

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Jernej LEITINGER

**TERMOPLASTIČNI KOMPOZITI, OJAČANI Z
ODPADNIMI DUROPLASTIČNIMI KOMPOZITI**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2023

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

TERMOPLASTIČNI KOMPOZITI, OJAČANI Z ODPADNIMI DUROPLASTIČNIMI KOMPOZITI

Diplomsko delo

Študent: Jernej LEITINGER
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentor: viš. pred. Silvester BOLKA

Slovenj Gradec, september 2023

IZJAVA

Podpisani Jernej Leitinger izjavljam, da:

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

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Zahvaljujem se svojemu mentorju, viš. pred. Silvestru Bolki, za vso njegovo strokovno pomoč in usmeritev pri pisanju tega diplomskega dela. Zahvalil bi se rad še vsem zaposlenim v laboratorijih (v Kocki) na Fakulteti za tehnologijo polimerov in še posebej Tamari Rozman za vso njihovo pomoč pri izvajanju eksperimentalnega dela tega diplomskega dela.

Prav tako se zahvaljujem podjetjema O.P.S. Breznik in Veplas za njihove donacije za v diplomskem delu uporabljena materiala.

POVZETEK

Termoplastični kompoziti, ojačani z odpadnimi duroplastičnimi kompoziti

V tem diplomskem delu smo preiskovali in razložili pripravo ter karakterizacijo kombiniranih (in odpadnih) kompozitnih materialov. Uporabili smo materiale, pridobljene iz industrijskih odpadov podjetij, ki se ukvarjajo s proizvodnjo plastike. Kot matrico našega kompozitnega materiala smo uporabili termoplastičen ABS in kot armaturo smo uporabili nenasičeno poliestrsko smolo (UPR), ojačeno s steklenimi vlakni. Zanimala nas je izvedljivost takšnega termoplast-duroplast kompozita, saj na temo takšnih mešanih kompozitov ni veliko podatkov. Naš novonastali kompozitni material smo karakterizirali in njegove lastnosti primerjali s čisto (mehansko reciklirano) matrico ABS. Prav tako smo razmislili o vplivu v formulaciji uporabljenih materialov (tj. armature in kompatibilizatorja) na izmerjene lastnosti kompozita pri variaciji njihovih količin.

Ključne besede:

Kompozit, karakterizacija, ABS, termoplastična matrica, UPR, duroplastična armatura, vlaknasta ojačitev, steklena vlakna, mehanske lastnosti, termične lastnosti.

SUMMARY

Thermoplastic composites reinforced with waste thermoset composites

In this bachelor thesis, the preparation and characterization of composite (waste) materials is investigated and explained. The materials used herein were sourced from the industrial wastes of companies involved in plastics production. We used thermoplastic ABS as the matrix of our composite material, and glass fibre reinforced unsaturated polyester resin (UPR) as the armature. We were interested in the feasibility of such thermoplast-thermoset composites, as there is little to no data on such mixed composites. We characterized our newly developed composite material and compared its properties with a pure (mechanically recycled) ABS matrix. We also considered the influence of the materials used in its formulation (i.e. the reinforcement and compatibilizer) on the measured properties of the composite, when varying their quantities.

Keywords:

Composite, characterisation, ABS, thermoplastic matrix, UPR, thermoset armature, fibre reinforcement, glass fibres, mechanical properties, thermal properties.

KAZALO VSEBINE

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | UVOD | 1 |
| 2 | TEORETIČNI DEL | 3 |
| 2.1 | Krožno gospodarstvo | 3 |
| 2.2 | Kompozitni materiali | 5 |
| 2.3 | Reciklaža | 7 |
| 2.3.1 | Delitev | 7 |
| 2.3.2 | Termična in kemična reciklaža | 8 |
| 2.3.3 | Mehanska reciklaža | 9 |
| 2.3.4 | Kompoziti termoplast-duroplast | 10 |
| 3 | EKSPERIMENTALNI DEL | 12 |
| 3.1 | Uporabljeni materiali | 12 |
| 3.1.1 | Akilonitril butadien stiren | 12 |
| 3.1.2 | Nenasičen poliester, ojačan s steklenimi vlakni | 13 |
| 3.1.3 | Kompatibilizator | 14 |
| 3.1.4 | Antioksidant | 15 |
| 3.2 | Sestava kompozita | 15 |
| 3.3 | Ekstrudiranje in brizganje | 16 |
| 3.4 | Karakterizacijske metode | 18 |
| 3.4.1 | Natezni test | 18 |
| 3.4.2 | Upogibni test | 20 |
| 3.4.3 | Udarne žilavost po Charpyju | 21 |
| 3.4.4 | Dinamična mehanska analiza | 23 |
| 3.4.5 | Termogravimetrična analiza | 25 |
| 3.4.6 | Diferenčna dinamična kalorimetrija | 25 |
| 3.4.7 | Indeks tečenja taline | 26 |
| 3.4.8 | Optična mikroskopija | 27 |
| 4 | REZULTATI IN DISKUSIJA | 29 |
| 4.1 | Natezne lastnosti | 29 |
| 4.2 | Upogibne lastnosti | 31 |
| 4.3 | Udarne žilavost | 32 |
| 4.4 | Analiza DMA | 33 |
| 4.5 | Analiza TGA | 34 |
| 4.6 | Analiza DSC | 35 |
| 4.7 | Test MFI | 36 |
| 4.8 | Optična mikroskopija | 36 |
| 5 | SKLEP | 38 |
| | SEZNAM LITERATURE IN VIROV | 39 |
| | SEZNAM SLIK | 41 |
| | SEZNAM TABEL | 42 |

| | |
|--|----|
| SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV | 43 |
| SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC | 44 |
| PRILOGE | 45 |
| Priloga 1: Grafi nateznih testov | 45 |
| Priloga 2: Grafi upogibnih testov | 50 |
| Priloga 3: Grafi DMA analiz | 55 |
| Priloga 4: Grafi TGA analiz | 58 |
| Priloga 5: Grafi DSC analiz | 60 |
| Priloga 6: Posnetki optičnega mikroskopa | 62 |

1 UVOD

Reciklaža polimerov oziroma splošneje – vsa problematika, povezana z ravnanjem polimernih materialov po njihovi uporabi, je zdaj že več desetletij poznana in v središču pozornosti regulatornih organov kot tudi širše javnosti. Obstaja želja vsesplošne reciklaže ter ponovne uporabe vseh polimernih materialov oziroma drugače – želja po vzpostavitvi krožnega modela gospodarstva. Eden glavnih problemov pri tem je dejstvo, da je večina plastičnih izdelkov kombinacija več različnih materialov, kar otežuje njihovo reciklažo. To je še posebej relevantno za kompozitne materiale, ki so široka družina heterogenih materialov, sestavljenih iz dveh ali več faz, z različnimi fizikalnimi lastnostmi [1].

Kompozitni materiali se že več desetletij uspešno uporabljajo v različnih sektorjih gospodarstva, kot na primer v vesoljski, avtomobilski, železniški in telekomunikacijski industriji kot tudi za športne in druge rekreacijske namene. Njihove dobre lastnosti s kombinacijo nižjih proizvodnih stroškov še naprej spodbujajo naraščajoče povpraševanje po njihovi uporabi kot nadomestilo za tradicionalne materiale, zlasti kovine. Ključne prednosti kompozitov pred kovinskimi zlitinami so npr. nižja gostota, visoka specifična togost, odlična korozijska odpornost, dobra toplotna izolativnost in nizko toplotno raztezanje [2].

Recikliranje predstavlja rešitev za trajnostno uporabo in predelavo kompozitnih izdelkov po uporabi. V splošnem lahko razdelimo reciklažo kompozitov na dve metodi – mehansko in kemično. V tem diplomskem delu želimo proučiti in izvesti mehansko reciklažo. Mehansko recikliranje je običajno sestavljeno iz ene ali več stopenj zmanjševanja velikosti prvotnega materiala oziroma enega ali več stopenj drobljenja (s prehodnim korakom grobega rezanja, če je to potrebno). S tem dobimo mlet material, ki je sestavljen iz polimera (oziroma smole) in vlaken. Cilj mehanske reciklaže je neposredna ponovna uporaba pridobljene frakcije za formulacijo novega kompozitnega materiala. Ta mlet material se lahko uporablja v novem kompozitnem materialu kot polnilo ali ojačevalo. Uporaba kot polnilo je relativno redka, saj so stroški takšne uporabe splošno višji v primerjavi z uporabo običajnih polnil, kot sta kalcijev karbonat ali silicijev karbonat. Poleg tega je masni delež (reciklažnega) polnila, glede na celotno formulacijo, relativno majhen, in sicer zaradi povečanja viskoznosti zmesi, kar povzroča težave pri predelavi [1].

Študije mehanske reciklaže akrilonitril butadien stirena (ABS) so pokazale, da reciklaža (tudi večkratna reciklaža) praviloma nima velikega vpliva na njegove lastnosti. Glavni faktor, ki izgleda, da vpliva na mehanske lastnosti ABS, je vsebnost butandiena. Nekatere študije so pokazale, da je vrednost natezne trdnosti večja, vrednost raztezka pa manjša z večjo vsebnostjo butandiena v ABS. Lahko rečemo, da butandien, podobno kot vlakna, služi kot komponenta za izboljšavo žilavosti ali splošneje mehanskih lastnosti ABS. Mehanska reciklaža prav tako nima velikega vpliva na termične lastnosti ABS. Načeloma se temperatura steklastega prehoda (T_g) in temperatura degradacije (T_d) ne spremenita veliko tudi prek večjih reciklaž. Zaradi

sprememb materialov v procesu recikliranja se lahko temperatura degradacije celo nekoliko zviša zaradi zmanjšanja vsebnosti reaktivnih monomerov v materialu [3].

Cilj tega diplomskega dela je bilo uporabiti odpadni duroplastični kompozit kot ojačevalo za izboljšanje lastnosti kompozita s termoplastično matrico. Preverili smo predelavo kompozita, sistema termoplast-duroplast, kot tudi lastnosti tega novo izdelanega kompozitnega materiala. Za duroplastično ojačevalo smo uporabili odpadni nenasičen poliester (UPR), ojačen s steklenimi vlakni, za termoplastično matrico pa smo uporabili ABS, pridobljen iz industrijskega odpada podjetja O.P.S. Breznik. Kompozitni material smo pripravili na Fakulteti za tehnologijo polimerov na tamkajšnjem kompavnderju. Nabrizgali smo testne epruvete za analizo kompozitnega materiala in s pomočjo opreme v laboratorijih za mehansko in termično karakterizacijo določili ter ovrednotili mehanske in termične lastnosti kompozita. Predhodno smo predpostavili, da bomo nastalemu kompozitnemu materialu izboljšali togost, napram čisti termoplastični matrici. Med delom smo pričakovali težave predvsem pri zagotavljanju dobre interakcije med matrico in armaturo pri pripravi in procesiranju kompozitnega materiala, saj so lastnosti kompozita močno odvisne od medfaznih interakcij med steklenimi vlakni oziroma armaturo ter termoplastično matrico.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Krožno gospodarstvo

Koncept krožnega gospodarstva sta leta 1989 prvič detajlno predstavila David Pearce in Kerry Turner v njuni knjigi *Ekonomika naravnih virov in okolja* (angl. *Economics of natural resourcing and the environment*). Poudarila sta omejitve in pomanjkljivosti tradicionalnega linearnega gospodarstva, ki vodi do prekomernega in netrajnostnega izkoriščanja surovin ter nastajanja vse večjih količin odpadkov. Predlagala sta novi koncept zaprte zanke, v katerem se lahko izdelki ali deli izdelkov, katerim je življenjska doba že potekla, ponovno uporabijo kot surovine za nove proizvode. Končna cilja krožnega gospodarstva sta torej zmanjšanje količine odpadkov in doseganje oziroma izboljšanje okolju prijaznih procesov. Izraz krožno gospodarstvo se pogosto okrajša s kratico CE (angl. *Circular Economy*) [1].

Od publikacije knjige je bil koncept naknadno razvit, s čimer je postal eden od vodilnih idej gospodarjenja v svetu, še posebej v Evropski uniji (EU), kjer obstaja načrt za njegovo postopno uvajanje. Ena od prvih zakonskih potreb, ki se je uveljavila in izhaja iz principov krožnega gospodarstva, je evropska direktiva o izrabljenih vozilih, ki je bila sprejeta leta 2000 in določa omejitve za uničenje, reciklažo in ponovno uporabo vozil ter njihovih delov. Med drugim določa:

- od leta 2006 in naprej se mora vsaj 85 % teže vseh izrabljenih vozil ponovno uporabiti, reciklirati ali energetske predelati in le 15 % se lahko odloži na odlagališču;
- od leta 2015 in naprej se mora vsaj 85 % teže vseh izrabljenih vozil ponovno uporabiti ali reciklirati, 10 % lahko gre v energetske predelavo in največ 5 % se lahko odloži na odlagališče in
- od leta 2007 in naprej je proizvajalec vozila odgovoren za odstranitev vozila.

V luči direktive o izrabljenih vozilih je bila sprejeta nadaljnja zakonodaja, ki urejuje druge panoge gospodarstva kot na primer direktiva o odpadni električni ter elektronski opremi, sprejeta leta 2003, in direktiva o baterijah in akumulatorjih ter odpadnih baterijah in akumulatorjih, sprejeta leta 2006. Določitve vseh teh direktiv so strukturirane podobno kot zgornja direktiva v smislu, da določajo minimalno stopnjo materiala, ki se ga mora ponovno uporabiti, reciklirati ali energetske predelati glede na težo do določenega leta [4–7].

Leta 2015 je Evropska komisija sprejela prvi akcijski načrt za krožno gospodarstvo. Načrt je poenotil oziroma združil vse prejšnje direktive, ki so urejevale reciklažo in prehod iz linearnega na krožno gospodarstvo. Načrt je določal konkretne ukrepe in cilje, ki so zajemali celoten življenjski cikel izdelkov – od proizvodnje in potrošnje, ravnanja z odpadki, do trga sekundarnih (recikliranih) surovin. Ta prvi načrt je leta 2020 zamenjal drugi akcijski načrt za krožno gospodarstvo, ki je bil še ambicioznejši in ki je trenutno še v teku. Glavni cilji načrta so zmanjšati pritisk na naravne vire, ustvariti trajnostno rast, zaustaviti izgubo naravne raznovrstnosti in najpomembnejše – doseči

podnebno (ogljico) nevtralnost EU do leta 2050. Načrt zajema več različnih politik in strategij, vendar sta za plastičarje najrelevantnejši strategija za plastiko in politika ravnanja z odpadki in reciklažo [8].

Evropska strategija za plastiko je v akcijskem načrtu predstavljena kot eden od ključnih elementov za prehod Evrope na ogljično nevtralno in krožno gospodarstvo. Da bi se okrepila uporaba reciklirane plastike, strategija določa obvezne zahteve glede vsebnosti recikliranih materialov in ukrepe za zmanjšanje količine odpadkov za ključne izdelke, kot so embalaža, gradbeni materiali in vozila. Določajo se tudi ukrepi na področjih mikroplastike, bioplastike in plastičnih proizvodih za enkratno uporabo. Med pomembnejše ukrepe sodijo:

- omejitve o namernem dodajanju mikroplastike v izdelke;
- razvoj označevanja, standardizacije, certificiranja ter drugih regulativnih ukrepov za obravnavanje nenamernih izpustov mikroplastike v okolje, vključno z ukrepi za povečanje zajetja mikroplastike v vseh pomembnih fazah življenjskega cikla izdelkov;
- razvoj in usklajevanje metod za merjenje nenamerno izpuščene mikroplastike (zlasti iz pnevmatik in tekstila) ter zagotavljanje usklajenih podatkov o koncentracijah mikroplastike v morski vodi;
- priprava zakonodaje o pridobivanju, označevanju in uporabi plastike, izdelane na biološki osnovi;
- priprava zakonodaje o uporabi biološko razgradljive plastike ali plastike, primerne za kompostiranje, za preprečevanje zavaja potrošnikov in
- razvoj pravil o merjenju vsebnosti recikliranih materialov v izdelkih [8].

Tesno povezana s strategijo za plastiko je evropska politika o odpadkih in reciklaži, s katero se želi v največji možni meri spodbuditi pridobivanje visokokakovostnih (recikliranih) virov iz odpadkov. Splošni cilji varovanja okolja in zdravja ljudi se planirajo dosegati s izboljšanjem procesov ravnanja z odpadki, spodbujanjem inovacij na področju recikliranja in z omejitvami odlaganja odpadkov na odlagališčih. Temeljna ideja te politike je določitev hierarhije ravnanja z odpadki, ki določa vrstni red pri odstranjevanju in ravnanju z odpadki, kot vidimo na sliki 1.



Slika 1: Hierarhija ravnanja z odpadki [9]

Ta hierarhija predpisuje, da je preprečevanje nastanka odpadkov nasploh najbolj zaželena možnost, odlaganje odpadkov na odlagališča pa je najmanj zaželeno. Specifični cilji politike o odpadkih in reciklaži pa so:

- do leta 2020 se mora ponovna uporaba in recikliranje odpadnih materialov (kot so papir, kovine, plastika in steklo) iz gospodinjstev povečati na najmanj 50 % skupne teže;
- do leta 2020 se mora ponovna uporaba, recikliranje in druga predelava nenevarnih gradbenih materialov in odpadkov nastalih zaradi rušenja objektov povečati na najmanj 70 % teže in
- ponovna uporaba in recikliranje komunalnih odpadkov se mora do leta 2025 povečati na najmanj 55 % teže, do leta 2030 do najmanj 60 % teže in do leta 2035 do najmanj 65 % teže.

Kot zanimivost lahko omenim, da je Slovenija ena izmed le devetih članic EU, ki (po najnovejših podatkih iz marca 2023) po ocenah Evropske agencije za okolje dosegajo zgornje cilje [10].

2.2 Kompozitni materiali

Kompozitni materiali so heterogeni materiali, ki so kombinacija različnih snovi, specifično vlaken oziroma armature, polimerne matrice ter različnih polnil in dodatkov. Želja kompozitnih materialov je, da bodo njihove lastnosti boljše od lastnosti posameznih materialov, iz katerih so narejeni. Mehanske lastnosti kompozita so primarno odvisne od armature oziroma vlaken, ki v materialu služijo kot ojačevala. Armaturi tudi pravimo prekinjena faza kompozita, medtem ko je polimerna matrica

neprekinjena faza, ki veže vlakna med seboj, prenaša obremenitve na vlakna in jih ščiti pred obrabo in okoljskimi vplivi. Vloga medfaznih interakcij med armaturo in matrico je izrednega pomena, saj mora zagotoviti dobro adhezijo, da se zagotovita optimalen prenos obremenitve in vzdržljivost materiala. Polnila in aditivi se uporabljajo za zmanjšanje stroškov in za modifikacijo oziroma doseganje želenih lastnosti kompozitov (npr. boljša žilavost, odpornost proti ognju itd.). Kompozitni materiali, ojačani z vlakni, so pogosto (zlasti v tuji literaturi) označeni oziroma poimenovani »fiber reinforced plastics« (s kratico FRP) [2, 11].

Armaturo oziroma vlakna v največji meri zagotavljajo mehanske lastnosti kompozita (tj. togost in trdnost), kot tudi nekatere druge lastnosti, na primer električno prevodnost. Stopnja ojačitvenega učinka armature je odvisna od količine vlaken v kompozitu, ki je običajno v območju od 30 do 70 % in od razporeditve oziroma orientacije vlaken v kompozitu. Usmerjenost vlaken je običajno prilagojena za optimizacijo nosilnosti oziroma splošneje zaželenim mehanskim lastnostim kompozita. Kompozite FRP ločimo glede na vrsto vlaken, ki so prisotna v materialu. Ta so lahko steklena (GF), karbonska ali aramidna. Prisotnost različnih vlaken se prav tako lahko označuje z različnimi oznakami, te so kompoziti s steklenimi vlakni (s kratico GFRC ali GFRP), kompoziti s karbonskimi vlakni (s CFRC ali CFRP) in kompoziti z aramidnimi vlakni (s AFRC ali AFRP) [2, 4].

Primernost določenih vlaken za neko uporabo je odvisna od želene mehanske zmogljivosti, cene in zahtevane vzdržljivosti izdelka. Steklena vlakna so relativno poceni, imajo visoko natezno trdnost ter so dobro združljiva z običajnimi polimernimi matricami. Njihova pomanjkljivost je nizek modul elastičnosti, ki omejuje obseg uporabe in njihova visoka občutljivost na hidrolizo, ko so izpostavljeni alkalnemu okolju. Ogljikova vlakna so dražja, a tudi veliko bolj toga in lažja od steklenih vlaken. Primerna so za aplikacije, ki zahtevajo visoko razmerje med zmogljivostjo in težo. Izkazujejo se tudi z dobro odpornostjo proti okoljskim vplivom (npr. UV-sevanju in vlagi) in dobro toplotno stabilnost do okoli 450 °C. Aramidna vlakna se uporabljajo manj kot prejšnja in imajo vmesne lastnosti med steklenimi in karbonskimi vlakni. Njihova glavna prednost je nizka gostota (nižja tudi od karbonskih vlaken) in odlična žilavost. Vendar pa je znano, da so občutljiva na UV-sevanje in vlago. Uporabljajo se za balistične in neprebojne materiale ter v vesoljski industriji [2, 4].

Polimerne matrice delimo na duroplastične in termoplastične. Duroplastični polimeri so običajno narejeni iz smole, strjevalnega sredstva in katalizatorja ali iniciatorja. Za znižanje viskoznosti in izboljšanje impregnacije vlaken lahko dodamo tudi topilo. Postopek polimerizacije duroplastov vključuje nepovratne kemične reakcije zamreževanja, pri čemer nastane tridimenzionalna mreža makromolekularnih verig, ki ima visoko temperaturno odpornost in katere ni več mogoče odmrežiti ali drugače zmehčati. Fizikalne in mehanske lastnosti duroplastov so na splošno odvisne od stopnje zamreženosti polimernih verig. V nasprotju z duroplasti so termoplastične matrice narejene iz dolgih molekularnih verig, ki so med seboj povezane le s šibkimi van der Waalsovimi interakcijami. Ker niso zamrežene, jih je mogoče ponovno predelati (spremeniti obliko) pri povišani temperaturi, pri čemer material ne bo

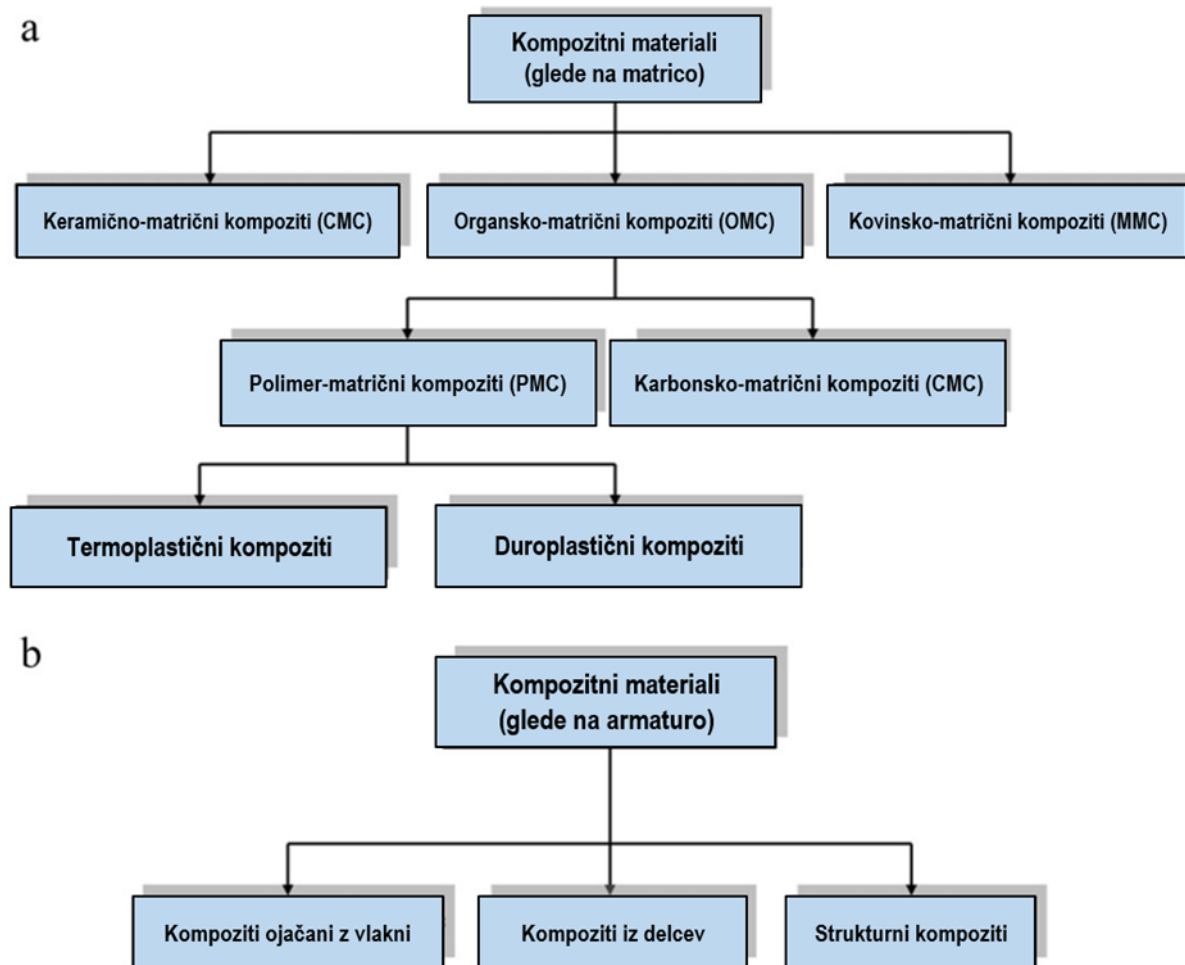
degradiral. Zaradi zamreženosti duroplastične matrice pa bi pri ponovnem povišanju temperature duroplast degradiral, zaradi česar je njihova ponovna predelava kot tudi reciklaža otežena [2, 12].

Duroplastične matrice imajo dobro toplotno stabilnost, kemično obstojnost, nizke stopnje lezenja ter v primerjavi s termoplastičnimi matricami boljšo sposobnost za impregnacijo ojačitvenih vlaken. Med pogosteje uporabljene duroplastične matrice sodijo nenasičeni poliestri, vinilestri in epoksidne smole. Poliesterske smole se tradicionalno uporabljajo v kombinaciji s steklenimi vlakni za pridobivanje cenovnih kompozitnih materialov. Te smole so narejene iz nenasičenih poliestrskih verig z nizko molekulsko maso, raztopljenih v stirenu. Med polimerizacijo stirena se tvorijo vezi med nenasičenimi deli poliestrskih verig, pri čemer nastane zamrežena struktura. Te reakcije so zelo eksotermne, zato je treba paziti, da prekomerna toplota ne povzroči degradacije materiala [2, 13].

2.3 Reciklaža

2.3.1 Delitev

Reciklažo polimerov na splošno lahko razdelimo na več različnih načinov. Nekateri avtorji razdelijo reciklažo na mehansko, kemično in termično, nekateri drugi pa le na mehansko in kemično (pri čemer je termična podvrsta oziroma je vključena med ostali dve). Same kompozitne materiale lahko razdelimo glede na matrični material ali glede na armaturni material. Eden od načinov delitve je prikazan na sliki 2.



Slika 2: Razdelitev kompozitnih materialov; (a) glede na matrico in (b) glede na armaturo [14]

Kompozite, ojačane z vlakni, lahko še naprej razdelimo glede na vrsto vlaken, s katerimi so ojačani (steklena, karbonska itd.), strukturne kompozite pa lahko še naprej razdelimo na sendvič kompozite in laminatne kompozite [12, 14].

Vsaka vrsta recikliranja ima določene metode oziroma tehnologije, povezane z njo. V zadnjih dveh desetletjih so bile razvite in dodelane različne tehnike recikliranja, kot so mehanske tehnike, piroliza in drugi termični postopki ter solvoliza. Nekatere od teh, zlasti piroliza, so že dosegle industrijski obseg. Piroliza je med najbolj razširjenimi tehnologijami, saj se pogosto uporablja v kemični industriji. Ker pa vlakna pri visokih temperaturah degradirajo, je tehnologija solvolize vzbudila vse večje zanimanje. Seveda je povsem jasno, da je izbira metode recikliranja odvisna od materiala oziroma matrice, ki se reciklira, in od možnost ohranjanja uporabnosti (oziroma uporabnih lastnosti) recikliranih vlaken ali drugih reciklatov [15].

