

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Maruša GREGORIČ

**VPLIV PREDELOVALNIH POGOJEV NA
LASTNOSTI IZDELKOV IZ INDUSTRIJSKEGA
RECIKLATA**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2023

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

VPLIV PREDELOVALNIH POGOJEV NA LASTNOSTI IZDELKOV IZ INDUSTRIJSKEGA RECIKLATA

Diplomsko delo

Študentka: Maruša GREGORIČ
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentor: viš. pred. Silvester BOLKA
Delovni mentor: Gašper BERGANT, mag. inž. str.

Slovenj Gradec, september 202

IZJAVA

Podpisana Maruša Gregorič 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 podjetju Polycom, da me je podpiralo in omogočilo uporabo naprav ter materiala, saj so mi s tem pripomogli pri izbiri teme in izdelavi diplomske naloge. Rada bi se zahvalila tudi sodelavcem, ki so mi v časovni stiski priskočili na pomoč. Posebna zahvala gre družini, ki me je spodbujala in podpirala na vse možne načine, pri tem pa so verjeli vame. Zahvaljujem se tudi mentorju viš. pred. Silvestru Bolki in delovnemu mentorju Gašperju Bergantu, ki sta me vodila skozi eksperimentalni del diplomske naloge in mi svetovala pri pisanju.

POVZETEK

Vpliv predelovalnih pogojev na lastnosti izdelkov iz industrijskega reciklata

Recikliranje polimernih materialov ima pri proizvodnji polimernih materialov pomembno vlogo, saj s tem znižamo stroške proizvodnje in zmanjšamo količino odpadkov. Mehansko lahko recikliramo polimerni material s pomočjo kompavndiranja. V diplomskem delu smo s pomočjo načrtovanja eksperimentov ugotavljali, kateri parametri kompavndiranja imajo največji vpliv na lastnosti poliamida 6 z vsebnostjo 30 % steklenih vlaken (PA6 GF30). Za vplivne parametre smo izbrali temperaturo taline, obrate polžev in dodatek antioksidanta. Izvedli smo kompavndiranje mlevca PA6 GF30 iz podjetja Polycom na kompavnderju Labtech LTE 26-48. Karakterizirali smo mehanske in toplotne lastnosti. Pri analizi mehanskih in toplotnih lastnosti smo izvedli natezni preizkus, upogibni preizkus, preizkus udarne žilavosti, DSC, DSC TOPEM, TGA, DMA in TMA. Pri analizi TGA smo vzeli ostanek in izmerili povprečno dolžino steklenih vlaken s pomočjo mikroskopa. Pri karakterizaciji smo ugotovili, da je za ohranjanje lastnosti polimernega materiala najbolj optimalno izbrati srednje vrednosti vplivnih parametrov. Na kompavnderju smo naredili dvakratno reciklažo PA6 GF30 in s pomočjo karakterizacije ugotovili, da se mehanske lastnosti pri obeh stopnjah reciklaže poslabšajo glede na osnovni vzorec. Pri toplotnih lastnostih ni opaziti večjih sprememb, razen pri temperaturnem koeficientu dolžinskega raztezka, ki se je znižal s stopnjo predelave. Pri vsaki stopnji predelave se tudi zmanjša povprečna dolžina steklenih vlaken.

Ključne besede:

Kompavndiranje, reciklaža, PA6 GF30, DoE, karakterizacija

SUMMARY

The influence of processing conditions on the product properties from industrial recyclate

Recycling polymer material is crucial in producing polymer materials, as it minimises production costs and waste. Polymer materials are mechanically recycled by compounding. In this thesis, the compounding parameters impacting the properties of polyamide 6 with 30% glass fibre content (PA6 GF30) are determined by utilising the experimental design. The selected influential parameters were melting temperature, screw speed, and antioxidant additive. The compounding was performed on waste material PA6 GF30 flakes from the company Polycom on the compounding machine Labtech LTE26-48, with which we characterised the mechanical and thermal properties, conducting tensile testing, flexural testing, impact toughness testing, DSC, DSC TOPEM, TGA, DMA, and TMA. The residue of TGA measurement was used for measuring average length of glass fibres were analysed with the help of a microscope. In our characterisation, it was determined that selecting the mean values of the influential parameters is optimal for preserving the properties of the polymer material. Performing two cycles of recycling PA6 GF30 on the compounding machine and through characterisation, we determined that the mechanical properties significantly deteriorate at both recycling stages compared to the original sample. No major changes were observed in the thermal properties except for the coefficient of linear expansion, which decreased in the processing stage and the decreased average length of glass fibres with each processing stage.

Keywords:

Compounding, recycling, PA6 GF30, DoE, characterization.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Cilji in hipoteze diplomskega dela	1
1.1.1	Cilji	1
1.1.2	Hipoteze	2
1.2	Omejitve	2
1.3	Metode diplomskega dela	2
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Krožno gospodarstvo	3
2.2	Recikliranje	3
2.2.1	Kemijsko recikliranje	4
2.2.2	Mehansko recikliranje	4
2.3	Kompavndiranje	5
2.4	Vpliv antioksidanta	6
2.5	Polimerni materiali	6
2.5.1	PA6 GF30	8
3	EKSPERIMENTALNI DEL	9
3.1	Uporabljeni materiali	9
3.2	Priprava vzorcev-DoE	9
3.3	Priprava vzorcev z večkratno predelavo	9
3.4	Brizganje testnih epruvt za testiranje	10
3.5	Karakterizacija	10
3.5.1	Natezni test	10
3.5.2	Upogibni test	11
3.5.3	Preizkus udarne žilavosti (Charpy)	11
3.5.4	DSC	12
3.5.5	DSC TOPEM	12
3.5.6	TGA	12
3.5.7	DMA	13
3.5.8	TMA	13
3.5.9	Mikroskopiranje	14
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	15
4.1	Rezultati in diskusija- DoE	15
4.1.1	Natezni test	15
4.1.2	Upogibni test	17
4.1.3	Preizkus udarne žilavosti (Charpy)	18
4.1.4	DSC	20
4.1.5	DSC TOPEM	20
4.1.6	TGA	21
4.1.7	DMA	21
4.1.8	TMA	21
4.1.9	Mikroskopiranje	22

4.2	Rezultati in diskusija večkratne predelave	22
4.2.1	Natezni test	22
4.2.2	Upogibni test	23
4.2.3	Preizkus udarne žilavosti (Charpy)	23
4.2.4	DSC	23
4.2.5	DSC TOPEM	24
4.2.6	TGA	24
4.2.7	DMA	24
4.2.8	TMA	25
4.2.9	Mikroskopiranje	25
5	SKLEP	26
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	28
	SEZNAM SLIK	30
	SEZNAM TABEL	31
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	32
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	33

1 UVOD

Recikliranje polimernih materialov se v industriji uveljavlja zaradi potrebe po uporabi odpadkov in s tem znižanju stroškov izdelka. Cena polimernih materialov raste, zato se podjetja odločajo za ponovno uporabo dolivkov in izdelkov, ki ne dosegajo želja kupcev. Pri predelavi se moramo zavedati, da se lastnosti polimernega materiala pri ponovni uporabi spremenijo.

Zaradi specifične in zahtevne izdelave polimernega izdelka se industrijskemu odpadu v veliko primerih ne moremo ogniti. Nastali odpad lahko predelamo na različne načine, vendar ima predelava z mletjem in granuliranjem po kompavndiranju najbolj optimalni učinek. Pri predelavi odpada z mletjem je postopek cenejši in časovno bolj ugoden za proizvodnjo, vendar pa se pri tem srečamo z več negativnimi učinki. Prah in različne velikosti delcev, ki nastanejo med mletjem, ovirajo proces brizganja [1].

Z dodatnim procesom kompavndiranjem se teh težav rešimo, ob tem pa pripomoremo k vzpostavitvi krožnega gospodarstva. Hkrati pa se nam ob predelavi odpadka na kompavnderju pokažejo drugačni negativni učinki, kot so možna degradacija materiala, skrajšana in drugače usmerjena steklena vlakna ter posledično poslabšanje mehanskih in toplotnih lastnosti [2, 3].

V diplomskem delu želimo preučiti najbolj optimalne parametre predelave industrijskega odpada na kompavnderju, preveriti možnost večkratne predelave in proizvedenim izdelkom iz mehansko recikliranega industrijskega odpada določiti mehanske in toplotne lastnosti. Pri kompavndiranju stremimo k ohranjanju lastnosti, ki jih ima originalen material [4].

1.1 Cilji in hipoteze diplomskega dela

1.1.1 Cilji

Glavni cilj diplomske naloge je bil spoznati optimalne parametre predelave in ugotoviti, kako se spremenijo lastnosti pri enkratni in večkratni predelavi materiala PA6 GF30.

Sprotni cilji diplomskega dela so bili:

- najti optimalne parametre kompavndiranja, ki imajo majhen vpliv na lastnosti regranulata (vrtljaji, temperatura, antioksidant, vlaga ...). Načrtovanje eksperimentov (DoE) za mlevec in izbira parametrov, ki najmanj poslabšajo lastnosti materiala pri večkratni predelavi.
- Spoznati, kako se spremenijo mehanske in toplotne lastnosti ter dolžina steklenih vlaken pri večkratni predelavi.

-
- S karakterizacijskimi metodami določiti lastnosti materiala (natezni testi, upogibni testi, DMA, DSC, DSC OIT, DSC TOPEM (ΔC_p), TGA, mikroskopiranje (ostanek po TGA), TMA ter udarna žilavost in zarezna udarna žilavost).

1.1.2 Hipoteze

Predpostavili smo, da bomo s pomočjo DoE spoznali optimalne parametre kompavdiranja, pri tem pa imeli spremenjene mehanske lastnosti zaradi degradacije polimernega materiala in krajšanja steklenih vlaken.

1.2 Omejitve

Pri delu smo pričakovali težave pri kompavdiranju materiala, in sicer trganje filamenta kot posledico nizke viskoznosti termoplastične matrice.

1.3 Metode diplomskega dela

Metode diplomskega dela so bile, da eksperimentalno določimo spremembo mehanskih in toplotnih lastnosti polimernega materiala pri različnih parametrih kompavdiranja in večkratni reciklaži ter preučimo literaturo.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Krožno gospodarstvo

Krožno gospodarstvo temelji na trajnosti izdelkov in zmanjšanju odpadkov, s čimer pripomore k ohranjanju in čistejšemu planetu. Eden izmed ciljev krožnega gospodarstva je reciklirati ali ponovno uporabiti čim več zavržene plastike. Posledično se podjetja, ki predelujejo polimerne materiale, odločajo za ponovno uporabo odpadka, imeti želijo daljšo življenjsko dobo izdelkov in v proces izdelka uvajajo reciklirane materiale. Krožno gospodarstvo skrbi, da se izdelki ponovno vrnejo v proizvodnjo ali pa se reciklirajo in s tem ne onesnažujejo okolja.

