

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Sandi KAVČIČ

**DOLOČITEV OPTIMALNEGA KOMPOZITA ZA
BRIZGANJE STATORJA AVTOMOBILSKE
VODNE ČRPALKE**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, december 2023

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

DOLOČITEV OPTIMALNEGA KOMPOZITA ZA BRIZGANJE STATORJA AVTOMOBILSKE VODNE ČRPALKE

Magistrsko delo

Študent:	Sandi KAVČIČ
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	izr. prof. dr. Miroslav HUSKIĆ
Somentor:	viš. pred. Silvester BOLKA

Slovenj Gradec, december 2023

IZJAVA

Podpisani Sandi Kavčič izjavljam, da:

- je bilo predloženo magistrsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo magistrsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- magistrsko delo zaradi zagotavljanja konkurenčne prednosti, varstva industrijske lastnine ali tajnosti podatkov naročnika:

ne sme biti javno dostopno do 11.12.2025.

Po preteku časovno omejenega javnega dostopa v skladu s 1. odstavkom 21. člena in 23. členom Zakona o avtorski in sorodnih pravicah (Ur. l. RS, št. 16/2007-UPB in spremembe) dovoljujem, da se zgoraj navedeno magistrsko delo shrani v Knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve magistrskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi magistrsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Rad bi se zahvalil vsem, ki so kakorkoli prispevali k izpeljavi tega magistrskega dela. Še posebej bi se rad zahvalil mentorju izr. prof. dr. Miroslavu Huskiću, somentorju viš. pred. Silvestru Bolki, delovnemu mentorju dr. Janezu Luznarju ml. in Matevžu Maliju za popravke, deljeno znanje in nasvete, ki so prišli nadvse prav med pisanjem te naloge in izvedbo dela. Rad bi se zahvalil tudi Martinu Tolarju za pomoč pri organizaciji brizganja, ki smo ga izvedli med tem magistrskim delom, in organizaciji dobav materialov, ki smo jih potrebovali za izvedbo.

POVZETEK

Določitev optimalnega kompozita za brizganje statorja avtomobilske vodne črpalke

Avtomobilske vodne črpalke so v svoji življenjski dobi izpostavljene povišanim temperaturam in vodi ter kemikalijam. Zato je izbira ustreznega kompozita za brizganje statorja vodne črpalke velikega pomena v fazi razvoja. V tem magistrskem delu smo z različnimi parametri brizgali statorje iz enega PPS in dveh PPA kompozitov in na njih, ter epruветah iz teh kompozitov izvedli test navlaževanja v destilirani vodi pri 90 °C. Med tem testom smo na vzorcih spremljali spremembo mase, izvedli tritočkovne upogibne teste ter TMA, DSC in analize FTIR. Za splošno najbolj primerne izmed vseh se je izkazal PPA kompozit Grivory HT1VA-4 HY Black 9225.

Ključne besede:

PPA, PPS, steklasti prehod, koeficient temperaturnega raztezka, upogibna trdnost.

SUMMARY

Determination of the optimal composite for injection moulding of an automotive water pump

Automotive water pumps are exposed to elevated temperatures, water and other chemicals during their lifetime. Choosing a suitable composite for water pump stator overmoulding is therefore of great importance during development. This master thesis included stator overmoulding from one PPS and two PPA composites with different parameters and a moisture absorption test in distilled water at 90 °C on stators and MPTS from these composites. During this test, we monitored changes of mass, performed three-point bending tests, as well as TMA, DSC and FTIR analyses on samples. The most suitable overall was the PPA composite Grivory HT1VA-4 HY Black 9225.

Keywords:

PPA, PPS, Glass transition, Coefficient of thermal expansion, Bending strength.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
2	TEORETIČNI DEL	4
2.1	Polifenilen sulfid (PPS)	4
2.1.1	Pregled in aplikacije v avtomobilskih sistemih	4
2.1.2	Vpliv dejavnikov med obdelavo na lastnosti	8
2.1.3	Vpliv dejavnikov med delovanjem na lastnosti	15
2.2	Poliftalamid (PPA)	23
2.2.1	Pregled in aplikacije v avtomobilskih sistemih	23
2.2.2	Vpliv dejavnikov med obdelavo na lastnosti	27
2.2.3	Vpliv dejavnikov med delovanjem na lastnosti	30
2.3	Tehnike karakterizacije	31
2.3.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)	31
2.3.2	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	32
2.3.3	Termomehanska analiza (TMA)	33
2.3.4	Univerzalni preizkuševalni stroj	34
3	EKSPERIMENTALNI DEL	36
3.1	Materiali	36
3.2	Brizganje statorjev	36
3.3	Test izpostavljenosti vodi in povišani temperaturi	39
3.4	Meritve	40
3.4.1	Meritev mase epruvet	40
3.4.2	Določitev upogibnih lastnosti na epruvetah	41
3.4.3	Termomehanska analiza (TMA)	42
3.4.4	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	45
3.4.5	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)	46
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	48
4.1	Spremembe mase epruvet	48
4.2	Upogibne lastnosti epruvet	49
4.3	TMA in DSC	54
4.3.1	Epruvete	54
4.3.2	Statorji	66
4.4	FTIR	74
4.4.1	Epruvete	74
5	SKLEP	78
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	80
	SEZNAM SLIK	83
	SEZNAM TABEL	89
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	90

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	91
PRILOGE	92
Priloga 1: Grafi TMA analiz epruvet	92
Priloga 2: Grafi DSC analiz epruvet	101
Priloga 3: Tabela TMA analiz zunanjih in notranjih delov statorjev Zytel, Zytel2, Grivory	107
Priloga 4: Grafi TMA analiz statorjev	108
Priloga 5: Grafi DSC analiz statorjev	114
Priloga 6: Grafi FTIR analiz epruvet	126
Priloga 7: Grafi FTIR analiz statorjev	129

1 UVOD

V avtomobilizmu je zaradi okoljskih in gospodarskih razlogov vedno večji poudarek na zmanjšanju proizvodnih stroškov in porabe goriva avtomobilskih sistemov. Velik prispevek k porabi goriva ima teža avtomobila, ki jo lahko močno znižamo z zamenjavo komponent iz kovine s komponentami iz polimernih kompozitov, obenem pa so ti materiali tudi bolj ugodni za proizvodnjo. V tem pogledu je od 60-ih let prejšnjega stoletja do danes prišlo do velikih razlik v količini plastičnih delov v avtomobilih. Kjer je plastika nekdanj v povprečju predstavljala manj kot 10 kg celotne teže avtomobila, danes predstavlja okoli 160 kg, prav tako pa se je povprečna učinkovitost goriva povečala za 64 %. Ocenjuje se, da se učinkovitost porabe goriva poveča za 7 % za vsake 10 % znižanja mase [1–5].

Polifenilen sulfid (PPS) in poliftalamid (PPA) sta visokozmogljiva termoplastična polimera, ki se pogosto uporabljata v avtomobilizmu. Odlikujejo ju predvsem odpornost na kemikalije avtomobilskih sistemov, odpornost na visoke temperature, trdnost, dimenzijska stabilnost in ohranjanje lastnosti ob izpostavljenosti raznim dejavnikom. PPS je zaradi rigidne strukture tudi krhek, kar je negativna plat sicer odličnega polimera, ki se že dolgo uporablja v kemijsko in temperaturno zahtevnih razmerah. PPA je del družine poliamidov, vendar se zaradi delno aromatske strukture močno razlikuje po lastnostih, zaradi česar je primeren za uporabo v avtomobilizmu in drugih visokozmogljivih sistemih. Za razliko od PPA polimera je PPS popolnoma aromatski [1,5–10].

Na kakovost izdelka ne vplivajo le vrsta polimera in polnila, ampak tudi proces brizganja in termična obdelava. Brizganje PPS in PPA polimerov je energetsko potraten in zahteven proces, saj zahteva visoke temperature, tehnološko okno parametrov pa je ozko, saj je temperatura degradacije pogosto blizu temperature taljenja. Polimeri so med delovanjem avtomobilskih sistemov pogosto izpostavljeni kemikalijam, ki lahko negativno vplivajo na njihovo kakovost, še posebej voda, ki po absorpciji lahko vpliva na integriteto matrice in njeno adhezijo na polnila. Visoke temperature, ki so prav tako prisotne v avtomobilskih sistemih, le pospešujejo vpliv kemikalij in imajo hkrati tudi svoj učinek na strukturo polimerov [1,5–9,11–17].

Ker je avtomobilska vodna črpalka v svoji življenjski dobi izpostavljena kemikalijam pretočnega sistema ter visokim temperaturam med obratovanjem, sta kemična in termična odpornost poglobitnega pomena. Čeprav stator za razliko od rotorja ni izpostavljen centrifugalni sili, so mehanske lastnosti statorja zaradi trajnega pretoka tekočin skozi črpalko kljub temu pomembne. To velja še posebej za njihove spremembe po nenehni izpostavljenosti kemikalijam in visokim temperaturam. Znano je, da dejavniki med procesom brizganja vplivajo na lastnosti polimernih kompozitov, zato je bilo treba preveriti tudi vpliv brizgalnih parametrov nanje.

Na projektu MPX smo izbirali najboljši material za brizganje statorja avtomobilske vodne črpalke. Kompoziti na osnovi obeh PPS in PPA polimerov so v teoriji primerni kandidati za našo aplikacijo. Na voljo smo imeli 3 termoplastične kompozite, in sicer FORTRON 1140L4 (PPS) proizvajalca Celanese, Zytel HTN51G35EF BK083 (PPA) proizvajalca DuPont in Grivory HT1VA-4 HY Black 9225 (PPA) proizvajalca EMS. Aktivnosti v tej nalogi smo izvajali, ker nas zanimajo lastnosti teh kompozitov, kako proces brizganja vpliva nanje in kako se spreminjajo med trajno hkratno izpostavljenostjo vodi in visoki temperaturi, ki simulirata delovne razmere.