2.3.2 Termična in kemična reciklaža

Termični postopki vključujejo pirolizo, pirolizo v tekočem sloju in pirolizo z mikrovalovi. Te tehnike lahko omogočijo pridobivanje vlaken, polnil in vložkov, vendar ne vedno

pridobivanje dragocenih proizvodov iz plastike oziroma matrice (tj. monomerov, ki bi se lahko ponovno uporabili za izdelavo nove plastike oziroma matrice). Piroliza je najbolj raziskan termični postopek, pri katerem pri povišani temperaturi, v odsotnosti ali prisotnosti kisika in v zadnjem času tudi v prisotnosti pare, matrica kontrolirano degradira. Matrica degradira v molekule z manjšo maso, pri čemer se proizvajajo plini, kot so na primer ogljikov dioksid, vodik in metan, na vlaknih pa tudi oglje. Vlakna so tako onesnažena s tem ogljem in jih je treba po navadi naknadno obdelati v peči pri najmanj 450 °C, da se oglje sežge. Vsi ti postopki delujejo praviloma med 450 °C in 700 °C, odvisno od matrice. Nižje temperature so prilagojene npr. poliestrskim matricam, medtem ko epoksidi ali termoplasti, kot je na primer PEEK, zahtevajo višje temperature [15].

Kemično recikliranje vključuje postopek depolimerizacije ali odstranitve matrice z uporabo reagentov za kemično raztapljanje z namenom sprostitve vlaken. Pri kemičnem recikliranju se lahko ponovno pridobijo tako čista vlakna in polnila kot tudi depolimerizirana matrica v obliki monomerov ali druge petrokemične surovine. Postopek raztapljanja se pogosto imenuje solvoliza, glede na topilo pa se lahko dalje razvrsti na hidrolizo (z uporabo vode), glikolizo (z uporabo glikolov) in kislno razgradnjo (z uporabo kislín). Solvoliza omogoča veliko fleksibilnost reciklaže zaradi širokega izbora možnih topil, temperatur, tlakov in katalizatorjev. Njena prednost v primerjavi s pirolizo je, da so za razgradnjo polimerov, zlasti nenasičenih poliestrov in epoksidov, na splošno potrebne nižje temperature. Raziskujejo se tudi postopki solvolize z uporabo superkritičnih tekočin, vendar pa je lahko za takšne postopke potrebna oprema pretirano draga, saj mora za doseg superkritičnih pogojev oprema vzdržati visoke temperature in tlake, kot tudi korozivne lastnosti nekaterih topil [14, 15].

2.3.3 Mehanska reciklaža

Pri mehanski reciklaži je pomembno mletje materialov na določeno finost, s prehodnim korakom grobega rezanja, če je to potrebno; slednje je skupno skoraj vsem tehnikam recikliranja. Na splošno je mogoče reciklate različnih velikosti pridobiti in nato ločiti s presejanjem na frakcije, nekatere bogate s smolo oziroma polimerom (kot tudi bogate s polnili) in na frakcije, bogate z vlakni različnih dolžin, ki so po navadi še vedno delno vgrajena v matrico. Mehanske tehnike se v večji meri uporabljajo za kompozite, ojačene s steklenimi vlakni, vendar se včasih tudi uporabljajo za kompozite CFRP. Reciklati mletih kompozitnih materialov imajo dve uporabi – kot polnila ali kot ojačevala. Njihova uporaba kot polnila navadno ni komercialno upravičena zaradi zelo nizkih cen splošnih polnil, kot sta kalcijev karbonat ali silicijev dioksid, kar je še posebej pomembno, če govorimo o mehanski reciklaži kompozitov CFRP, saj so karbonska vlakna že sama po sebi relativno draga. Polnila so po sortiranju po navadi v obliki prahu. Stopnja vgradnje teh polnil je precej omejena (manj kot 10 %), dodatno vodijo v poslabšanje mehanskih lastnosti in večje težave pri predelavi, zlasti pri višjih vsebnostih (zaradi povišanja viskoznosti spojine). Ker frakcije, bogate s polnili, ne morejo konkurenčno nadomestiti trenutno uporabljenih komercialnih polnil, se te nemalokrat uporabljajo kot vir energije, saj so po navadi tudi bogate s smolo [4, 15].

Frakcije, bogate z vlakni, zmletih duroplastičnih materialov je težavno ponovno uporabiti kot ojačitev zaradi slabe interakcije med reciklatom in novo matrico. Tudi pri nizkih količinah ponovne uporabe so mnogi avtorji pokazali, da so dobljene mehanske lastnosti pogosto bistveno slabše. Nekatere raziskave pa so pokazale, da lahko čas mešanja pozitivno vpliva na mehanske lastnosti nastalih materialov. Daljši čas mešanja matrice z reciklatom je omogočil izboljšanje mehanskih lastnosti v primerjavi s krajšimi časi mešanja, poleg tega pa je bilo mogoče doseči lastnosti, ki so v mnogih primerih primerljive s standardnimi materiali. To je mogoče razložiti z izboljšanjem medfaznih interakcij med reciklatom in novo matrico. Industrijska uporaba te tehnike dejansko obstaja predvsem med proizvajalci kompozitov, ojačenih s steklenimi vlakni [15].

2.3.4 Kompoziti termoplast-duroplast

Na temo kompozitov, kombiniranih iz termoplastov in duroplastov oziroma specifično kompozitov iz ABS in UPR, obstaja relativno malo literature. Večina literature o termoplast-duroplast kompozitih se nanaša na strukturne kompozite s fizičnimi spoji, v nasprotju s koekstrudiranimi kompoziti. Obstaja tudi dosti manj literature na temo reciklaže duroplastov, v primerjavi z reciklažo termoplastov nasploh. Problem pri reciklaži duroplastičnih kompozitov je, da so njihove matrice zamrežene in jih ni mogoče ponovno preoblikovati, v nasprotju s termoplastičnimi polimeri, ki jih je mogoče relativno zlahka predelati. Nekatere duroplastične polimere, na primer poliuretan, je mogoče razmeroma enostavno pretvoriti nazaj v njihov izvorni monomer, vendar pa za pogostejše uporabljene duroplaste, kot sta poliester in epoksidna smola, ne obstajajo praktični postopki za depolimerizacijo do njihovih izvornih sestavin. Kot je bilo že prej omenjeno, so kompoziti po svoji naravi mešanice različnih materialov; matrice, armature oziroma vlaknaste ojačitve in v mnogih primerih polnil (ta so po navadi poceni mineralni praški, ki polnijo matrico ali imajo kakšno drugo funkcijo, kot na primer zaviralci gorenja) [4].

Obstaja le malo standardnih formulacij, zato sta za večino aplikacij vrsta in količina matrice, ojačitve in polnila prilagojena določeni končni uporabi. Kompoziti se pogosto tudi proizvajajo v kombinaciji z drugimi materiali, kot so na primer penilna sredstva za zmanjšanje teže in stroškov ali z vstavljeni kovinski vložki za lažje pritrjevanje na druge sestavne dele izdelkov. Poleg teh posebnih težav obstajajo tudi druge težave, povezane z recikliranjem katerega koli materiala iz izdelkov oziroma sestavnih delov, ki jim je življenjska doba že potekla, na primer potreba po obvladovanju možne kontaminacije in težave pri zbiranju, prepoznavanju, razvrščanju in ločevanju odpadnega materiala. Polimerne materiale je na splošno težje reciklirati, še posebej če so ekonomske motivacije za recikliranje manj ugodne, kar je še posebej pogosto, če imamo polimer ali kompozit, katerega eden ali več sestavnih delov je relativno poceni. Iz tega razloga je na primer reciklaža (dražjih) karbonskih vlaknen veliko bolj raziskana in komercialno zanimiva kot reciklaža (cenejših) steklenih vlaken [4].

Našli smo nekaj literature na temo strukturnih termoplast-duroplast kompozitov. Takšni kompoziti so zanimivi zlasti v visokotehnoloških aplikacijah, še posebej v letalski

industriji. V letalski industriji, kot tudi v drugih, se veliko komponent iz duroplastičnih kompozitov zamenjuje s termoplastičnimi kompoziti, zato je pogosto potrebno združevanje oziroma spajanje teh različnih tipov kompozitov. Takšno združevanje se izvaja s pomočjo toplote in tlaka. Ena od tehnologij, ki temelji na tem načelu, je indukcijsko varjenje, ki se že uporablja za avtomatizirano spajanje termoplastičnih delov v letalih s fiksiranimi krili. Za takšno fizično spajanje obstajajo in se konstantno raziskujejo različne tehnologije. Te tehnologije se delijo na mehanske pritrditve, lepljenje, sočasno strjevanje in spajanje [16].

Specifično na temo reciklaže duroplastičnih kompozitov lahko rečemo, da so raziskave pokazale, da je mehanska reciklaža najbolj komercialno uporabna metoda reciklaže duroplastov. Njihovi reciklati se lahko uporabljajo ali kot ojačitev ali kot polnila za izdelavo mehansko boljših kompozitov. Prednost mehanskega recikliranja pred drugimi metodami je tudi, da je okolju najprijaznejša metoda reciklaže, saj se pri njej ne uporablja in ne oddaja strupenih kemikalij ali plinov v delovni prostor ali širše okolje. Našli smo tudi raziskavo o izdelavi in analizi koekstrudiranega kompozitnega materiala, narejenega iz reciklirane matrice ABS, ojačane z (duroplastičnim) bakelitnim praškom. Raziskava se je osredotočala na raziskavo tega (in drugih) recikliranih materialov za uporabo v 3D-tiskalnikih, specifično za uporabo v modeliranju (tiskanju) s spajanjem slojev (angl. Fused Deposition Modeling ali FDM), kateremu lahko rečemo tudi izdelava s spajanjem filamentov (angl. Fused Filament Fabrication ali FFF). Ugotovili so, da z višanjem vsebnosti bakelitnega praška v matrici ABS začne indeks tečenja taline (MFI) novonastalega materiala padati in da hitrost ekstrudiranja močno vpliva na mehanske lastnosti kompozita, specifično se s povečanjem hitrosti ekstrudiranja mehanske lastnosti (natezna trdnost, raztezek pri pretrgu) poslabšajo [17, 18].

Edina raziskava, ki smo jo našli konkretno na temo kompozitov iz ABS in UPR, je bila iz leta 2021, v kateri so že nabrizgan vzorec plastike ABS prelili s še nestrjeno nenasičeno poliestrsko smolo, pri čemer so raziskovali lastnosti nastalega strukturnega kompozita. Konkretno so med drugim raziskovali medfazno debelino nastalega kompozita, saj je znano, da sta moč medfazne plasti in mehanske lastnosti v hibridnih kompozitih odvisna predvsem od debeline medfazne plasti. Zato je fizikalno in mehansko razumevanje medfazne plasti ključnega pomena za določitev učinkovitosti prenosa obremenitve prek različnih materialov. Končne ugotovitve raziskave so bile, da je nabrekanje ABS z UPR eden od ključnih parametrov, ki prispeva k velikosti medfaze, poleg temperature obdelave kompozita [19].

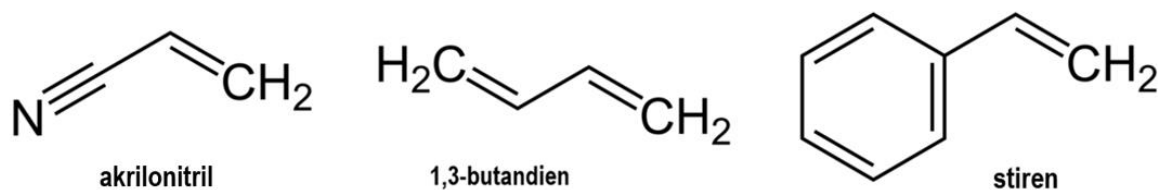
3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

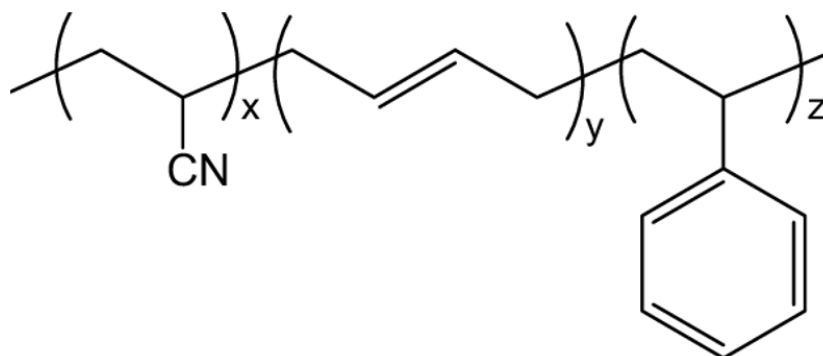
Za pripravo kompozitov smo uporabili več materialov. Kot je bilo že prej omenjeno, smo kot termoplastično matrico uporabili ABS in kot duroplastično armaturo smo uporabili UPR, ojačen s steklenimi vlakni. Oba glavna materiala smo dobili iz industrijskih odpadov. V različnih serijah smo variirali vsebnost duroplastične armature, z vsebnostma 5 % in 30 %, vsako po dve seriji. Kot primerjavo smo uporabili 100 % ABS. Uporabili smo tudi kompatibilizator in antioksidant, katerih vsebnost smo variirali v različnih serijah kompozitov. Naredili smo pet serij, označenih 00, 01, 02, 03 in 04.

3.1.1 Akrilonitril butadien stiren

Akrilonitril butadien stiren (ABS) je standardni termoplastični polimer amorfnega značaja. Narejen je s polimerizacijo stirena in akrilonitrila, ob prisotnosti butandiena (sliki 3 in 4), njegova temperatura steklastega prehoda (T_g) je okoli 105 °C. Njegova splošna oznaka je ABS [20].



Slika 3: Monomeri v ABS [21]



Slika 4: Makromolekula ABS [21]

V diplomskem delu smo za pripravo kompozita oziroma kot (termoplastično) matrico kompozita uporabili ABS, doniran iz industrijskega odpada (slika 5) podjetja O.P.S. Breznik z Mute. Doniran material je bil ABS s trgovskim imenom Black ABS POLYLAC PA-757H J01, proizvajalca Chimei. Nekatere lastnosti materiala so iz tehniškega lista povzete v tabeli 1 [22].



Slika 5: ABS, pridobljen iz industrijskega odpada

Tabela 1: Lastnosti materiala Black ABS POLYLAC PA-757H J01

| Lastnost | Vrednost | Enota | Testna metoda |
|---|-----------|-------------------|---------------|
| Gostota | 1,04 | g/cm ³ | ISO 1183 |
| Natezna trdnost | 41 | MPa | ISO 527 |
| Raztezek pri natezni trdnosti | 43 | % | ISO 527 |
| Upogibna trdnost | 61 | MPa | ISO 178 |
| Upogibni modul | 2,1 | GPa | ISO 178 |
| Zarezna udarna žilavost (Charpyjev test) | 20 | kJ/m ² | ISO 179 |
| Skrček | 0,4 – 0,7 | % | ISO 294-4 |
| Indeks tečenja taline (pri 220 °C in 10 kg) | 30 | ml/10 min | ISO 1133 |

3.1.2 Nenasičen poliester, ojačan s steklenimi vlakni

Poliestrške smole se tradicionalno uporabljajo s steklenimi vlakni za pridobivanje cenениh kompozitov. Prav takšen kompozit, pridobljen kot odpaden material (slika 6) od podjetja Veplas, smo uporabili v našem diplomskem delu kot duroplastično armaturo. Nenasičene poliestre uvrščamo med nizkomolekularne polimere, ki jih sintetiziramo s kopolimerizacijo aromatskih kislin oziroma anhidridov in različnih diolov. Med vsemi polimeri so nenasičene poliestrske smole zaradi svoje vsestranskosti in nizke cene eden najpomembnejših polimerov (zlasti za izdelavo kompozitov), ki se trenutno uporabljajo po vsem svetu. Poleg tega so zaradi dobrega razpona mehanskih lastnosti, obdelovalnosti, odpornosti proti koroziji, možnosti ojačitve, nizke molekulske mase in nizke cene primerni kandidati za širok spekter aplikacij. UPR so pogosto ojačane z vlakni, predvsem s steklenimi vlakni, zaradi njihove krhke narave. Ojačitve izboljšajo njihove lastnosti, kot so žilavost, negorljivost, prosojnost, toplotna odpornost, trdnost, togost, nizka gostota in drugo [2, 13].

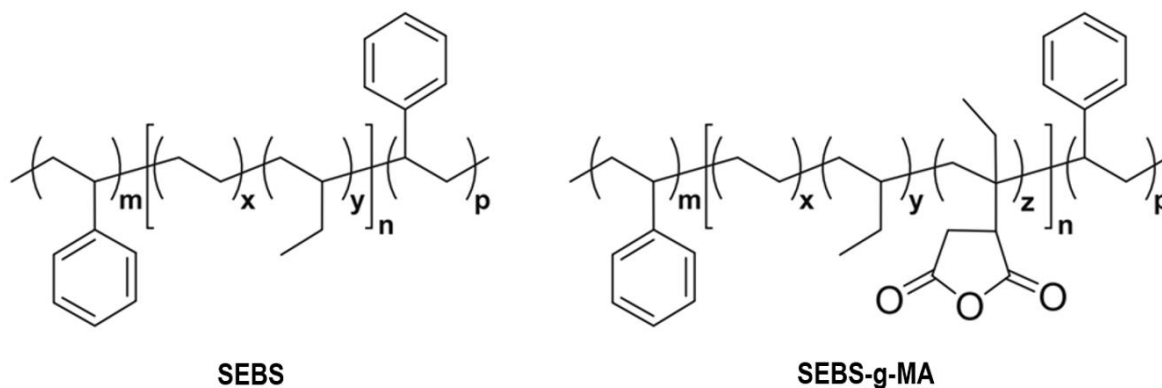


Slika 6: UPR, ojačan s steklenimi vlakni, pridobljen iz industrijskega odpada

3.1.3 Kompatibilizator

Večina polimernih materialov je nemešljivih in jih ni mogoče same zmešati skupaj, ne da bi prišlo do ločevanja faz. Kompatibilizatorji so torej spojine, ki omogočajo, da se nemešljivi polimeri zmešajo v homogeno spojino, ki ima boljšo stabilnost. Kompatibilizatorji optimizirajo površinsko oziroma medfazno napetost, stabilizirajo morfologijo proti visokim obremenitvam in povečajo adhezijo med fazami v trdnem stanju. Posledica uporabe kompatibilizatorja je izboljšanje mehanskih lastnosti polimera oziroma kompozita [23].

V diplomskem delu smo za pripravo kompozita uporabili kompatibilizator s trgovskim imenom Taipol 7126, proizvajalca TSRC Corporation. Nahajal se je obliki granul, je prozoren, linearni blok-kopolimer na osnovi stirena in etilena/butandiena (SEBS) z grafitiranim malein anhidridom (SEBS-g-MA); struktura obeh je prikazana na sliki 7. Uporablja se kot modifikator inženirskih (termoplastičnih) polimerov in kompozitov [24].



Slika 7: Struktura SEBS (levo) in SEBS-g-MA (desno) [25]

3.1.4 Antioksidant

Oksidacija je verižna kemijska reakcija, pri kateri nastanejo (prosti) radikali. Reakcija je v polimerih (kot tudi drugih skupinah izdelkov in materialov) nezaželena, saj povzroča degradacijo materiala. Po navadi nas skrbi oksidacija, ki poteka zaradi prisotnosti kisika na prostem zraku (t. i. avtooksidacija), saj lahko ta poslabša lastnosti nekega materiala postopoma skozi čas. Antioksidanti so spojine, ki zavirajo reakcijo oksidacije, tako da reagirajo z radikali, kar omogoči ohranjanje želenih lastnosti polimera dalj časa [26].

V diplomskem delu smo za pripravo kompozita uporabili antioksidant s trgovskim imenom AT-10. Nahaja se v obliki belega prahu in se pogosto uporablja s PE, PP, PS, PA, POM, ABS, PVC in sintetičnimi gumami.

3.2 Sestava kompozita

Naš kompozit je bil sestavljen iz ABS, ki je služil kot termoplastična matrica kompozita; nenasičene poliestrske smole, ojačane s steklenimi vlakni, ki je služila kot armatura kompozita; kompatibilizatorja, s katerim smo dosegli homogeno (zmešljivo) spojino in antioksidanta, s katerim smo preprečevali degradacijo materiala. Naše spojine smo kompavndirali v material, katerega smo nabrizgali v testne epruvete, ki smo jih uporabili za karakterizacijo našega kompozita.

Izdelali smo pet različnih serij oziroma vzorcev kompozitnega materiala (označeni od 00 do 04). Vzorec 00 je bil 100 % ABS, ki je bil namenjen za primerjavo. Vzorca 01 in 02 sta oba vsebovala 5 % UPR, ojačane s steklenimi vlakni. Vzorec 01 je imel 1 % kompatibilizatorja, vzorec 02 pa 5 %. Vzorca 03 in 04 sta imela enako variirani vsebnosti kompatibilizatorja (03 z 1 % in 04 s 5 %), vsebnost UPR, ojačane s steklenimi vlakni, pa smo povišali na 30 %. Točna formulacija je navedena v tabeli 2, slika materialov pred kompavndiranjem pa je na sliki 8.

Tabela 2: Sestava vzorcev

| Vzorec | % ABS | % UPR | % AT-10 | % Taipol 7126 | Masa ABS (g) | Masa UPR (g) | Masa AT-10 (g) | Masa Taipol 7126 (g) | Skupna masa (g) |
|--------|-------|-------|---------|---------------|--------------|--------------|----------------|----------------------|-----------------|
| 00 | 100 | 0 | 0,0 | 0 | 2000 | 0 | 0 | 0 | 2000 |
| 01 | 93,7 | 5 | 0,3 | 1 | 1874 | 100 | 6 | 20 | 2000 |
| 02 | 89,7 | 5 | 0,3 | 5 | 1794 | 100 | 6 | 100 | 2000 |
| 03 | 68,7 | 30 | 0,3 | 1 | 1374 | 600 | 6 | 20 | 2000 |
| 04 | 64,7 | 30 | 0,3 | 5 | 1294 | 600 | 6 | 100 | 2000 |



Slika 8: Materiali vzorcev pred kompavndiranjem

3.3 Ekstrudiranje in brizganje

Odpadni ABS smo najprej zmleli z uporabo mlinov za mletje termoplastov WANNER (slika 9). Vse materiale smo zmešali v razmerjih, ki so podane v tabeli 2. Skupaj smo zmešali vse materiale, razen UPR, ojačan s steklenimi vlakni, katerega smo odmerili in prvotno pustili samega. Zmešane materiale smo kompavndirali na dvopolžnem ekstruderju LABTECH-LTE 20-44 (slika 10), katerega premer znaša 20 mm, razmerje L/D pa 44. Materiali so bili nasuti v zalogovnike, pritrjene na avtomatične dozirnike BALANCE. Ti dozirniki so omogočili nastavljanje razmerij dodajanja materialov, v našem primeru sta to bili razmerji dodajanja, vseh materialov razen duroplasta, katere smo dodali na začetku ekstruderja in duroplast (UPR, ojačan s steklenimi vlakni), katerega smo dodali na sredini ekstruderja.



Slika 9: Mlin za mletje termoplastov



Slika 10: Dvopolžni ekstruder z vodno kopeljo in dozirniki

Hitrost (oziroma obrate) ekstruderja smo poskusili prilagoditi tako, da se filament materiala, tekom vodenja skozi vodno kopel, kolikor se le da, ni trgal. Parametri ekstrudiranja so navedeni v tabeli 3. Ekstrudiran filament smo na koncu, s pomočjo granulatorja SHEER SGS 25-E4 (slika 11), granulirali na ustrezno majhne granule, katere smo nato dali sušiti v sušilne omare (pri 85 °C), tako da smo dosegli osušitev materiala na vlažnost (ne več kot) 0,1 %.

Tabela 3: Parametri ekstrudiranja

| | Nastavljene vrednosti |
|---------------------------------------|---|
| Temperaturni profil od lijaka do šobe | 165, 170, 175, 180, 185, 190, 200, 200, 200 in 200 °C |
| Obrati ekstruderja | 500 obr./min |
| Kapaciteta doziranja | 4,00 kg/h |



Slika 11: Granulator filameta

Vzorci oziroma njihove testne epruvete (slika 12) smo brizgali na brizgalnem stroju ARBURG, ALLROUDER 320 C500-100 GOLDEN EDITION, ki ima premer polža 20 mm in maksimalno zapiralno silo 50 ton (oziroma 500 kN). V orodju, vpetem v stroj, smo brizgali testne epruvete po standardih ISO 527 in ISO 178, z izmenjavo vložka v orodju pa še epruvete standardno s ISO 179. Za vsak vzorec smo nabrizgali 160 testnih epruvet. Od teh jih je polovica bila skladna s standardom ISO 527, druga polovica pa s standardoma ISO 178 in ISO 179, od te druge polovice smo nabrizgali 20 epruvet z zarezo (torej standardno s ISO 179). Parametri brizganja so prikazani v tabeli 4. Vse testne epruvete smo tudi označili s številkami od 01 do 80, za vsako serijo enako po vrsti, kot so bile nabrizgane.



Slika 12: Nabrizgane epruvete vzorcev in odvečen material

Tabela 4: Parametri brizganja

| | Nastavljene vrednosti |
|--|--------------------------------------|
| Temperature cilindra od šobe do lijaka | 185, 190, 195, 200 in 200 °C |
| Pot plastificiranja | 30,5 mm |
| Dekompresija | 2 mm |
| Obrati plastificiranja | 60 obr./min |
| Protitlak plastificiranja | 10 bar |
| Točka preklopa | 10 mm |
| Hitrost brizganja | 50 mm/s ter zadnjih 8 mm z 20 mm/s |
| Naknadni tlak | 1000 bar za 5,1 s in 50 bar za 0,1 s |
| Čas hlajenja | 10 s |

3.4 Karakterizacijske metode

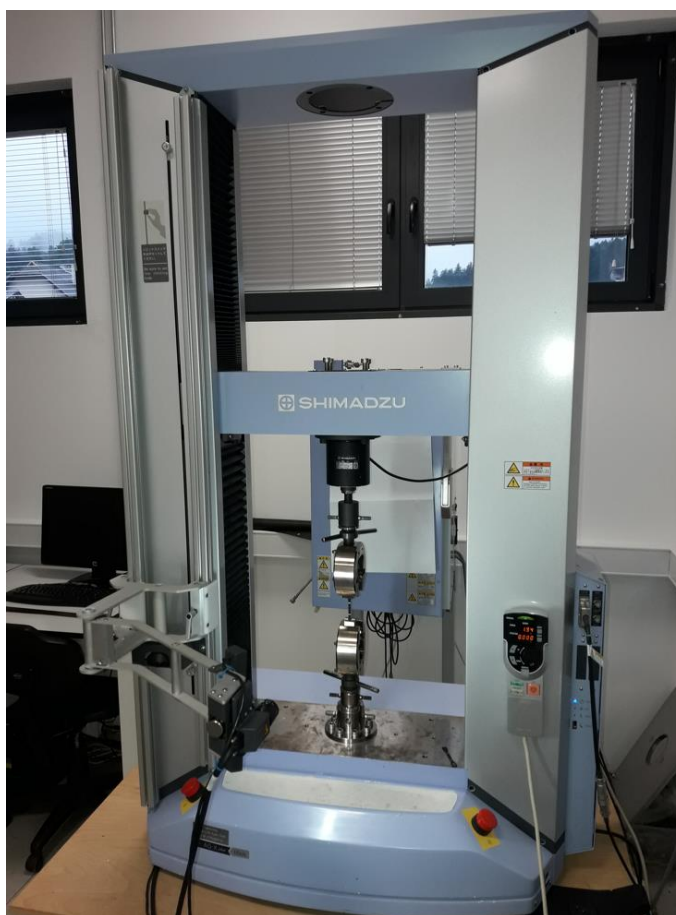
Za ovrednotenje uspešnosti oziroma splošneje za ugotavljanje lastnosti našega kompozita, smo uporabili v nadaljevanju navedene mehanske in termične analize.