V krožno gospodarstvo so vključeni izdelki, industrija, človeštvo in politika. Na ravni izdelka želimo izboljšati njegovo funkcionalnost, mu podaljšati življenjsko dobo in poskrbeti, da je izdelek po končani uporabi možno reciklirati. Na ravni industrije želimo narediti izdelek z dolgo življenjsko dobo, pri tem uporabiti reciklirane materiale s ponovno uporabo odpadkov ter s tem zmanjšati njihovo količino. Na ravni človeštva krožno gospodarstvo vpliva na posameznike, da ne uporabljajo izdelkov za enkratno uporabo, temveč stremijo k ponovni uporabi izdelkov, po končani uporabi pa izdelke odložijo v odpadke, katere je možno reciklirati. Politika z zakoni in ozaveščanjem skrbi, da se krožno gospodarstvo uveljavlja na ravni države [5]. Na sliki 1 je prikazan proces krožnega gospodarstva.



Slika 1: Proces krožnega gospodarstva [6]

2.2 Recikliranje

Izdelki iz polimernih materialov so postali nadomestilo izdelkom iz kovine, stekla in keramike zaradi prihranka pri masi izdelka, lažje predelave in nižje cene izdelka. Ob tem pa izdelki iz polimernih materialov še vedno služijo istemu namenu uporabe ter imajo iste ali podobne lastnosti. Problem nastane, ko se izdelek obrabi ali odsluži svojo funkcijo. Takrat ga ne moremo ponovno uporabiti, zato se letno zavrže več kot 10 tisoč milijonov ton uporabljenih izdelkov. Odlaganje odpadkov na smetiščih se zaostruje zaradi pomanjkanja prostora. Z recikliranjem lahko poskrbimo za ponovno uporabo polimernih materialov in zmanjšamo količino odpadkov na smetiščih [7].

Za recikliranje odpadkov lahko poskrbimo tudi v podjetjih, ki predelujejo polimerne materiale, ter s tem zmanjšamo količino odpada in poskrbimo za zmanjšano uporabo svežih polimernih materialov. Tukaj gre za primarno recikliranje, saj polimer ni onesnažen ali uporabljen, poznamo njegovo točno sestavo in ga lahko naprej predelujemo pod istimi pogoji. Poudariti pa je treba, da gre za proizvodnjo termoplastov (PA, POM, PPS, PP ...). Primarno recikliranje poimenujemo tudi recikliranje v zaprti zanki [7].

Poznamo več vrst recikliranja:

- kemijsko recikliranje,
- biološko recikliranje,
- mehansko recikliranje in
- cross-linking.

2.2.1 Kemijsko recikliranje

Pri kemijskem recikliranju s pomočjo kemikalij omogočimo razpad polimerne verige na monomere. Produkta reakcije prečistimo in ponovno uporabimo za sintezo polimernih materialov.

Kemijsko recikliranje PA6 poteka z reakcijo hidrolize in kislinske hidrolize. Zmleti odpadni polimerni material raztopimo v šaržnem reaktorju pod tlakom 9 barov in na temperaturi 180 °C v pol ure. Nato v reaktor dodajamo paro s temperaturo 350 °C in pod tlakom 9 barov. Kot produkt dobimo kaprolaktam, ki ne potrebuje dodatnega čiščenja.

Skozi staljen PA6 vodimo pregreto paro; kot produkt dobimo aminokaproično kislino, ki se v kisljih pogojih spremeni v kaprolaktam. Reakcija kislinske hidrolize poteka v kislem območju, zato je potrebno dodati kislino. V procesu lahko kot katalizator uporabljamo organske in anorganske kisline, to so borova, dušikova, mravljična in klorovodikova kislina. Raztopino je potrebno nato frakcijsko destilirati v prisotnosti baze, da dobimo čisti produkt kaprolaktama. Kaprolaktam nato uporabimo kot monomer v reakciji polimerizacije PA6, tako ponovno nastane polimerni material [8].

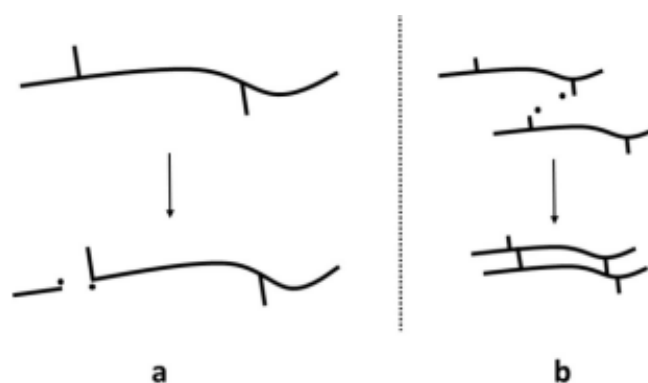
2.2.2 Mehansko recikliranje

Opadke in izmet polimernih materialov lahko mehansko recikliramo. Pri mehanskem recikliranju odpadkov je potrebno poskrbeti za čiščenje in sortiranje polimernih materialov glede na osnovno matrico. Pri izmetu poteka mehansko recikliranje v zaprti zanki, kar pomeni, da se polimerni material ne kontaminira in se že v začetku loči glede na osnovno polimerno matrico. Mehanska reciklaža se lahko izvaja na dva načina. Prvi način je mletje v mlinu, drugi pa je mletje in potem kompavndiranje na dvopolžnem ekstruderju [9].

Pri mletju polimernih materialov nastanejo delci in prah različnih velikosti; le-ti vplivajo na različno taljenje materiala v polžu in posledično lahko pride do napak na izdelkih.

Pri ponovnem kompavndiranju se zmleti polimerni material pregnete med dvema polžema. Proces ni občutljiv na prah ali različne velikosti delcev, saj je produkt kompavndiranja homogena zmes [9].

Cross-linking je mehanska metoda recikliranja na kompavnderju, pri kateri se ohranijo mehanske lastnosti polimernega materiala. Pri cross-linking metodi se materialu doda kemijsko sredstvo, ki je termično aktivno. Pri obdelavi skozi kompavnder kemijsko sredstvo ustvarja vezi med polimernimi verigami ter s tem preprečuje degradacijo materiala [7]. Na sliki 2 je prikaz krajšanja polimernih verig in nato cross-linking.



Slika 2: Naključni razrez verige (a) in cross-linking (b) [10]

2.3 Kompavndiranje

Kompavndiranje je proces, kjer skozi kompavnder vodimo material, pri tem pa se material stali. Obstaja več vrst kompavnderjev, najbolj znana sta enopolžni in dvopolžni ekstruder. Proces kompavndiranja poteka tako, da se v kompavnder dodaja trden material, ki se v cilindru stali in na koncu vodi skozi šobo. Filament, ki izhaja skozi šobo, vodimo v vodno kopel, kjer se ohladi in strdi. Na koncu vodne kopeli vodimo filament v granulator, ki nam filament nareže na granule željene dolžine. Produkt kompavndiranja je polimerni material v granulah [11].

Kompavndiranje lahko uporabimo za različne namene, saj lahko s tem postopkom dodajamo vlakna polimernim matricam, homogeniziramo polimerni material z barvilom, vodimo reakcijo polimerizacije v polžu, dodajamo dodatke polimernemu materialu ali pa recikliramo polimerni material [11].

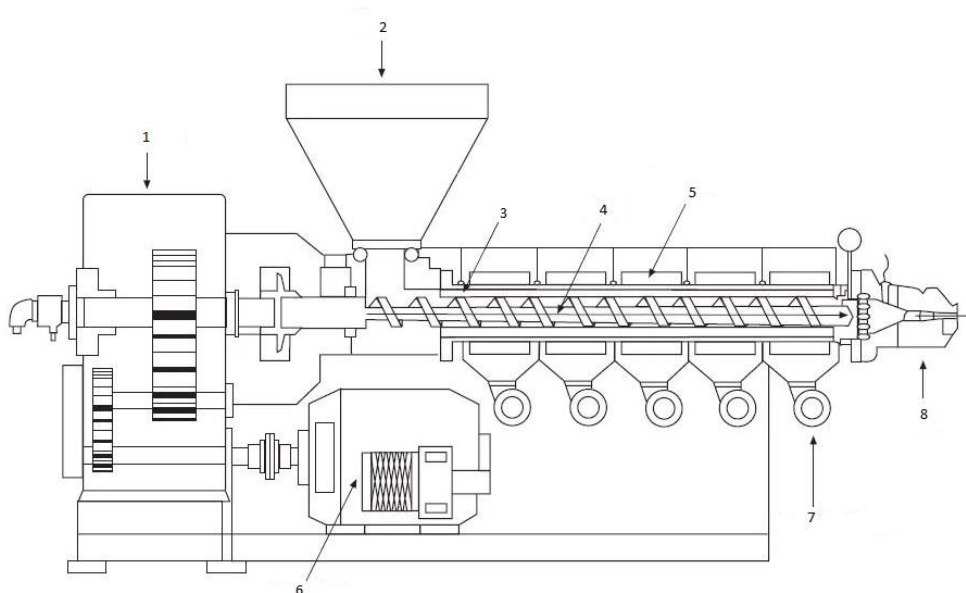
Dvopolžni ekstruder je sestavljen iz dveh polžev, ki se lahko vrtita istosmerno ali protismerno. Polža sta sestavljena iz različnih odsekov, to so:

- vstopni odsek polžev,
- kompresijski odsek in
- iztisni odsek.

Na vstopnem odseku v vijačnici vstopi trden polimerni material, ki potuje v kompresijski odsek. V kompresijskem odseku se polimerni material stali in homogenizira, nato potuje v iztisni odsek [12].

Na sliki 3 so prikazani sestavni deli kompavnderja:

- št. 1 prikazuje sklopko,
- št. 2 prikazuje lijak,
- št. 3 prikazuje površinsko zaščito,
- št. 4 prikazuje polža,
- št. 5 prikazuje grelec,
- št. 6 prikazuje motor,
- št. 7 prikazuje hladilne cone in
- št. 8 prikazuje šobo.



Slika 3: Sestavni deli kompavnderja [13]

2.4 Vpliv antioksidanta

Antioksidanti so sestavljeni iz reaktivnih molekul, ki reagirajo s prostimi radikali v polimernih materialih, pri tem pa nastanejo stabilni radikali. Z uporabo antioksidantov preprečimo nadaljnjo oksidacijo. Polimerni materiali ob izpostavljenosti svetlobi, visokim temperaturam in mehanski energiji spremenijo mehanske in kemijske lastnosti. Pod določenimi pogoji absorpcija energije v polimeru povzroči nastanek radikalov, kateri v prisotnosti kisika tvorijo reakcijo verižne oksidacije [14].

2.5 Polimerni materiali

Polimerni materiali so lahko sintetične ali naravne snovi, ki so zgrajene iz dolgih polimernih verig. Polimerne verige pa so sestavljene iz majhnih molekul monomerov.