Da smo določili najboljši kompozit, ki ustreza pogojem, smo od proizvajalcev pridobili granulate in standardne epruvete vsakega materiala. Nato smo z vsemi kompoziti izvedli teste brizganja, da smo dobili statorje, brizgane z različnimi parametri. Pri parametrih smo bili omejeni na tiste, s katerimi smo lahko statorje dobro zapolnili. Tako smo preverili tudi vpliv parametrov brizganja na kakovost materialov. Izvedli smo tudi test izpostavljenosti epruвет in brizganih statorjev vodi ter povišani temperaturi v avtoklavu. Epruvete v avtoklavu smo pred testom in nato v intervalih tehtali ter jih upogibno testirali na nateznem stroju. Namesto nateznih testov smo izvajali upogibne, ker pri nateznih pogosto ni zlomov na sredini epruвет in da je test potekal v smeri prečno na orientiranost vlaken. Pred, med in po testu v avtoklavu smo na epruветah in statorjih izvedli infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR), termomehansko analizo (TMA) in diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Z analizo FTIR smo s pomočjo karakterističnih vrhov posnetega vzorca potrdili identitete materialov in s spremljanjem sprememb v intenzitetah določenih vrhov pred in po testu v avtoklavu določili spremembo kemične sestave vzorcev zaradi navlaževanja pri povišani temperaturi. DSC analiza nam je dala informacije o temperaturah steklastih prehodov, spremembah toplotne kapacitete ob steklastih prehodih, relaksacijskih entalpijah, kristalizacijskih entalpijah, tališčih in ostalih lastnostih vzorcev. Tudi s TMA analizo smo določili temperature steklastih prehodov kot reference vrednostim iz DSC analiz. Določili smo tudi linearne koeficiente temperaturnih raztezков in tako na epruветah preverili anizotropijo zaradi orientiranosti vlaken. Upogibni testi na nateznem stroju so nam dali informacije o upogibnem modulu in upogibne trdnosti epruвет materialov v svežem stanju ter ob spreminjanju teh lastnosti med testom v avtoklavu. S periodičnim tehtanjem epruвет med testom v avtoklavu smo spremljali absorpcijo vode. Rezultate vseh testov in analiz smo interpretirali in na podlagi tega določili najbolj primeren termoplastični kompozit za našo aplikacijo.

Cilji tega magistrskega dela so bili naslednji:

- pridobiti znanje o termičnih in mehanskih lastnostih vseh treh termoplastičnih kompozitov, kot pridejo v dobavo,
- povezati vpliv brizgalnih parametrov z razlikami v lastnostih kompozitov,
- določiti spremembo kakovosti kompozitov med trajno izpostavljenostjo vodi in povišani temperaturi.

Predpostavili smo naslednje hipoteze:

- glede na pretekle izkušnje bo temperatura steklastega prehoda vsaj pri enem kompozitu izmerjena nižje, kot trdi seznam s podatki,
- ker je za kristalizacijo treba zagotoviti zadostno aktivacijsko energijo in čas, bodo vzorci kompozita, ki bodo med brizganjem v orodju dalj časa izpostavljeni višjim temperaturam, imeli višjo stopnjo kristaliničnosti in ostale lastnosti, ki so povezane z njo,
- ker absorbirana voda lahko vpliva na interakcije med polimernimi verigami in polnili, bodo med izpostavljenostjo vodi in povišani temperaturi vrednosti temperature steklastega prehoda in ostale lastnosti povezane z njimi padale.

Pri izvedbi smo pričakovali naslednje omejitve:

- Ker bomo v magistrski nalogi prvič brizgali statorje s temi kompoziti, ne moremo predvideti, s koliko različnimi nastavitvami bomo lahko ustrezno zabrizgali kose.
- Med izpostavljanjem vodi in povišani temperaturi bomo iz avtoklava periodično izvezemali vzorce in izvajali analize. Ker vseh analiz ne bo mogoče izvesti hkrati oziroma takoj po izvzetju, se bo lahko pred njimi kljub vakuumsko zaprtem hranjenju navzeta voda delno izgubila.
- Pri analizi FTIR bo lahko razlika v spektru zaradi nasičevanja vzorcev z vodo majhna in slabo opazna.

V tem magistrskem delu smo izvedli naslednje aktivnosti:

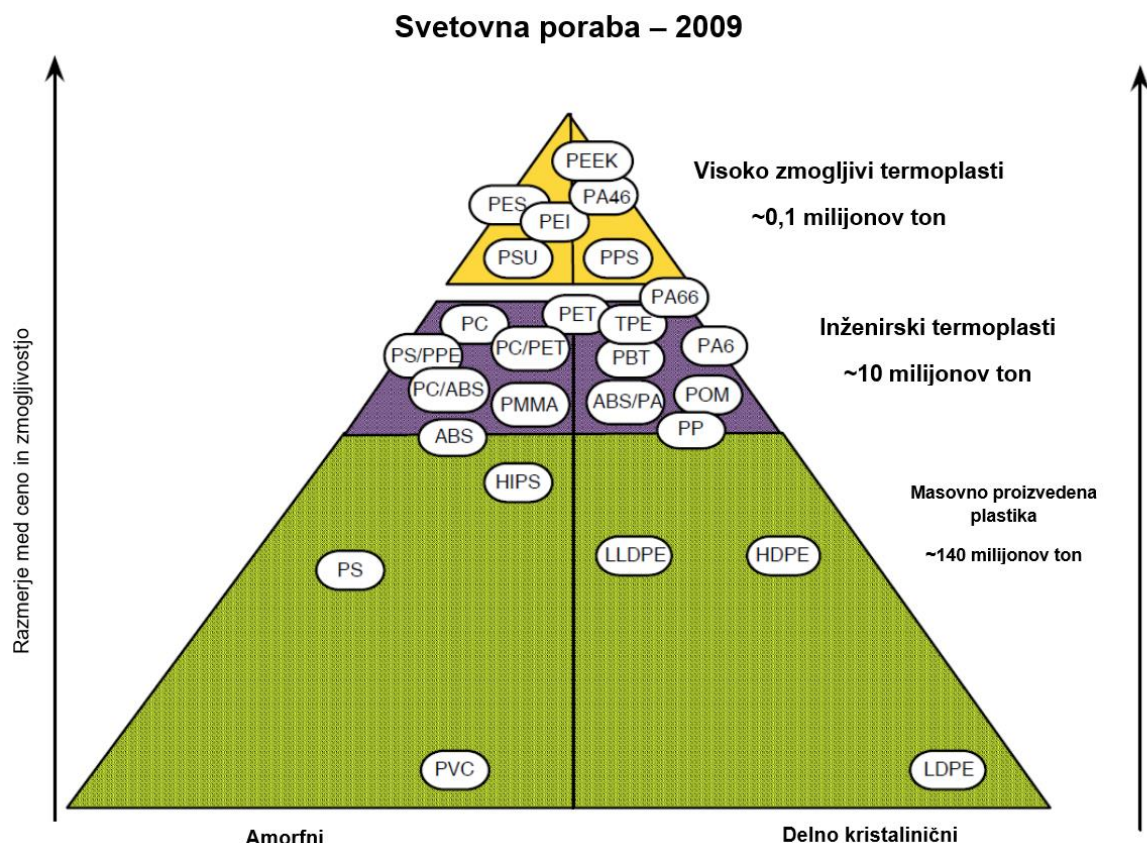
- zbrali in pregledali smo literaturo na temo vodnih črpalk v avtomobilskih hladilnih sistemih, lastnosti in uporabe termoplastičnih materialov, ki smo jih imeli na razpolago, ter iz njih izluščili podatke, ki so bili relevantni za to nalogo,
- naročili smo granulate in epruvete iz treh termoplastičnih kompozitov,
- z granulati smo z različnimi parametri zabrizgali statorje,
- na standardnih epruvetah in statorjih smo izvedli test navlaževanja v vodi pri povišani temperaturi,
- pred, med in po tem testu smo izvedli FTIR, DSC in TMA analize. Epruvete smo še dodatno tehtali in jih upogibno testirali na nateznem stroju,
- rezultate smo zabeležili in interpretirali.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Polifenilen sulfid (PPS)

2.1.1 Pregled in aplikacije v avtomobilskih sistemih

PPS sta že leta 1888 odkrila Charles Friedel in James Mason Crafts, vendar so način proizvodnje razvili šele leta 1967. Zahvaljujoč Phillips Petroleum Company so že leta 1972 začeli uporabljati PPS v avtomobilski, letalski in ostalih industrijah. Takrat so zaradi patenta osnovne smole PPS uporabljali le Philipsovo patentirano razvejano vrsto PPS. Po poteku patenta leta 1987 so na tržišče PPS vstopili konkurenti. Philipsovih konkurentov je bilo mnogo, vendar je najbolj izstopala Kureha Chemical Industry, ki je razvila proizvodnjo linearnega PPS v enem koraku. Na Japonskem tržišču so proizvodnjo tega PPS uvedli že leta 1988 in prek partnerstva s Hoechst Celanese leta 1993 še na tržišču Združenih Držav. Phillipsom in Kureha ter Hoechst Celanese so se tožili zaradi domnevne podobnosti v proizvodnem procesu. Tožbo so razrešili leta 1990. PPS uvrščamo med vsestranske visoko zmogljive inženirske polimere in spada v razred poliarilenov. Z vidika cene in sposobnosti je PPS na lestvici višje od masovno proizvedenih polimerov in nižje od dragih specializiranih termoplastov. Visokozmogljivi termoplasti, kot so PPS, kljub odličnim lastnostim predstavljajo le majhen del proizvodnje vseh termoplastov. Npr. v Združenih Državah so leta 2007 predstavljali le 0,1 % celotne proizvodnje oziroma 1 % celotne vrednosti vseh termoplastov. Večinski del so visoko volumenski termoplasti kot razni poliolefini, stireni in vinili, ter srednje volumenski inženirski termoplasti kot poliestri, najlon itd. Leta 2009 je bila svetovna poraba termoplastov 150 milijonov ton. Od tega je bilo 140 milijonov ton visoko volumenskih termoplastov, 10 milijonov ton inženirskih termoplastov in le 0,1 milijona tone visokozmogljivih termoplastov. Od teh visokozmogljivih termoplastov je bilo 8.500 ton PPS. Svetovna poraba termoplastov leta 2009 je prikazana na sliki 1. Na trgu je približno 85 % PPS v obliki kompozitov. Običajno je vsebnost PPS v njih 60 %, ostalo pa so polnila. Dostopne so tudi mešanice z drugimi polimeri za prilagoditev določenih lastnosti, ki so pri PPS problem [2, 3, 6, 10, 12, 16].