3.4.1 Natezni test

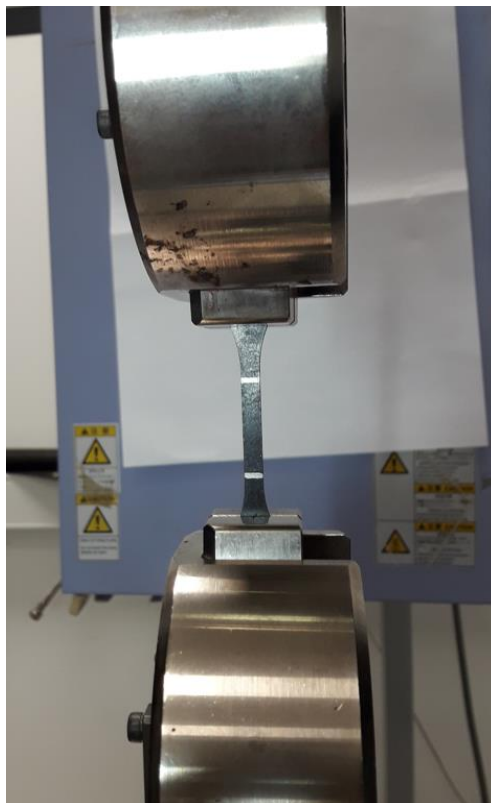
Natezni test je eden od temeljnih raziskav za določanje mehanskih lastnosti materiala. Natezni test spada med kvazistatične teste, kar pomeni, da opisuje deformacijsko obnašanje materiala pod enkratno in kratkotrajno obremenitvijo. Preizkušanece raztegujemo s konstantno hitrostjo pod definiranimi okoljskimi pogoji vse do pretrga.

Pri tem se zabeleži krivulja sila-raztezek, iz katere se lahko izračuna krivulja napetost-deformacija. Z nateznim testom lahko torej določimo togost, trdnost, duktilnost in absorpcijo energije, odvisno od (hitrosti) raztezka, specifično lahko določimo vrednosti (nateznega) E modula (E_t), ki se meri v gigapaskalih (GPa), natezno trdnost (σ_m), merjeno v megapaskalih (MPa), raztezek pri natezni trdnosti (ϵ_m), merjen v odstotkih (%), pretržno trdnost (σ_{tb}), merjeno v megapaskalih (MPa) in raztezek pri pretrgu (ϵ_{tb}), merjen v odstotkih (%) [27].

Natezni test smo izvajali na FTPO, v laboratoriju za mehansko karakterizacijo, na tamkajšnjem univerzalnem trgalnem stroju SHIMADZU AG-X PLUS (slika 13). Vse vzorce smo previdno vpeli v stroj (slika 14), pri čemer smo pazili, da so vpeti čim bolj enako, da znižamo varianco testov. Vsi testi so bili izvedeni skladno s standardom ISO 527. Po standardu ISO 527 se epruveta razteza oziroma se vpenjalni (natezni) čeljusti razmikata s hitrostjo 1 mm/min. Začetna razdalja med čeljustma je 50 mm. Natezni E modul ali Youngov modul, ki je definiran kot razmerje med raztezkom in napetostjo v območju njune proporcionalnosti (ali drugače v območju veljavnosti Hookovega zakona), se je med testom zaznaval do 0,4 % raztezka. Za vsakega od naših vzorcev smo izvedli pet nateznih testov in izračunali povprečne vrednosti ter standardne deviacije njihovih nateznih lastnosti.



Slika 13: Stroj za natezni in upogibni test



Slika 14: Vpeti vzorec za natezni test

3.4.2 Upogibni test

Podobno kot natezni testu je tudi upogibni test eden od glavnih in pogosto uporabljenih kvazistatičnih testov za določanje mehanskih lastnosti materialov. Pomemben je za določanje karakterističnih vrednosti polimerov in vlaknastih kompozitnih materialov. Obstajata tritočkovni in štiritočkovni test, vendar se dandanes pogosteje uporablja enostavnejši tritočkovni test. Pri upogibnem testu preizkušance deformiramo (tj. upogibamo), na sredini z določeno hitrostjo, pri čemer merimo odziv materiala. Pri tem lahko določimo upogibni E modul (E_f), merjen v gigapaskalih (GPa), maksimalno upogibno trdnost (σ_{fM}), merjeno v megapaskalih (MPa), upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti (ϵ_{fM}) in upogibni raztezek pri poružitvi (ϵ_{fB}), ki sta oba merjena v odstotkih (%) [27].

Enako kot natezni test smo upogibni test izvajali na FTPO, v laboratoriju za mehansko karakterizacijo, na univerzalnem trgalnem stroju SHIMADZU AG-X PLUS (slika 13). Uporabili smo tritočkovni upogibni test, skladno s standardom ISO 178 (slika 15). Po standardu ISO 178 se epruveta upogiba oziroma se (upogibni) čeljusti bližata s hitrostjo pomika 2 mm/min. Razdalja med stranskima oporoma je bila 64 mm oziroma oddaljenosti stranskih opor od srednje, navzdol pomikajoče se opore, sta znašali 32 mm na vsako stran od srednje. Za vsak vzorec smo izmerili lastnosti petih epruvet, iz česar smo izračunali povprečne vrednosti in standardne deviacije upogibnih lastnosti našega materiala.

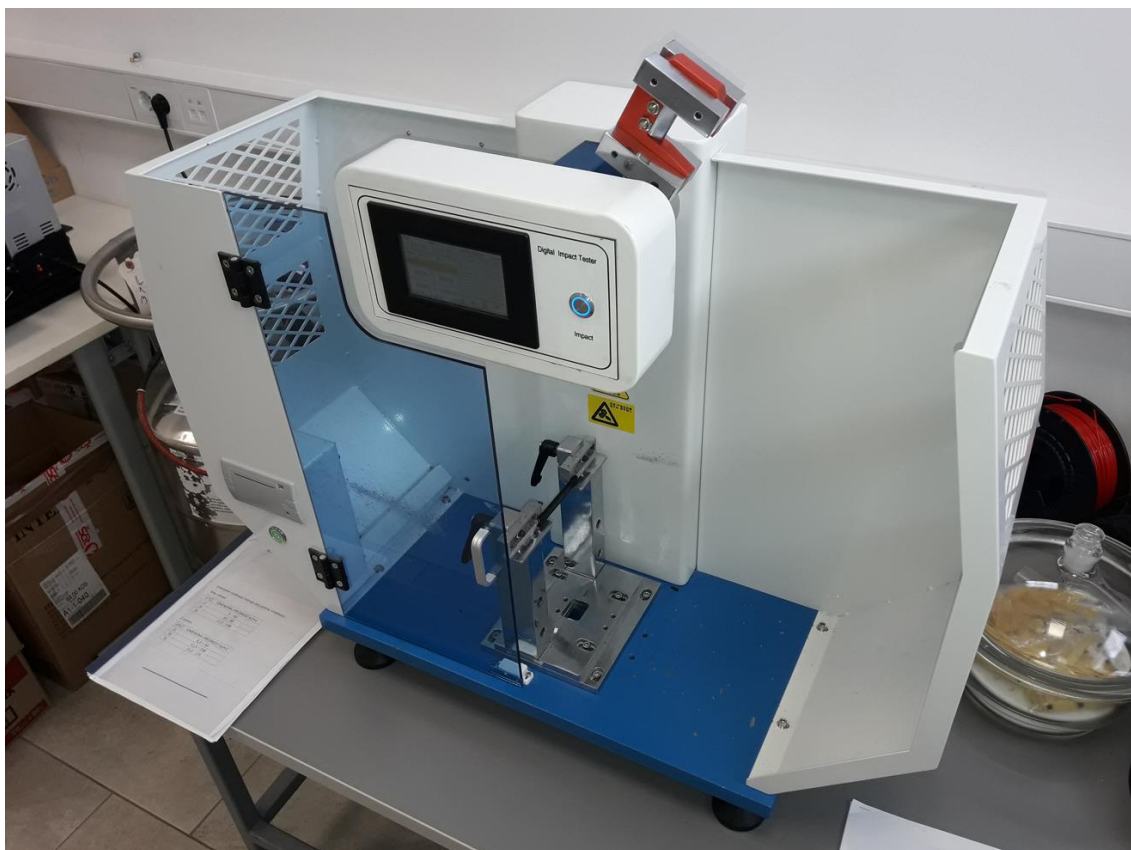


Slika 15: Vzorec, umeščen za upogibni test

3.4.3 Udarna žilavost po Charpyju

S Charpyjevim testom določamo odpornost materiala proti udarnim obremenitvam. Pri testu z nihajnim kladivom, ki je (med testom) v prostem padu, na sredini udarimo (oziroma obremenimo) preizkušanec. Preizkušanec lahko ima zarezo (za žilave materiale) ali pa je brez zareze. Pri testu merimo začetno višino nihala (tj. kladiva pred udarcem) in končno višino nihala (tj. po zlomu), pri znani masi oziroma energiji, s katero nihalo udari v preizkušanec. S tem lahko določamo udarno žilavost in zarežno udarno žilavost materialov, ki se merita v kilodžulih na kvadratni meter (kJ/m^2). Test se imenuje po njegovem izumitelju in uveljavitelju, francoskem znanstveniku Georgesu Charpyju [27].

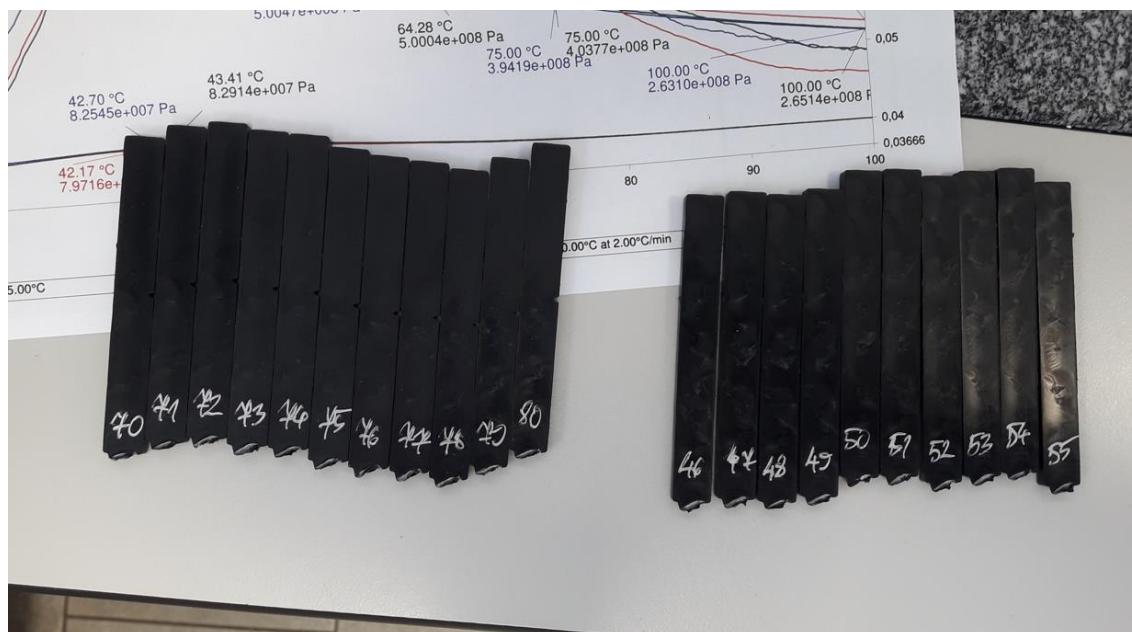
Test udarne žilavosti smo izvajali na FTPO, v laboratoriju za mehansko karakterizacijo, na tamkajšnji napravi za merjenje udarne žilavosti LY-XJJDS (slika 16). Na vseh epruveh smo izvedli udarni test po Charpyju, skladno s standardom ISO 179 (slika 17). Po tem standardu je razdalja med oporoma na stroju za udarno žilavost 60 mm. Pri Charpyjevem testu smo za epruvete vzorcev 00 uporabili 5 J kladivo, pri obeh vrstah epruveh (tj. z zarezo in brez zareze). Za epruvete brez zareze, vzorcev 01 in 02, smo uporabili kladivo 2 J in za vse ostale epruvete in vzorce smo uporabili kladivo 1 J. Za vsak vzorec smo uporabili dvajset epruveh (slika 18) in s tem izvedli dvajset testov, deset testov z epruvetami z zarezo in deset z epruvetami brez zareze. Za vsaki vzorec smo izračunali povprečne vrednosti in standardne deviacije udarne žilavosti. Kljub uporabi najbolj energetske (masovne) 5 J kladive se epruvete brez zareze vzorca 00 niso zlomile.



Slika 16: Stroj za udarno žilavost (Charpyjev test)



Slika 17: Vzorec, umeščen za Charpyjev test (brezzarezni)



Slika 18: Epruvete za Charpyjev test (za en vzorec)

3.4.4 Dinamična mehanska analiza

Dinamična mehanska analiza (angl. Dynamic Mechanical Analysis ali DMA) je tehnika, ki se pogosto uporablja za opredelitev mehanskih lastnosti materiala v odvisnosti od temperature, časa, frekvence, napetosti, atmosfere ali kombinacije teh parametrov. Pri DMA se na vzorec ciklično (oziroma sinusoidno) nanaša majhna deformacija, kar omogoča proučevanje odziva materiala na obremenitev, temperaturo in frekvenco. Z DMA lahko merimo dinamični E modul (E'), ki se praviloma meri v gigapaskalih (GPa), temperaturo toplotnega odklona ali popačenja (angl. Heat Deflection Temperature oziroma angl. Heat Distortion Temperature ali HDT), ki se meri v stopinjah Celzija ($^{\circ}\text{C}$) pri določeni obremenitvi, modul izgub (E''), ki je izmerjen v megapaskalih (MPa) pri neki temperaturi in faktor izgub ($\tan \delta$), ki je brezdimenzijska vrednost. Mogoče je tudi določiti fazne prehode, kot so temperature tališča in tečenja ter temperature steklastega prehoda [28].

Analizo DMA smo izvajali na FTPO, v laboratoriju za termično karakterizacijo, na tamkajšnjem dinamičnem mehanskem analizatorju PERKIN ELMER DMA 8000 (slika 19). Vse vzorce smo odrezali in vpeli v aparaturo in testirali po metodi dvojne prižeme. Za vsak vzorec smo testirali po eno epruveto (slika 20) z amplitudo 0,02 mm in frekvenco 1 Hz. Tekom analize smo segrevali odrezano epruveto od $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ s hitrostjo ogrevanja $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Slika 19: Dinamični mehanski analizator



Slika 20: Epruvete od analize DMA

3.4.5 Termogravimetrična analiza

Termogravimetrična analiza (angl. Thermogravimetric analysis ali TGA) je tehnika, pri kateri se masa snovi oziroma vzorca spremlja kot funkcija temperature ali časa, ko je vzorec podvržen nadzorovanemu spreminjanju temperature v nadzorovani atmosferi. Naprava za TGA je sestavljena iz posode za vzorec, ki je pritrjena na visokonatančno tehtnico. Ta posoda je v komori in se med poskusom segreva ali ohlaja z določeno hitrostjo. Med poskusom merimo spreminjajočo se maso vzorca. S TGA lahko določimo (temperaturo) degradacije (T_d) in sestavo materiala, specifično lahko določimo prisotnost anorganskih polnil in vlaken [29].

Analizo TGA smo izvajali na FTPO, v laboratoriju za termično karakterizacijo, na termogravimetričnem analizatorju TGA/DSC 3+, proizvajalca METTLER TOLEDO (slika 21). Od naših epruвет smo odščipnili majhen košček vzorca, ki smo ga nato vstavili v TGA. Vse vzorce smo testirali po enaki metodi. Najprej smo vzorce segrevali od 40 °C do 550 °C s hitrostjo 10 K/min, v dušikovi (N_2) atmosferi, pri pretoku dušika 20 ml/min. Nato smo preklpili na kisikovo (O_2) atmosfero, kjer smo še pri 20 ml/min pretoku kisika (izotermno) obdržali vzorec pri 550 °C za 10 minut.



Slika 21: Termogravimetrični analizator

3.4.6 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Diferenčna dinamična kalorimetrija (angl. Differential Scanning Calorimetry ali DSC) je tehnika termične analize, s katero se ugotavlja, kako se toplotna kapaciteta (c_p) materiala spreminja glede na temperaturo. Vzorec znane mase nadzorovano segrevamo ali ohlajamo (ali mu vzdržujemo konstantno temperaturo), pri čemer spremljamo spremembe njegove toplotne kapacitete kot spremembe v toplotnem toku. S tem lahko določamo prehode, kot so temperatura taljenja (T_m) in steklastega prehoda (T_g), toplotne kapacitete, talilne entalpije (ΔH_m), reakcijske entalpije, fazne spremembe in stopnjo kristaliničnosti oziroma entalpijo kristalizacije (ΔH_c) [30].

Analizo DSC smo izvajali na FTPO, v laboratoriju za termično karakterizacijo, na diferenčnem dinamičnem kalorimetru METTLER TOLEDO DSC 2 (slika 22). Podobno kot za TGA smo od naših epruвет odščipnili majhen košček vzorca, ki smo ga nato vstavili v (čisti) 40 μ l lonček, katerega smo nato (s pomočjo majhne stiskalnice) zaprli in preluknjali. Mase naših vzorcev so bile med 8 mg in 11 mg, katere smo vse testirali z enako metodo. Test je bil izveden v osmih korakih:

- ohladitev na oziroma izotermni segment pri -50 °C za 5 min,
- segrevanje od -50 °C do 220 °C, s hitrostjo 10 K/min,
- izotermni segment pri 220 °C za 5 min,
- ohlajanje z 220 °C na -50 °C, s hitrostjo 10 K/min,
- izotermni segment pri -50 °C za 5 min,
- segrevanje od -50 °C do 220 °C, s hitrostjo 10 K/min,
- izotermni segment pri 220 °C za 5 min in
- ohlajanje z 220 °C na -50 °C, s hitrostjo 10 K/min.

Pri čemer je vsak korak potekal v dušikovi (N_2) atmosferi, s pretokom dušika 20 ml/min.

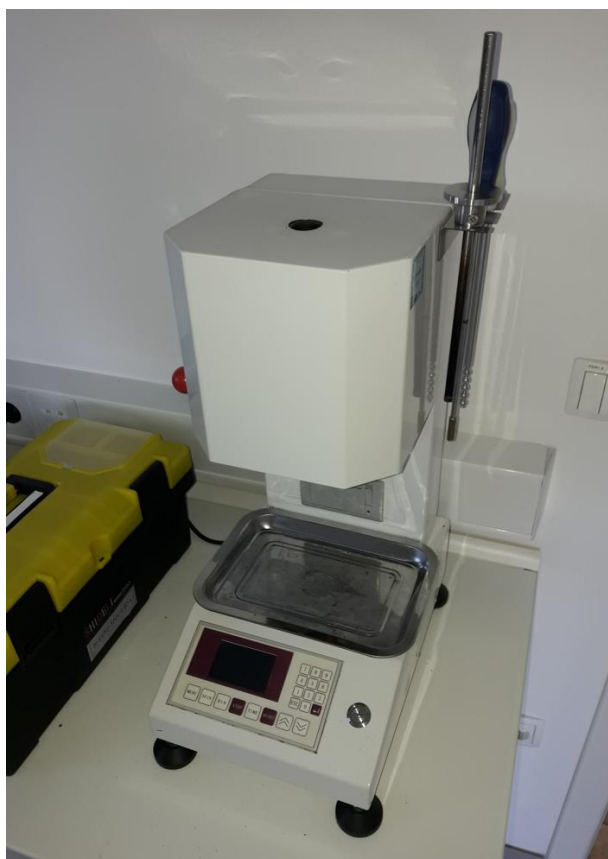


Slika 22: Diferenčni dinamični kalorimeter

3.4.7 Indeks tečenja taline

Indeks tečenja taline (angl. Melt Flow Index ali MFI, tudi angl. Melt Flow Rate ali MFR) je tehnika, pri kateri merimo lahkoto oziroma upor tečenja polimerne taline. Pri testu MFI merimo maso staljenega polimernega materiala, ki je prešla skozi kapilarno specifičnih dimenzij pri točno določeni obremenitvi in temperaturi v desetih minutah. Lahko torej rečemo, da je MFI nekakšna inverzna vrednost viskoznosti oziroma, da nam MFI poda (točkovno vrednost) viskoznosti polimerne taline pri specifični strižni hitrosti in strižni viskoznosti ob določeni temperaturi [27].

Test MFI smo izvedli na FTPO, v laboratoriju za mehansko karakterizacijo, na tamkajšnji napravi za merjenje indeksa tečenja taline LIYI MFI LY-RP (slika 23). Meritve so bile opravljene skladno s standardom ISO 1133. Pri tem testu mora skozi šobo višine (oziroma dolžine) 8 mm in premera luknje 2,095 mm, po 240 sekundah in pod specifično obremenitvijo preteči določena količina polimerne taline (za dolžino odrezkov cca. 20 mm). Pred pričetkom smo granulato osušili na vlažnost pod 0,1 %. Test smo izvedli na granulatu vseh petih vzorcev, pri 220 °C ob obremenitvi (z uteženostjo) 10 kg in časom cikla 5 sekund. Pri vsakem vzorcu smo dobili pet odrezkov, te odrezke smo stehali in iz njihovih povprečnih mas izračunali indekse tečenja talin ter njihove standardne deviacije.



Slika 23: Naprava za merjenje indeksa tečenja taline

3.4.8 Optična mikroskopija

Optična (ali svetlobna) mikroskopija je ena od osnovnih metod za preiskavo (površin) materialov. Omogoča nam ogled slike povečane površine, s čimer lahko opazujemo objekte oziroma vzorce ali strukture, ki so premajhne, da bi jih lahko opazovali s prostim očesom. Pri optični mikroskopiji na vzorec svetimo s svetlobo, pri čem morajo biti opazovani vzorci (ali njihovi deli) dovolj veliki, da za vidno svetlobo predstavljajo motnjo, na kateri se svetloba lomi, skozi katero svetloba preseva ali se v njej absorbira. Ta odbita svetloba nato potuje skozi leče do okularja in očesa ali nekega električnega detektorja, pri čimer dobimo povečano sliko. Problem pri optični mikroskopiji je, da lahko imamo le eno globino polja v ostrini, deli površine, ki pa niso na ravni ostrenja,

pa so zabrisani. Pri optični mikroskopiji imamo tudi omejitve ločljivosti, saj ne moremo opazovati struktur, ki so manjše od valovne dolžine same (vidne) svetlobe, zaradi tega lahko z optičnim mikroskopom dosegamo povečave le do cca. 1500-krat. Obstaja mnogo različnih vrst mikroskopov in tehnik mikroskopiranja, s katerimi lahko opazujemo mnogo manjše strukture in objekte, npr. polarizirana optična mikroskopija (angl. Polarized Optical Microscopy ali POM), vrstična (angl. Scanning Electron Microscopy ali SEM) ali presečna (angl. Transmission Electron Microscopy ali TEM) elektronska mikroskopija, ramanska mikrospektroskopija, mikroskopija na atomsko silo (angl. Atomic Force Microscopy ali AFM) in druge [27, 31].

Optično mikroskopijo smo izvedli na FTPO, v laboratoriju za termično karakterizacijo, na optičnem mikroskopu KEYENCE VHX 7000 (slika 24). Pod mikroskop smo postavili naše vzorce (tj. kar je ostalo od analize TGA), tako da smo lahko videli steklena vlakna. Vzorce smo opazovali pri 100-kratni povečavi, pri čimer smo izmerili steklena vlakna. Iz meritev smo zračunali povprečne dolžine in standardne deviacije dolžin steklenih vlaken za vsaki vzorec. Pogledali smo si tudi povečavo samih steklenih vlaken (torej teh pred ekstrudiranjem) pri 50-kratni povečavi, katerih vzorec smo označili z GF. Da smo dobili boljše slike, smo uporabili mikroskopovo funkcijo sestavljanja več slik v eno skupno sliko, tako da smo lahko dosegli slike, ki imajo več ravni ostrenja.



Slika 24: Optični mikroskop

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Natezne lastnosti

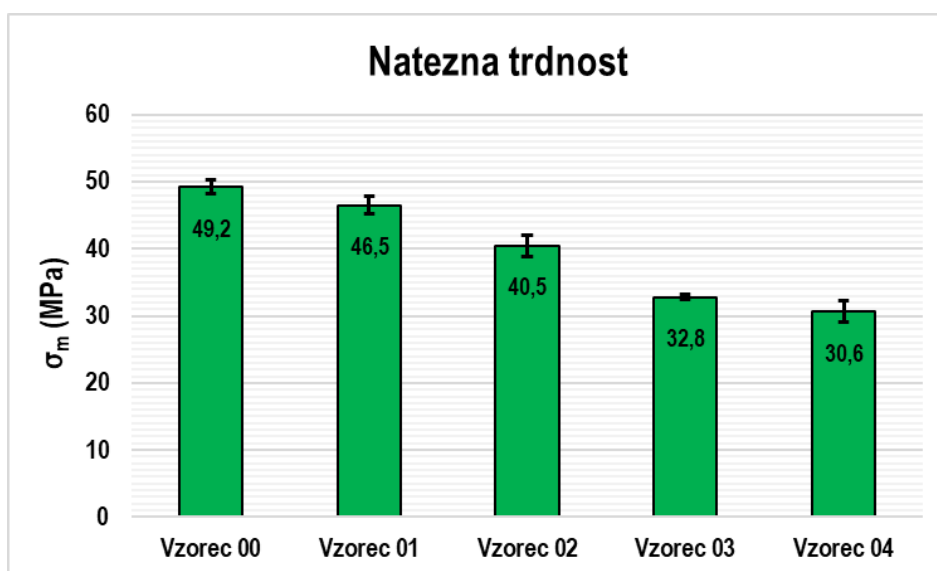
V prilogi 1 so na slikah od 29 do 33 podane krivulje nateznih testov za vsak posamezni vzorec. V tabeli 5 pa so zbrani vsi rezultati meritev teh nateznih testov.

Tabela 5: Tabela za natezni test

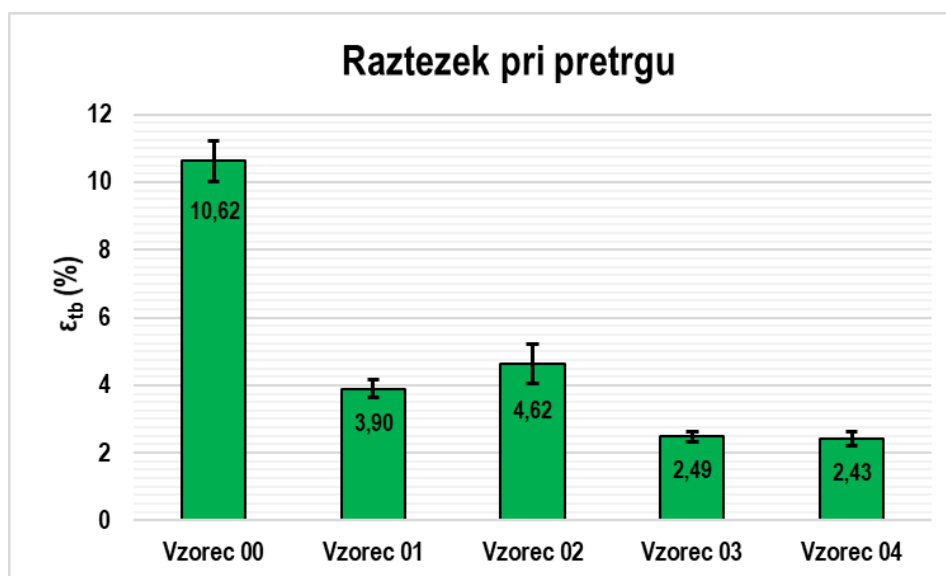
| | E_t (GPa) | σ_m (MPa) | ϵ_m (%) | ϵ_{tb} (%) |
|------------------|-------------|------------------|------------------|---------------------|
| Vzorec 00 | 2,39 ± 0,09 | 49,2 ± 1,0 | 3,53 ± 0,14 | 10,62 ± 0,59 |
| Vzorec 01 | 2,69 ± 0,11 | 46,5 ± 1,3 | 3,46 ± 0,14 | 3,90 ± 0,27 |
| Vzorec 02 | 2,14 ± 0,18 | 40,5 ± 1,6 | 3,42 ± 0,18 | 4,62 ± 0,58 |
| Vzorec 03 | 2,54 ± 0,13 | 32,8 ± 0,4 | 2,46 ± 0,15 | 2,49 ± 0,15 |
| Vzorec 04 | 2,30 ± 0,07 | 30,6 ± 1,6 | 2,41 ± 0,21 | 2,43 ± 0,21 |

Vzorec 00 je bil čisti (recilkiran) ABS oziroma je bil vzorec, narejen iz le matrice našega kompozita brez kakršnih dodatkov. Uporabili smo ga za primerjavo rezultatov ostalih meritev, ali drugače, uporabljen je bil kot referenčni material. Njegov natezni E modul oziroma Youngov modul (E_t) je bil 2,39 GPa, natezna trdnost (σ_m) je bila 49,2 MPa, raztezek pri natezni trdnosti (ϵ_m) je bil 3,53 % in njegov raztezek pri pretrgu (ϵ_{tb}) je znašal 10,62 %. Lahko torej vidimo, da je referenčni vzorec imel najvišjo natezno trdnost, raztezek pri natezni trdnosti in raztezek pri pretrgu od vseh testiranih vzorcev.