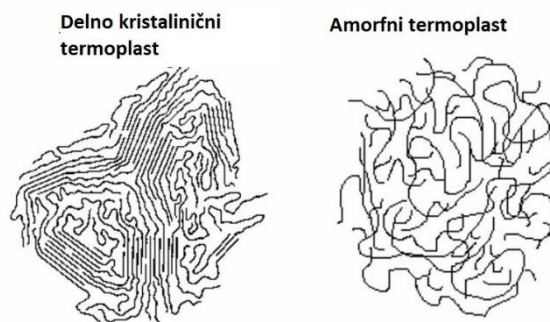
Naravni polimeri so škrob, celuloza, proteini, les, naravni kavčuk, naravne smole ... Uporabljamo jih v vsakdanjem življenju. Sintetični polimeri so narejeni umetno in so sintetizirani iz različnih monomerov. V naravi jih ne najdemo in nastanejo pri reakciji polimerizacije, kjer se monomeri povežejo v dolge polimerne verige [15].

Večinoma poznamo sintetične polimerne materiale pod imenom plastika ali plastični material; le-ti se zadnjih nekaj desetletij uporabljajo za zamenjavo izdelkov iz kovine, lesa, papirja in stekla. Polimerni material je na mnogih področjih izboljšal lastnosti uporabe, saj je bolj žilav, ima nizko maso, ni električno prevoden, je korozijsko odporen in se lažje predeluje kot ostali materiali. Sintetične polimere razdelimo na termoplaste, elastomere in duroplaste.

Duroplasti so amorfni polimeri, ki se med procesom izdelave izdelka zamrežijo pod različnimi pogoji in pri tem postanejo netopni, se ne talijo ter so togi in trdi. Zaradi visoke stopnje zamreženosti jih ne moremo ponovno preoblikovati, saj pri zelo visokih temperaturah razpadejo. Lahko jih recikliramo mehansko, ostanek uporabimo v ostalih polimerih kot polnilo, ali jih recikliramo kemijsko, kjer polimere razgradimo nazaj v monomere. Metodo kemijskega recikliranja uporabimo takrat, ko je cena monomerov zelo visoka. Predstavniki duroplastov so sintetične smole in pene na osnovi fenola, formaldehida, sečnine, epoksidov in poliuretana [16].

Elastomeri so znani po izjemnih elastičnih lastnostih. So rahlo zamreženi polimerni materiali, katere ne moremo reciklirati. Deformacija elastomera je lahko zelo velika, vendar se povrne v prvotno stanje. Predstavniki elastomerov so gume na osnovi naravnega in sintetičnega kavčuka ter termoplastični elastomeri.

Termoplasti so najpogosteje uporabljeni polimerni materiali. Lahko imajo linearne ali razvejane polimerne verige. So topni in taljivi, kar pomeni, da jih lahko oblikujemo pri visokih temperaturah, ko imajo močno znižano viskoznost. Izdelke lahko ponovno mehansko recikliramo in reciklat uporabimo za ponovno predelavo. Predstavniki termoplastov so: polivinilklorid, polistiren, polipropilen, polietilen, polimetilmetakrilat, polikarbonat, poliamid ... Glede na urejenost polimernih verig ločimo amorfne in delno kristalinične termoplaste. Na sliki 4 je levo prikazana struktura verig delno kristaliničnega termoplasta in desno amorfne termoplasta [16].



Slika 4: Struktura verig delno kristaliničnega in amorfne termoplasta [17]

2.5.1 PA6 GF30

Poliamid 6 ali Nylon 6 je alifatski poliamid sestavljen iz linearnih polimernih verig, katere med seboj povezuje amidna vez (-NHCO-). Sintetiziramo ga iz cikličnega kaprolaktama, ki ima v verigi šest ogljikovih atomov. Po številu ogljikovih atomov v verigi se imenuje poliamid 6. V inertni atmosferi in prisotnosti vode, ki je iniciator, segrevamo kaprolaktam 4 do 5 ur. Obroč kaprolaktama se pri reakciji odpre in polimerizira med seboj v PA6. Na sliki 5 je prikazana ponavljajoča se enota v polimerni verigi poliamida 6 [18].



Slika 5: Ponavljajoča se enota v polimerni verigi PA6 [19]

Poliamid 6 ima visoko temperaturo tališča okoli 250 °C in temperaturo steklastega prehoda okoli 70 °C. Odporen je proti obrabi, ima dobre mehanske lastnosti in je odporen na topila [18].

Poliamid 6 z dodanimi 30 % steklenih vlaken (PA6 GF30) ima velik delež steklenih vlaken, katere imajo vpliv na mehanske lastnosti. Stekljena vlakna izboljšajo natezno trdnost, vendar poslabšajo raztezek pri pretrgu. Stekljena vlakna se med procesom kompavndiranja lomijo. Na lomljenje močno vpliva hitrost vrtenja polžev. Med lomljenjem vlaken se zmanjšuje adhezija med matrico in steklenimi vlakni, ki so po dolžini modificirana s tetravinilsilansko paro. Pri lomu steklenih vlaken nastanejo površine, ki niso modificirane in posledično nimajo dobre adhezije na polimerno matrico, zato se poslabša natezna trdnost [20].

Poliamidi so higroskopi materiali, ki vežejo nase vlogo. Med vodo in amidnimi skupinami nastane vodikova vez. Mehanske lastnosti pri poliamidih so odvisne od vsebnosti vlage, zato je pomembno, da jih pred predelavo ustrezno posušimo, po procesu brizganja pa ustrezno navlažimo. Med predelavo je material izpostavljen visokim temperaturam, v primeru da vsebuje preveliko količino vlage, polimerne verige degradirajo [21].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

Uporabili smo mlevec PA6 GF30 iz podjetja Polycom. Material je Ultramid B3HG6 HSP BK23346, proizvajalca BASF. Antioksidant (AT 10) smo kupili pri AMIK ITALIA S.P.A.

3.2 Priprava vzorcev – DoE

Pri izdelavi DoE smo spreminjali tri parametre, in sicer hitrost vrtljajev polžev v kompavnderju, temperaturo kompavndiranja in delež antioksidanta. V podjetju Polycom smo pripravili mletino iz odpadnega materiala PA6 GF30. Nato smo mletino posušili v sušilcu velikosti 150 L Motan Bins, in sicer 5 ur pri 80 °C, vlažnost materiala je bila nižja od 0,15 %. Vzorce smo pripravili na kompavnderju Labtech LTE 26-48, ki ima premer polža 26 mm in razmerje L/D 48:1. Tabela 1 prikazuje sestavo in parametre pripravljenih vzorcev.

Tabela 1: Sestava in parametri kompavndiranja vzorcev

Vzorec	PA6 GF30 (%)	AT 10 (%)	Vrtljaji polžev kompavndiranja (rpm)	Temperatura kompavndiranja (°C)
822_2023_0117_01	100,0	0,0	100	230
822_2023_0117_02	99,5	0,5	400	230
822_2023_0117_03	99,5	0,5	100	260
822_2023_0117_04	100,0	0,0	400	260

Temperaturni profili kompavndiranja so prikazani v tabeli 2.

Tabela 2: Temperaturni profili

Temperatura kompavndiranja (°C)	Šoba (°C)	11 (°C)	10 (°C)	9 (°C)	8 (°C)	7 (°C)	6 (°C)	5 (°C)	4 (°C)	3 (°C)	2 (°C)	1 (°C)
230	230	230	230	225	225	225	220	220	220	215	215	215
245	245	245	245	240	240	240	235	235	235	230	230	230
260	260	260	260	255	255	255	250	250	250	245	245	245

3.3 Priprava vzorcev z večkratno predelavo

Iz rezultatov analize DoE smo vzeli srednje vrednosti vplivnih parametrov in pripravili vzorce dvakratne predelave na kompavnderju Labtech LTE 26-48. Za primerjavo smo vzeli osnovni material PA6 GF30. Parametri in sestava vzorcev so predstavljeni v tabeli 3.

Tabela 3: Sestava in parametri kompavndiranja vzorcev

Vzorec	PA6 GF30 (%)	AT 10 (%)	Vrtljaji polžev kompavndiranja (rpm)	Temperatura kompavndiranja (°C)
822_2023_0117_00	100,0	/	/	/
822_2023_0117_05	99,7	0,3	250	245
822_2023_0117_06	99,7	0,3	250	245

3.4 Brizganje testnih epruvet za testiranje

Pred izvedbo brizganja smo vzorce sušili v sušilcu Motan Bins 150 L, in sicer 5 ur na 80 °C. Vlažnost smo izmerili na METTLER TOLEDO HX204, MOISTURE ANALYZER, vlažnost materiala je znašala 0,05 %.

Brizganje testnih epruvet smo izvedli na brizgalnemu stroju Krauss Maffei CX 50-180, ki ima premer polža 30 mm. Pri brizganju smo imeli težavo, saj so epruvete ostajale na dolivni strani. Spremenili smo nastavitve, tako da se je po koncu plastificiranja agregat odmaknil 5 mm nazaj. V tabeli 4 so prikazani parametri brizganja testnih epruvet.

Tabela 4: Parametri brizganja testnih epruvet

Parameter	Vrednosti				
	šoba	4	3	2	1
Temperaturni profil (°C)	230	225	220	215	210
Točka plastificiranja (mm)	18				
Točka preklopa na naknadni tlak (mm)	4				
Naknadni tlak (bar)	1000				
Čas naknadnega tlaka (s)	5				
Čas hlajenja (s)	13				
Protitlak (bar)	30				
Hitrost brizganja (mm/s)	40				
Zapiralna sila (kN)	500				

Za vsak material smo izvedli 80 ciklov brizganja epruvet. Prvih 60 je bilo brez zareze, 20 pa smo jih naredili z zarezo (oblika skladna z ISO 179 in ISO 527).

3.5 Karakterizacija

3.5.1 Natezni test

Natezni test je mehanska analiza, ki se uporablja za določanje mehanskih lastnosti materialov. Pri nateznem testu imamo dve čeljusti, med katere vpnemo testno epruveto, ki jo s konstantno in enakomerno hitrostjo obremenjujemo v vzdolžni smeri do porušitve oz. zloma vzorca. Med tem se merita sila in pomik čeljusti. Pri meritvi se zaradi naraščajoče sile vzorec najprej elastično deformira, kar pomeni, da se vzorec

lahko povrne v prvotno stanje. Nato sledi še plastična deformacija, pri kateri pride do porušitve materiala in zato deformacija ni več reverzibilna.

Pri nateznem preizkusu določimo natezno trdnost (σ_m), natezni E modul (E_t), raztezek pri pretrgu (ϵ_{tb}) in raztezek pri natezni trdnosti (ϵ_m).