Slika 1: Svetovna poraba termoplastov leta 2009 [10]

V avtomobilski industriji uporabljamo okoli 24 % termosetov in 50 % termoplastov. Termoplasti imajo v primerjavi s termoseti mnoge prednosti. Termosete je težje reciklirati, v surovem stanju imajo krajši rok trajanja, pogosto jih je treba naknadno utrjevati, hkrati pa imajo po brizganju omejeno možnost oblikovanja in varjenja. V primerjavi z njimi imajo termoplasti neomejen rok trajanja, hkrati pa imajo ojačane vrste termoplastov pogosto višjo udarno odpornost kot alternative iz termosetov. Med termoplasti so najbolj pogosti poliuretan, polipropilen in poliamid. Prav tako jih zaradi potreb po trdnosti polimerov polnimo s steklenimi ali ogljikovimi vlakni, saj je treba zagotoviti funkcionalnost delov, kot so odbijači, blatniki ter spojlerji in hkrati zmanjšati maso avtomobila ter proizvodnje stroške in izpuste CO₂. Vse to omogoča uporaba kompozitov. Zadostiti je treba tudi raznim predpisom, ki razen znižanja izpustov CO₂ zahtevajo znižanje emisij dušikovih oksidov in delcev v izpušnih plinih ter učinkovito porabo goriva in zagotovitev varnosti uporabnikov. Za 1 kg znižanja mase avtomobila lahko pričakujemo približno 0,1 g/km manjše izpuste CO₂. Ko upoštevamo povprečno prevoženo razdaljo v življenjski dobi avtomobila (150.000 km), 30 kg zmanjšanje mase zaradi uporabe polimerov in povprečno količino avtomobilov na model (100.000), to pomeni prihranek 45.000 ton izpustov CO₂ in 18 milijonov litrov goriva v življenjski dobi. Ob upoštevanju obdavčevanja vozil z visokim izpustom emisij, je prihranek še večji [4, 6, 10].

V bolj zahtevnih delih avtomobilskega sistema temperature dosežejo med 130 °C in 150 °C in se lahko spustijo do -40 °C. Tlaki so pogosto povišani, hkrati pa so deli popolnoma izpostavljeni gorivu, sredstvu proti zmrzovanju, tekočini menjalnika in tekočini zavornega sistema. Pri hibridnih avtomobilih so razmere še posebej zahtevne. Polimeri, ki se sicer množično uporabljajo v drugih delih avtomobilov, kot so izolacije kablov in komponente pretvornikov, zaradi občutljivosti na te dejavnike za te aplikacije niso primerni. Za to moramo tu uporabiti visoko napredne polimere, kot je PPS, ki so sposobni prenašati take razmere in hkrati podaljšajo življenjsko dobo delov. Bosch je z uporabo PPS kompozita namesto kovinskih delov potrdil 78-% zmanjšanje teže in 84-% zmanjšanje cene ob ohranjanju funkcionalnosti. Avtomobilska industrija je tudi odgovorna za množično uporabo polimernih mešanic. PPS uporabljamo za mnogo avtomobilskih delov, kot so ohišja črpalk in termostatov ter ostali deli hladilnega sistema, zavorni sistem, dušilke, menjalniki, propelerji, predel za motor in gorivo, dno žarometov, ščitni deli čipov in ostala elektronika, izpušni zbiralniki, kemični senzorji, vtikači, reflektorji in ostali deli, ki zahtevajo visoko natančnost brizganja. Zlasti v črpalkah PPS brizgamo za filtre in njihove podporne elemente, propelerje, ohišja, ventile in napeljavo [2–4, 6, 8, 9, 14, 16].

PPS ima popolnoma aromatsko strukturo, kjer se v obliki verige izmenjujejo žveplove atomi in para substituirani fenilenski obroči, kar temu polimeru da značilno togo strukturo. Verige PPS se povezujejo v delno kristalinično strukturo. Točne lastnosti so odvisne od molekulske mase. Vse to je razlog za termične lastnosti, kot so temperatura steklastega prehoda (T_g) pri približno 90 °C, temperatura držanja oblike pri 260 °C, tališče med 270 °C in 290 °C, termični razpad pri 508 °C in linearni koeficient temperaturnega raztezka 49 ppm/K. Temperatura neprekinjenega delovanja se giblje med 200 in 240 °C. PPS z višjo molekulsko maso ima boljšo odpornost proti lezenju in utrujanju kot PPS z nižjo molekulsko maso. Slaba stran PPS so krhkost, nizek raztezek pod napetostmi, nizka žilavost in slaba odpornost proti razpokam. Te lastnosti omejujejo uporabo PPS v drugih aplikacijah, vendar jih lahko omilimo z mešanjem z drugimi polimeri. Že samo 5-% vsebnost etilen-akrilnega ester-glicidil metakrilnega terpolimera poveča raztezek ob zlomu za približno 9-krat. Pri taki mešanici tudi prihaja do prožnega zloma namesto krhkega zloma, ki ga sicer vidimo pri čistem PPS, ter zmanjšanju trdnosti za ceno žilavosti. Z vsebnostjo le 2 % tega metakrilnega polimera lahko izboljšamo žilavost PPS brez bistvenega vpliva na trdnost [6, 7, 9, 10, 15].

Sinteza Ryton PPS poteka v polarnem organskem topilu z reakcijo med 1,4-diklorobenzenom in natrijevim sulfidom, kot je prikazano na sliki 2. Tako nastane linearna polimerna struktura. Po potekli reakciji polimer filtriramo, prečistimo in posušimo. Medtem nastanejo polimeri različnih molekulskih mas. Obstaja več vrst verižne strukture tega polimera, in sicer linearna, razvejana ter zamrežena. Razvejana vrsta ima stranske verige, ki segajo iz večjih verig. Linearna vrsta ima za razliko od razvejane večje dolge verige brez stranskih. Z razvojem te vrste so omilili šibke točke razvejane vrste, prav tako pa izboljšali zmogljivost in ceno. Za brizganje in ekstrudiranje največ uporabljamo linearno vrsto. Ta vrsta zaradi svoje strukture lažje

teče med brizganjem, ima bolj stabilno talino, je bolj čista in ima večjo trdnost ter abrazijsko odpornost v primerjavi z razvejano vrsto. Zaradi tega dele bolje zapolni in je tudi manj defektov, kot so zvijanje in pogrezanje ter šibkosti na točkah spojev. To omogoča tudi brizganje bolj finih podrobnosti in več možnosti pri načrtovanju oblike. Te prednosti ima PPS tudi v primerjavi z večino termosetov [7, 8, 10].



Slika 2: Reakcija sinteze PPS [7]

Razen visoke mehanske lastnosti, kot so natezna trdnost, modul, odpornost na utrujanje, nizko lezenje in dimenzijska stabilnost tudi pri temperaturah nad 200 °C, je PPS odporen tudi proti gorenju in termičnemu razpadu ter je že sam po sebi zaviralec vžiga. Mehanska in termična predelava ne vplivata na sposobnost zaviranja ognja. Do T_g mehanske lastnosti padajo počasti, po njej pa pospešeno, vendar tudi takrat PPS ohranja dokaj visoke mehanske lastnosti in je odporen na nenadne temperaturne skoke. Z vidika termične stabilnosti PPS prekašajo le nekateri polimidi in visokotemperaturni tekoči kristali. Odporen je tudi na avtomobilске tekočine, večino kislin, baz ter ostalih kemikalij z izjemo oksidacijskih sredstev, kot je npr. dušikova kislina. To velja tudi pri povišanih temperaturah. Za PPS pod 200 °C ni topila, v katerem bi se raztapljal, ima nizko absorpcijo vlage in nizko permeabilnost plinov in tekočin. Zaradi dielektričnih lastnosti je dober izolator in preprečuje električni preboj. Odpornost na sevanje, kot je npr. UV svetloba, dodatno omogoča dolgo življenjsko dobo [3, 6–12, 16, 18].