Vidimo lahko, da so vsem vzorcem natezna trdnost, raztezek pri natezni trdnosti in raztezek pri pretrgu postopoma padali od vzorca 00 do vzorca 04. Največje razlike so bile med vzorcem 00 in vzorcema 01 in 02 ter med temi vzorci in vzorcema 03 in 04. Iz tega lahko sklepamo, da so se te mehanske lastnosti slabšale (tj. so odvisne) od večanja odstotka armature v kompozitu, saj se je ta povečevala med vzorcema 00 in 01 (iz 0 na 5 %) ter med vzorcema 02 in 03 (iz 5 na 30 %). Edina variacija v teh, z večanjem odstotka armature se padajočih lastnosti, je bila pri raztezk pri pretrgu vzorca 02, ki je bil višji od predhodnega vzorca 01. Ker imata ta dva vzorca enak odstotek armature (5 %), lahko domnevamo, da je za razliko odgovorna variacija v količini kompatibilizatorja. Količino kompatibilizatorja smo variirali med 1 % za vzorca 01 in 03 in 5 % za vzorca 02 in 04. Ker je naš kompatibilizator termoplastični elastomer SEBS, lahko predvidevamo, da je ta odgovoren za višji raztezek (pri pretrgu), saj je splošno sprejeto, da (termoplastični) elastomeri zvišujejo raztezke materialov oziroma kompozitov, katerim so dodani. Lahko torej rečemo, da se nam z višanjem odstotka armature v kompozitu znižuje trdnost, z višanjem količine kompatibilizatorja pa se nam zvišuje raztezek (pri pretrgu), vsaj tam, kjer količina armature nima večjega vpliva kot kompatibilizatorjev učinek zviševanja (kot jo ima pri vseh vzorcih razen vzorcu 02). Natezno trdnost in raztezek pri pretrgu imamo, za lažjo predstavbo, tudi grafično prikazano na slikah 25 in 26.



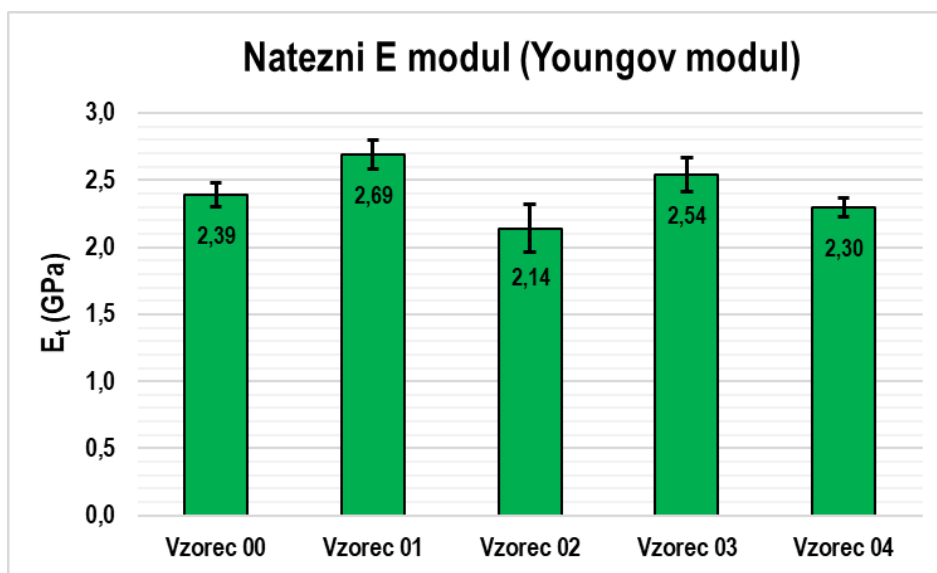
Slika 25: Grafičen prikaz rezultatov meritev natezne trdnosti



Slika 26: Grafičen prikaz rezultatov meritev raztezka pri pretrgu

Če pogledamo vrednosti nateznega E modula (slika 27), lahko vidimo, da ta narašča in pada glede na referenčni material. Najvišji natezni E modul opazimo pri vzorcu 01, drugega najvišjega pa pri vzorcu 03. Odstopanje od referenčnega vzorca 00 je glede na vse ostale vzorce manj kot 13 % navzgor in manj kot 11 % navzdol. Vidimo lahko, da imata vzorca 02 in 04 nižji E modul kot vzorca 01 in 03. Ker imajo vzorci 01 in 02 ter 03 in 04 enako količino armature, lahko sklepamo, da je za vpliv znižanja nateznega E modula odgovorno variiranje količine kompatibilizatorja (med 1 in 5 %). Tako lahko rečemo, da kompatibilizator SEBS v kompozitu zaradi svojih (termoplastično) elastomernih lastnosti znižuje natezni E modul. Vpliv armature na natezni E modul je relativno majhen, vendar lahko rečemo, da armatura (oziroma ojačitev) do neke mere prispeva k višjemu nateznemu E modulu, kar lahko vidimo, če pogledamo E module vzorcev 01 in 03, ki sta višja od modula referenčnega vzorca. To lahko potencialno razložimo pri vzorcu 01, z malo boljšimi interakcijami med ojačitvijo in matrico, pri vzorcu

03 pa lahko sklepamo, da smo že prekoračili optimalno količino armature (glede na količino kompatibilizatorja), saj opazimo manjši natezni E modul, kljub teoretično večji količini ojačitve. Natezna E modula vzorcev 02 in 04 pa sta manjša, ker ima večja količina kompatibilizatorja (in s tem povezano znižanje E modula) domnevno večji vpliv kot zvišanje modula zaradi ojačitvenega učinka armature. V globali lahko tudi rečemo, da se je vsem vzorcem znižala žilavost (tj. površina pod natezno krivuljo) v primerjavi z referenčnim materialom.



Slika 27: Grafičen prikaz rezultatov meritev nateznega E modula

4.2 Upogibne lastnosti

V prilogi 2 so na slikah od 34 do 38 podane krivulje upogibnih testov za vsak posamezni vzorec. V tabeli 6 pa so zbrani vsi rezultati meritev teh upogibnih testov.

Tabela 6: Tabela za upogibni test

| | E_f (GPa) | σ_{fM} (MPa) | ϵ_{fM} (%) | ϵ_{fB} (%) |
|------------------|-----------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Vzorec 00 | $2,08 \pm 0,01$ | $59,4 \pm 0,1$ | $4,76 \pm 0,06$ | $8,16 \pm 0,94$ |
| Vzorec 01 | $2,11 \pm 0,01$ | $57,0 \pm 0,3$ | $4,19 \pm 0,20$ | $5,14 \pm 0,20$ |
| Vzorec 02 | $1,98 \pm 0,00$ | $52,7 \pm 0,1$ | $4,38 \pm 0,07$ | $5,45 \pm 0,21$ |
| Vzorec 03 | $2,56 \pm 0,01$ | $46,3 \pm 1,2$ | $2,15 \pm 0,11$ | $2,19 \pm 0,12$ |
| Vzorec 04 | $2,38 \pm 0,00$ | $43,6 \pm 0,2$ | $2,35 \pm 0,03$ | $2,41 \pm 0,05$ |

Vidimo, da ima referenčni vzorec 00 upogibni E modul (E_f) 2,08 GPa, maksimalno upogibno trdnost (σ_{fM}) 59,4 MPa, upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti (ϵ_{fM}) 4,76 % in upogibni raztezek pri porušitvi (ϵ_{fB}) 8,16 %. Podobno kot pri nateznih testih lahko opazimo, da so se vrednosti maksimalne upogibne trdnosti, upogibnega raztezka pri maksimalni upogibni trdnosti in upogibnega raztezka pri porušitvi postopoma zmanjševale od (referenčnega) vzorca 00 do vzorca 04, z nekaterimi odstopanji. Odstopanja lahko vidimo pri vzorcu 04 in (enako kot pri nateznih testih) pri vzorcu 02, katera lahko, podobno kot pri nateznih lastnostih, razložimo kot vpliv

kompatibilizatorja na izboljšanje razteznih lastnosti kompozita. Za razliko od nateznega E modula, pa lahko pri upogibnem E modulu, vidimo največje izboljšanje modula pri vzorcih 03 in 04. Iz tega lahko sklepamo, da ima armatura večji vpliv na upogibne kot na natezne lastnosti. Kljub temu pa izgleda, da ima kompatibilizator podoben vpliv na upogibni E modul, kot ga ima ta na natezni E modul, ker opazimo, da imata vzorca 02 in 04 nižji upogibni E modul kot vzorca 01 in 03, kateri vpliv lahko pripišemo kompatibilizatorju, saj ta znižuje E modul in ga je manj v vzorcih 01 in 03 (1 %) kot v vzorcih 02 in 04 (5 %). Iz vsega tega lahko rečemo, da ima armatura večji vpliv na togost kompozita, kot ga ima na (natezno) trdnost kompozita.

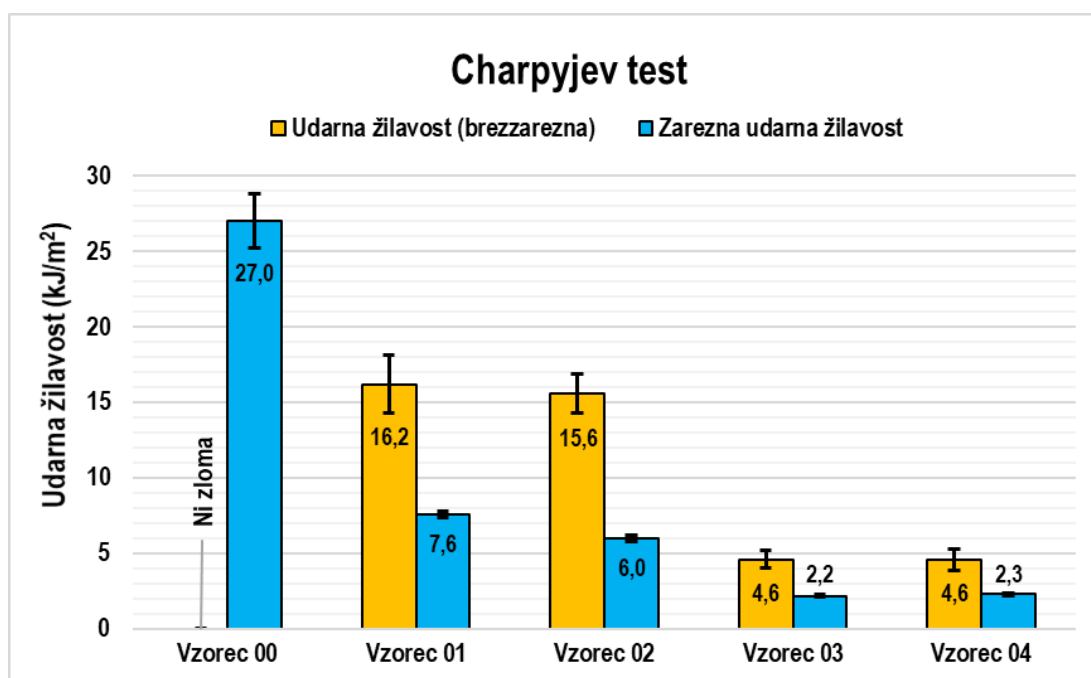
4.3 Udarna žilavost

V tabeli 7 so zbrani rezultati testa udarne žilavosti (z in brez zareze) po Charpyjevi metodi. Prav tako so na sliki 28 za lažjo predstavbo grafično prikazani rezultati tega (Charpyjevega) testa udarne žilavosti.

Tabela 7: Charpyjev test – udarna žilavost – zbrani rezultati

| | Udarna žilavost (kJ/m ²) | Standardna deviacija (kJ/m ²) | Zarezna udarna žilavost (kJ/m ²) | Standardna deviacija (kJ/m ²) |
|------------------|--------------------------------------|---|--|---|
| Vzorec 00 | Ni zloma | / | 27,0 | 1,8 |
| Vzorec 01 | 16,2 | 1,9 | 7,6 | 0,2 |
| Vzorec 02 | 15,6 | 1,3 | 6,0 | 0,2 |
| Vzorec 03 | 4,6 | 0,6 | 2,2 | 0,1 |
| Vzorec 04 | 4,6 | 0,7 | 2,3 | 0,1 |

Iz rezultatov opazimo, da je imel najboljšo udarno žilavost referenčni vzorec 00. To drži pri Charpyjevem testu z zarezo, kot tudi pri tem brez zareze. Pri testu brez zareze (vzorca 00) do zloma celo ni prišlo, kljub uporabi največjega 5 J kladiča. Vidimo lahko, da so glede na referenčni material lastnosti udarne žilavosti pri vseh vzorcih upadle. Največja razlika je bila (poleg referenčnega) med vzorcema 01 in 02 ter vzorcema 03 in 04, kjer se jasno opazi upad (zareznih kot tudi brezzareznih) udarnih lastnosti. Glede na to, da se med vzorci 01 in 02 ter 03 in 04 poveča odstotek armature iz 5 % na 30 %, lahko sklepamo, da povišanje odstotka armature negativno vpliva na udarno žilavost kompozita. Prav tako lahko opazimo, da zarezna (in brezzarezna) udarna žilavost med vzorcema 01 in 02, kot tudi med vzorcema 03 in 04, ni zelo različna. Med vzorcema 03 in 04 je (brezzarezna) udarna žilavost dejansko enaka, zarezna pa pri vzorcu 04 celo naraste za cca. 5 %. Glede na dejstvo, da je edina razlika med vzorcema 01 in 02 ter vzorcema 03 in 04 količina uporabljenega kompatibilizatorja, lahko domnevamo, da ima kompatibilizator zanemarljiv vpliv na lastnosti udarne žilavosti. Iz znižanja udarnih lastnosti kompozita lahko tudi sklepamo, da so interakcije med matrico in ojačitvijo (steklenimi vlakni) silno slabe, saj bi naj dodatek (vlaknastih) ojačitev praviloma izboljšal udarne lastnosti nekega kompozitnega materiala, česar pa ne opazimo pri teh rezultatih.



Slika 28: Grafično predstavljeni rezultati udarne žilavosti z in brez zarez (Charpyjevega testa)

4.4 Analiza DMA

V prilogi 3 so na slikah od 39 do 43 podane krivulje testov DMA za vsak posamezni vzorec. V tabeli 8 pa so zbrani rezultati teh analiz DMA.

Tabela 8: DMA – zbrani rezultati

| | E' pri 30 °C (GPa) | HDT pri 500 MPa (°C) | E" (MPa) | tan δ (/) |
|-----------|--------------------|----------------------|------------------|--------------------|
| Vzorec 00 | 1,94 | 109 | 282 (pri 109 °C) | 1,666 (pri 118 °C) |
| Vzorec 01 | 1,94 | 108 | 277 (pri 107 °C) | 1,629 (pri 116 °C) |
| Vzorec 02 | 1,83 | 107 | 259 (pri 107 °C) | 1,580 (pri 116 °C) |
| Vzorec 03 | 2,27 | 103 | 287 (pri 100 °C) | 1,411 (pri 112 °C) |
| Vzorec 04 | 2,03 | 103 | 264 (pri 102 °C) | 1,330 (pri 122 °C) |

Za vzorce kompozitov smo izmerili dinamični E modul (E') pri temperaturi 30 °C, modul izgub (E"), faktor izgub (tan δ) in temperaturo toplotnega odklona (HDT) pri obremenitvi 500 MPa. V praksi se temperatura toplotnega odklona pogosto laično imenuje kar temperatura uporabnosti (plastike ali kompozita). Iz rezultatov lahko vidimo, da se dinamični E modul v relativnem pogledu ujema z nateznimi in upogibnimi E moduli. Seveda so vrednosti dinamičnega E modula, podobno kot vrednosti med nateznim in upogibnim E modulom, malo različne, vendar se dobro ujemajo po njihovem vrstnem redu. Vidimo, da je vzorec 02 imel najslabši E modul (pri vseh testnih metodah), iz česar lahko ugotovimo, da večja količina kompatibilizatorja zmanjšuje vrednost E modula. Tej ugotovitvi tudi pripomore dejstvo, da sta pri vseh testnih metodah E modulov imela vzorca 02 in 04, katera imata več kompatibilizatorja (5 %), manjša E modula kot vzorca 01 in 03, ki imata manj kompatibilizatorja (1 %). Vidimo lahko tudi,

da imata vzorca 03 in 04 po navadi zmeraj višje E module kot ostali vzorci, kar je pričakovano glede na to, da (vlaknaste) ojačitve (po navadi) izboljšajo E module materialov in ta vzorca vsebujeta največ armature (in posledično tudi ojačitve).

Pri vrednostih temperatur toplotnega odklona lahko vidimo, da so bile razlike dokaj majhne. Z večanjem odstotka armature se je temperatura uporabnosti zmanjševala, vendar se je od referenčnega vzorca 00 zmanjšala le za (največ) 5,5 %. Vpliv kompatibilizatorja je (pri temperaturah uporabnosti) bil zanemarljiv. Vidimo lahko, da je imel referenčni vzorec najvišji faktor izgub, po katerem so faktorji izgub postopoma in zaporedoma padali. To pomeni, da so se dušilne lastnosti (dušenje vibracij) kompozita z večanjem odstotka armature kot tudi z večanjem količine kompatibilizatorja postopoma slabšale. Če uporabimo vrh faktorja izgub kot metodo za določitev temperatur steklastega prehoda, opazimo, da ima vzorec 04 najvišji T_g , vzorec 03 pa najnižjega. Pričakovano bi bilo, da bi se T_g kompozitov spreminjala postopoma z večanjem odstotka armature, vendar lahko glede na raznolikost temperatur domnevamo, da je prišlo do nekoliko slabše mešljivosti med matrico in armaturo, ali drugače, da smo imeli slabše medfazne interakcije v kompozitu. Same vrednosti faktorja izgub pa nam povedo, koliko energije se nepovratno izgubi po njenem vnosu v kompozit, pri čemer pa vidimo, da kompatibilizator pripomore k manjšanju teh izgub.

4.5 Analiza TGA

V prilogi 4 so na slikah od 44 do 48 podane krivulje testov TGA za vsak posamezni vzorec. V tabeli 9 pa so zbrani rezultati meritev izvedenih analiz TGA.

Tabela 9: Tabela za TGA

| | T_{d1} (°C) | Razpad 1 (%) | T_{d2} (°C) | Razpad 2 (%) | Vsebnost saj (%) |
|-----------|---------------|--------------|---------------|--------------|------------------|
| Vzorec 00 | 423,5 | 98,0 | 437,2 | 1,8 | 0,2 |
| Vzorec 01 | 420,3 | 97,2 | 438,9 | 1,9 | 0,9 |
| Vzorec 02 | 420,7 | 97,2 | 440,4 | 1,9 | 0,9 |
| Vzorec 03 | 419,5 | 93,2 | 440,1 | 2,3 | 4,5 |
| Vzorec 04 | 419,9 | 93,2 | 440,0 | 2,1 | 4,7 |

Pri vseh vzorcih smo opazili dva minimuma na (DTG) termogramu. Ta minimuma predstavljata temperaturi degradacije (T_{d1} in T_{d2}). Prva temperatura degradacije predstavlja razpad matrice ABS, druga pa razpad (SEBS) kompatibilizatorja. Opazimo lahko, da se prva temperatura degradacije zaporedoma manjša, vendar je sprememba silno majhna, saj se temperatura zniža za manj kot 1 %. Podobno opazimo tudi pri drugi temperaturi degradacije, le da pri njej temperatura zaporedoma narašča, vendar enako kot pri T_{d1} se temperature spremenijo za manj kot 1 %. To pomeni, da kompatibilizator (kot tudi ostali dodatki) drastično ne vpliva na temperaturo degradacije. Pri vzorcu 00 bi pričakovali le eno temperaturo degradacije, saj vzorec vsebuje le matrico (ABS). Prisotnost druge temperature razpada (kot tudi neničelne vrednosti v vsebnosti saj) je lahko anomalija, lahko pa jo tudi razložimo z vnosom nečistoč v matrico, med procesom reciklaže (ali ekstrudiranjem) materiala.

Vidimo lahko, da razpad 1 predstavlja skoraj celoten razpad med testom. Razpad 2 pa znaša le cca. 2 % pri vseh vzorcih. Ta drugi razpad predstavlja preklon iz (inertne) dušikove (N₂) atmosfere na (oksidativno) kisikovo (O₂) atmosfero, ki se zgodi ob koncu testa. Ostali (nerazpadel) predel pa je zajet pod vsebnost saj, ki predstavljajo ostanek anorganskega dela vzorcev. Ta anorganski del so steklena vlakna, ki so del (UPR) armature. Lahko vidimo, da naraščajo zaporedoma z vzorci, kar je logično, saj naraščajo skupaj z odstotkom armature v kompozitu. Opazimo lahko, da predstavljajo steklena vlakna dejansko manj kot eno petino mase uporabljene armature.

4.6 Analiza DSC

V prilogi 5 so na slikah od 49 do 53 podane krivulje testov DSC za vsak posamezni vzorec. V tabeli 10 pa so zbrani rezultati meritev, izvedenih analiz DSC.

Tabela 10: Tabela za DSC

| Vzorec | Drugo segrevanje – Segment 6 | | | | | | Prvo ohlajanje – Segment 4 | | | |
|--------|------------------------------|----------------------|----------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|----------------------------|-----------------------|---------------------|------------------------|
| | T _{m1} (°C) | T _{m2} (°C) | T _{m3} (°C) | ΔH _m (J/g) | T _g (°C) | ΔC _p (J/gK) | T _c (°C) | ΔH _c (J/g) | T _g (°C) | ΔC _p (J/gK) |
| 00 | 41,8 | 66,9 | 139,2 | 2,37 | 106,0 | 0,328 | 121,0 | 2,16 | 101,2 | 0,128 |
| 01 | 40,4 | 68,1 | 139,1 | 2,19 | 104,6 | 0,256 | 120,5 | 1,59 | 100,0 | 0,149 |
| 02 | 40,5 | 66,8 | 138,4 | 1,97 | 104,2 | 0,226 | 126,0 | 1,45 | 100,0 | 0,107 |
| 03 | 41,3 | 67,8 | 137,1 | 1,76 | 99,2 | 0,238 | 123,3 | 1,32 | 93,1 | 0,158 |
| 04 | 39,8 | 66,5 | 134,3 | 1,25 | 99,2 | 0,215 | 126,0 | 0,90 | 94,8 | 0,111 |

Prvo segrevanje pri analizi DSC je bilo namenjeno brisanju termične zgodovine vzorca. Rezultati prvega segrevanja se zato ne upoštevajo, ker niso verodostojni, saj nanje vpliva predelava materiala. Za karakterizacijo smo uporabili podatke, pridobljene iz drugega segrevanja, ki so označeni kot segment 6 (in so v prilogi 5 na grafih krivulj v modri barvi), in podatke iz prvega ohlajanja, ki so označeni kot segment 4 (in so na grafih priloge 5 v rdeči barvi). Če pogledamo vrednosti spremembe specifične toplote (ΔC_p), lahko vidimo, da ta načeloma pada po vzorcih. To pomeni, da se zmanjšuje količina energije (oziroma toplote), ki jo kompozit zadržuje (oziroma energija, potrebna za segrevanje). Teoretično je bilo tudi pričakovano, da se specifična toplota zmanjšuje z višanjem količine inertnih dodatkov (kot so steklena vlakna) oziroma da se z manjšanjem količine polimernih materialov v vzorcu zmanjša velikost prevoja (temperature) steklastega prehoda in z njo proporcionalna sprememba specifične toplote.

Glede na to, da so naši kompoziti iz matrice ABS, ki ima amorfni značaj in duroplastične armature UPR, ki ima prav tako amorfni značaj, to pomeni, da bomo pri njihnih krivuljah DSC videli le (temperaturo za) steklasti prehod. Iz tega lahko ugotovimo, da se vse ostale temperature tališč na krivuljah DSC ne nanašajo na matrico ABS ali na armaturo UPR, saj ti dve zaradi njihovih amorfnih značajev nimata temperatur tališč ali kristalizacije. Zaradi tega lahko prvo in drugo temperaturo tališča pripišemo nečistočam, prisotnim v kompozitu (npr. poliolefinom, voskom), kot

od dodatkov, uporabljenih pri predelavi ABS ali UPR, ki so lahko bili potencialno ujeti v teh materialih. S krivulj DSC lahko opazimo, da imamo le en steklast prehod. To pomeni, da so interakcije med matrico in armaturo bile vsaj dosti dobre, da nismo videli dveh steklastih prehodov. Vidimo, da T_g po vzorcih postopoma in zaporedoma pada zaradi vpliva armature, vendar je upad relativno majhen, z manj kot 7 % upada od reference. Vidimo lahko tudi zelo izrazito tališče po steklastemu prehodu, katero lahko pripišemo kompatibilizatorju.

4.7 Test MFI

V tabeli 11 so zbrani rezultati meritev indeksa tečenja talin (MFI), kot tudi vrednosti njihovih standardnih deviacij (STD).

Tabela 11: MFI test – zbrani rezultati

| | Vzorec 00 | Vzorec 01 | Vzorec 02 | Vzorec 03 | Vzorec 04 |
|----------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| MFI (g/10 min) | 22,4 | 21,2 | 19,4 | 10,0 | 6,1 |
| STD (g/10 min) | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 | 0,0 |

Iz zbranih rezultatov je očitno, da MFI kompozitov pada glede na referenčno matrico ABS (vzorec 00). Vidimo, da imamo zaporedni upad indeksa tečenja taline po vzorcih. Opazimo tudi, da imamo upada med vzorcema 01 in 02 ter med vzorcema 03 in 04, čigar vpliv lahko pripišemo kompatibilizatorju, saj se njegova količina zviša pri teh vzorcih. Očitno je tudi, da ima večanje odstotka armature negativen vpliv na indeks tečenja taline, saj vidimo, da ta z njegovim večanjem pada. Ta upad naznanjuje višanje viskoznosti polimerne taline in posledično poslabševanje procesibilnosti kompozitnega materiala. Vzrok za to so lahko oziroma to namiguje na slabše interakcije med matrico in armaturo, kot tudi na slabo mešljivost oziroma homogenizacijo kompozitnega materiala. Znižanje MFI lahko tudi do neke mere pripišemo vplivu steklenih vlaken, saj vlaknaste ojačitve kompozitom po navadi znižajo indeks tečenja taline.

4.8 Optična mikroskopija

V prilogi 6 lahko na slikah od 54 do 60 na posnetkih optičnega mikroskopa vidimo (kotirane) dolžine steklenih vlaken nekaterih vzorcev. V tabeli 12 pa so zbrani rezultati meritev teh dolžin, kot tudi vrednosti standardnih deviacij dolžin vlaken.