Vzorci smo testirali na napravi Shimadzu AG-X plus 10 kN po standardu ISO 527. Epruvete so bile širine 5 mm in debeline 2 mm. Hitrost testiranja je bila nastavljena na 1 mm/min do 0,25 % raztezka, nato pa 50 mm/min do pretrga epruvete. Razdalja med čeljustmi je bila 50 mm. Najprej smo na epruveto narisali 2 vidni črti, ki sta merilo za merjenje raztezka. Na vsaki epruveti smo na začetku izvedli 3 N prednapetja. Izmerili smo 5 epruvet vsakega vzorca materiala.

3.5.2 Upogibni test

Upogibni preizkus je mehanska analiza, ki se uporablja za določevanje mehanskih lastnosti. Za preizkus potrebujemo tritočkovno orodje, v katerega vstavimo standardni preizkušaneec. Dve podpori sta stacionarni, ena pa na sredini preizkušaneec obremeni s silo 10 kN. Vzorec enakomerno in s konstantno hitrostjo obremenimo, dokler ne pride do porušitve ali preloma preizkušaneca. Med upogibnim preizkusom se merita sila in pomik, pri čemur se najprej vzorec elastično deformira, nato pa plastično do preloma preizkušaneca.

Pri upogibnem preizkusu določimo maksimalno upogibno trdnost (σ_{fM}), upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti (ϵ_{fM}), upogibni E modul (E_f) in upogibni raztezek pri porušitvi (ϵ_{fB}).

Vzorci smo testirali na napravi Shimadzu AG-X plus 10kN skladno s standardom ISO 178. Vzorca so bili širine 10 mm in debeline 4 mm. Razdalje med podporami je bila 64 mm. Nastavljen pomik hitrosti je bil 2 mm/min.

3.5.3 Preizkus udarne žilavosti (Charpy)

Pri preizkusu udarne žilavosti po Charpyju merimo delo, ki je potrebno za prelom epruvete. Za preizkus uporabimo standardne preizkušance (ISO 179), ki so lahko brez zareze ali z zarezo. Epruveto vstavimo med dve podpori, epruveto z zarezo postavimo tako, da je zareza obrnjena stran od udarnega kladiva. Udarno kladivo obremenimo z določeno utežjo primerno za material. Nato ga dvignemo v začetni položaj (ravnovesna lega) in ga spustimo, da udari v sredino epruvete. Pri tem epruveta absorbira energijo kladiva in se zlomi. Kladivo se ob prelomu dvigne na nasprotno stran in doseže določeno višino. Porabljen energija kladiva se imenuje udarna žilavost.

Vzorci smo testirali na napravi CHARPY LY-XJJDS skladno s standardom ISO 179. Testirali smo 10 epruvet vsakega vzorca z zarezo in 10 epruvet vsakega vzorca brez

zareze. Za vzorce brez zareze je bilo uporabljeno kladivo 5 J, pri vzorcih z zarezo pa 2 J. Epruvete so bile v povprečju debeline 4 mm in širine 10 mm. Razmak med podporama je bil 60 mm.

3.5.4 DSC

Pri tehniki diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC) imamo v napravi referenčni vzorec in vzorec, katerega analiziramo. Poznamo dve vrsti naprav za merjenje DSC, in sicer napravo, ki s kompenzacijo moči segrevanja meri razliko v toplotnem toku med referenčno in vzorčno celico, in napravo, ki meri razliko v temperaturi med celicama pri enaki moči segrevanja. Vzorec med segrevanjem ali ohlajanjem absorbira ali oddaja toploto zaradi nastalih sprememb. Pri endotermnih spremembah, kot sta steklasti prehod in taljenje, zazna znižanje temperature pri enakem toplotnem toku. Pri eksotermnih spremembah, kot je kristalizacija, pa zazna povišanje temperature brez dovajanja toplotnega toka. Preizkus poteka v inertni atmosferi.

Pri DSC meritvi smo določili temperaturo steklastega prehoda (T_g), temperaturo tališča (T_m), temperaturo kristalizacije (T_c), talilno entalpijo (ΔH_m), entalpijo kristalizacije (ΔH_c) in specifično toploto (C_p) vzorcev.

Vzorci smo testirali na napravi Mettler Toledo DSC 2. Uporabili smo aluminijaste lončke velikosti 40 μl , v katere smo natehtali 3–8 mg vzorca na štiri decimalke natančno. Meritev vzorcev je potekala od 0 $^{\circ}\text{C}$ do 260 $^{\circ}\text{C}$. Najprej se je vzorec segreval s hitrostjo 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ do 260 $^{\circ}\text{C}$, pri 260 $^{\circ}\text{C}$ je sledil izotermni segment 5 min, ki je zabilis termično predzgodovino materiala in nato je sledilo ohlajanje do 0 $^{\circ}\text{C}$ s hitrostjo ohlajanja 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Nato so se vsi segmenti ponovili. Testi se izvajajo v dušikovi atmosferi (20 mL/min).

3.5.5 DSC TOPEM

Temperaturno moduliran DSC (TOPEM) je tehnika DSC meritve, ki omogoča ločevanje skupnega toplotnega toka. Omogoča nam meritev specifične toplote (C_p) materiala.

Vzeli smo iste aluminijaste lončke z vzorci, katere smo uporabili pri DSC. Ti vzorci imajo izbrisano termično predzgodovino, zato jih ni potrebno ponovno predhodno segrevati. Najprej vzorec temperiramo 1 min pri 0 $^{\circ}\text{C}$, nato je potekala meritev od 0 $^{\circ}\text{C}$ do 280 $^{\circ}\text{C}$ s hitrostjo segrevanja 1 K/min. Pri segrevanju sta sinusno variirala temperatura hitrosti segrevanja ($\pm 0,5$ $^{\circ}\text{C}$) in nihajni čas sinusnega spreminjanja temperature segrevanja (od 15 s do 30 s).

3.5.6 TGA

Termogravimetrična analiza je tehnika analize materiala, kjer merimo spremembo mase pri segrevanju vzorca s tehtanjem. V temperaturni komori je vzorec v

keramičnem ali aluminijastem lončku postavljen na tehtnico, temperaturno komoro prepihujemo z inertnim ali oksidativnim plinom. Z naraščanjem temperature se masa materiala zmanjšuje. Nastale spremembe določimo s pomočjo termograma in izgube mase. Vzorcju določimo temperaturo razpada, vsebnost vlage ali topil in delež anorganskih polnil.

Vzorec zatehtamo v aluminijast lonček velikosti 40 μl in ga vstavimo v komoro. Test izvedemo na napravi Perkin Elmer TGA 4000. Vzorce smo segrevali od 40 $^{\circ}\text{C}$ do 550 $^{\circ}\text{C}$ v dušikovi atmosferi (20 mL/min), nato pa vzdržujemo temperaturo 20 min v kisikovi atmosferi (20 mL/min).

3.5.7 DMA

Dinamična mehanska analiza (DMA) je tehnika analize materiala, kjer vzorec obremenimo s sinusno napetostjo pri višanju temperature in merimo njegov odziv. S to tehniko preučujemo mehanske in viskoelastične lastnosti materiala z vzbujeno deformacijo. Pri DMA meritvi določimo dinamični E modul, temperaturo steklastega prehoda (T_g) in faktor izgub ($\tan \delta$). Dinamični E modul nam predstavlja elastični odziv pri deformaciji, faktor izgub pa nam pove sposobnost materiala za dušenje vibracij.

Vzorce smo testirali na Perkin Elmer DMA 800 z dinamično mehansko analizo. Epruveto smo vpeli v dvojno prižemo in jo izpostavili frekvenci 1 Hz in amplitudi 0,02 mm, pri tem pa jo segrevali do 200 $^{\circ}\text{C}$ s hitrostjo 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

3.5.8 TMA

Pri termomehanski analizi določimo dimenzijske spremembe vzorca v odvisnosti od temperature. Vzorec segrevamo, pri tem pa ga izpostavimo določeni mehanski sili. Sila deluje vertikalno na površino vzorca. Celica zazna spremembo velikosti vzorca pri določeni temperaturi in pri tem izračuna temperaturni koeficient dolžinskega raztezka (α), ki je enakomeren samo v določenem temperaturnem območju. Iz meritve lahko ugotovimo tudi temperaturo steklastega prehoda, saj po tej temperaturi raztezek materiala močno naraste.

Z žago iz epruvete izrežemo kocko s stranico 3 mm, na mikroskopu izmerimo površino ploskve. V napravo Mettler Toledo, TMA/SDTA 2+, ki je namenjena za termomehanske analize, smo vstavili vzorec med dva silikatna diska. Analiza poteka v dušikovi atmosferi. Vzorec se segreva s hitrostjo 2 K/min od 22 $^{\circ}\text{C}$ do 150 $^{\circ}\text{C}$; ko doseže temperaturo, se začne ohlajati s hitrostjo 10 K/min do 22 $^{\circ}\text{C}$. Pri tem nanj deluje sila 0,025 N.

3.5.9 Mikroskopiranje

Digitalni mikroskop izvaja mikroskopsko tehniko, ki se uporablja za merjenje in študij materiala v redu velikosti μm . Mikroskop nam s pomočjo leče VH-ZST omogoča povečavo od 20- do 2000-krat. S pomočjo mikroskopa lahko merimo dimenzije, oblike in hrapavost, lahko določimo velikosti delcev, vsebnost komponent in vsebnost nečistoč.

Za vzorec smo vzeli ostanek po analizi TGA, pod mikroskopom Keyence VHX-7000 smo izmerili povprečno dolžino steklenih vlaken vzorcev.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Rezultati in diskusija – DoE

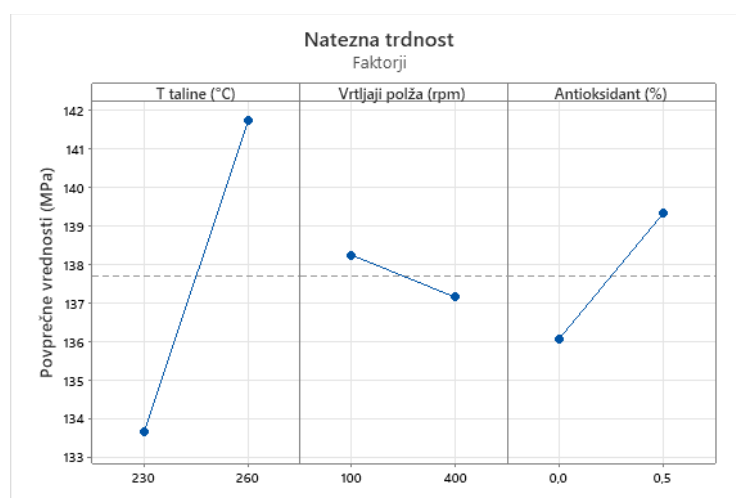
4.1.1 Natezni test

Najboljše natezne lastnosti so se izkazale pri vzorcu 822_2023_0117_03, sledi mu vzorec 822_2023_0117_04. Oba vzorca smo naredili pri najvišji temperaturi taline. V tabeli 5 so vsi rezultati nateznih lastnosti in standardni odmik meritev.