Mehanske lastnosti in razmerje med trdnostjo in težo PPS lahko še dodatno izboljšamo z dodajanjem polnil iz steklenih, mineralnih ali ogljikovih vlaken, zaradi česar je uporaben za zmanjševanje teže pri sistemih, ki potrebujejo dobre mehanske lastnosti. Znatno se povečajo udarna žilavost, temperatura držanja oblike in togost (še posebej prečno na smer vlaken), linearni koeficient temperaturnega raztezka in trdnost pa se zmanjšata (še posebej v smeri vlaken). Razlike v dodatkih vplivajo tudi na lahkotno predelavo. Dodajanje vlaken v sam polimer zahteva dodatna znanja zaradi kompleksnosti, ki ga povzroči orientiranost vlaken na zmogljivost kompozita. V primerjav s kovinami PPS nima le prednosti nižje cene in teže, ampak tudi zmogljivosti med obratovanjem, v glavnem zaradi korozijske odpornosti, električnih lastnosti in boljšega ter lažjega oblikovanja. Z vsemi lastnostmi, ki PPS omogočajo, da prenaša vročino, vlago in korozijo, ta polimer zlahka konkurira tudi ostalim polimerom, kot so poliamidi, polifitalamidi (PPA), epoksiji, poliestri, itd. [2, 3, 6, 7, 10, 11, 16].

PPS lahko lepimo z raznimi vrstami lepil, kot so akrilati, cianoakrilati in epoksi. Lahko ga tudi ultrazvočno ali vibracijsko varimo [7].

2.1.2 Vpliv dejavnikov med obdelavo na lastnosti

Zaradi visoke temperature tališča je treba med brizganjem delati z visokimi temperaturami okoli 350 °C. To ne poviša le energijskih stroškov, ampak tudi stroške zaradi potreb po specializirani opremi, ki lahko deluje pri takih temperaturah. Vse to vpliva na ceno končnega produkta. Prisotnost kisika ima velik vpliv na predelavo PPS, predvsem v negativnem smislu, saj pri visokih temperaturah vpliva na razpad verig polimera [6].

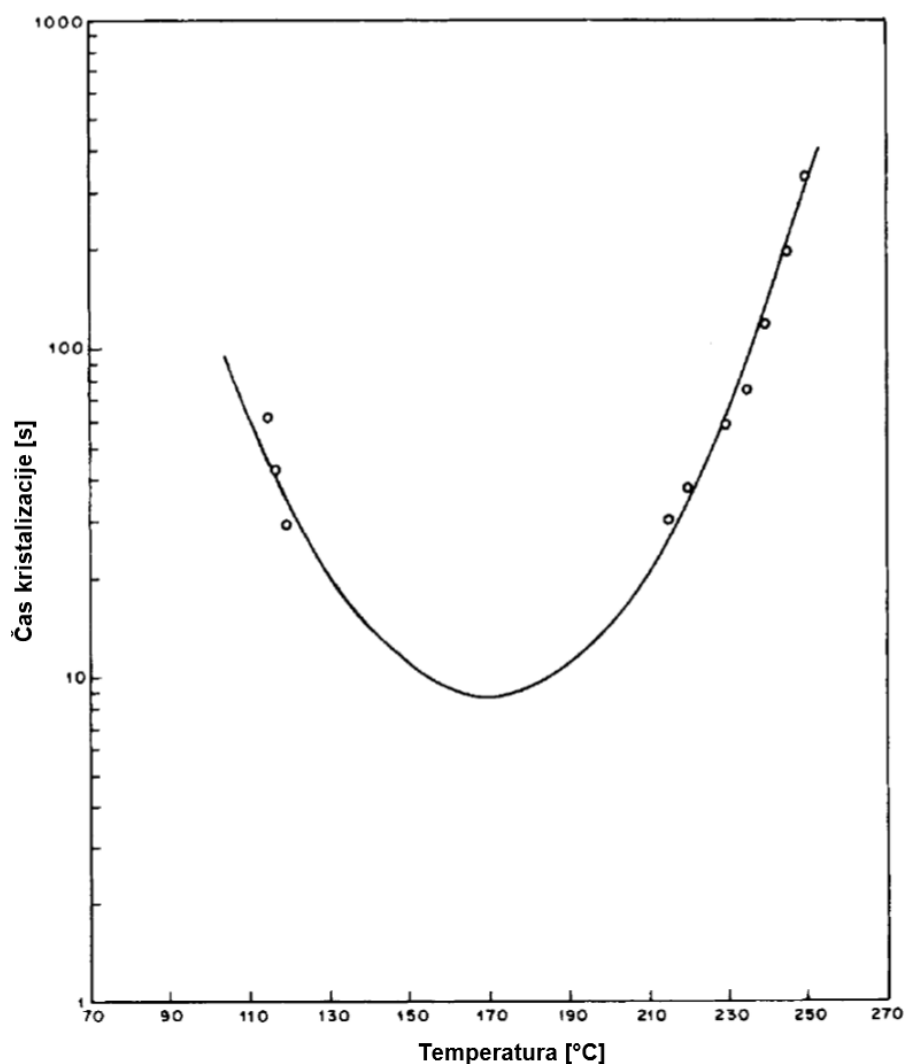
Med najpomembnejše načine predelave termoplastov spada brizganje. Ta proces je s preizkušanjem treba optimizirati, saj med njim lahko v izdelek vnesemo razne napake. Optimizacija se začne s sušenjem materiala pred brizganjem. Vлага v granulatu deluje kot plastifikator in s tem zvišuje sposobnost tečenja materiala med brizganjem. Z višanjem temperature cilindra in orodja izboljšamo Youngov in dinamični E modul končnega izdelka. Ta učinek je bolj izrazit pri višji temperaturi orodja v kombinaciji z visoko hitrostjo brizganja zaradi strižno inducirane kristalizacije. Hkrati je treba paziti, da temperatura v cilindru ni previsoka, da material ne začne razpadati in čezmerno teči. Še posebej pomembno je, da je temperatura orodja nad T_g materiala, da se polimerne molekule lahko premikajo. Pri višji temperaturi orodja dobimo tudi bolj kakovostno površino izdelka. Na udarno žilavost zaradi višje stopnje kristaliničnosti izdelka negativno vpliva višja temperatura orodja, prav tako pa vsebnost vlage v brizganem materialu, ker zavira kristalizacijo. Pri počasnejšem ohlajanju materiala dobimo bolj kompakten material z višjim T_g , saj ima ta čas kristalizirati. To še posebej velja za materiale, kot je PPS, ki kristalizirajo počasi. Material v izdelku mora imeti dovolj visoko stopnjo kristaliničnosti, da med delovanjem nad T_g ni hitre odpovedi zaradi prevelikega padca mehanskih lastnosti ali dimenzijske nestabilnosti zaradi krčenja pod vplivom naknadne kristalizacije pri povišanih temperaturah. Te posledice med delovanjem pri sobnih temperaturah niso opazne. Zaradi vseh teh faktorjev pri PPS moramo zagotoviti dovolj nizko vlažnost granulata, nizko temperaturo cilindra, visoko temperaturo orodja in visoko hitrost brizganja [18, 19].

Pri brizganju PPS lahko pride do »bliskavice«, kar je pojav, kjer se po brizganju na robovih kosa nabere odvečni material. Na bliskavico vplivajo različni dejavniki, kot so molekulska masa polimera, brizgalni tlak in zapiralna sila. Potrebno je tudi ustrezno vzdrževanje in tesnjenje delov orodja. Odvečni material je po brizganju treba odstraniti, kar je med proizvodnjo dodatna operacija. Do določene mere so ta problem že izboljšali z razvojem novih formulacij z višjimi viskoznostmi taline in ostalimi lastnostmi ter sodelovanjem med proizvajalci in strankami za optimizacijo brizgalnega procesa [10].

Počasnejše ohlajanje (pri temperaturi orodja nad 150 °C) med brizganjem vodi do višje stopnje kristaliničnosti in višje talilne entalpije med analizo z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), saj imajo polimerne veriga več časa, da se uredijo. Počasnejše ohlajanje pri PPS kompozitih z vlakni povzročijo tudi prisotnost dveh endotermnih vrhov med DSC analizo. To sta verjetno posledica spajanja kristalitov in

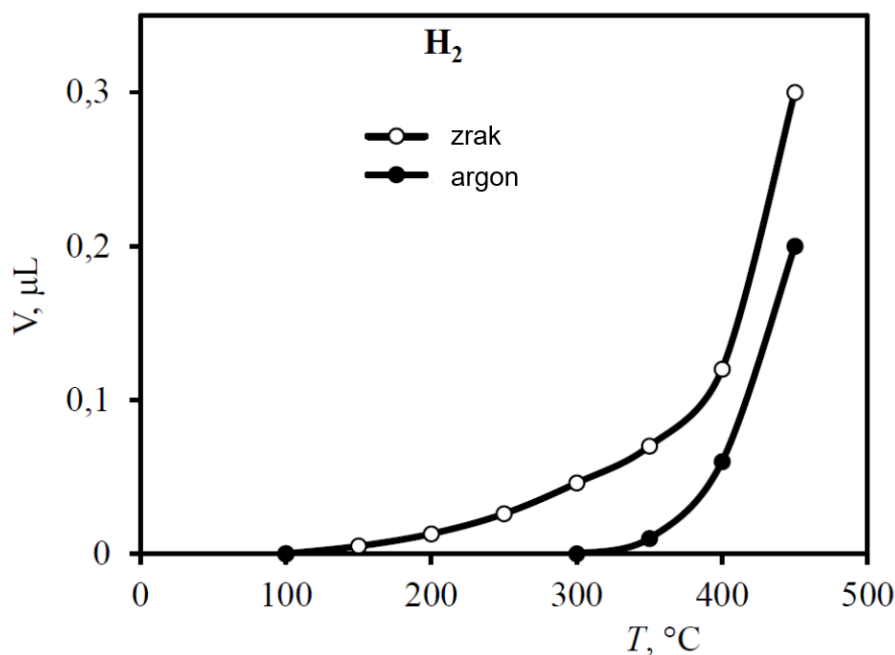
transkristaliničnost, ki se zgodita, ker vlakna preprečijo rast sferulitov in hkrati povzročijo kristalizacijo na stični točki med vlakni in polimerno matrico v vzdolžni smeri pravokotno na vlakna. S tem se poveča stik med vlakni in matrico. V tem primeru vlakna delujejo tudi kot nukleacijska jedra. Če je pri brizganju ohlajanje prehitro, lahko pri prvem segrevanju med DSC analizo opazimo eksotermni pojav hladne kristalizacije. Ta pojav se zgodi, ker se pri temperaturah nad T_g PPS mobilnost polimernih verig poveča, vendar zaradi prehitrega ohlajanja postanejo ujete v neurejenem stanju. S prvim segrevanjem in primernim časom ohlajevanja to odpravimo in omogočimo, da polimer kristalizira, zato pri drugem segrevanju hladne kristalizacije ne opazimo več, hkrati pa se poveča stopnja kristaliničnosti. Višja stopnja kristaliničnosti je povezana tudi s povečano krhkostjo, kar v določenih primerih ni zaželena lastnost [6].