Tabela 12: Optična mikroskopija – zbrani rezultati

| | Vzorec 01 | Vzorec 02 | Vzorec 03 | Vzorec 04 | Sama GF |
|--|-----------|-----------|-----------|-----------|---------|
| Povprečna dolžina vlaken (μm) | 272 | 367 | 291 | 320 | 1010 |
| STD (μm) | 165 | 84 | 90 | 132 | 855 |

Pri optični mikroskopiji smo izmerili dolžine (in izračunali povprečja dolžin) steklenih vlaken. To smo naredili za vse vzorce, razen za vzorec 00, ki kot matrica ni imel steklenih vlaken. Pogledali (in izmerili) smo tudi dolžine samih steklenih vlaken pred vgraditvijo v kompozit. Vidimo lahko, da so se dolžine vlaken v kompozitih (vzorcih od 01 do 04) glede na prvotna steklena vlakna skrajšale na okoli tretjino njihove originalne

dolžine. Skrajšanje steklenih vlaken je bilo pričakovano, saj je splošno znano, da se med predelovanjem steklena vlakna lomijo in s tem krajšajo. Ta krajša steklena vlakna nam seveda slabše izboljšujejo mehanske lastnosti kompozitov, vendar se glede na slabše interakcije med armaturo in matrico (kot tudi na relativno majhno količino prisotne ojačitve nasploh) to skrajšanje v bistvu slabo zazna (pri drugih lastnosti).

Opazimo lahko tudi, da so razlike v dolžinah steklenih vlaken (pri vzorcih kompozitov) okoli 15 %. To nam skupaj z visokimi vrednostmi standardnih deviacij naznanja, da odstotek armature, kot tudi količina kompatibilizatorja, nimata znatnega vpliva na dolžino vlaken. Relativno podobnost dolžin lahko bolje razložimo z dejstvom, da smo vse vzorce (kompozitov) pripravili z enakimi predelovalnimi parametri. Obstaja tudi možnost, da je podobnost dolžin steklenih vlaken (v kompozitih) naključje, saj imamo zaradi velikega razpona meritev, visoke standardne deviacije, od okoli četrtnine povprečja (pri vzorcu 02) do celo več kot polovice povprečja (pri vzorcu 01). Zaradi tega velikega razpona meritev lahko sklepamo, da je naša razdelitev dolžin (ali vsaj naša meritev teh dolžin) nekoliko naključna. Sama oziroma originalna steklena vlakna pa so precej daljša, na končnih slikah v prilogi 6 lahko lepo vidimo (najbolj specifično na sliki 60) prvotno dolge filamente steklenih vlaken.

5 SKLEP

V diplomskem delu smo raziskovali (reciklirane) termoplastične kompozite, ojačene z odpadnimi duroplastičnimi kompoziti. Pregledovali smo literaturo na temo takšnih termoplast-duroplast kompozitov kot tudi širšo literaturo na temo reciklaže polimernih materialov in kompozitov nasploh. Kompozit, uporabljen v diplomskem delu, je bil narejen iz (odpadne) termoplastične matrice ABS in (odpadne) duroplastične armature UPR, ojačane s steklenimi vlakni. Naš kompozit je bil pripravljen iz materialov, doniranih iz industrijskih odpadov podjetij, ki se ukvarjajo z izdelavo plastičnih izdelkov. V splošnem nas je pri diplomskem delu zanimala praktična izvedljivost priprave takšnega kompozitnega materiala. Specifično pa smo bili zainteresirani v lastnosti novonastalega kompozita in kakšne so te lastnosti v primerjavi s čisto polimerno matrico. Tekom diplomskega dela smo izvedli mehanske in termične karakterizacije našega kompozitnega materiala, iz katerih pridobljene rezultate meritev smo uporabili za primerjavo in ugotavljanje ustreznosti oziroma primernosti našega kompozita.

Teoretično je bilo za pričakovati oziroma naša hipoteza je bila, da se bo kompozitu izboljšala togost, napram čisti oziroma sami termoplastični matrici. Takšno spremembo (oziroma zvišanje) smo pričakovali zaradi dodatka (steklene) vlaknaste ojačitve v kompozit. Lahko vidimo, da smo do neke mere uspeli kompozitu izboljšati togost, saj iz rezultatov nateznih in upogibnih testov opazimo relativno zvišanje E modulov. Vseeno pa je pri nekaterih vzorcih (zlasti pri rezultatih nateznih testov) moč opaziti nihanje E modulov. Lahko torej rečemo, da je naša hipoteza potrjena ali vsaj delno potrjena, glede na to, da do zniževanja modulov vsaj večinoma ni prihajalo. Za ostale lastnosti nateznih in upogibnih testov pa lahko rečemo, da se je našim kompozitom poslabšala trdnost, kot po navadi pa tudi doseženi raztezki. Pri rezultatih ostalih karakterizacij pa lahko rečemo, da so kompozitom ostajale nespremenjene ali so se zaporedoma slabšale udarne žilavosti (kot tudi žilavost na splošno), dušenje vibracij, temperature uporabnosti, temperature degradacije (matrice), temperature steklastih prehodov in indeksi tečenja talin.

Če lastnosti opredelimo glede na količino vsebnosti armature in kompatibilizatorja, pa lahko rečemo, da sta, v globali, oba slabšala skoraj vse preiskovane lastnosti. Edini pozitiven vpliv armature (oziroma ojačitve) je bil pri že prej omenjenih E modulih, katere je pri svojih večjih vsebnostih kompatibilizator še vedno zniževal. Kompatibilizator pa je pri svojih višjih (5 %) vsebnostih imel pozitiven vpliv le na temperature degradacije in raztezke kompozitov. Glede na rezultate karakterizacij smo po navadi špekulirali na nekoliko slabše interakcije med armaturo in matrico, vendar so bile interakcije vsaj dosti dobre, da smo videli zvišanje togosti pripravljenih kompozitov.

Za nadaljnje raziskave bi predlagal specifične raziskave o jakosti interakcij med matrico in armaturo (ojačitvijo), kot tudi raziskave z več različnimi kompatibilizatorji ter s različnimi količinami teh kompatibilizatorjev, za določitev optimalnejšega kompatibilizatorja ter njegove optimalne količine. Prav tako bi bilo smotrno raziskati lastnosti (podobnih) kompozitov, pri več različnih vsebnostih (odstotkih) armatur.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] M. Colledani, S. Turri, eds., *Systemic Circular Economy Solutions for Fiber Reinforced Composites*, Springer Nature PP Cham, 2022. <https://library.oapen.org/bitstream/20.500.12657/60775/1/978-3-031-22352-5.pdf>.
- [2] K. Benzarti, X. Colin, Understanding the durability of advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites for structural applications, in: *Adv. Fibre-Reinforced Polym. Compos. Struct. Appl.*, Woodhead Publishing, 2013: pp. 361–439. <https://doi.org/10.1533/9780857098641.3.361>.
- [3] J. K. Kim, C.K. Kang, Basic studies on recycling of ABS resin, *Polym. Plast. Technol. Eng.* 34 (1995) 875–890. <https://doi.org/10.1080/03602559508012182>.
- [4] S. J. Pickering, Recycling technologies for thermoset composite materials-current status, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 37 (2006) 1206–1215. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.030>.
- [5] Direktiva o izrabljenih vozilih; 2000/53/ES, Parlament in Svet Evropske unije, 2000.
- [6] Direktiva o odpadni električni in elektronski opremi; 2002/96/ES, Parlament in Svet Evropske unije, 2003.
- [7] Direktiva o baterijah in akumulatorjih ter odpadnih baterijah in akumulatorjih; 2006/66/ES, Parlament in Svet Evropske unije, 2006.
- [8] Novi akcijski načrt za krožno gospodarstvo, Komisija Evropske unije, 2020.
- [9] J. Rybicka, A. Tiwari, G.A. Leeke, Technology readiness level assessment of composites recycling technologies, *J. Clean. Prod.* (2015) 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.08.104>.
- [10] Direktiva o odpadkih in reciklaži; 2008/98/ES, Parlament in Svet Evropske unije, 2008.
- [11] M. Davallo, H. Pasdar, M. Mohseni, Mechanical properties of unsaturated polyester resin, *Int. J. ChemTech Res.* 2 (2010), 2113–2117.
- [12] A. K. Sharma, R. Bhandari, A. Aherwar, R. Rimašauskiene, Matrix materials used in composites: A comprehensive study, *Mater. Today Proc.* 21 (2019) 1559–1562. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.11.086>.
- [13] A. Shajkumar, S. K. Samal, S. Mohanty, S. K. Nayak, The Degradation and Recycling of Unsaturated Polyester Resin-Based Composites, in: *Unsaturated Polyest. Resins*, 2019: pp. 599–610. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816129-6.00023-5>.
- [14] Y. Yang, R. Boom, B. Irion, D. van Heerden, P. Kuiper, H. de Wit, Recycling of composite materials, *Chem. Eng. Process. Process Intensif.* 51 (2012) 53–68. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2011.09.007>.
- [15] G. Oliveux, L. O. Dandy, G. A. Leeke, Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties, *Prog. Mater. Sci.* 72 (2015) 61–99. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.004>.
- [16] O. Schieler, U. Beier, Induction Welding of Hybrid Thermoplastic-thermoset Composite Parts, *KMUTNB Int. J. Appl. Sci. Technol.* 9 (2016) 27–36.

- <https://doi.org/10.14416/j.ijast.2015.10.005>.
- [17] S. Utekar, S. V K, N. More, A. Rao, Comprehensive study of recycling of thermosetting polymer composites – Driving force, challenges and methods, *Compos. Part B Eng.* 207 (2021) 108596. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2020.108596>.
- [18] K. Chawla, J. Singh, R. Singh, On recyclability of thermosetting polymer and wood dust as reinforcement in secondary recycled ABS for nonstructural engineering applications, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 35 (2022) 913–937. <https://doi.org/10.1177/0892705720925135>.
- [19] J. S. M. Zanjani, I. Baran, Co-bonded hybrid thermoplastic-thermoset composite interphase: Process-microstructure-property correlation, *Materials (Basel)*. 14 (2021) 1–17. <https://doi.org/10.3390/ma14020291>.
- [20] E. N. Peters, *Plastics: Thermoplastics, Thermosets, and Elastomers*, in: *Handb. Mater. Sel.*, John Wiley & Sons, 2002: pp. 363–365.
- [21] C. M. D. de Silva, A. Luis, A. M. Rocco, *Conductivity and Thermal Behaviour of Sulfonated ABS Membranes for Fuel Cell Applications*, 2009.
- [22] Chimei Corporation, *Technical Data Sheet of Black ABS POLYLAC PA-757H J01*, (2016).
- [23] Polyscope, *XIBOND Blend Optimizers Brochure*, 2017.
- [24] TSRC Corporation, *Technical Data Sheet of Taipol 7126*, 2021.
- [25] D. Perrin, R. Léger, B. Otazaghine, P. Ienny, Hyperelastic behavior of modified sepiolite/SEBS thermoplastic elastomers, *J. Mater. Sci.* 52 (2017) 7591–7604. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-0991-z>.
- [26] G. Wypych, *Prevention of Oxidation of Selected Polymers and Rubbers*, in: *Handb. Antioxidants*, Elsevier Science, 2020.
- [27] A. Hausberger, M. Žigon, Zbrano gradivo in zapiski predavanj PKPMZK - Karakterizacija, mehanska analiza in mikroskopske tehnike, *Fak. Za Tehnol. Polim*, 2019.
- [28] Perkin Elmer Inc., *Guide to Dynamic Mechanical Analysis (DMA)*, 2008.
- [29] Perkin Elmer Inc., *Guide to Thermogravimetric Analysis (TGA)*, 2010.
- [30] Perkin Elmer Inc., *Guide to Differential Scanning Calorimetry (DSC)*, 2010.
- [31] S. Kramar, *Mikroskopija*, Skupn. Muzejev Slov., 2015.

SEZNAM SLIK

| | |
|---|----|
| Slika 1: Hierarhija ravnanja z odpadki [9] | 5 |
| Slika 2: Razdelitev kompozitnih materialov; (a) glede na matrico in (b) glede na armaturo [14] | 8 |
| Slika 3: Monomeri v ABS [21] | 12 |
| Slika 4: Makromolekula ABS [21] | 12 |
| Slika 5: ABS, pridobljen iz industrijskega odpada | 13 |
| Slika 6: UPR, ojačan s steklenimi vlakni, pridobljen iz industrijskega odpada | 14 |
| Slika 7: Struktura SEBS (levo) in SEBS-g-MA (desno) [25] | 14 |
| Slika 8: Materiali vzorcev pred kompavdiranjem | 16 |
| Slika 9: Mlin za mletje termoplastov | 16 |
| Slika 10: Dvopolžni ekstruder z vodno kopeljo in dozirniki | 17 |
| Slika 11: Granulator filamenta | 17 |
| Slika 12: Nabrizgane epruvete vzorcev in odvečen material | 18 |
| Slika 13: Stroj za natezni in upogibni test | 19 |
| Slika 14: Vpeti vzorec za natezni test | 20 |
| Slika 15: Vzorec, umeščen za upogibni test | 21 |
| Slika 16: Stroj za udarno žilavost (Charpyjev test) | 22 |
| Slika 17: Vzorec, umeščen za Charpyjev test (brez zareze) | 22 |
| Slika 18: Epruvete za Charpyjev test (za en vzorec) | 23 |
| Slika 19: Dinamični mehanski analizator | 24 |
| Slika 20: Epruvete od analize DMA | 24 |
| Slika 21: Termogravimetrični analizator | 25 |
| Slika 22: Diferenčni dinamični kalorimeter | 26 |
| Slika 23: Naprava za merjenje indeksa tečenja taline | 27 |
| Slika 24: Optični mikroskop | 28 |
| Slika 25: Grafičen prikaz rezultatov meritev natezne trdnosti | 30 |
| Slika 26: Grafičen prikaz rezultatov meritev raztezka pri pretrgu | 30 |
| Slika 27: Grafičen prikaz rezultatov meritev nateznega E modula | 31 |
| Slika 28: Grafično predstavljeni rezultati udarne žilavosti z in brez zareze (Charpyjevega testa) | 33 |

SEZNAM TABEL

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Lastnosti materiala Black ABS POLYLAC PA-757H J01 | 13 |
| Tabela 2: Sestava vzorcev | 15 |
| Tabela 3: Parametri ekstrudiranja | 17 |
| Tabela 4: Parametri brizganja | 18 |
| Tabela 5: Tabela za natezni test | 29 |
| Tabela 6: Tabela za upogibni test | 31 |
| Tabela 7: Charpyjev test – udarna žilavost – zbrani rezultati | 32 |
| Tabela 8: DMA – zbrani rezultati | 33 |
| Tabela 9: Tabela za TGA | 34 |
| Tabela 10: Tabela za DSC | 35 |
| Tabela 11: MFI test – zbrani rezultati | 36 |
| Tabela 12: Optična mikroskopija – zbrani rezultati | 36 |

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

E_t - (natezni) E modul (GPa)

σ_m - natezna trdnost (MPa)

ε_m - raztezek pri natezni trdnosti (%)

ε_m - raztezek pri pretrgu (%)

E_f - upogibni E modul (GPa)

σ_{fM} - maksimalna upogibna trdnost (MPa)

ε_{fM} - upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti (%)

E' - dinamični E modul (GPa)

E'' - modul izgub (MPa)

$\tan \delta$ - faktor izgub (/)

Δc_p - sprememba toplotne kapacitete oziroma sprememba specifičen toplote (J/gK)

T_g - temperatura steklastega prehoda (°C)

T_d - temperatura degradacije (°C)

T_m - temperatura taljenja (°C)

T_c - temperatura kristalizacije (°C)

ΔH_m - talilna entalpija (J/g)

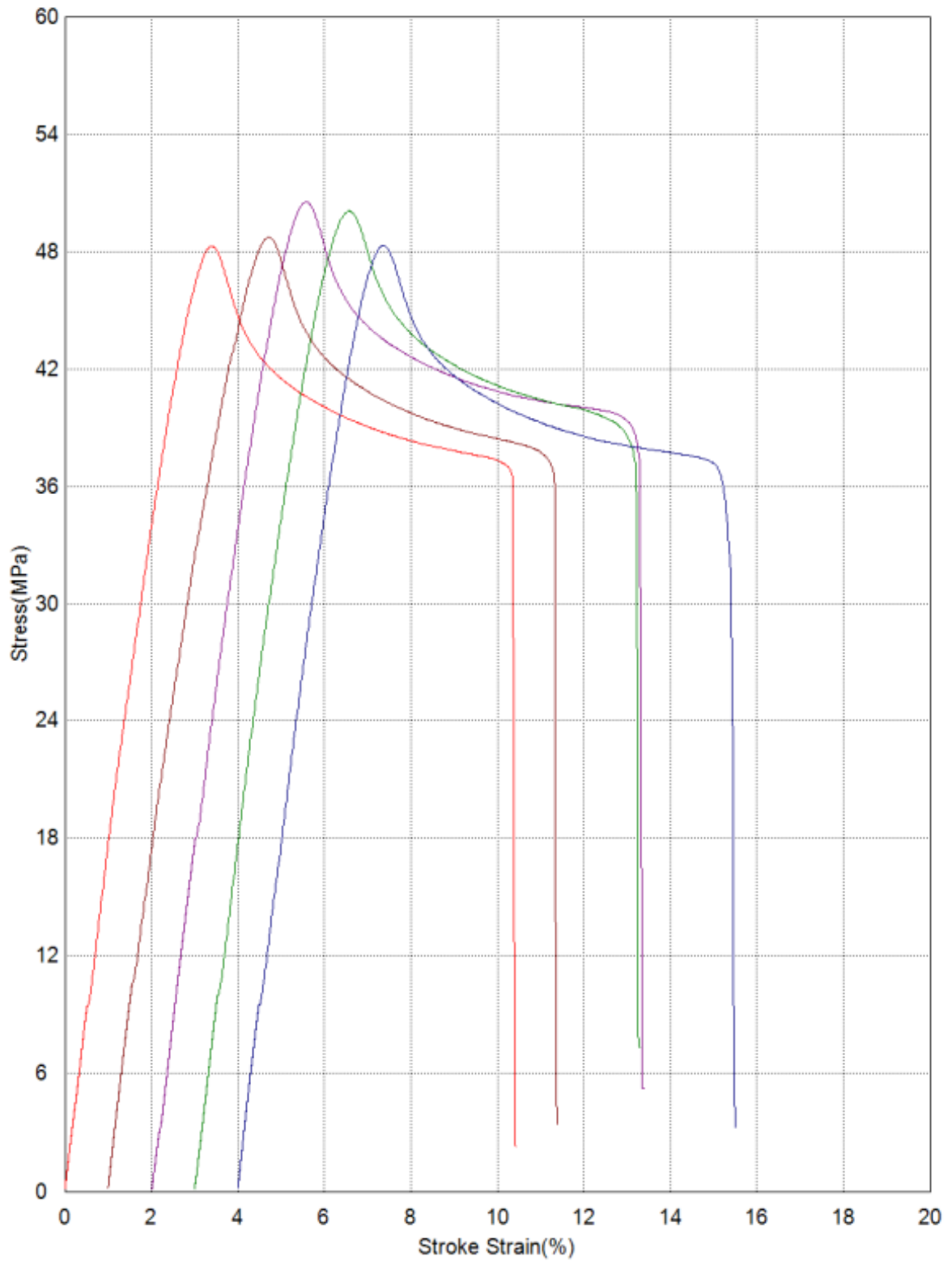
ΔH_c - entalpija kristalizacije (J/g)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

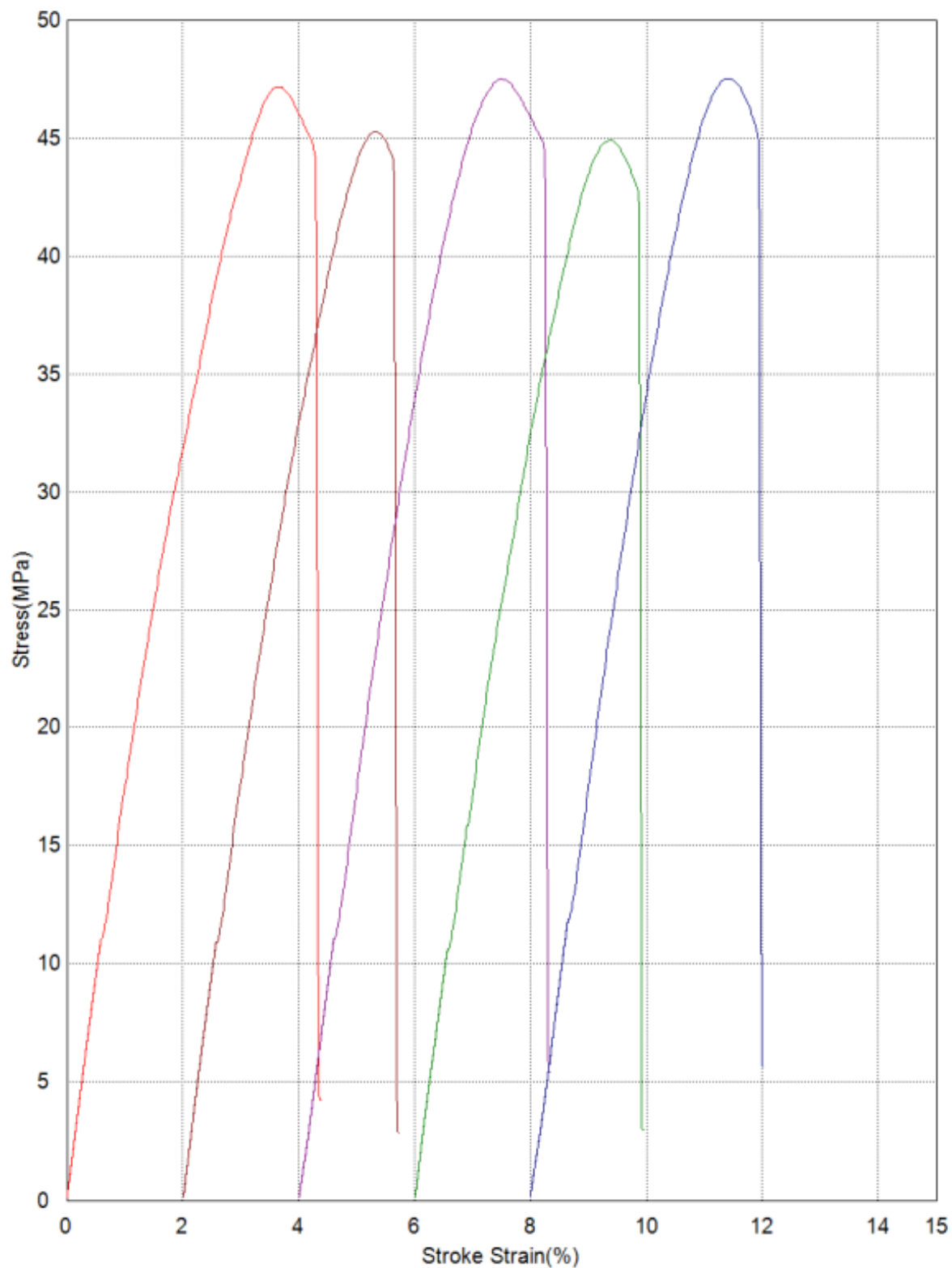
ISO - International Organization for Standardization
FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov
ABS - akrilonitril butadien stiren
FRP - plastika, ojačana z vlakni
GF - steklena vlakna
GFRC - kompozit, ojačan s steklenimi vlakni
CFRC - kompozit, ojačan s karbonskimi vlakni
AFRC - kompozit, ojačan z aramidnimi vlakni
UV (sevanje) - ultravijolično (sevanje)
CE - krožno gospodarstvo
EU - Evropska unija
PEEK - polieter eter keton
UPR - nenasičena poliestrska smola
FDM - modeliranje s spajanjem slojev
FFF - izdelava s spajanjem filamentov
SEBS - stiren etilen butandien stiren
SEBS-g-MA - stiren etilen butandien stiren z grafitiranim malein anhidridom
PE - polietilen (tudi polieten)
PP - polipropilen (tudi polipropen)
PS - polistiren
PA - poliamid (tudi najlon)
POM - polioksimetilen (tudi poliformaldehid) ali polarizirana optična mikroskopija
PVC - polivinilklorid
DMA - dinamična mehanska analiza
HTD - temperatura toplotnega odklona (tudi temperatura uporabnosti)
TGA - termogravimetrična analiza
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija
MFI - indeks tečenja taline
SEM - vrstična elektronska mikroskopija
TEM - presečna elektronska mikroskopija
AFM - mikroskopija na atomsko silo
STD - standardna deviacija

PRILOGE

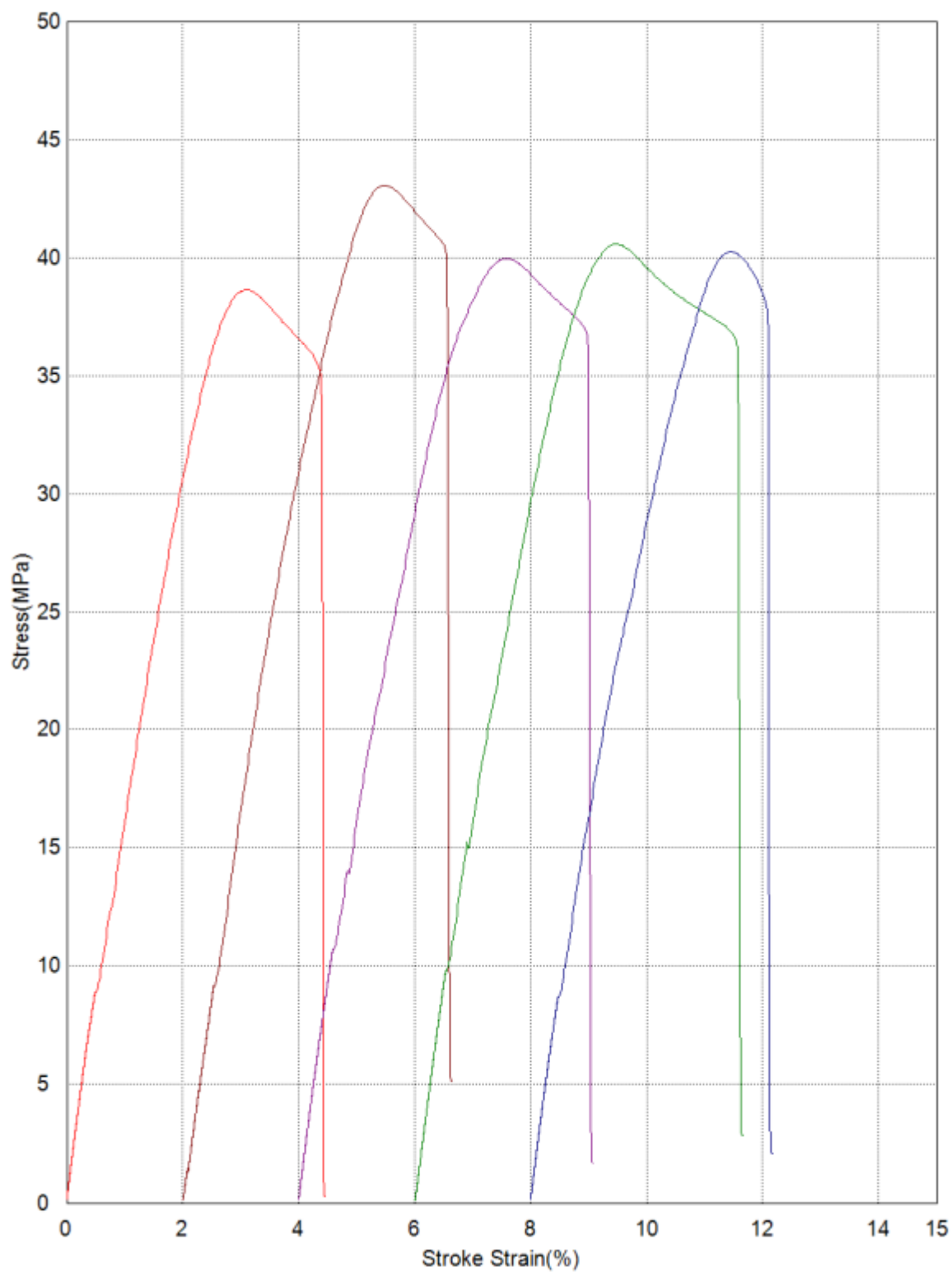
Priloga 1: Grafi nateznih testov



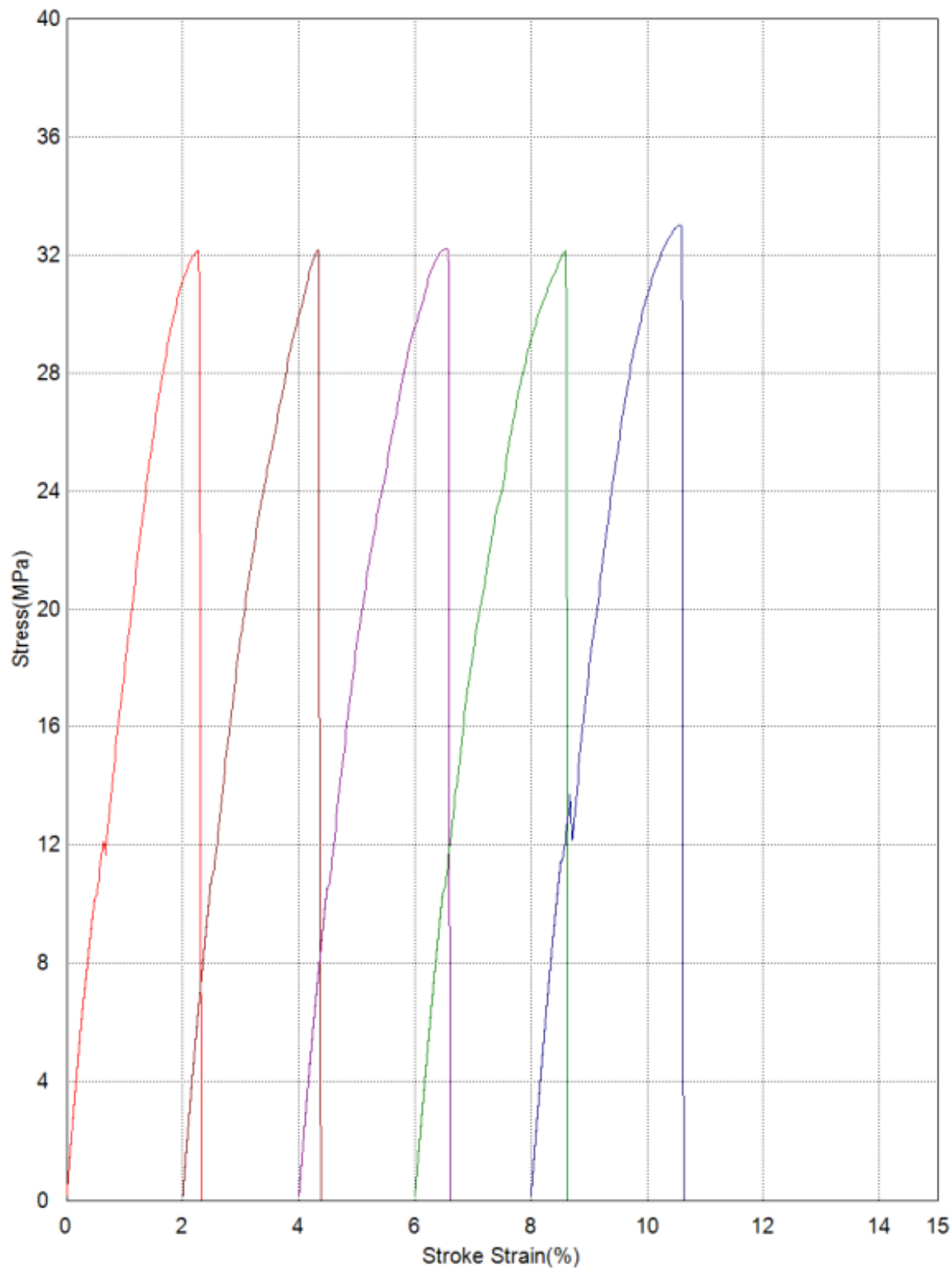
Slika 29: Graf nateznega testa vzorca 00 (822_2023_0137_00)



