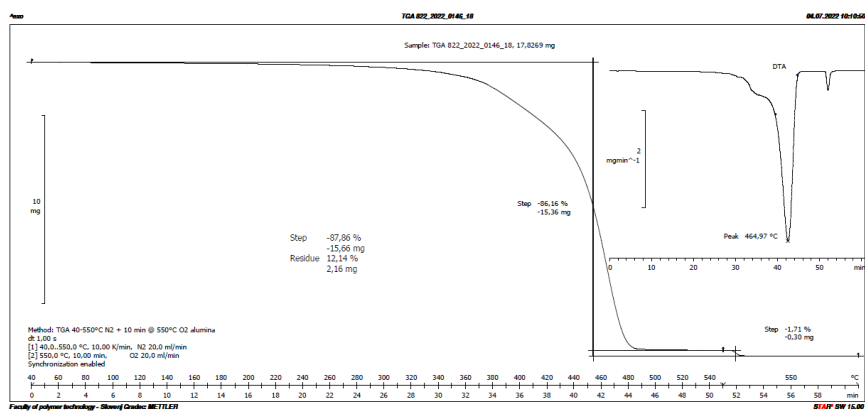
Slika 105: TGA termogram vzorca 0146_15



Slika 106: TGA termogram vzorca 0146_16



Slika 107: TGA termogram vzorca 0146_17



Slika 108: TGA termogram vzorca 0146_18