Hitrost kristalizacije PPS polimera ima maksimum pri temperaturi 170 °C, kot je prikazano na sliki 3. V temperaturnem razponu med 155–190 °C je čas kristalizacije manj kot 10 s. Glede na te podatke za zagotavljanje dimenzijske stabilnosti brizganega kosa moramo poskrbeti, da med ohlajanjem v orodju kos držimo pri temperaturah v tem temperaturnem razponu vsaj 10 s. Za kompozite je čas kristalizacije v povprečju 20 % krajši, saj polnila, kot so vlakna, pospešujejo proces kristalizacije s heterogeno nukleacijo, ki poteka na površini vlaken in je hitrejša od homogene nukleacije, ki poteka v PPS polimeru brez vlaken. Ta učinek je bolj izrazit pri višjih temperaturah kristalizacije, ki se bližajo tališču. V regijah polimerne matrice PPS kompozita, ki ni v bližini vlaken, lahko vendarle poteka tudi homogena kristalizacija. Homogena nukleacija v PPS brez vlaken lahko poteka z rastjo v eni smeri ali difuzijsko v dveh smereh. Heterogena nukleacija v PPS kompozitih na vlaknih zaradi geometrije najverjetneje poteka le difuzijsko v dveh smereh. Treba je upoštevati tudi, da sta kakovost kristalov in stopnja kristaliničnosti pri temperaturah malo pod tališčem večji, saj je tu čas kristalizacije daljši in kristali rastejo počasneje. Stopnja kristaliničnosti pri takih vzorcih je primerljiva z vzorci, ki jih po brizganju dokončno kristaliziramo z dodatno toplotno obdelavo [16].



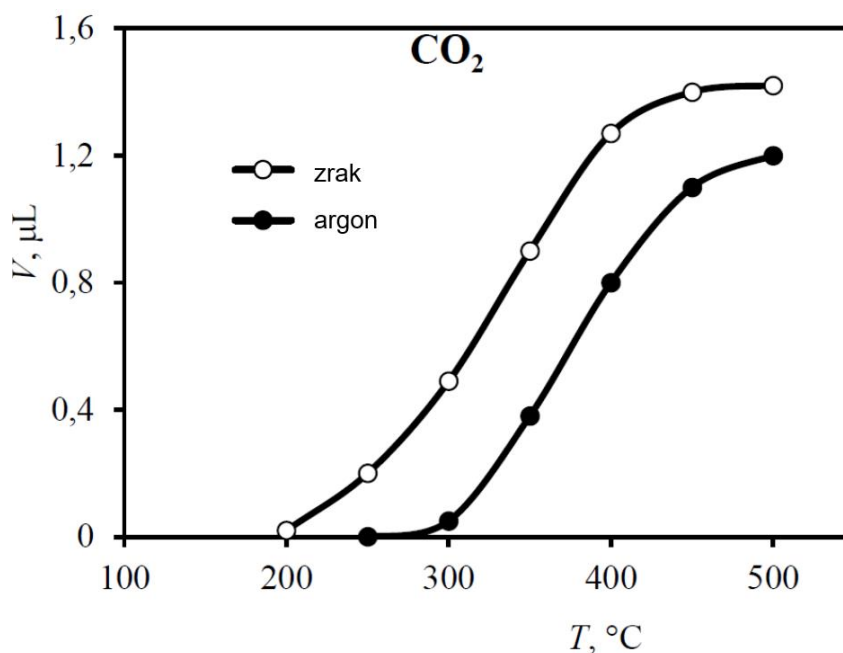
Slika 3: Čas kristalizacije PPS v odvisnosti od temperature [16]

Lastnosti PPS so zelo različne glede na prvotno temperaturno obdelavo polimera. Zamreževanje je proces, pri katerem se posamezne verige polimera med seboj povezujejo in s tem ustvarijo boljše povezano polimerno matriko. Hitrost zamreževanja je močno odvisna od temperature obdelave. Na zraku pri 260–290 °C se dolgoverižni oligofenilen sulfidi hitro povežejo v mrežasto strukturo, hkrati pa deloma poteče tudi termo-oksidativni razpad. Ta razpad v glavnem vpliva na trdnost in deformacijo PPS oziroma kompozita na osnovi tega polimera. Pod optimalno temperaturo za kristalizacijo se hitrost tega procesa hitro začne nižati. Pred brizganjem PPS moramo granulato nujno sušiti, saj prisotnost vlage med predelavo tudi pri nizkih vsebnostih negativno vpliva na strukturo polimera. Izhajanje vodika je znak rasti PPS verig oziroma molekulske mase in zamreževanja. Na zraku se malo nad T_g začne sproščati vodik in s temperaturo njegova količina narašča. Do temperature približno 350 °C je naraščanje skoraj linearno, po tej temperaturi pa se zaradi zamreževanja hitrost sproščanja vodika hitro poveča. V argonu (inertnem mediju) se sproščanje vodika oziroma rast verig začne pri temperaturah nad 300 °C. Vse to prikazuje slika 4, kjer je na abscisi temperatura in ordinati volumen vodika v zraku in argonu [12].



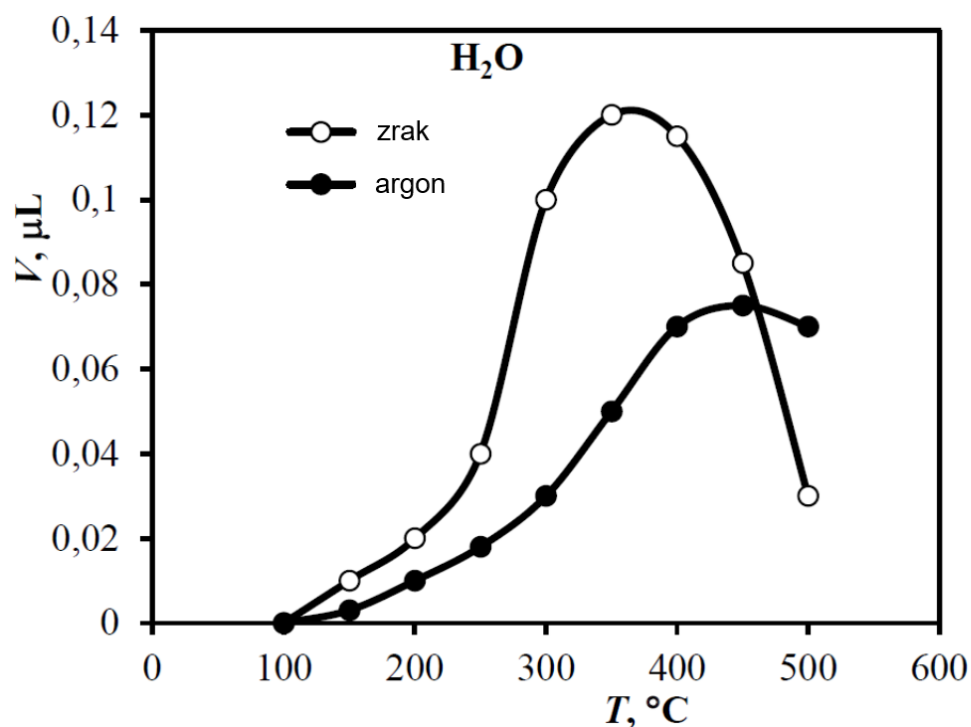
Slika 4: Sproščanje vodika iz PPS med segrevanjem [12]

Med toplotno obdelavo PPS pri višjih temperaturah se razen vodika zaradi termičnega razpada razvijajo tudi metan, ogljikov dioksid in voda. Na zraku se ogljikov dioksid začne sproščati pri 200 °C, v argonu pa skoraj 100 °C višje. Trend izhajanja ogljikovega dioksida nakazuje, da njegov vir ni polimerna veriga, saj je v obeh medijih enak. Njegov vir so alkalni karbonati, ki so polimeru kot katalizatorji. Delež karbonilnih skupin lahko doseže tudi 5 %. Pri 500 °C izhajanje ogljikovega dioksida doseže maksimum. To je prikazano na sliki 5, kjer je na abscisi temperatura in ordinati volumen ogljikovega dioksida v zraku in argonu [12].