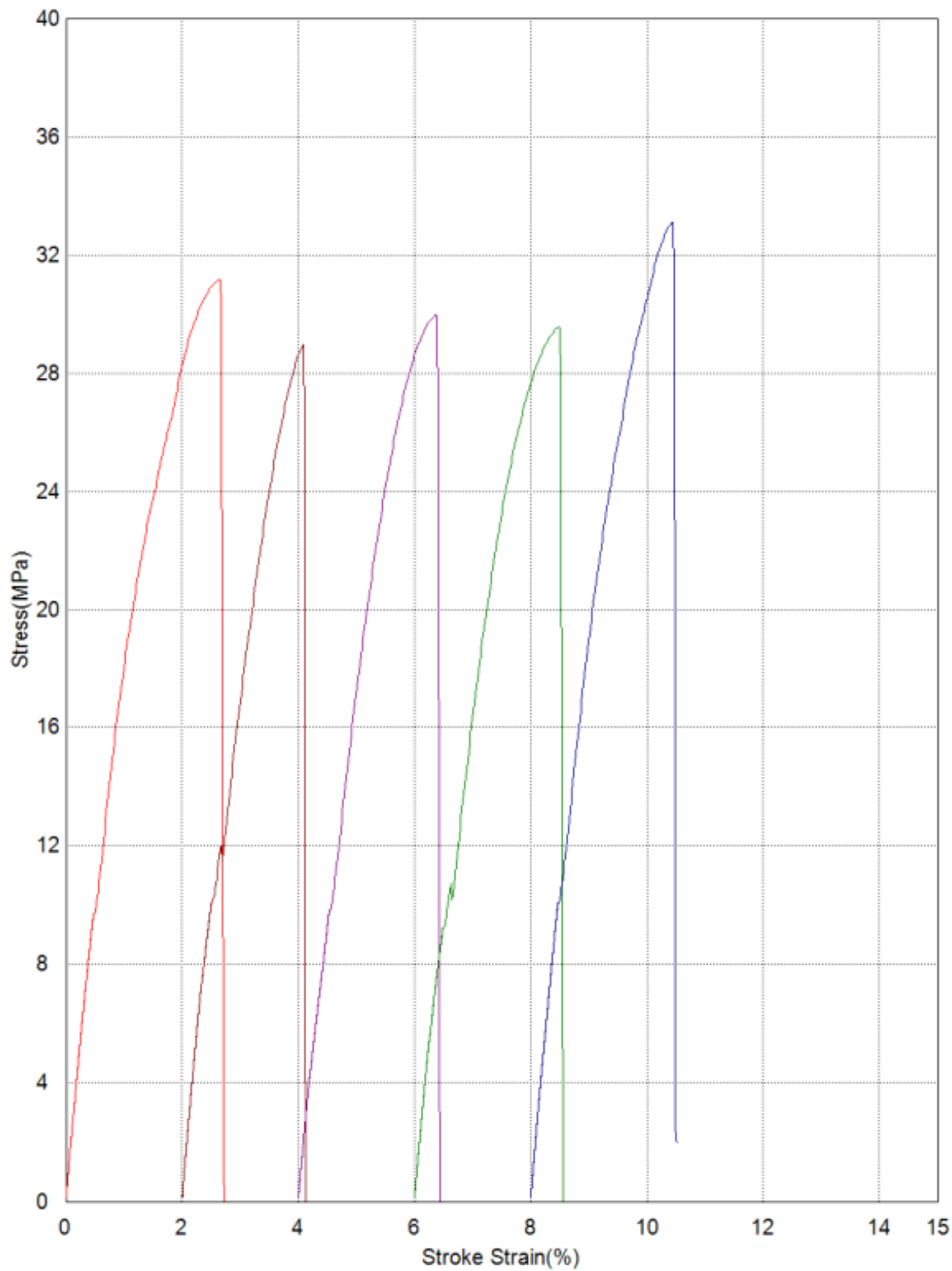
Slika 30: Graf nateznega testa vzorca 01 (822_2023_0137_01)



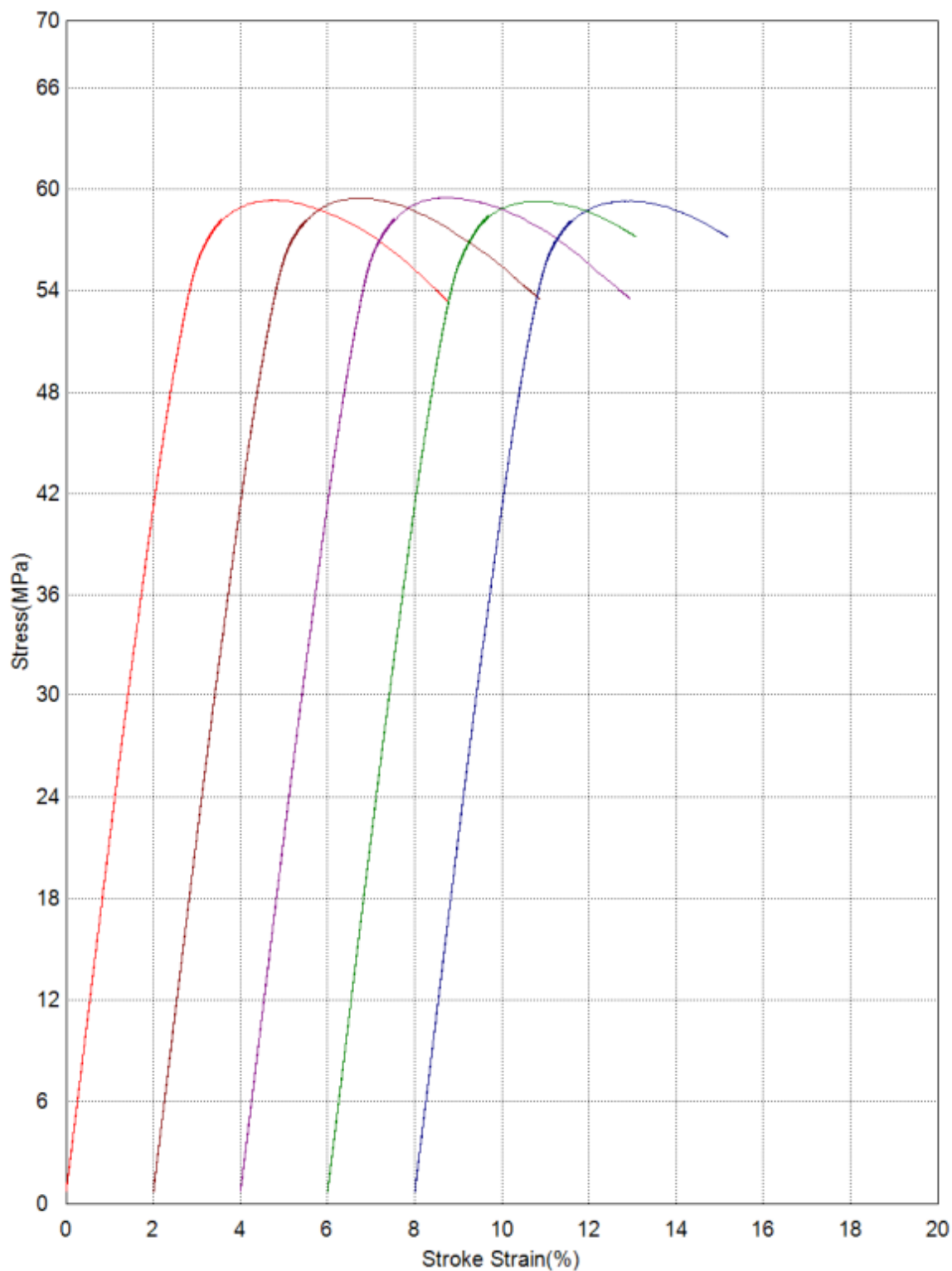
Slika 31: Graf nateznega testa vzorca 02 (822_2023_0137_02)



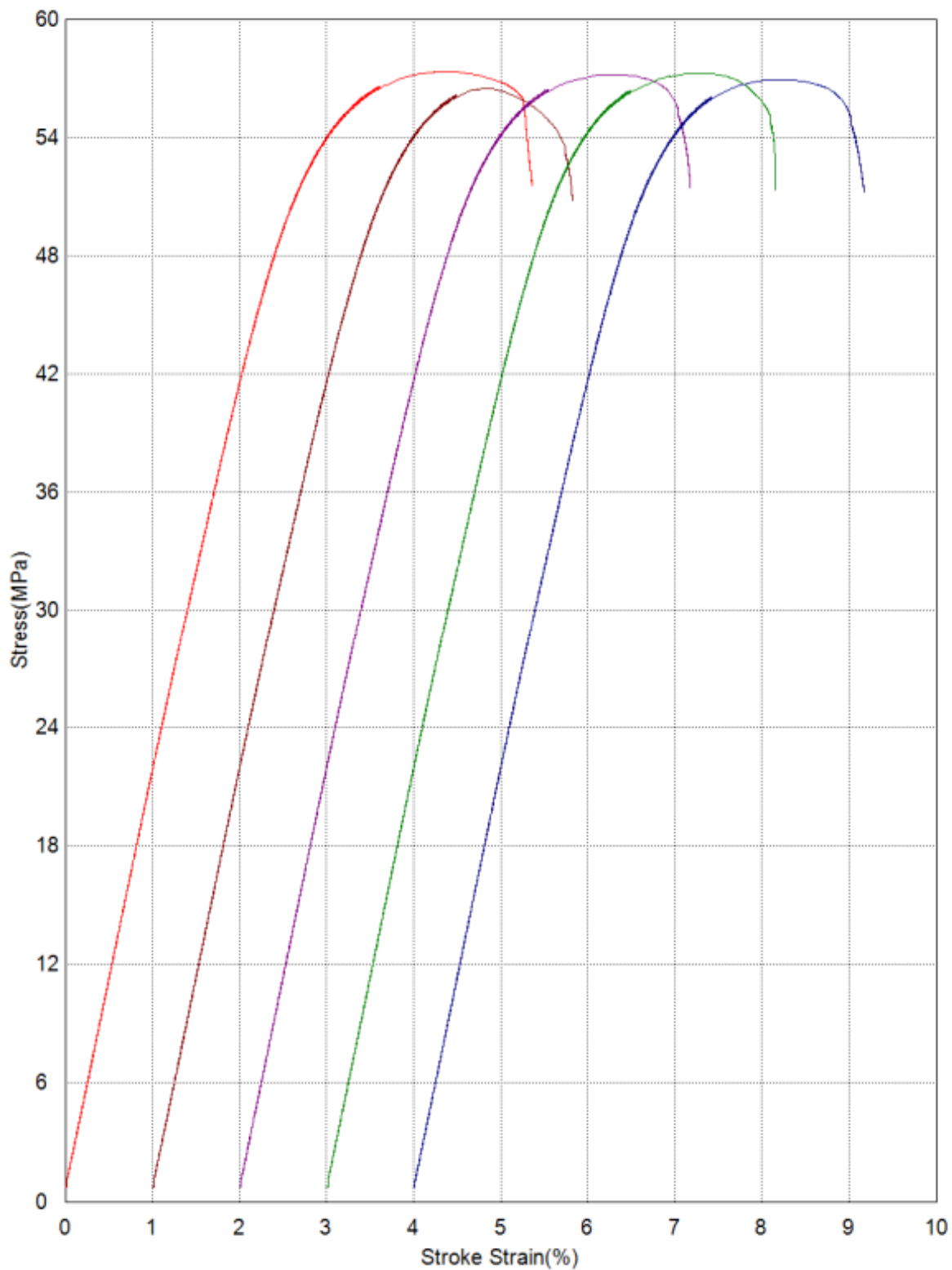
Slika 32: Graf nateznega testa vzorca 03 (822_2023_0137_03)



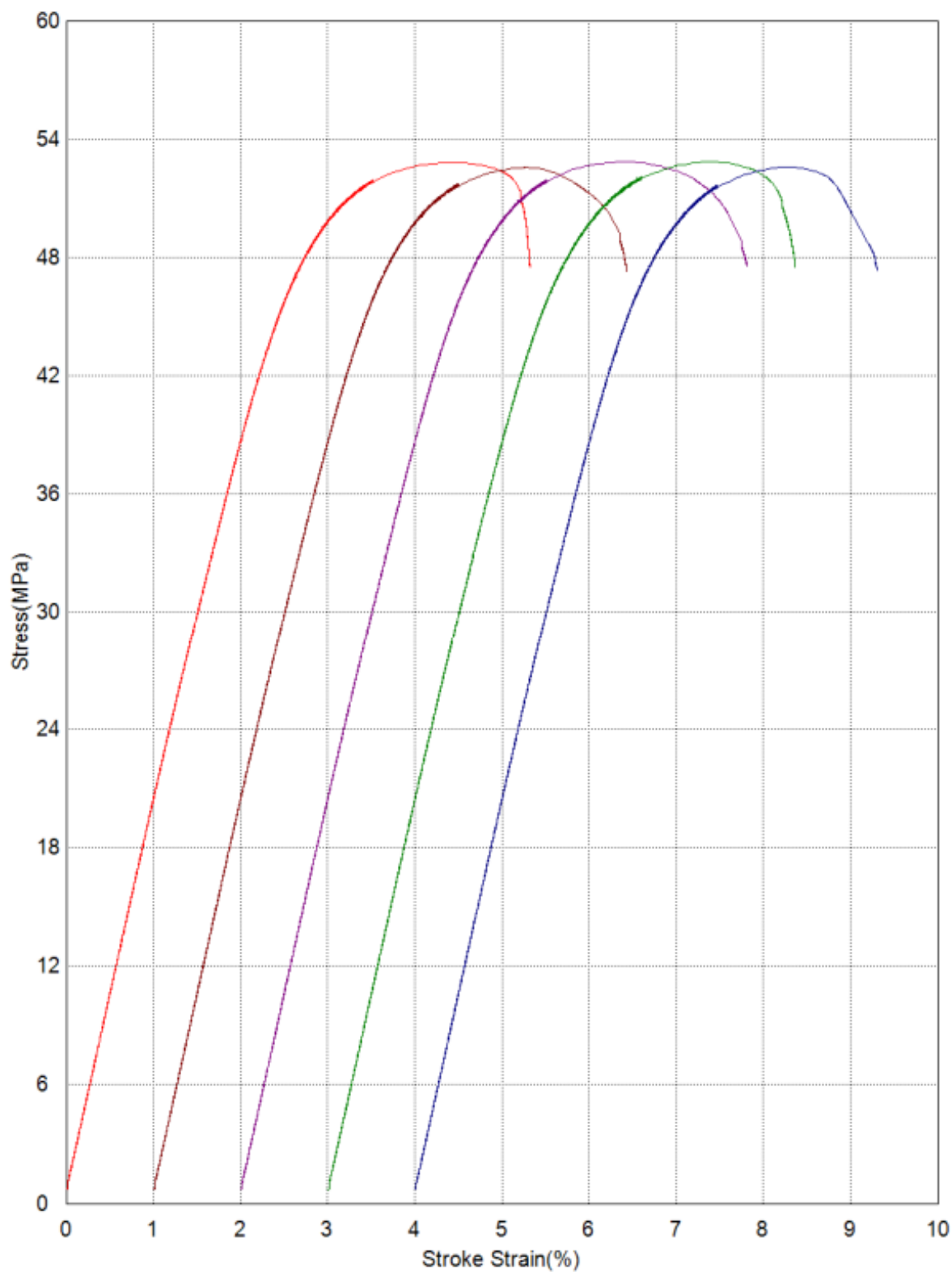
Slika 33: Graf nateznega testa vzorca 04 (822_2023_0137_04)

Priloga 2: Grafi upogibnih testov

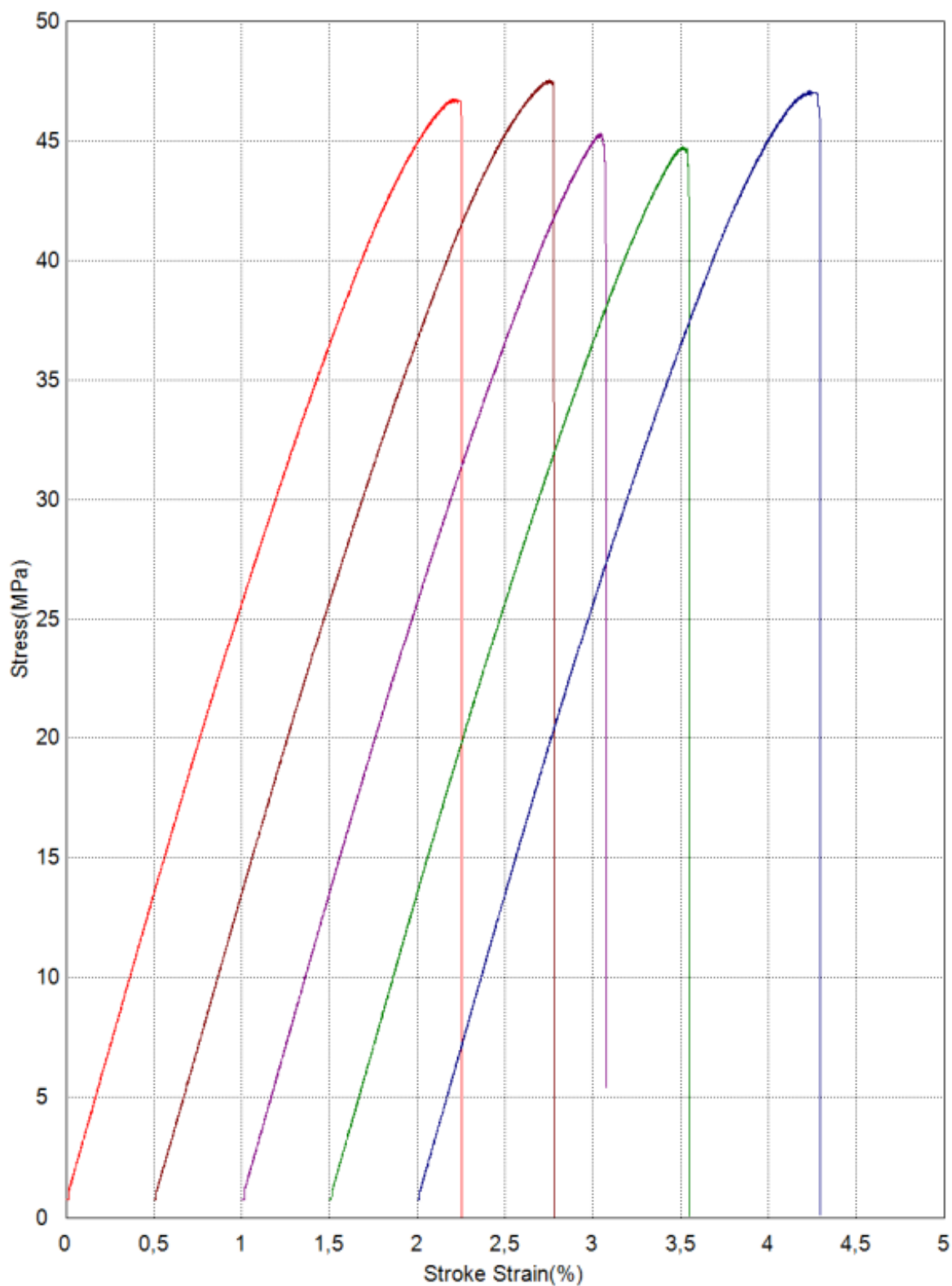
Slika 34: Graf upogibnega testa vzorca 00 (822_2023_0137_00)



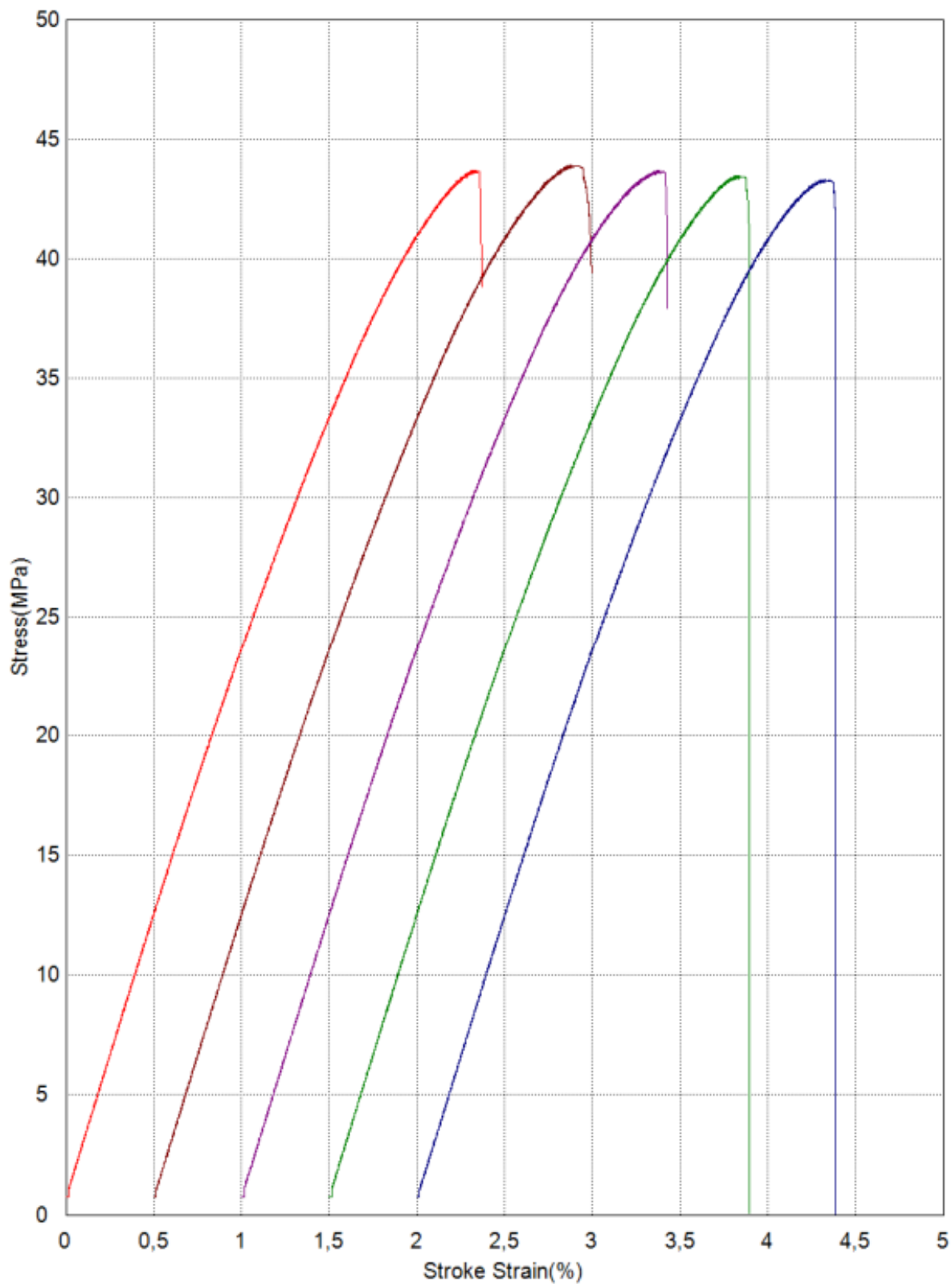
Slika 35: Graf upogibnega testa vzorca 01 (822_2023_0137_01)



Slika 36: Graf upogibnega testa vzorca 02 (822_2023_0137_02)

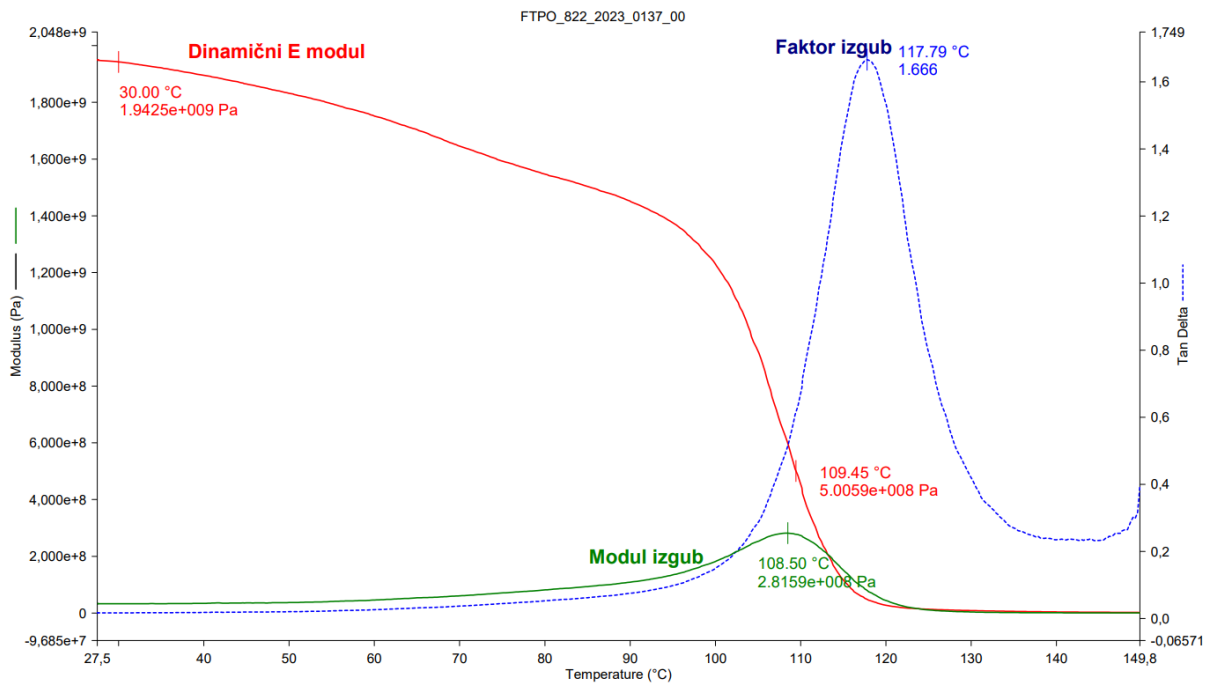


Slika 37: Graf upogibnega testa vzorca 03 (822_2023_0137_03)