Tabela 5: Rezultati nateznih testov

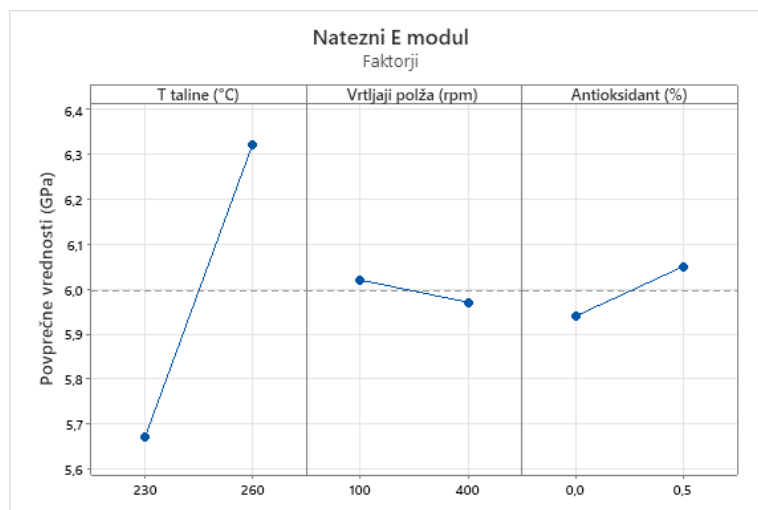
Vzorec	E_t (GPa)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_{tb} (%)
822_2023_0117_01	5,6	132,6	5,5	5,9
822_2023_0117_01 STD	0,2	1,4	0,4	0,3
822_2023_0117_02	5,7	134,7	5,3	5,8
822_2023_0117_02 STD	0,1	2,3	0,3	0,3
822_2023_0117_03	6,4	143,9	5,4	5,6
822_2023_0117_03 STD	0,3	1,1	0,2	0,2
822_2023_0117_04	6,2	139,6	6,3	6,6
822_2023_0117_04 STD	0,3	2,4	0,7	0,6

Na natezno trdnost ima največji vpliv temperatura taline: višja kot je temperatura taline, višja je natezna trdnost, kar prikazuje slika 6. Manjši vpliv ima dodatek antioksidanta: višji je dodatek antioksidanta, višja je natezna trdnost. Najmanjši vpliv imajo vrtljaji polža: nižji kot so vrtljaji polža, višja je natezna trdnost. Ker vrtljaji in dodatek antioksidanta nimata velikega vpliva, bi ju lahko zavrgli in se osredotočili na temperaturo taline. Višja temperatura taline nam zniža mehanski strig v talini in posledično so ojačitvena vlakna in polimerne verige bolj ohranjene, zato je trdnost višja.



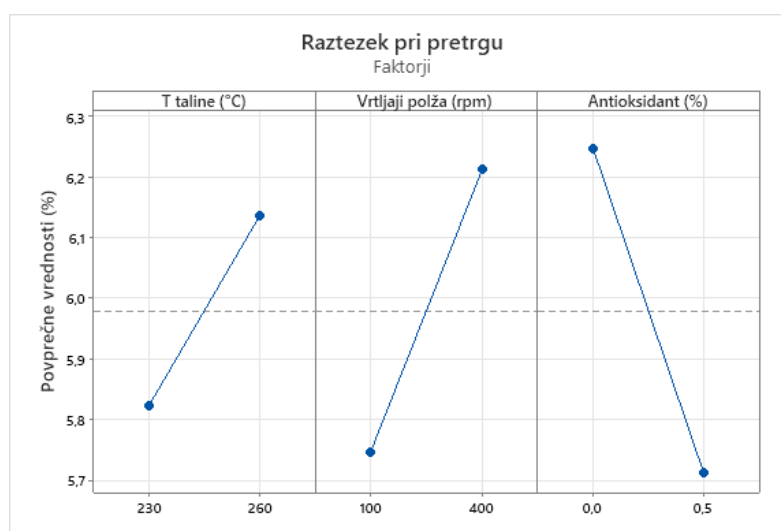
Slika 6: DoE graf natezne trdnosti

Na natezni E modul ima največji vpliv temperatura taline: višja kot je temperatura taline, višji je natezni E modul. Pri višji temperaturi so vlakna in polimerne verige bolj ohranjene, zato je natezni E modul višji. Manjši vpliv ima dodatek antioksidanta: manjši kot je dodatek antioksidanta, nižji je natezni E modul. Najmanjši vpliv imajo vrtljaji polža: nižji kot so vrtljaji polža, višji je natezni E modul, kar prikazuje slika 7.



Slika 7: DoE graf nateznega E-modula

Vsi parametri imajo zelo majhen vpliv na raztezek pri pretrgu. Največji vpliv ima dodatek antioksidanta: nižji kot je dodatek antioksidanta, večji je raztezek pri pretrgu. Manjši vpliv imajo vrtljaji polža: višji kot so vrtljaji polža, večji je raztezek pri pretrgu. Najmanjši vpliv ima temperatura taline: višja kot je temperatura taline, večji je raztezek pri pretrgu, kot prikazuje slika 8.



Slika 8: DoE graf raztezka pri pretrgu

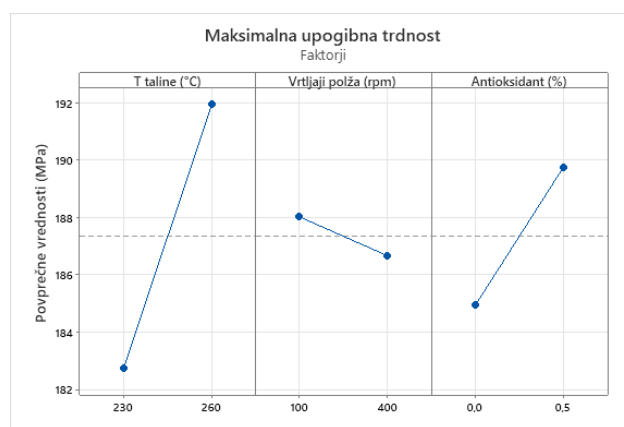
4.1.2 Upogibni test

Najboljše upogibne lastnosti smo dobili pri vzorcu 822_2023_0117_03. Na upogibne lastnosti vplivata temperatura taline in dolžina steklenih vlaken. Daljša kot so steklena vlakna, več sile potrebujemo, da se vzorec upogne in zlomi steklena vlakna. V tabeli 6 so zbrani rezultati upogibnega testa in standardni odmik.

Tabela 6: Rezultati upogibnega testa

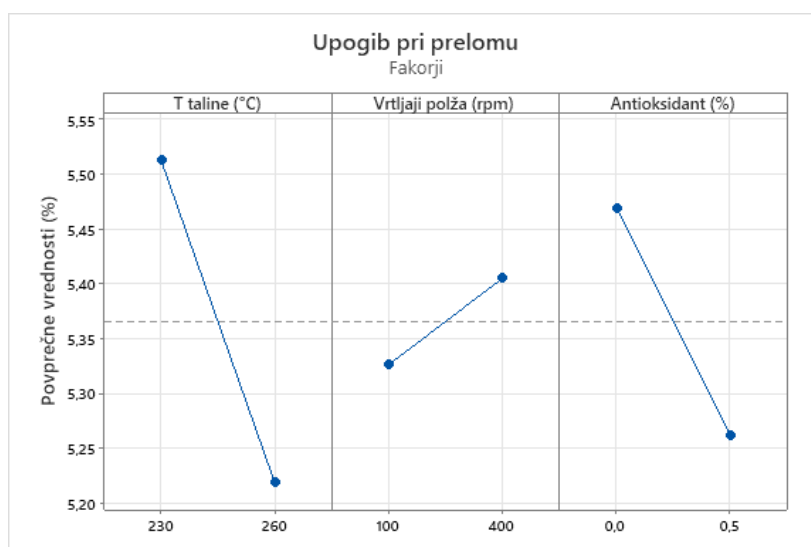
Vzorec	E_f (GPa)	σ_{fM} (MPa)	ϵ_{fM} (%)	ϵ_{fB} (%)
822_2023_0117_01	6,2	181,0	5,3	5,6
822_2023_0117_01 STD	0,1	1,6	0,3	0,4
822_2023_0117_02	6,4	184,5	5,2	5,5
822_2023_0117_02 STD	0,1	0,9	0,1	0,2
822_2023_0117_03	6,7	195,0	4,9	5,1
822_2023_0117_03 STD	0,1	0,6	0,1	0,1
822_2023_0117_04	6,5	188,9	5,2	5,4
822_2023_0117_04 STD	0,1	0,9	0,1	0,1

Na maksimalno upogibno trdnost ima največji vpliv temperatura taline: višja kot je temperatura taline, višja je maksimalna upogibna trdnost. Manjši vpliv ima dodatek antioksidanta: višji kot je dodatek antioksidanta, višja je maksimalna upogibna trdnost. Najmanjši vpliv imajo vrtljaji polža: nižji kot so obrati polža, višja je maksimalna upogibna trdnost, kot prikazuje slika 9.



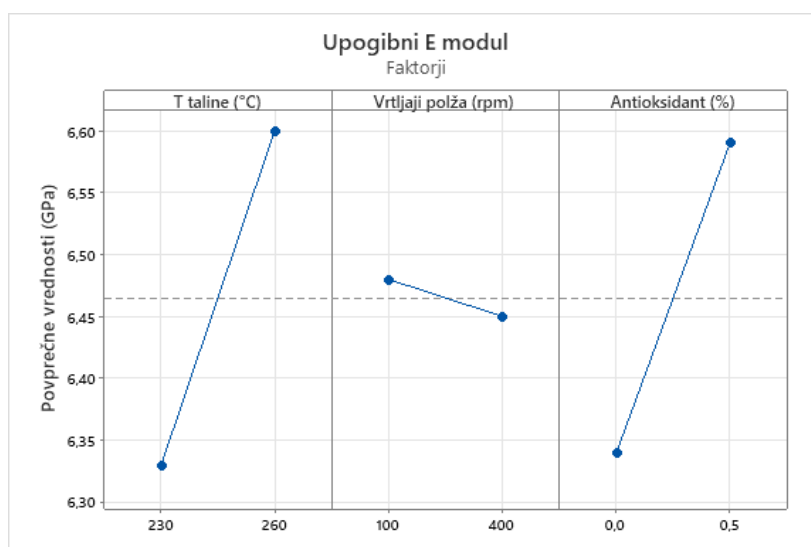
Slika 9: DoE graf maksimalne upogibne trdnosti

Na upogibni raztezek pri porušitvi ima največji vpliv temperatura taline: nižja kot je temperatura taline, večji je upogib pri prelomu. Malo manjši vpliv ima dodatek antioksidanta: nižji kot je dodatek antioksidanta, večji je upogib pri prelomu. Najmanjši vpliv imajo vrtljaji polža: višji kot so vrtljaji polža, večji je upogib pri prelomu, kot prikazuje slika 10.