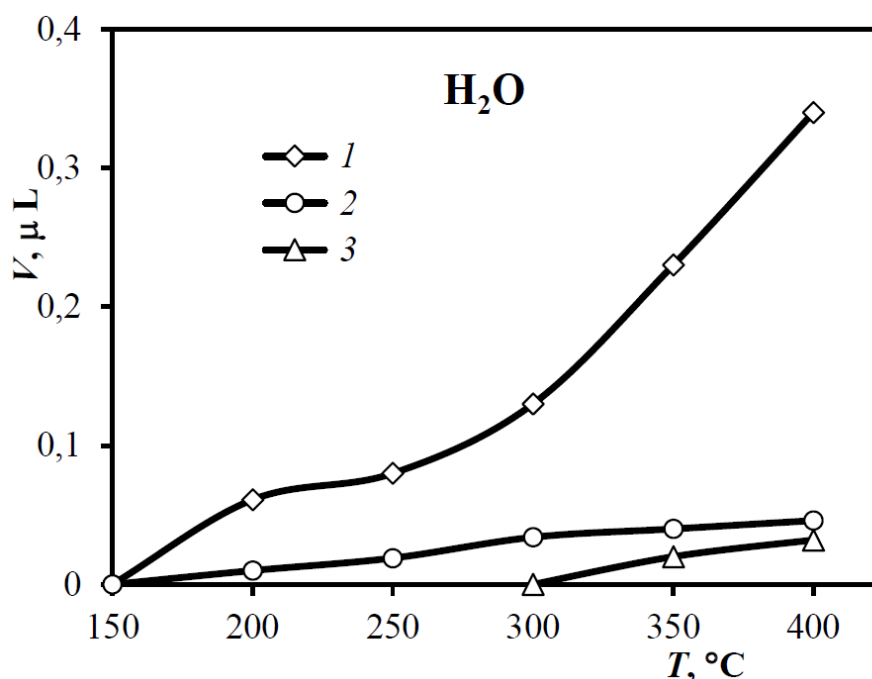
Slika 5: Sproščanje ogljikovega dioksida iz PPS med segrevanjem [12]

Izhajanje vode iz PPS med temperaturno obdelavo (na zraku in v argonu) je pri nižjih temperaturah (100 °C) pokazatelj izhajanja naravno prisotne vode v samem polimeru. Pri temperaturi okoli 250 °C se hitrost izhajanja vode še dodatno poveča, kar nakazuje na rast polimernih verig. Pri še višjih temperaturah izhajanje vode doseže maksimum, ki je pokazatelj termo-oksidativnega razpada nad to temperaturo. Ta maksimum je pri 350 °C na zraku in pri 450 °C v argonu. Ti pojavi so razvidni na sliki 6, kjer je na abscisi temperatura in ordinati volumen vodne pare v zraku in argonu [12].



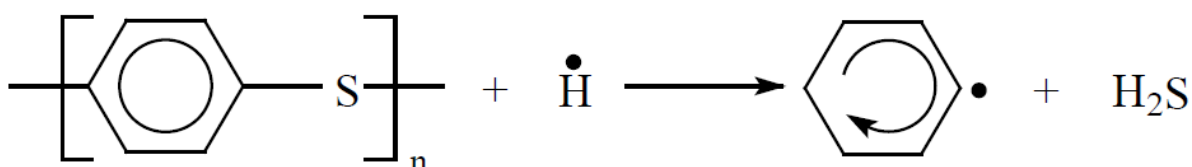
Slika 6: Sproščanje vode iz PPS med segrevanjem [12]

S predhodnim sušenjem se lahko izognemo izhajanju vode pri temperaturah pod 300 °C. Pri testih 10-urnega sušenja v vakuumu pri temperaturah 120 °C, 170 °C in 190 °C (vzorci 1, 2 in 3) je bilo mogoče popolnoma posušiti PPS polimer le pri 190 °C. Sicer je tudi v tem primeru na testih segrevanja voda izhajala, vendar se je to začelo šele pri temperaturah nad 300 °C. Razlog za to sta razpad in zamreževanje verig in ne izhajanje predhodno prisotne vlage. Razlike med temi vzorci so prikazane na sliki 7, kjer je na abscisi temperatura in ordinati volumen vodne pare [12].



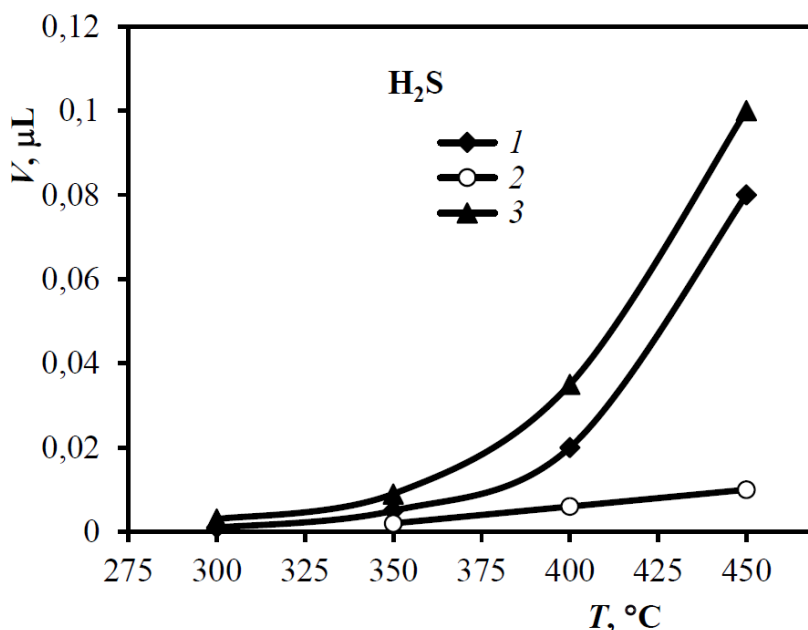
Slika 7: Sproščanje vode iz različno sušenih vzorcev PPS med segrevanjem [12]

Postopno naraščanje izhajanja vodikovega sulfida od 300 °C naprej je dober pokazatelj razpada polimerne verige PPS, saj je vir žvepla v tem plinu prav ta veriga. Nascentni vodik, ki se sprosti ob zamreževanju, povzroči izpad sulfidne skupine, kot je prikazano na sliki 8 [12].



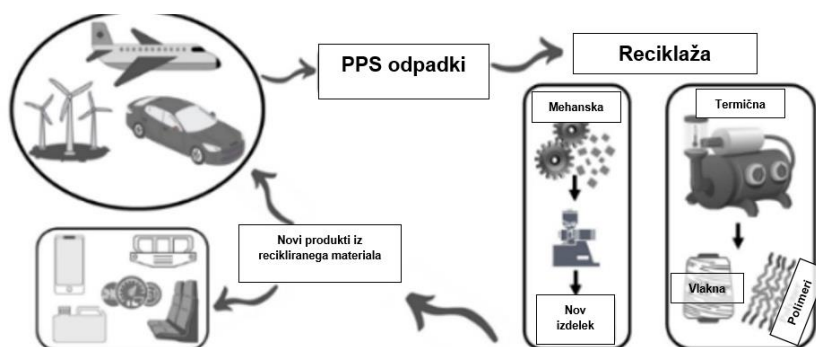
Slika 8: Reakcija nascentnega vodika s polimerno verigo PPS [12]

Vzorca 1 in 3 sta imela veliko večje izhajanje vodikovega sulfida kot vzorec, ki je bil sušen pri 170 °C, kar prikazuje slika 9, kjer je na abscisi temperatura in ordinati volumen vodikovega sulfida. Pri vzorcu 3 je bilo tudi veliko večje izhajanje vodika, ki je pokazatelj razpada polimerne verige. Ti podatki kažejo na to, da prisotna voda negativno vpliva na temperaturno stabilnost, prav tako pa previsoka temperatura sušenja in je torej treba izbrati temperaturo sušenja PPS, ki je dovolj visoka, da se z njo znebimo večine vlage in hkrati ne previsoka, da ne poškodujemo materiala [12].



Slika 9: Sproščanje vodikovega sulfida iz različno sušenih vzorcev PPS med segrevanjem [12]

Kompoziti na osnovi PPS med proizvodnjo in predelavo zaradi zapletenosti zahtevajo visok nivo tehnologije. Zaradi težavnosti reciklaže ti kompoziti velikokrat pristanejo v odlagališčih ali na sežigu. Kljub temu je termoplaste lažje reciklirati kot termosete, saj se pri visokih temperaturah talijo in jih je nato mogoče predelati v druge oblike. Zato je pomembna čim bolj obsežna uporaba termične in mehanske reciklaže, saj s tem pokrijemo primarno in sekundarno reciklažo. Terciarno (kemično) reciklažo ne uporabljamo zaradi kemične odpornosti in netopnosti PPS, kvartarni (sežigu) pa se izogibamo iz okoljskih razlogov. Najbolj pogost način reciklaže PPS je mehanski, kjer polimer temeljito zmeljemo v večje kosmiče, da čim bolj ohranimo prvotno dolžino vlaken. Te kosmiče nato mešamo z novim materialom, vse pretalimo in predelamo z brizganjem. Možna je tudi termična depolimerizacija na tiolne monomere, kot je benzentiol, ki poteka pri približno 550 °C. S to obliko reciklaže lahko tudi pridobimo nazaj ogljikova vlakna iz recikliranega kompozita. V zadnjih letih raziskujejo tudi možnost biorazgradnje PPS, vendar je zaradi mehanske in kemične odpornosti to velik izziv. Možnosti reciklaže PPS so prikazane na sliki 10 [6, 14].