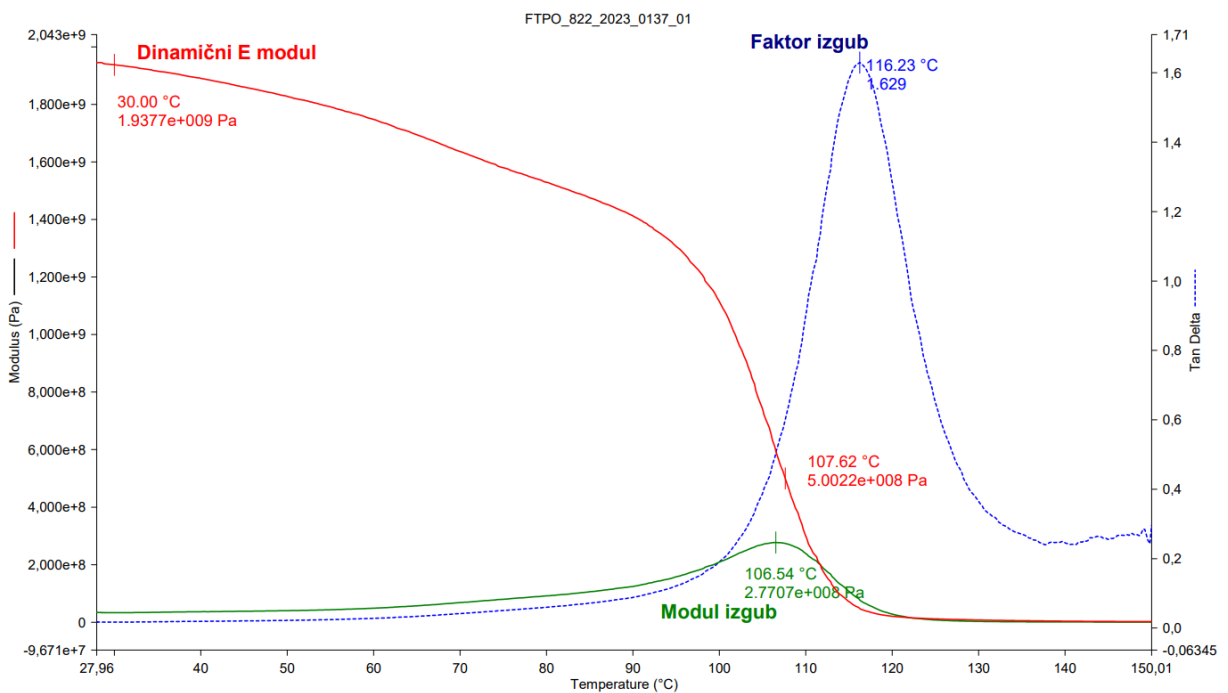


Slika 38: Graf upogibnega testa vzorca 04 (822_2023_0137_04)

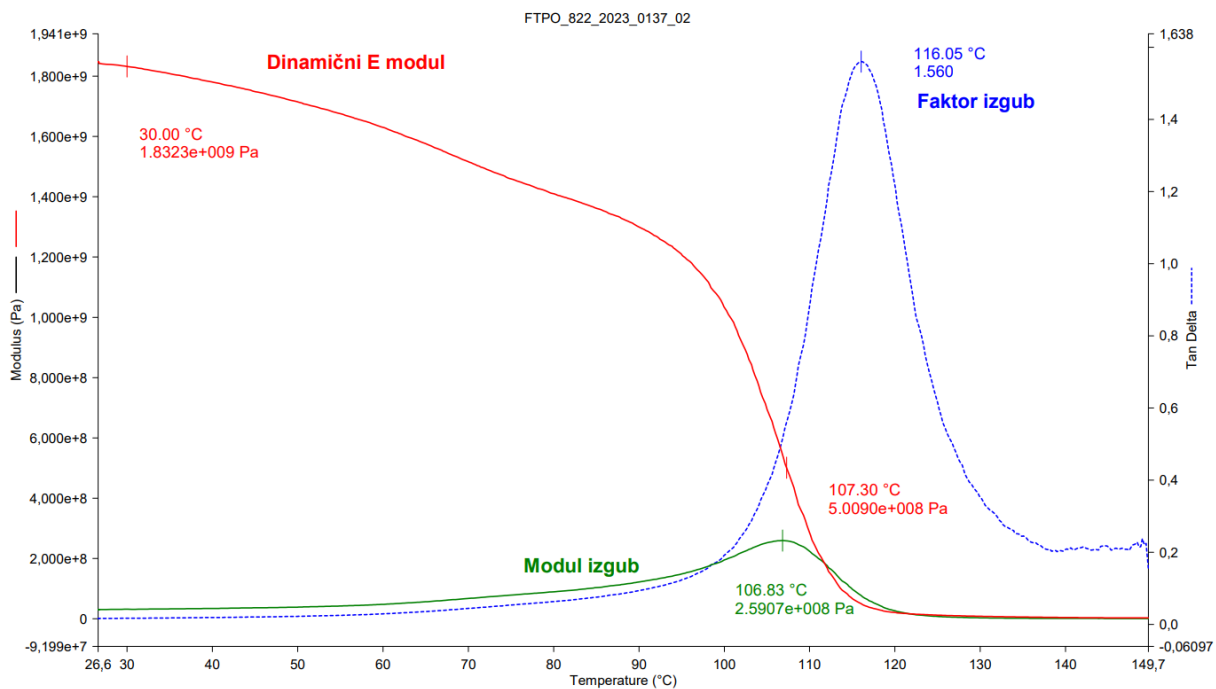
Priloga 3: Grafi DMA analiz



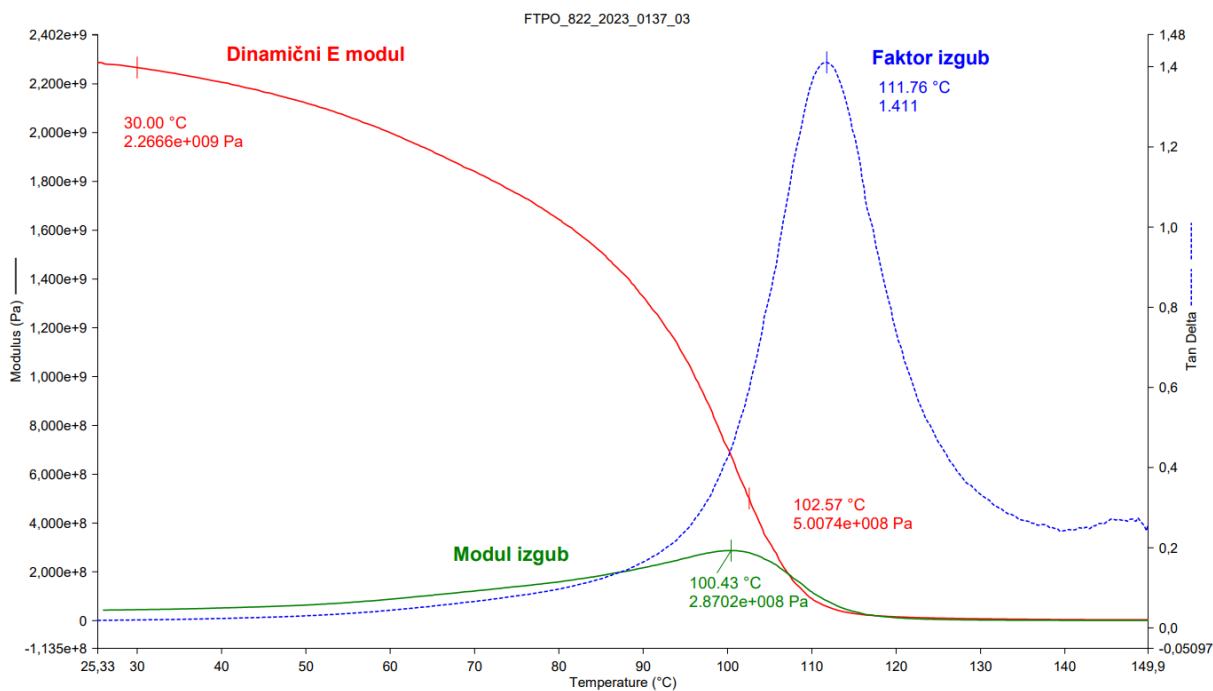
Slika 39: Graf krivulj DMA analize vzorca 00 (822_2023_0137_00)



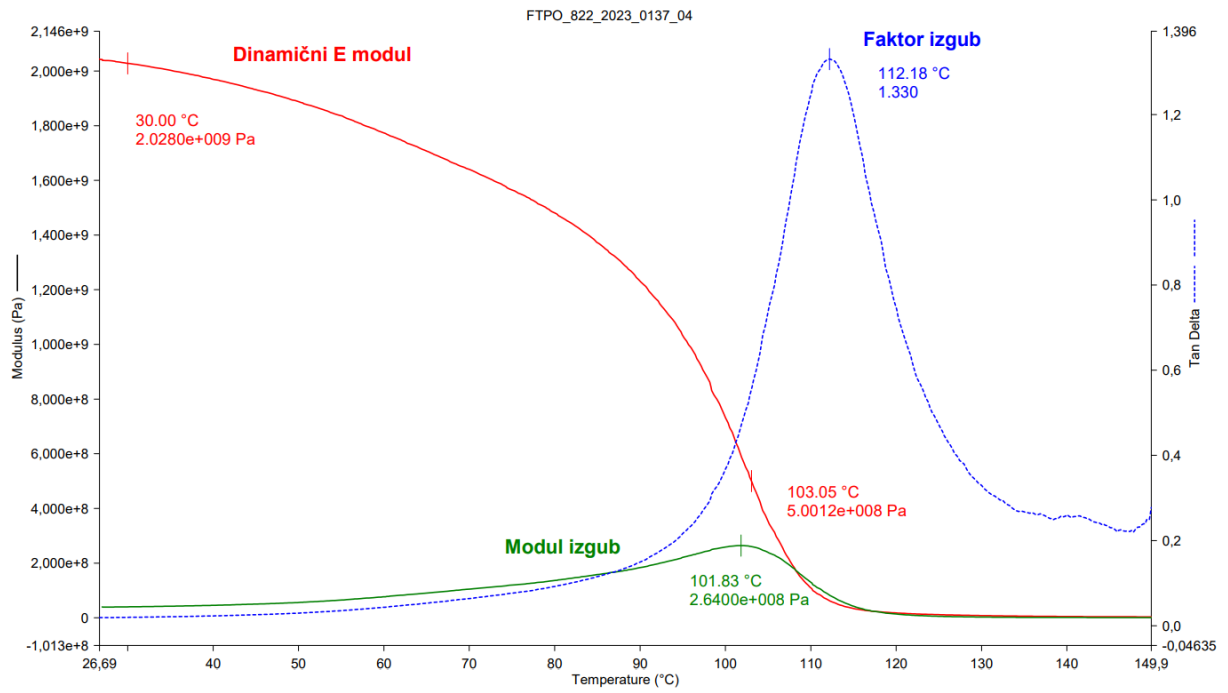
Slika 40: Graf krivulj DMA analize vzorca 01 (822_2023_0137_01)



Slika 41: Graf krivulj DMA analize vzorca 02 (822_2023_0137_02)

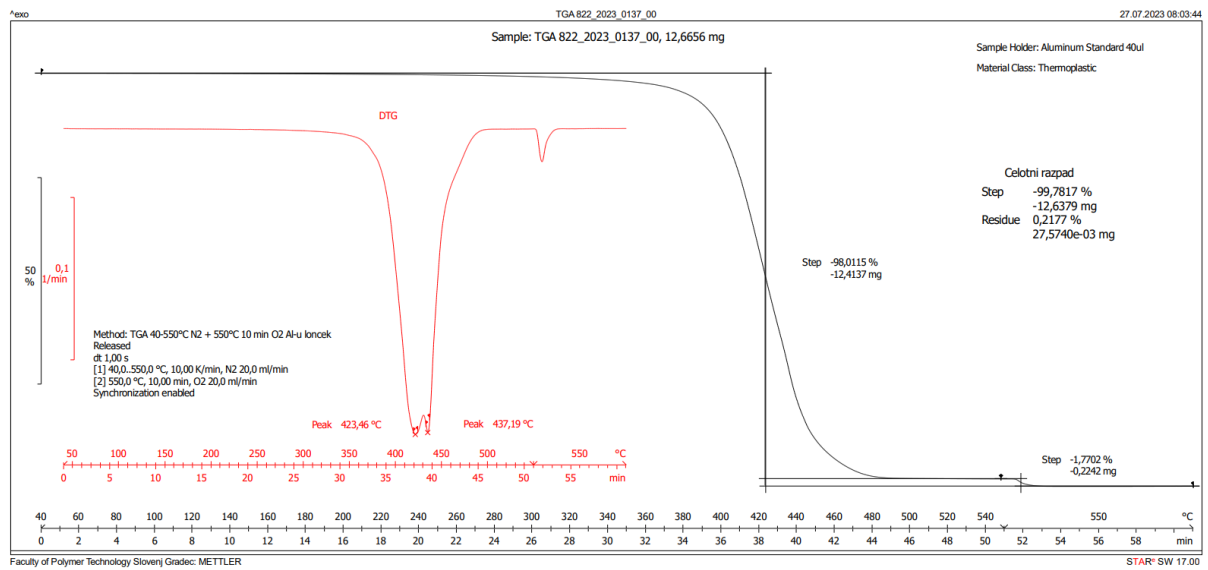


Slika 42: Graf krivulj DMA analize vzorca 03 (822_2023_0137_03)

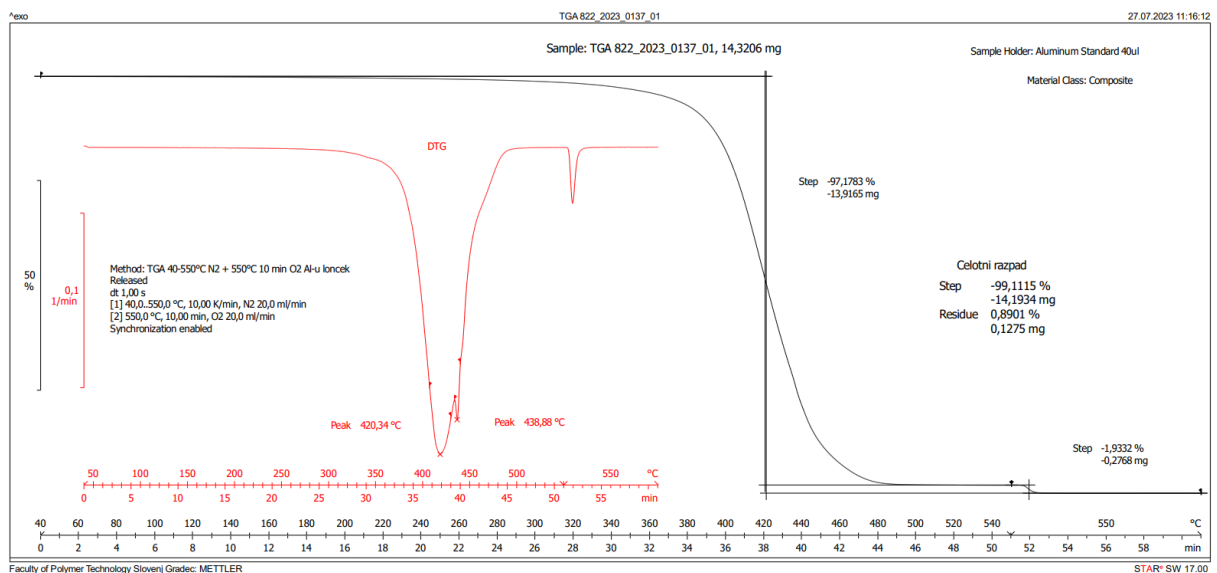


Slika 43: Graf krivulj DMA analize vzorca 04 (822_2023_0137_04)

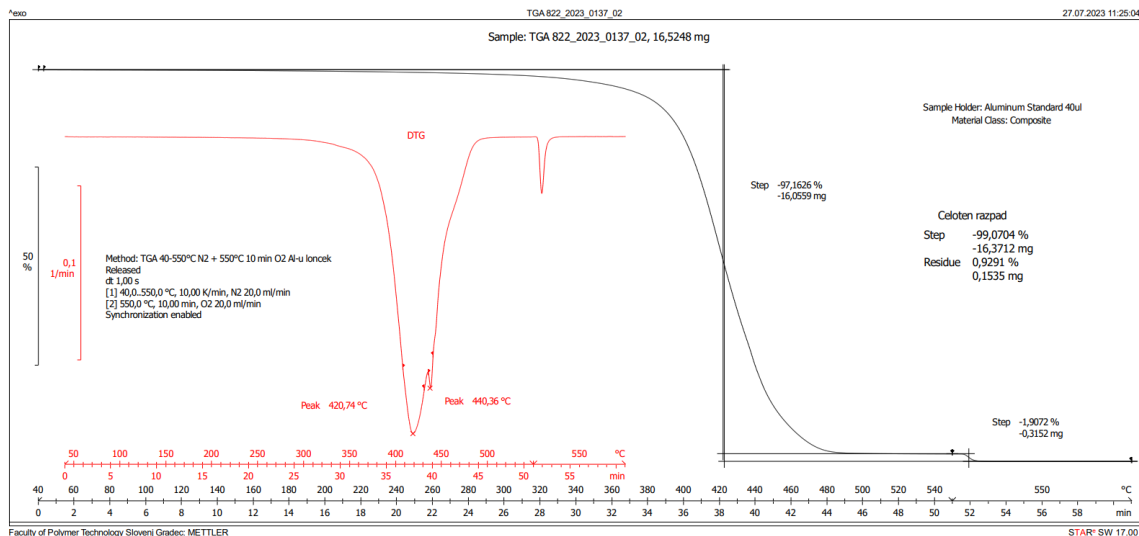
Priloga 4: Grafi TGA analiz



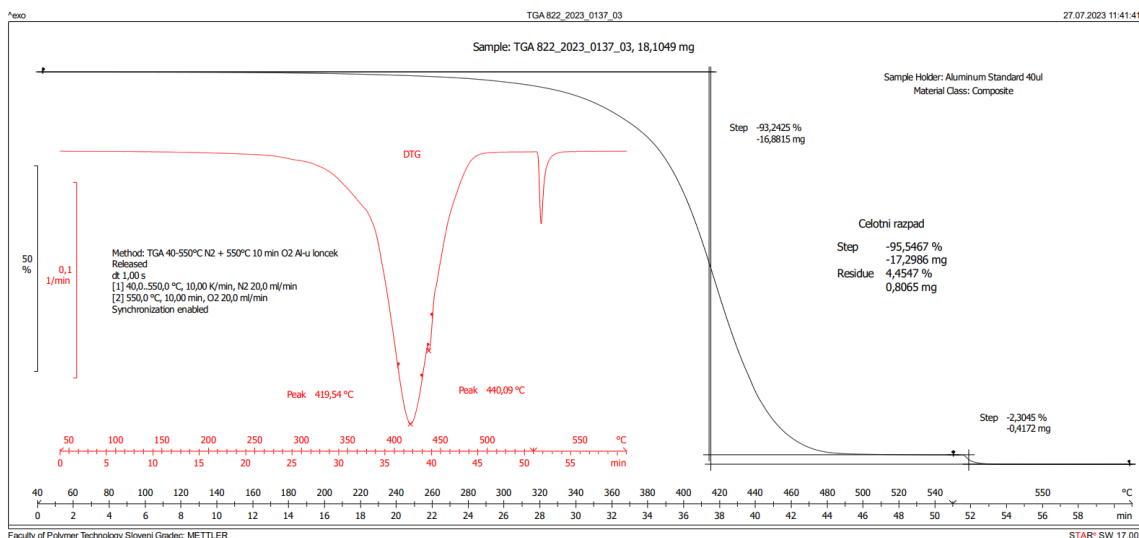
Slika 44: Graf krivulj TGA analize vzorca 00 (822_2023_0137_00)



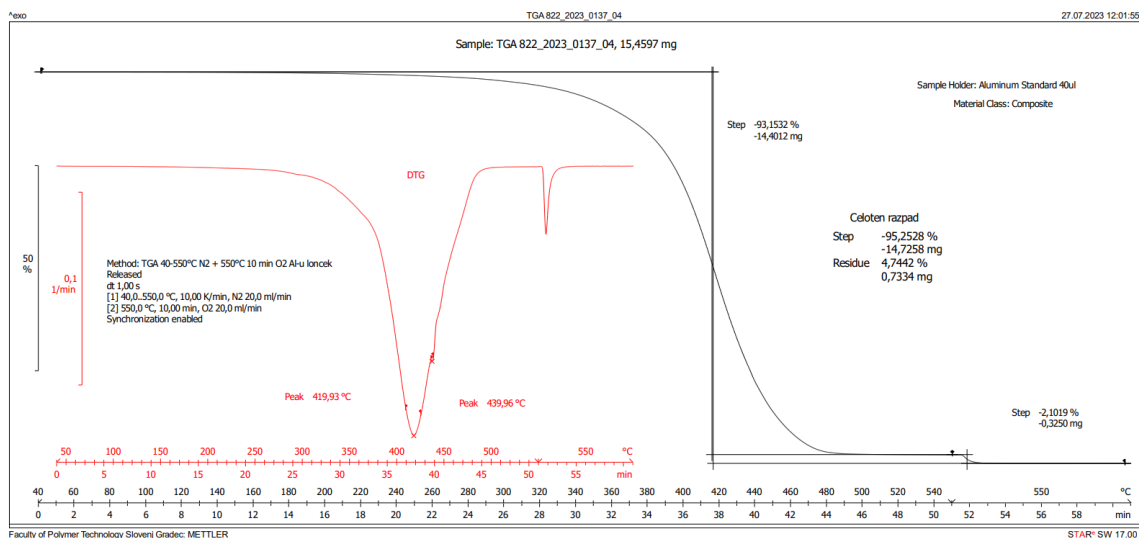
Slika 45: Graf krivulj TGA analize vzorca 01 (822_2023_0137_01)



Slika 46: Graf krivulj TGA analize vzorca 02 (822_2023_0137_02)

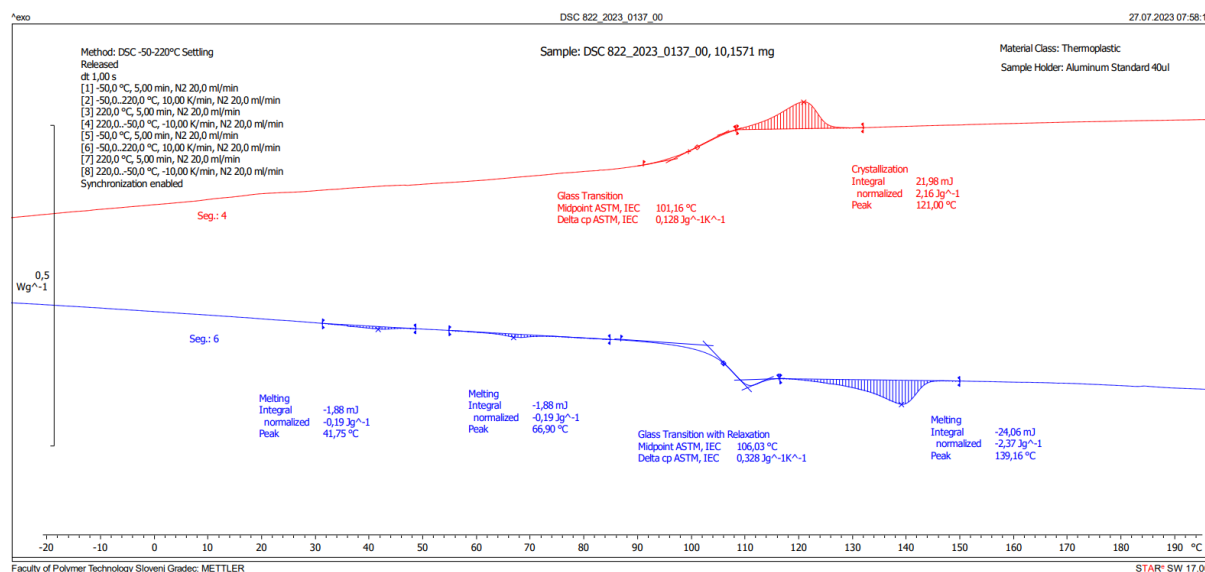


Slika 47: Graf krivulj TGA analize vzorca 03 (822_2023_0137_03)

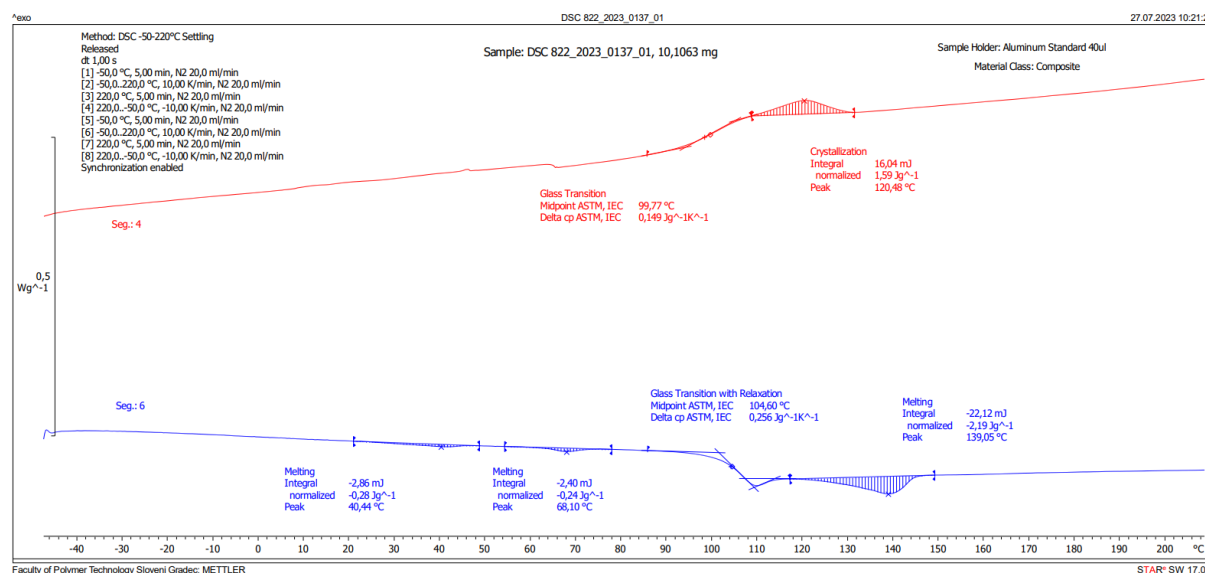


Slika 48: Graf krivulj TGA analize vzorca 04 (822_2023_0137_04)