Slika 10: DoE graf upogiba pri prelomu

Največji vpliv na upogibni E modul ima temperatura taline: višja kot je temperatura taline, višji je upogibni E modul. Malo manjši vpliv ima dodatek antioksidanta: višji kot je dodatek antioksidanta, večji je upogibni E modul. Najmanjši vpliv imajo vrtljaji polža: nižji kot so vrtljaji polža, večji je upogibni E modul, kot prikazuje slika 11.



Slika 11: DoE graf za upogibni E-modul

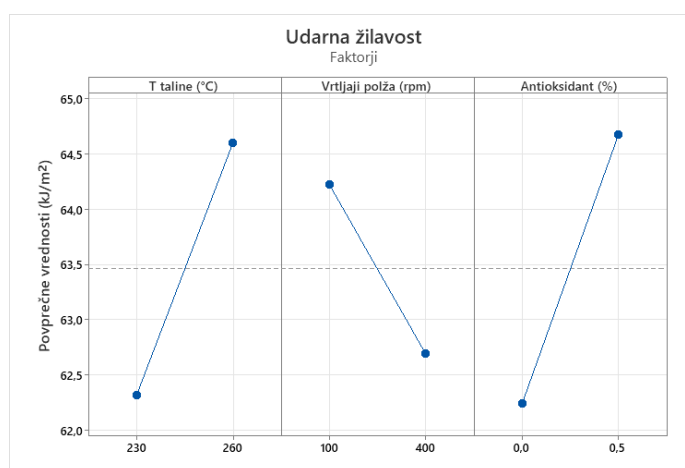
4.1.3 Preizkus udarne žilavosti (Charpy)

Najboljše rezultate pri udarni žilavosti (tabela 7) smo dobili pri vzorcu 822_2023_0117_03, ki je bil narejen pri najvišji temperaturi taline in ima najdaljša steklena vlakna. Rezultati vseh vzorcev so znotraj standardne deviacije, rezultati so primerljivi med seboj.

Tabela 7: Rezultati udarne in zarezne udarne žilavosti

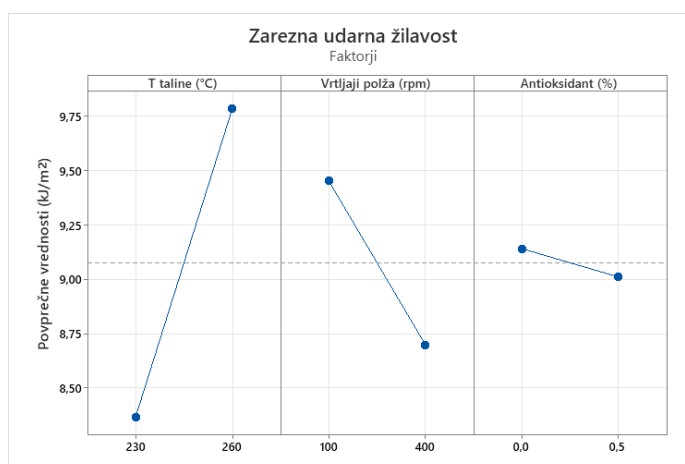
Vzorec	Udarne žilavost (kJ/m ²)	Zarezna udarne žilavost (kJ/m ²)
822_2023_0117_01	61,9	8,8
822_2023_0117_01 STD	3,3	1,6
822_2023_0117_02	62,8	7,9
822_2023_0117_02 STD	2,5	3,2
822_2023_0117_03	66,6	10,1
822_2023_0117_03 STD	7,1	1,6
822_2023_0117_04	62,6	9,5
822_2023_0117_04 STD	1,6	2,3

Na udarno žilavost ima največji vpliv dodatek antioksidanta: večji kot je dodatek antioksidanta, višja je udarna žilavost. Malo manjši vpliv ima temperatura taline: višja kot je temperatura taline, višja je udarna žilavost. Najmanjši vpliv imajo vrtljaji polža: nižji kot so vrtljaji polža, višja je udarna žilavost, kot prikazuje slika 12.



Slika 12: DoE graf udarne žilavosti

Na zarezno udarno žilavost ima največji vpliv temperatura taline: višja kot je temperatura, višja je zarezna udarne žilavost. Manjši vpliv imajo vrtljaji polža: nižji kot so vrtljaji polža, višja je udarne žilavost. Najmanjši vpliv ima dodatek antioksidanta: nižji kot je dodatek antioksidanta, višja je zarezna udarne žilavost, kot prikazuje slika 13.



Slika 13: DoE graf zarezne udarne žilavosti

4.1.4 DSC

Na toplotne lastnosti ima proces kompavndiranja majhen vpliv. Vendar nižja kot je temperatura taline, višji kot so vrtljaji polža in nižji kot je dodatek antioksidanta, manjša je sprememba toplotnih lastnosti, kot prikazujejo rezultati zbrani v tabeli 8. Kristalizacijska entalpija je višja pri nižji temperaturi in višjih vrtljajih polža, ker pride do loma vlaken, nastane več prašnih delcev, ki predstavljajo nukleacijska jedra.

Tabela 8: Rezultati DSC meritev

Vzorec	T_g (°C)	C_p (J/gK)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
822_2023_0117_01	52,0	0,033	189,3	46,1	219,1	50,9
822_2023_0117_02	51,7	0,015	188,4	45,6	219,6	47,8
822_2023_0117_03	52,1	0,039	189,3	44,1	218,7	49,2
822_2023_0117_04	45,7	0,004	188,8	46,2	219,6	47,7

4.1.5 DSC TOPEM

Na specifično toploto (tabela 9) ima največji vpliv temperatura taline, višja kot je temperatura taline, nižja je specifična toplota materiala. Manjši vpliv imata dodatek antioksidanta in vrtljaji polža, saj nižja kot sta, nižja je specifična toplota materiala.

Tabela 9: Rezultati DSC TOPEM meritev

Vzorec	C_p pri 20 °C (J/gK)	C_p pri 100 °C (J/gK)	C_p pri 260 °C (J/gK)
822_2023_0117_01	1,51	1,87	2,80
822_2023_0117_02	1,56	1,97	2,64
822_2023_0117_03	1,25	1,66	2,51
822_2023_0117_04	1,07	1,52	2,21

4.1.6 TGA

Iz ostanka TGA je razvidno, da so vzorci zelo homogeni in se rezultati skladajo s podatki iz tehničnega lista (tabela 10). Manjši odstotek razpada 1 pri vzorcu 822_2023_0117_02 in 822_2023_0117_03 pripisujemo višjemu dodatku antioksidanta.

Tabela 10: Rezultati TGA meritev

Vzorec	T _{d1} (°C)	Razpad 1 (%)	T _{d2} (°C)	Razpad 2 (%)	Vlaga (%)	Ostaneček (%)
822_2023_0117_01	449,7	69,1	563,2	1,0	0,7	29,2
822_2023_0117_02	450,9	68,7	559,9	1,0	0,9	29,3
822_2023_0117_03	450,1	68,7	556,6	1,0	1,0	29,3
822_2023_0117_04	449,1	68,4	562,7	1,1	1,0	29,6

4.1.7 DMA

Dinamični E-modul je višji pri 822_2023_0117_01 in 822_2023_0117_03, ki sta bila narejena pri nižjih vrtljajih polža. Pri nižjih vrtljajih polža se polimerne verige in steklena vlakna ne skrajšajo toliko kot pri višjih vrtljajih polža. Dinamični E-modul je odvisen od viskoelastičnih lastnosti materiala. V tabeli 11 so zbrani rezultati DMA meritev.

Tabela 11: Rezultati DMA meritev

Vzorec	Dinamični E-modul pri 50 °C/100 °C/150 °C (GPa)	T _{g,tan δ} (°C)	Tan δ (-)
822_2023_0117_01	3,8/1,9/1,7	62,2	0,106
822_2023_0117_02	3,5/1,9/1,7	62,2	0,100
822_2023_0117_03	3,9/2,0/1,7	61,7	0,105
822_2023_0117_04	3,7/1,9/1,7	62,3	0,105

4.1.8 TMA

Rezultati termomehanske analize, zbrani v tabeli 12, prikazujejo, da je pri 822_2023_0117_02 in 822_2023_0117_04 višji temperaturni koeficient dolžinskega raztezka pred temperaturo steklastega prehoda in po temperaturi steklastega prehoda. Pri teh dveh vzorcih smo izvedli kompravndiranje pri najvišjih vrtljajih polža, kar povzroča lomljenje steklenih vlaken. Stekljena vlakna v polimerni matrici zavirajo raztezek, zato se polimerni material ne more toliko raztezati.

Tabela 12: Rezultati TMA meritev

Vzorec	α pred T _g /po T _g (ppm/K)	T _g (°C)
822_2023_0117_01	32/43	41,8
822_2023_0117_02	162/208	42,5
822_2023_0117_03	121/216	44,4
822_2023_0117_04	157/201	45,1

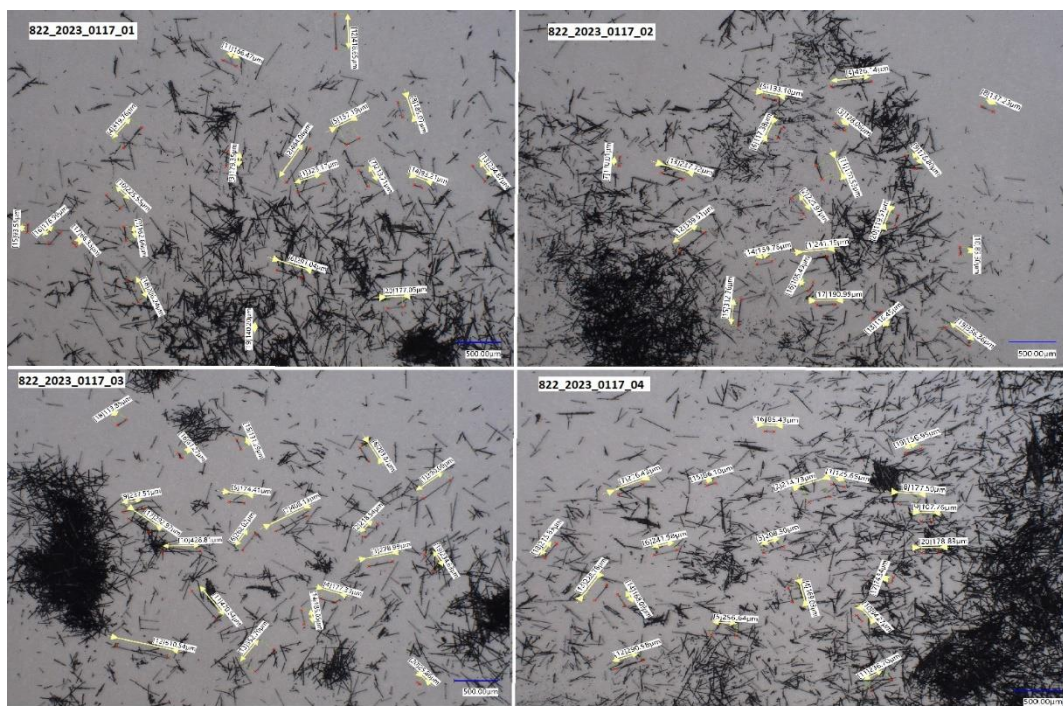
4.1.9 Mikroskopiranje

Na dolžino steklenih vlaken imajo največji vpliv vrtljaji polža, saj višji kot so vrtljaji polža, bolj se lomijo vlakna, saj z višjimi vrtljaji povzročimo večji mehanski strig. Manjši vpliv ima temperatura taline, višja kot je temperatura taline, daljša so steklena vlakna. V tabeli 13 so zbrane povprečne meritve dolžine steklenih vlaken.