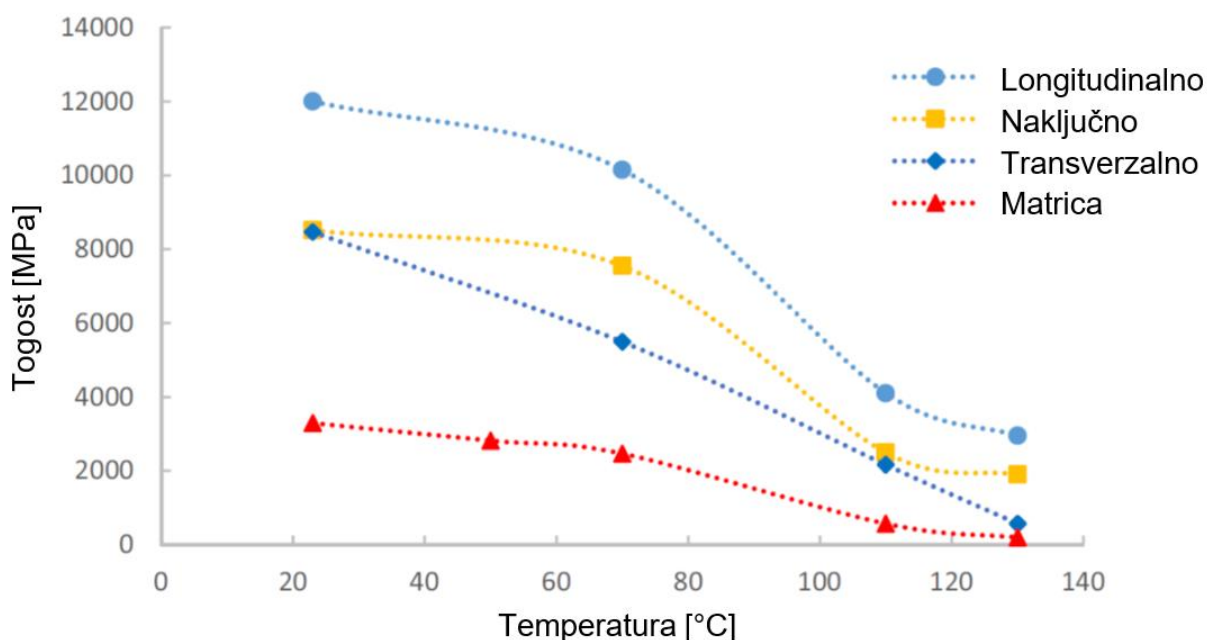
Slika 10: Načini reciklaže PPS in njegovih kompozitov [6]

2.1.3 Vpliv dejavnikov med delovanjem na lastnosti

Temperaturno staranje (angleško annealing) PPS ima različne učinke glede na trajanje staranja. Med staranjem stopnja kristaliničnosti narašča do maksimalne vrednosti, nato pa začne padati, kar nakazuje proces razpada polimera. Tudi izpostavljenost vlagi pri povišanih temperaturah vodi do povišanja stopnje kristaliničnosti kljub prisotnosti vode. Enak učinek ima tudi mešanica etilen glikola in vode, vendar bi se v praksi zaradi vloge etilen glikola kot temperaturnega regulatorja spremenilo temperaturno nihanje med delovanjem in s tem vpliv temperaturnega staranja. Razlika je v difuziji vode, saj je pri višji stopnji kristalizacije PPS difuzija manjša zaradi nižje prepustnosti. Proces difuzije se povečuje tudi s samo temperaturo. Prisotnost vode v polimernih matricah ima običajno učinek plastifikatorja in vodi do znižanja T_g . Voda na polimerno matrico PPS nima takega vpliva, saj ne zmanjša njene integritete, temveč deluje s plastifikacijskim vplivom, povzroči navzkrižno povezovanje in posledično zviša T_g , kar omogoča uporabo PPS pri višjih temperaturah. UV sevanje lahko cepi polimerne verige v amorfni deli matrice, kar jim zaradi krajše dolžine omogoča večjo mobilnost in s tem možnost dodatne kristalizacije. To vpliva na povečano togost materiala, merjeno s kompresijskimi testi, ki je posledica navzkrižnega povezovanja verig zaradi vpliva UV sevanja. Pri daljših obdobjih izpostavljenosti UV sevanju se začne čezmerna fotoliza in fotooksidacija, kar je razvidno iz poslabšanja mehanskih lastnosti in povečanja krhkosti zaradi preobširnega navzkrižnega povezovanja. Pri izpostavljenosti PPS polimera slanici se na površini materiala sčasoma začnejo nabirati solni kristali. To nakazuje na to, da delci soli verjetno potujejo iz notranjosti navzven in s seboj nesejo nekaj niti polimera, nato pa se oboje nabere na površini. Pri bolj amorfnih vzorcih je ta pojav bolj intenziven [2, 6].

Zaradi učinkov na strukturo polimerne matrice ima temperatura večji vpliv na polimere brez polnil kot na iste polimere s polnili. Ta učinek je še posebej močan pri temperaturah nad T_g zaradi povečanega gibanja polimernih verig. Zaradi tako velike razlike pod in nad T_g obstajajo modeli opisa mehanskih lastnosti kompozitov pri različnih temperaturah, ki veljajo izključno za primere pod in nad T_g . Zaradi ostalih dejavnikov, kot je plastifikacijski učinek vode na amorfni del nekaterih polimerov in prisotnost večkomponentnih tekočin, s temi modeli težko predvidimo spreminjanje lastnosti polimerov in njihovih kompozitov med delovanjem. Pod T_g (90 °C) se PPS obnaša elasto-plastično, nad njo pa zaradi naraščajoče viskoznosti izgubi elastičnost, kar je razvidno v zakasnitvi odziva in počasnejšem povečanju napetosti med nateznim testom zaradi dušenja. Zaradi neelastičnega viskoplastičnega obnašanja nad T_g je deformacija PPS pri 110 °C približno 4-krat večja kot pri 23 °C. To je ključno upoštevati pri avtomobilskih aplikacijah, kjer temperature pogosto presegajo 90 °C. Ciklična obremenitev povzroča mehčanje. Počasnejša naraščanja obremenitve med cikli so bolj učinkovita. Razlog za ta pojav sta lahko zniževanje viskoznost ali segrevanje zaradi obremenitve. Vemo, da vlakna zmanjšujejo vpliv teh učinkov, zato je njihova orientacija prav tako pomembna. Orientacija vlaken ima večji vpliv pri temperaturah nad T_g kot pod njo. Pri nateznih testih PPS kompoziti izkazujejo največjo

trdnosti in odpornost proti temperaturnemu padcu trdnosti, ko so vlakna orientirana v smeri obremenitve, saj v tem primeru lahko najbolj kompenzirajo raztezek polimerne matrice. Pri orientaciji vlaken prečno na silo je občutljivost PPS kompozita na temperaturo podobna čisti matrici. Trend spreminjanja sposobnosti dušenja je enak ne glede na orientacijo, sama vrednost pa je bolj odvisna od vsebnosti vlaken kot od njihove orientacije. T_g je kljub prisotnosti vlaken lahko opazna. Primerjava togosti PPS kompozita pri različnih orientacijah vlaken je prikazana na sliki 11 [2].



Slika 11: Vpliv longitudinalne, naključne in transverzalne orientacije vlaken na togost PPS kompozita v primerjavi z matrico [2]

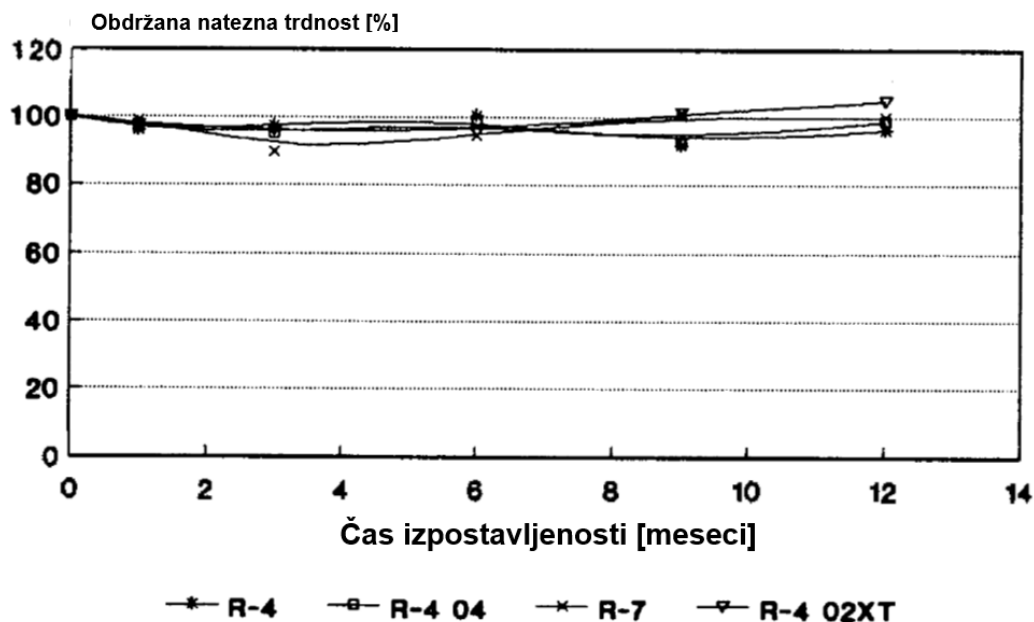
Proizvajalec trdi, da na PPS polimere skupine Fortron voda pri 95 °C in 1 bar po več kot 1000 urah nima vpliva, oziroma je ta zanemarljiv z vidika vpliva na maso, raztezek in natezno trdnost [8].

Zaradi nizke vsebnosti ionov je PPS dober izolator. Z drugačnimi formulacijami lahko proizvedemo tudi PPS kompozite z višjo volumensko in površinsko prevodnostjo za antistatične aplikacije, kot so črpalke za gorivo. Nizka permeabilnost zagotavlja, da je uhajanje plinov in tekočin minimalno. PPS je še posebej uporaben za dele v stiku z gorivom, saj ima odlično odpornost nanj. Kjer glikol in organsko kislini inhibitorji v hladilnih tekočinah napadajo aluminij in mnoge polimere, imajo na PPS minimalen učinek. Možnost natančnega brizganja propelerjev omogoča odlično interakcijo s tekočino in s tem učinkovito delovanje. Dimenzijska stabilnost in stabilnost mehanskih lastnosti ob izpostavljenosti strogim dejavnikom omogoča dolgo življenjsko dobo [8].