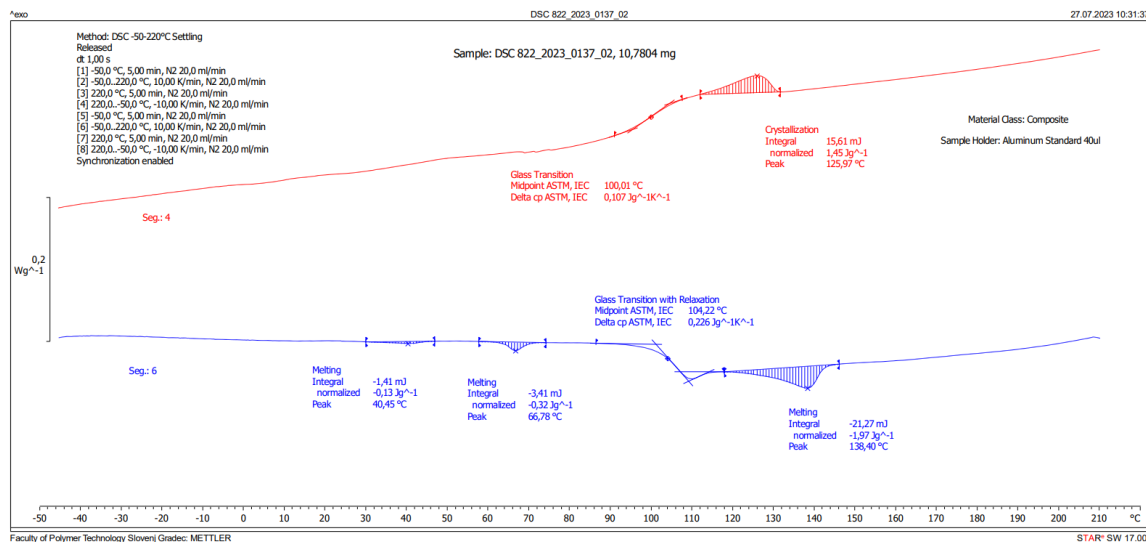
Priloga 5: Grafi DSC analiz



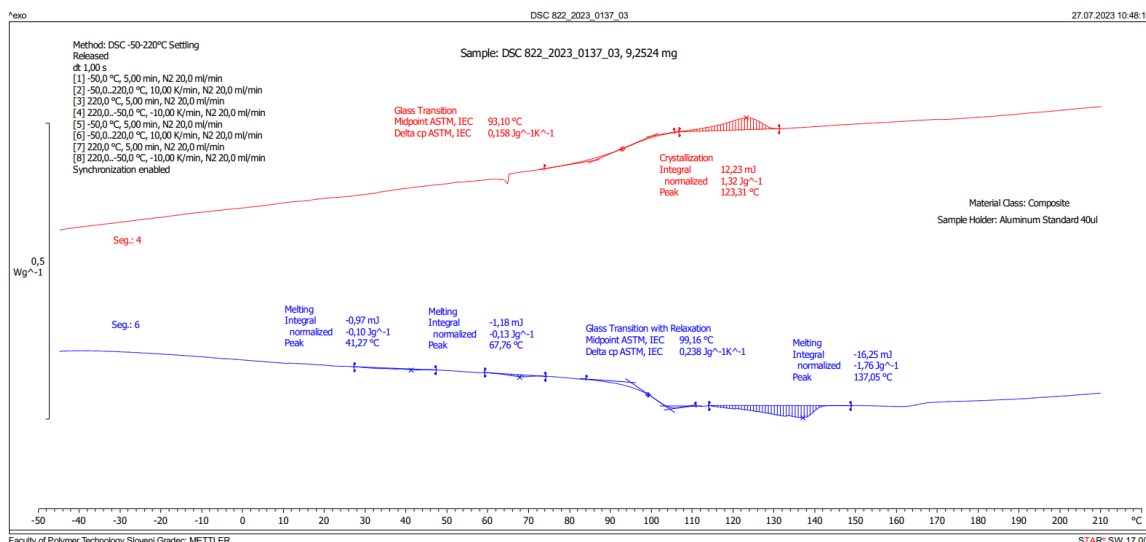
Slika 49: Graf krivulj DSC analize vzorca 00 (822_2023_0137_00)



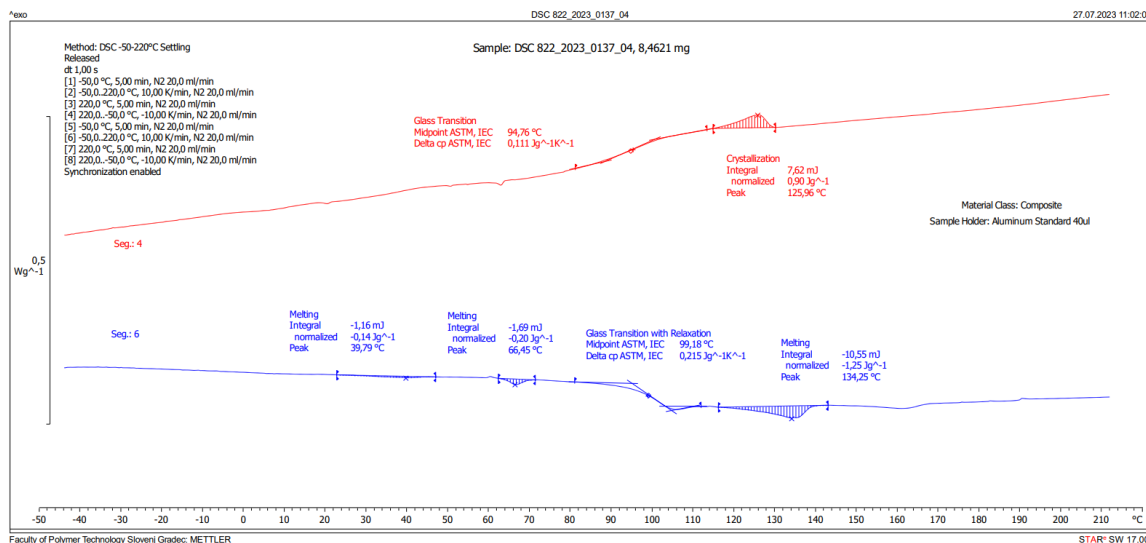
Slika 50: Graf krivulj DSC analize vzorca 01 (822_2023_0137_01)



Slika 51: Graf krivulj DSC analize vzorca 02 (822_2023_0137_02)



Slika 52: Graf krivulj DSC analize vzorca 03 (822_2023_0137_03)

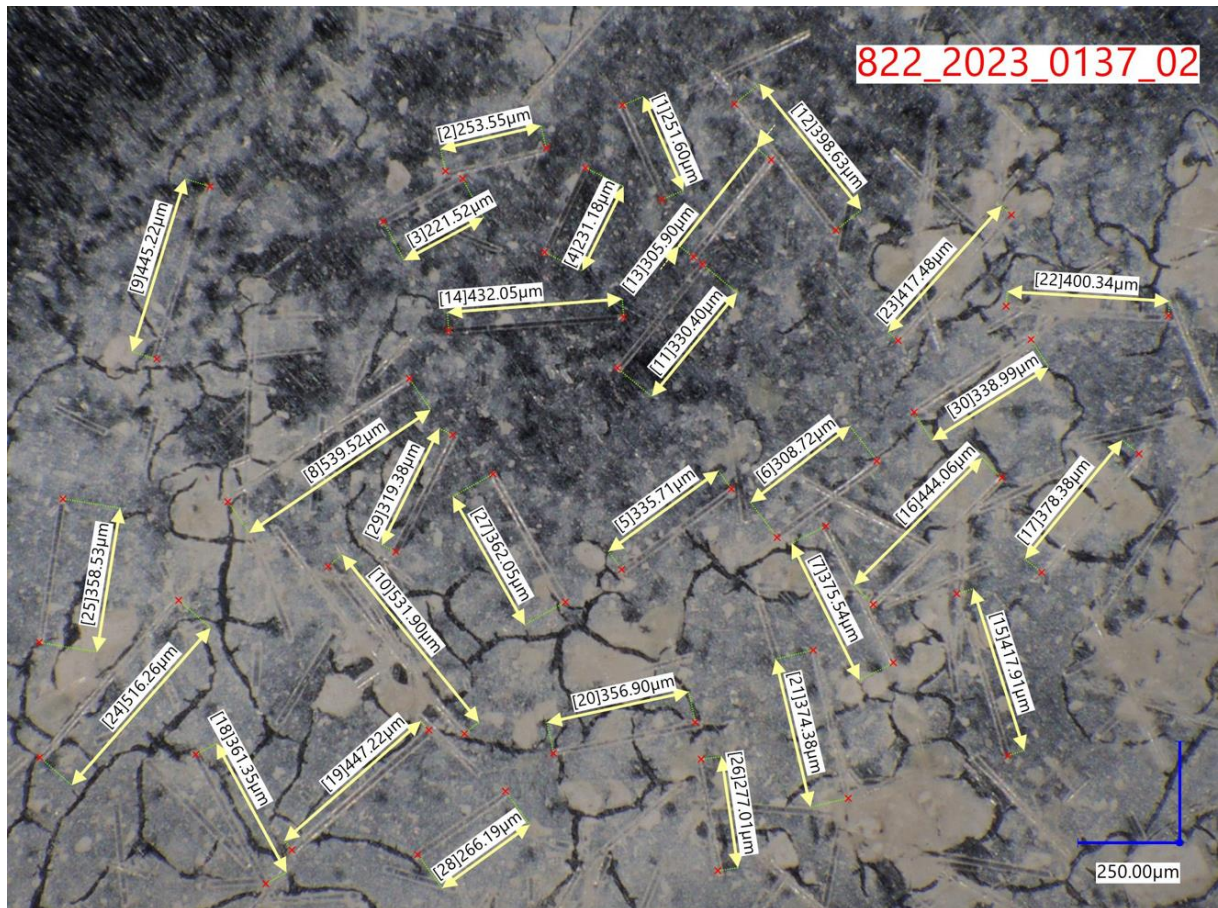


Slika 53: Graf krivulj DSC analize vzorca 04 (822_2023_0137_04)

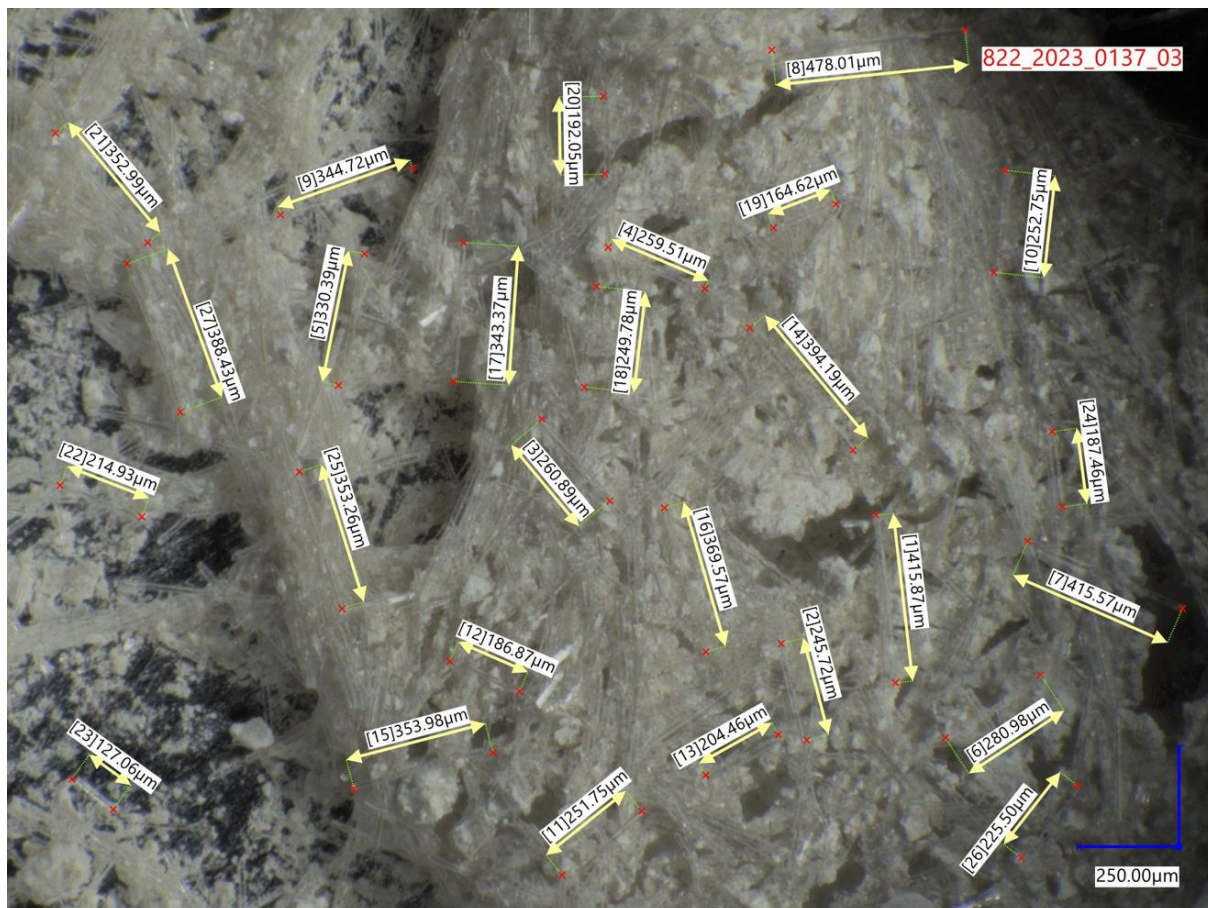
Priloga 6: Posnetki optičnega mikroskopa



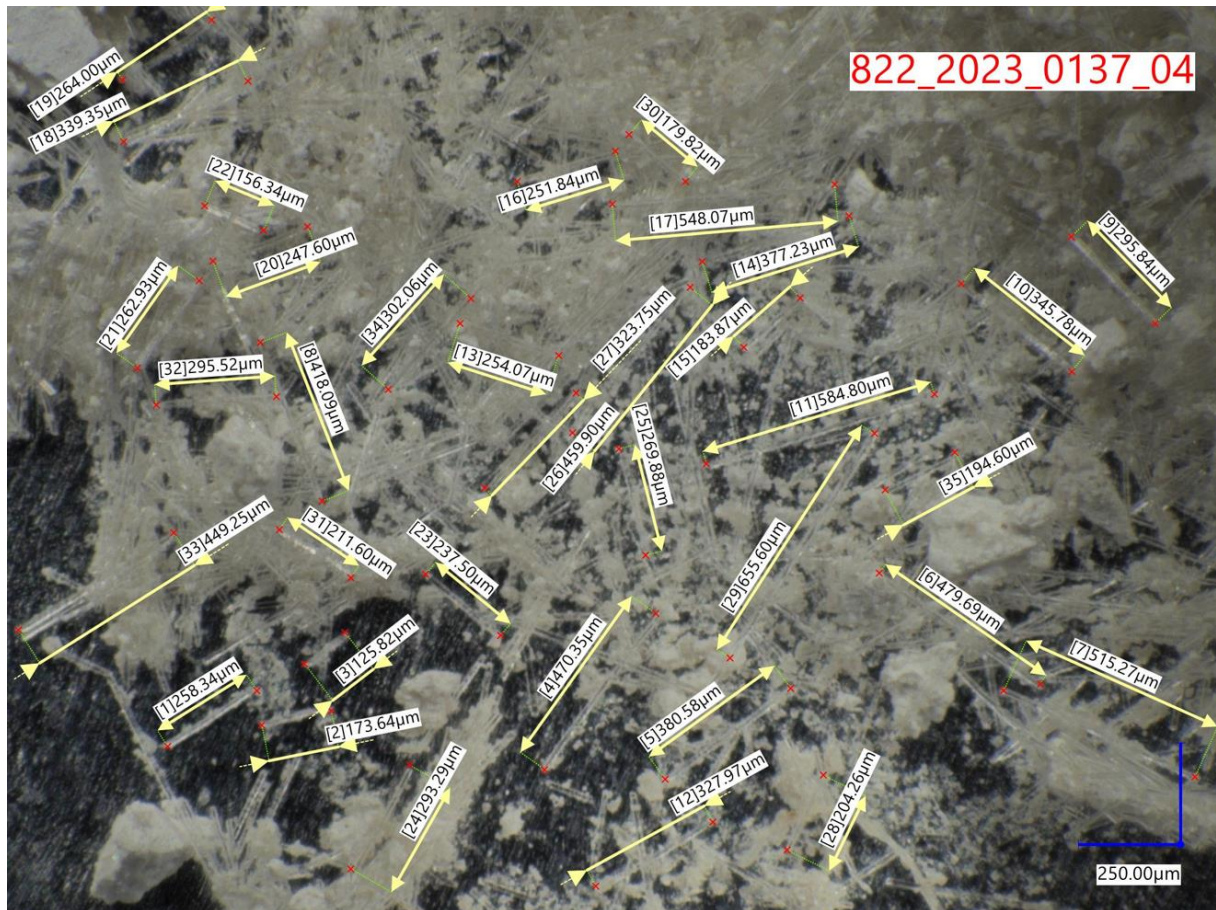
Slika 54: Kotirane dolžine steklenih vlaken na posnetku, optičnega mikroskopa pri 100-kratni povečavi, vzorca 01 (822_2023_0137_01)



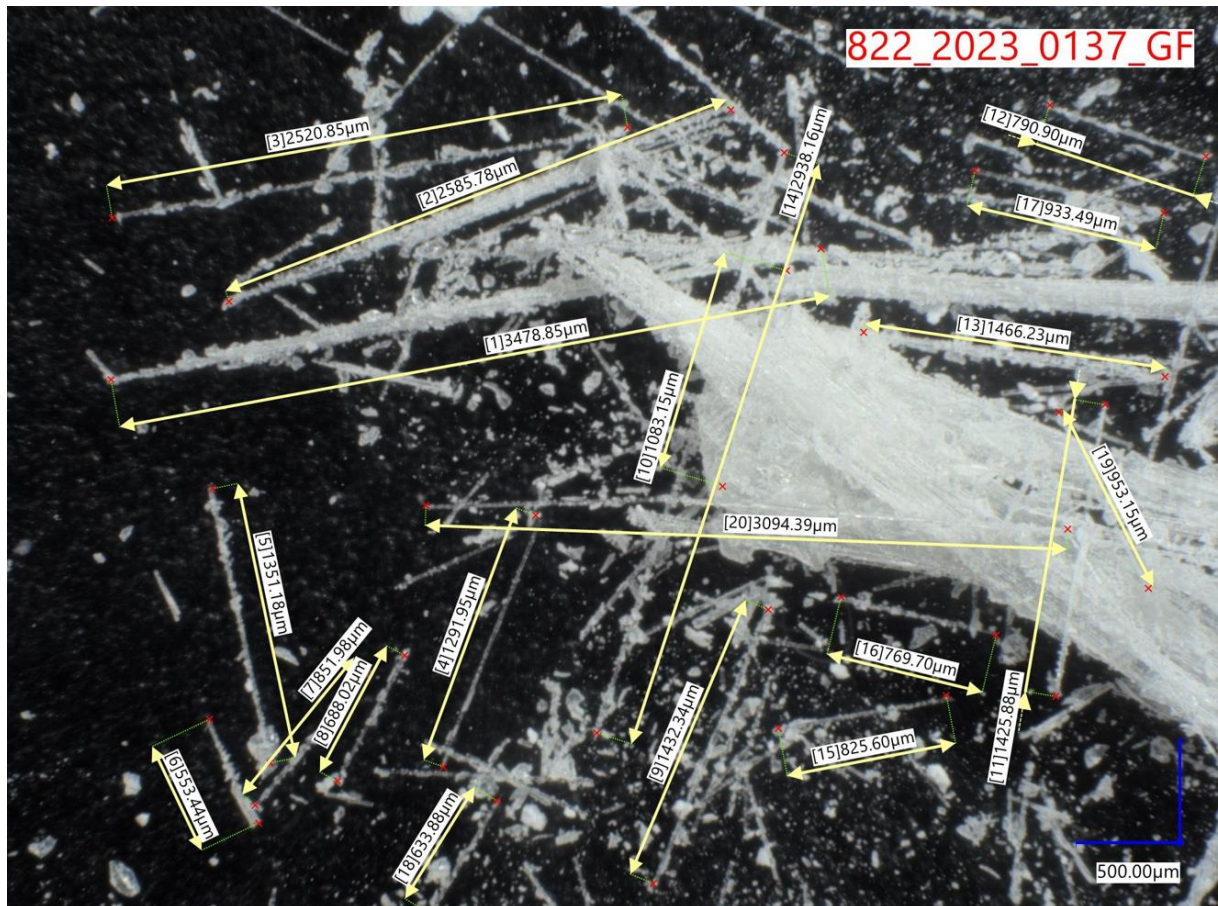
Slika 55: Kotirane dolžine steklenih vlaken na posnetku, optičnega mikroskopa pri 100-kratni povečavi, vzorca 02 (822_2023_0137_02)



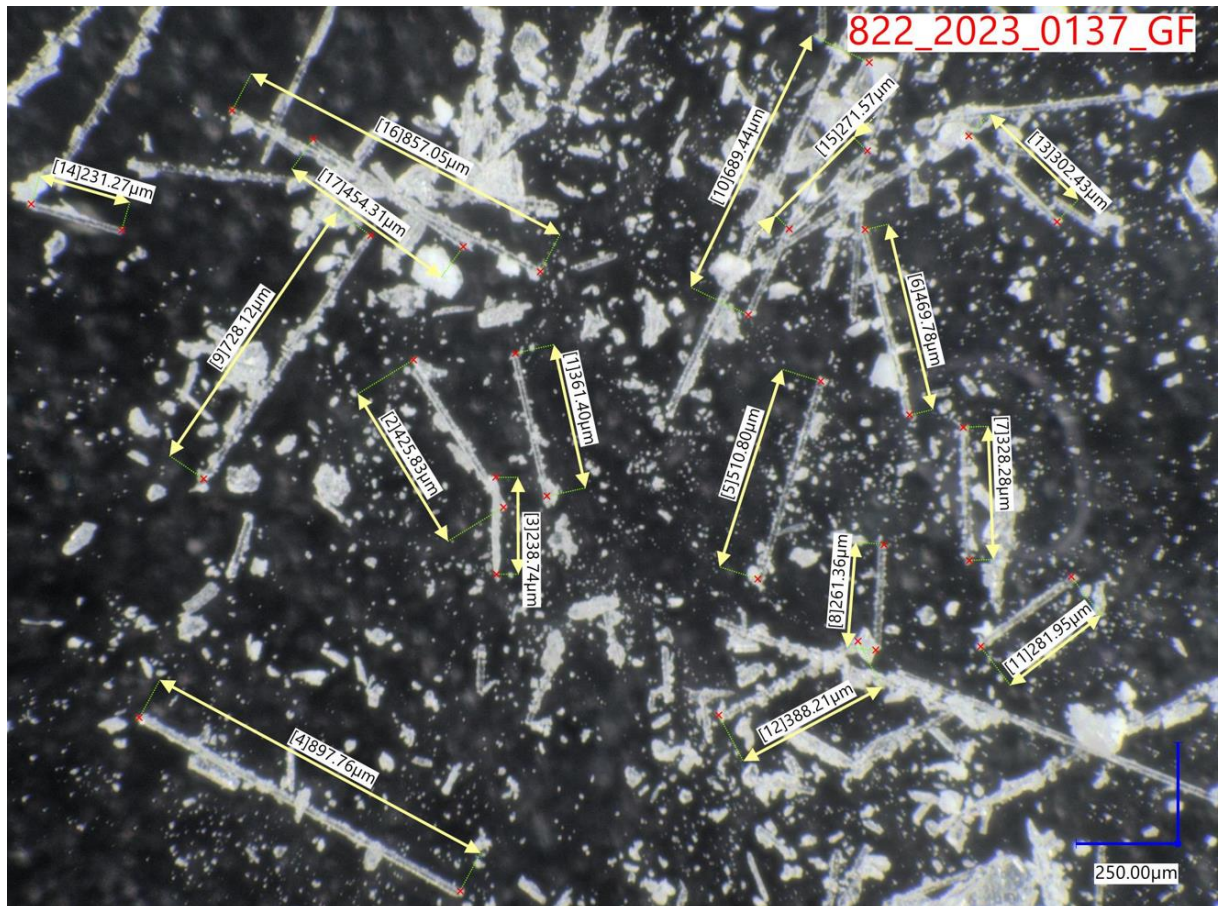
Slika 56: Kotirane dolžine steklenih vlaken na posnetku, optičnega mikroskopa pri 100-kratni povečavi, vzorca 03 (822_2023_0137_03)



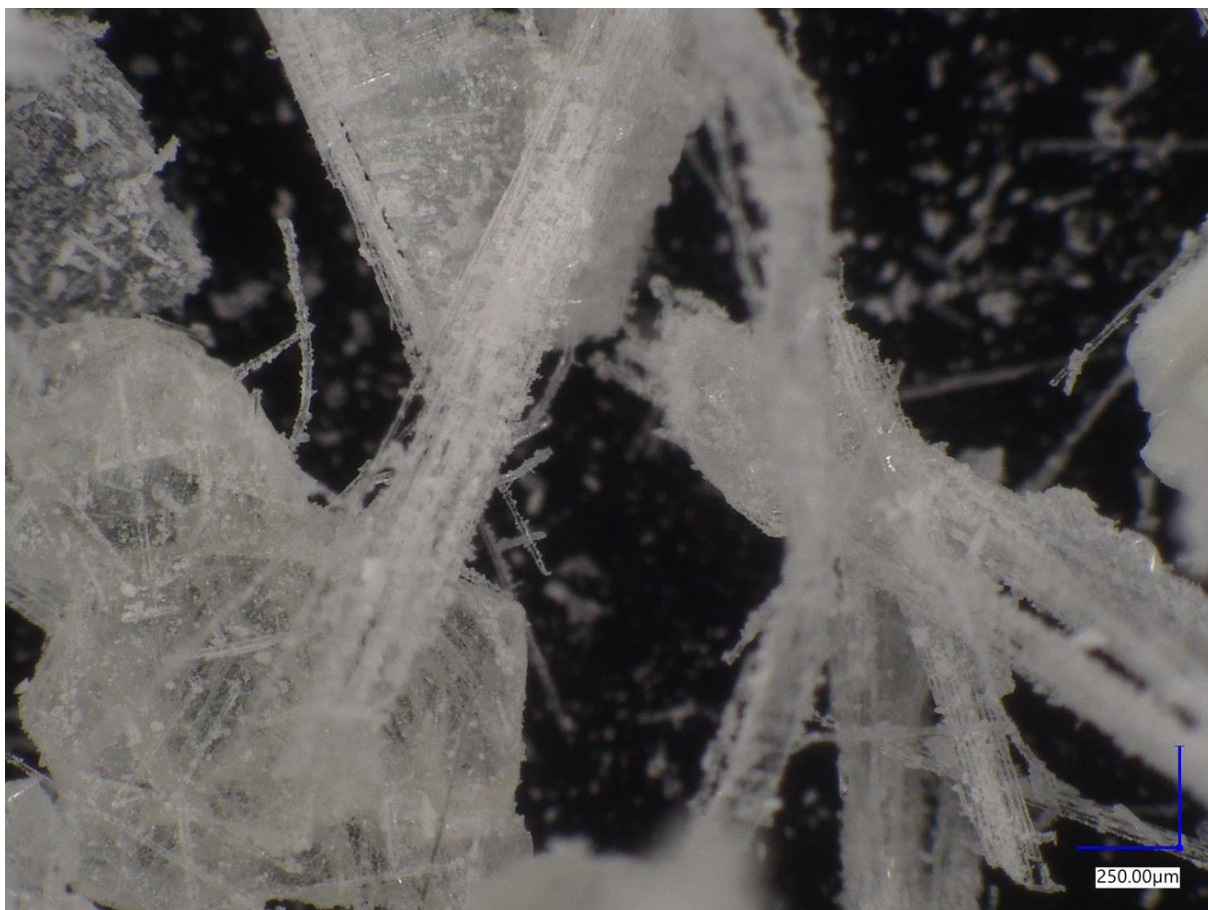
Slika 57: Kotirane dolžine steklenih vlaken na posnetku, optičnega mikroskopa pri 100-kratni povečavi, vzorca 04 (822_2023_0137_04)



Slika 58: Kotirane dolžine steklenih vlaken na posnetku optičnega mikroskopa, pri 50-kratni povečavi, samih GF (822_2023_0137_GF)



Slika 59: Kotirane dolžine steklenih vlaken na posnetku, optičnega mikroskopa pri 100-kratni povečavi, samih steklenih vlaken (822_2023_0137_GF)



Slika 60: Steklena vlakna oz. stekleni filamenti na posnetku, optičnega mikroskopa pri 100-kratni povečavi, samih steklenih vlaken (822_2023_0137_GF)