Tabela 13: Povprečna dolžina steklenih vlaken

Vzorec	822_2023_0117_01	822_2023_0117_02	822_2023_0117_03	822_2023_0117_04
Dolžina steklenih vlaken (μm)	220	194	264	180
STD dolžine steklenih vlaken (μm)	102	91	137	64

Na sliki 14 so steklena vlakna posneta na mikroskopu in dodane dolžine povprečnih steklenih vlaken.



Slika 14: Steklena vlakna vzorcev DoE

4.2 Rezultati in diskusija večkratne predelave

4.2.1 Natezni test

V tabeli 14 so prikazani rezultati nateznih testov. Opazimo poslabšanje nateznih lastnosti, kar pripisujemo degradaciji materiala in krajšanju steklenih vlaken med kompandiranjem.

Tabela 14: Rezultati nateznih testov

Vzorec	E_t (GPa)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_{tb} (%)
822_2023_0117_00	6,7	174,0	6,9	7,0
822_2023_0117_00 STD	0,2	2,9	1,1	1,0
822_2023_0117_05	6,3	143,8	6,1	6,5
822_2023_0117_05 STD	0,3	3,6	0,4	0,3
822_2023_0117_06	4,6	110,8	6,1	6,5
822_2023_0117_06 STD	0,1	2,3	0,6	0,8

4.2.2 Upogibni test

Pri rezultatih upogibnih testov, ki so zbrani v tabeli 15, opazimo pri večkratni predelavi poslabšanje upogibnega E-modula in maksimalne upogibne trdnosti. Poveča se upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti in raztezek pri pretrgu, zaradi krajših steklenih vlaken se lahko polimerne verige bolj upognejo.

Tabela 15: Rezultati upogibnih testov

Vzorec	E_f (GPa)	σ_{fm} (MPa)	ϵ_{fm} (%)	ϵ_{fB} (%)
822_2023_0117_00	7,0	210,5	4,4	4,5
822_2023_0117_00 STD	0,1	1,7	0,0	0,1
822_2023_0117_05	6,6	188,3	5,2	5,4
822_2023_0117_05 STD	0,0	1,3	0,0	0,0
822_2023_0117_06	5,8	166,8	5,8	6,3
822_2023_0117_06 STD	0,1	0,4	0,1	0,2

4.2.3 Preizkus udarne žilavosti (Charpy)

Udarne in zarezne udarne žilavost pada z večkratno predelavo materiala, kljub temu je vpliv zelo majhen. Rezultati udarne žilavosti, ki so zbrani v tabeli 16, so znotraj standardne deviacije, kar pomeni, da ne moremo določiti točnega vpliva večkratne predelave na udarno in zarezno udarno žilavost.

Tabela 16: Rezultati udarne žilavosti in zrezne udarne žilavosti

Vzorec	Udarne žilavost (kJ/m ²)	Zarezne udarne žilavost (kJ/m ²)
822_2023_0117_00	62,4	11,9
822_2023_0117_00 STD	3,7	2,3
822_2023_0117_05	62,1	9,2
822_2023_0117_05 STD	4,2	1,5
822_2023_0117_06	61,2	10,6
822_2023_0117_06 STD	1,6	4,1

4.2.4 DSC

Toplotne lastnosti polimernega materiala se rahlo poslabšajo, vendar ni opazen velik vpliv večkratne predelave na toplotne lastnosti. Pri večkratni predelavi se v matrici zaradi loma steklenih vlaken pojavijo prašni delci, ki služijo kot nukleacijska jedra in

zvišujejo kristalizacijsko entalpijo. Z lomom steklena vlakna niso več kompatibilna z osnovno matrico na lomnih površinah, zato delujejo samo še kot polnilo. V tabeli 17 so prikazane meritve DSC.

Tabela 17: Rezultati meritev DSC

Vzorec	T_g (°C)	C_p (J/gK)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
822_2023_0117_00	53,7	0,036	186,4	39,0	219,5	47,3
822_2023_0117_05	43,3	0,006	189,0	48,4	219,4	52,7
822_2023_0117_06	53,5	0,020	189,0	45,2	219,0	48,1

4.2.5 DSC TOPEM

V tabeli 18 so rezultati meritev DSC TOPEM, iz katerih je razvidno, da specifična toplota polimernega materiala narašča z večkratno predelavo.

Tabela 18: Rezultati meritev DSC TOPEM

Vzorec	C_p pri 20 °C (J/gK)	C_p pri 100 °C (J/gK)	C_p pri 260 °C (J/gK)
822_2023_0117_00	1,64	2,05	2,87
822_2023_0117_05	1,63	2,04	2,75
822_2023_0117_06	1,89	2,41	3,19

4.2.6 TGA

Iz ostankov TGA je razvidno, da so po materialu zelo homogena razporejena steklena vlakna. Pri vzorcu 822_2023_0117_05 je pri prvemu razpadu prišlo do šuma, saj temperatura razpada zelo odstopa. V tabeli 19 so zbrani rezultati TGA meritev.

Tabela 19: Rezultati TGA meritev

Vzorec	T_{d1} (°C)	Razpad 1 (%)	T_{d2} (°C)	Razpad 2 (%)	Vlaga (%)	Ostarek (%)
822_2023_0117_00	453,3	68,6	556,8	1,0	0,7	29,7
822_2023_0117_05	480,2	68,8	561,3	1,0	1,0	29,2
822_2023_0117_06	450,0	68,6	560,6	1,0	1,1	29,2

4.2.7 DMA

Iz rezultatov DMA meritev v tabeli 20 je razvidno, da dinamični E-modul pada z večkratno predelavo.

Tabela 20: Rezultati DMA meritev

Vzorec	Dinamični E-modul pri 50 °C/100 °C/150 °C (GPa)	$T_{g,tan \delta}$ (°C)	Tan δ (-)
822_2023_0117_00	4,2/2,3/2,1	66,4	0,088
822_2023_0117_05	3,5/1,8/1,6	62,7	0,099
822_2023_0117_06	2,9/1,6/1,4	61,4	0,095

4.2.8 TMA

Z večkratno predelavo temperaturni koeficient dolžinskega raztezka raste, zaradi lomljenja steklenih vlaken se polimerne verige lažje raztegnejo. V tabeli 21 so zbrani rezultati TMA meritev.

Tabela 21: Rezultati TMA meritev

Vzorec	α pred T_g /po T_g (ppm/K)	T_g (°C)
822_2023_0117_00	104/202	55,2
822_2023_0117_05	137/204	49,7
822_2023_0117_06	125/221	55,3

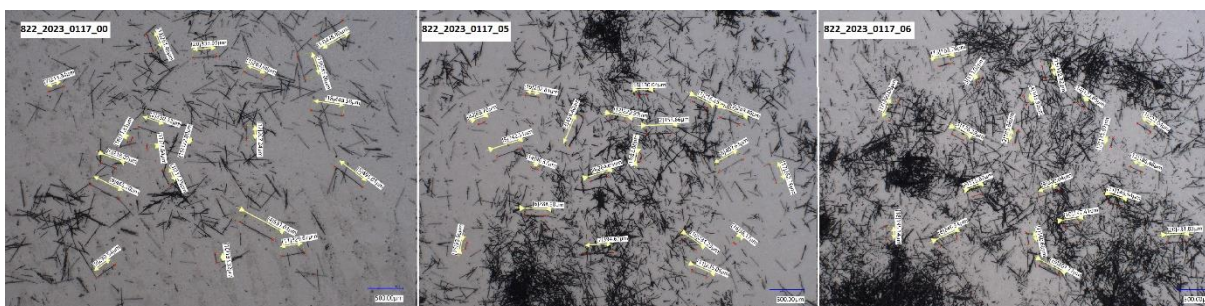
4.2.9 Mikroskopiranje

Najdaljša steklena vlakna so pri osnovnem vzorcu 822_2023_0117_00, ki ni bil izpostavljen kompavdiranju. Dolžina steklenih vlaken se krajša z večkratno predelavo, saj se pri vsaki predelavi že skrajšana vlakna še naprej lomijo. Povprečne dolžine steklenih vlaken so zbrane v tabeli 22.

Tabela 22: Povprečna dolžina steklenih vlaken

Vzorec	822_2023_0117_00	822_2023_0117_05	822_2023_0117_06
Dolžina steklenih vlaken (μm)	291	236	192
STD dolžine steklenih vlaken (μm)	130	114	57

Na sliki 15 so steklena vlakna posneta na mikroskopu in dodane meritve povprečnih steklenih vlaken.



Slika 15: Steklana vlakna vzorcev večkratne reciklaže

5 SKLEP

V diplomskem delu smo s pomočjo DoE spoznali, kako temperatura taline, vrtljaji polžev in dodatek antioksidanta vplivajo na mehanske in toplotne lastnosti materiala PA6 GF30. Izvedli smo kompavndiranje mlevca iz podjetja Polycorn na kompavnderju Labtech LTE 26-48. Predvidevali smo, da bo omejitev trganje filamenta v kopeli zaradi nizke viskoznosti, vendar s tem nismo imeli težav. Nato smo izvedli karakterizacijo lastnosti materiala.

Pri nateznem preizkusu smo ugotovili, da ima na natezno trdnost in natezni E modul največji vpliv temperatura taline, na raztezek pri pretrgu pa imata večji vpliv dodatek antioksidanta in vrtljaji polža. Pri upogibnem preizkusu smo ugotovili, da ima na maksimalno upogibno trdnost, upogibnemu raztezkju pri poružitvi in upogibni E modul največji vpliv temperatura taline. Preizkus udarne žilavosti po Charpyju je pokazal, da ima na udarno žilavost največji vpliv dodatek antioksidanta, zelo blizu pa mu je tudi temperatura taline, in da ima na zarezno udarno žilavost največji vpliv temperatura taline. Vsi vzorci pri preizkusu udarne žilavosti so bili v območju standardne deviacije, kar pomeni, da ne moremo določiti točnega vpliva.

Z DSC analizo smo ugotovili, da kompavndiranje nima velikega vpliva na toplotne lastnosti. Vendar nižja kot je temperatura taline, višji kot so vrtljaji polža in nižji kot je dodatek antioksidanta, manjša je sprememba toplotnih lastnosti. Pri DSC TOPEM smo ugotovili, da ima največji vpliv temperatura taline. S TGA analizo smo dokazali, da so vlakna zelo homogeno razporejena po materialu in da na odstotek razpada vpliva dodatek antioksidanta. Z analizo DMA smo ugotovili, da imajo na dinamični E-modul največji vpliv vrtljaji polžev zaradi lomljenja steklenih vlaken. Pri TMA meritvi smo ugotovili, da se temperaturni koeficient dolžinskega raztezka poveča pri visokih vrtljajih polžev. Na dolžino steklenih vlaken imata največji vpliv vrtljaji polžev in temperatura taline.

Iz zgornjih rezultatov smo spoznali vpliv parametrov na material, zato smo se odločili za srednje vrednosti vseh vplivnih parametrov pri dvakratni reciklaži. S srednjimi vrednostmi smo dvakrat zapored kompavndirali material. Želeli smo imeti vpogled, kako se poslabšajo mehanske lastnosti glede na original material, zato smo ga vzeli kot referenco.

Vzorca dvakratne reciklaže in referenco smo karakterizirali in ugotovili, da mehanske lastnosti, kot so natezni E-modul, natezna trdnost, upogibni E-modul in maksimalna upogibna trdnost drastično padajo s stopnjo predelave vzorca. Pri preizkusu udarne žilavosti smo ugotovili, da so vsi rezultati vzorcev v odmiku standardne deviacije, kar pomeni, da ne moremo trditi poslabšanja ali izboljšanja. Z analizo DSC smo ugotovili, da se temperatura taljenja bistveno ne spremeni, z večkratno predelavo pa naraste entalpija kristalizacije. Pri DSC TOPEM smo ugotovili, da specifična toplota narašča s stopnjo recikliranja. Z analizo TGA smo ugotovili, da temperatura drugega razpada

naraste zaradi dodatka antioksidanta. Dinamični E-modul pada s stopnjo recikliranja, kar smo ugotovili z DMA meritvijo. Z mikroskopiranjem smo ugotovili, da se steklena vlakna krajšajo s stopnjo reciklaže.

Pri diplomski nalogi smo potrdili naše hipoteze, spoznali smo vpliv parametrov na lastnosti materiala in določili optimalne parametre recikliranja. Pri vseh vzorcih smo določili mehanske in toplotne lastnosti, ki so bile slabše od osnovnega materiala. Steklena vlakna so se pri kompavndiranju skrajšala.

Glede na izsledke eksperimentalnega dela v diplomski nalogi predlagamo, da bi lahko nadaljevali raziskave v smeri izboljšanja togosti in trdnosti recikliranega materiala z dodatkom ojačeval, ki bi bila iz recikliranih steklenih vlaken. S tem bi lahko izboljšali mehanske lastnosti materiala z uporabo odpadnih kompozitov in bi tako še dodatno poskrbeli za zmanjšanje obremenitve okolja v smeri krožnega gospodarstva.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] P.-Y. Guiton, J. Seggern, B. Bailys, J. Vanderveen, The Use of Recyclates in Intake Air Guidance Systems, 69 (n.d.) 40–45.
- [2] A.A. Costa, P.G. Martinho, F.M. Barreiros, Comparison between the Mechanical Recycling Behaviour of Amorphous and Semicrystalline Polymers: A Case Study, Recycling. 8 (2023) 0–12. <https://doi.org/10.3390/recycling8010012>.
- [3] J. Ville, F. Inceoglu, N. Ghamri, J.L. Pradel, A. Durin, R. Valette, B. Vergnes, Influence of extrusion conditions on fiber breakage along the screw profile during twin screw compounding of glass fiber-reinforced PA, International Polymer Processing. 28 (2013) 49–57. <https://doi.org/10.3139/217.2659>.
- [4] I. Pivdiablyk, P. Rozycki, F. Jacquemin, L. Gornet, S. Auger, Experimental analysis of mechanical performance of glass fibre reinforced polyamide 6 under varying environmental conditions, Compos Struct. 245 (2020) 112338. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2020.112338>.
- [5] J. Sarkis, How to globalize the circular economy, (n.d.) 5–7.
- [6] SRIP - Krožno gospodarstvo, (n.d.). <https://srip-krozno-gospodarstvo.si/> (accessed July 2, 2023).
- [7] I.A. Ignatyev, W. Thielemans, B. Vander, Recycling of Polymers : A Review, (2014) 1579–1593. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300898>.
- [8] R. Francis, Recycling of polymers : methods, characterization and applications, n.d.
- [9] L. Delva, K. Ragaert, M r p d, (2017) 1–25.
- [10] K. Ragaert, L. Delva, K. Van Geem, Mechanical and chemical recycling of solid plastic waste, Waste Management. 69 (2017) 24–58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.07.044>.
- [11] E. V. Clark, The Handbook of Morphology, Hanndbook of Morphology. (2001).
- [12] A. Lawal, D.M. Kalyon, Mechanisms of mixing in single and co-rotating twin screw extruders, Polym Eng Sci. 35 (1995) 1325–1338. <https://doi.org/10.1002/pen.760351702>.
- [13] An Introduction to Single Screw Extrusion, (n.d.). <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=13566> (accessed July 2, 2023).
- [14] B. Lánská, Stabilization of polyamides - I. The efficiency of antioxidants in polyamide 6, Polym Degrad Stab. 53 (1996) 89–98. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(96\)00074-2](https://doi.org/10.1016/0141-3910(96)00074-2).
- [15] M. Gilbert, Plastics Materials: Introduction and Historical Development, in: Brydson's Plastics Materials: Eighth Edition, Elsevier Inc., 2016: pp. 2–18. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00001-3>.

-
- [16] M. Žigon, UVOD V POLIMERE, 2009.
- [17] Plastics – It's All About Molecular Structure, (n.d.). https://read.nxtbook.com/wiley/plasticsengineering/september2016/consultants_corner_plastics.html (accessed July 5, 2023).
- [18] G. Rusu, E. Rusu, Caprolactam-lauro lactam (Nylon 6/12) copolymers: Synthesis and characterization, *High Perform Polym.* 16 (2004) 569–584. <https://doi.org/10.1177/0954008304041720>.
- [19] Polycaprolactam (nylon 6) polymer, chemical structure. Polyamide frequently used for production of synthetic fibers. Skeletal formula. Stock Vector | Adobe Stock, (n.d.). <https://stock.adobe.com/images/polycaprolactam-nylon-6-polymer-chemical-structure-polyamide-frequently-used-for-production-of-synthetic-fibers-skeletal-formula/222431049> (accessed July 12, 2023).
- [20] A. Bernasconi, F. Cosmi, Analysis of the dependence of the tensile behaviour of a short fibre reinforced polyamide upon fibre volume fraction, length and orientation, *Procedia Eng.* 10 (2011) 2129–2134. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.352>.
- [21] A.G. Pedroso, L.H.I. Mei, J.A.M. Agnelli, D.S. Rosa, The influence of the drying process time on the final properties of recycled glass fiber reinforced polyamide 6, *Polym Test.* 21 (2002) 229–232. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00074-5).

SEZNAM SLIK

Slika 1: Proces krožnega gospodarstva [6]	3
Slika 2: Naključni razrez verige (a) in cross-linking (b) [10]	5
Slika 3: Sestavni deli kompavnderja [13]	6
Slika 4: Struktura verig delno kristaliničnega in amornega termoplasta [17]	7
Slika 5: Ponavljajoča se enota v polimerni verigi PA6 [19]	8
Slika 6: DoE graf natezne trdnosti	15
Slika 7: DoE graf nateznega E-modula	16
Slika 8: DoE graf raztezka pri pretrgu	16
Slika 9: DoE graf maksimalne upogibne trdnosti	17
Slika 10: DoE graf upogiba pri prelomu	18
Slika 11: DoE graf za upogibni E-modul	18
Slika 12: DoE graf udarne žilavosti	19
Slika 13: DoE graf zarezne udarne žilavosti	20
Slika 14: Steklena vlakna vzorcev DoE	22
Slika 15: Steklena vlakna vzorcev večkratne reciklaže	25

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Sestava in parametri kompavndiranja vzorcev	9
Tabela 2: Temperaturni profili	9
Tabela 3: Sestava in parametri kompavndiranja vzorcev	10
Tabela 4: Parametri brizganja testnih epruvt	10
Tabela 5: Rezultati nateznih testov	15
Tabela 6: Rezultati upogibnega testa	17
Tabela 7: Rezultati udarne in zarezne udarne žilavosti	19
Tabela 8: Rezultati DSC meritev	20
Tabela 9: Rezultati DSC TOPEM meritev	20
Tabela 10: Rezultati TGA merite	21
Tabela 11: Rezultati DMA meritev	21
Tabela 12: Rezultati TMA meritev	21
Tabela 13: Dolžina steklenih vlaken	22
Tabela 14: Rezultati nateznih testov	23
Tabela 15: Rezultati upogibnih testov	23
Tabela 16: Rezultati udarne žilavosti in zarezne udarne žilavosti	23
Tabela 17: Rezultati meritev DSC	24
Tabela 18: Rezultati meritev DSC TOPEM	24
Tabela 19: Rezultati TGA meritev	24
Tabela 20: Rezultati DMA meritev	24
Tabela 21: Rezultati TMA meritev	25
Tabela 22: Dolžina steklenih vlaken	25

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

σ_m - natezna/upogibna trdnost (GPa)

E_t - modul elastičnosti (MPa)

ε_{tb} - raztezek pri pretrgu (%)

ε_m - raztezek pri natezni trdnosti (%)

σ_{fM} - maksimalna upogibna trdnost (MPa)

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

E_f - upogibni E-modul (GPa)

ε_{fB} - upogibni raztezek pri porušitvi (%)

T_g - temperatura steklastega prehoda (°C)

T_m - temperatura tališča (°C)

T_c - temperatura kristalizacije (°C)

T_d - temperatura razpada (°C)

ΔH_m - taliilna entalpija (J/g)

ΔH_c - kristalizacijska entalpija (J/g)

C_p - specifična toplota (J/gK)

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

α - temperaturni koeficient dolžinskega raztezka (ppm/K)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija

TGA - termogravimetrična analiza

DMA - dinamična mehanska analiza

TMA - termomehanska analiza

PA6 GF30 - poliamid 6 z 30 % steklenih vlaken

ISO - International Organization for Standardization

DoE - dizajn eksperimentov