Izpostavljenost alkoholom v gorivnih mešanicah bencin/alkohol za mnogo materialov predstavlja težave. Nekateri materiali prenašajo medije z manjšimi vsebnostmi alkohola, vendar z višanjem te vsebnosti njihova odpornost hitro pade. PPS se je izkazal za odličen polimer, ki lahko trajno deluje ob izpostavljenosti gorivnim

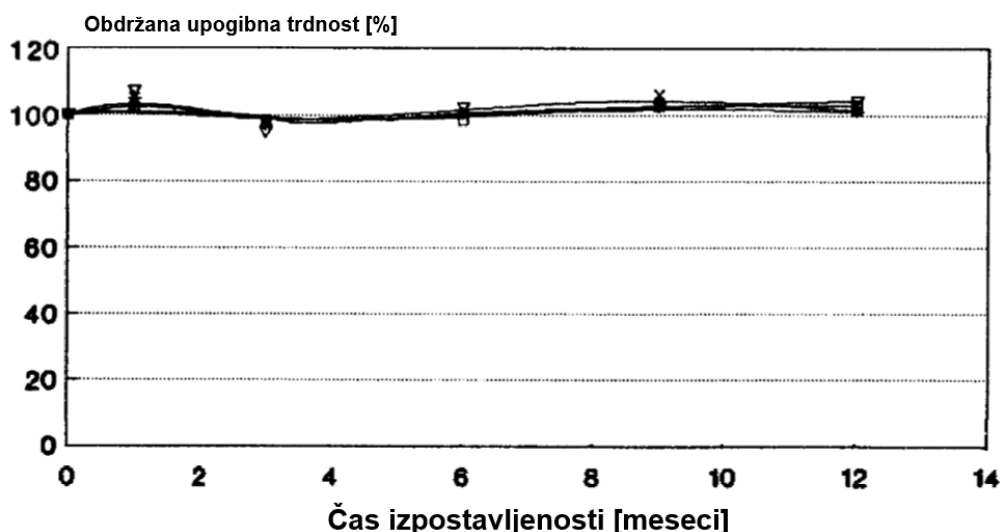
mešanicam brez pomenskega vpliva na njegove lastnosti ne glede na prisotnost mineralnih polnil. To odpornost obdrži ne glede na koncentracijo alkohola v mediju. Po izpostavljenosti PPS kompozitov motornem olju 12 mesecev pri 149 °C ti obdržijo skoraj vso upogibno in natezno trdnost, kot je prikazano na slikah 12 in 13. Učinek je enak tudi pri bolj kislih in sintetičnih oljih [9].

Obdržana natezna trdnost



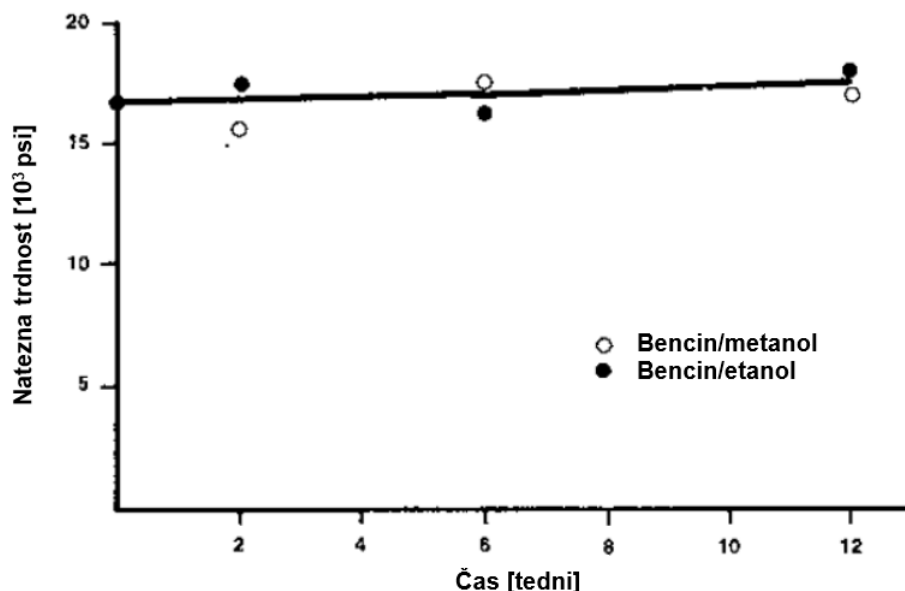
Slika 12: Spreminjanje natezne trdnosti različnih formulacij PPS ob 12-mesečni izpostavljenosti motornem olju pri 149 °C [9]

Obdržana upogibna trdnost

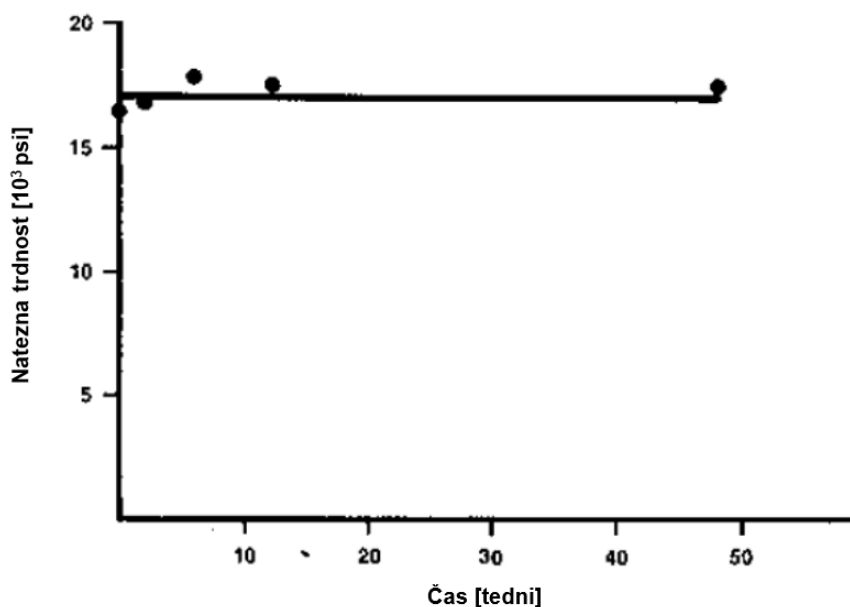


Slika 13: Spreminjanje upogibne trdnosti različnih formulacij PPS ob 12-mesečni izpostavljenosti motornem olju pri 149 °C [9]

Po 12 tednih izpostavljenosti mešanici bencin/alkohol v razmerju 85/15 pri 121 °C je vpliv na natezno trdnost, maso in dimenzije PPS vzorcev ničeln ali zanemarljiv, kar prikazuje slika 14. Podoben učinek ima 48-tedenska izpostavljenost PPS bencinu z 8 % dodanega metil t-butil etra pri 121 °C, kot je razvidno s slike 15 [11].



Slika 14: Spreminjanje natezne trdnosti PPS kompozita s 40 % steklenih vlaken ob izpostavljenosti 85/15 mešanici bencin/alkohol pri 121 °C [11]

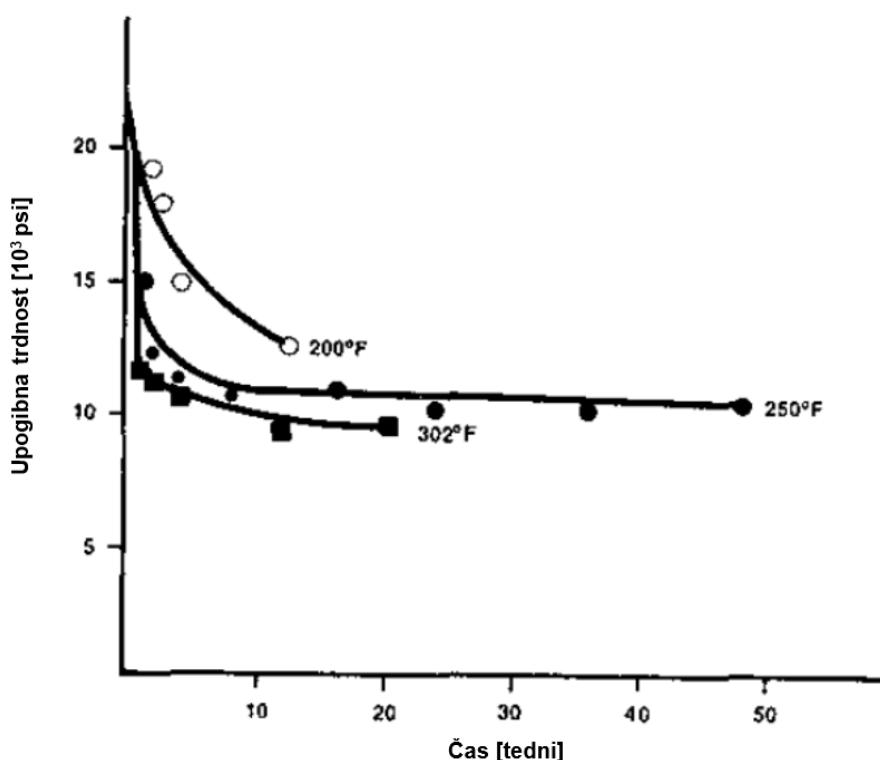


Slika 15: Spreminjanje natezne trdnosti PPS kompozita s 40 % steklenih vlaken ob izpostavljenosti bencinu z 8 % dodanega metil t-butil etra pri 121 °C [11]

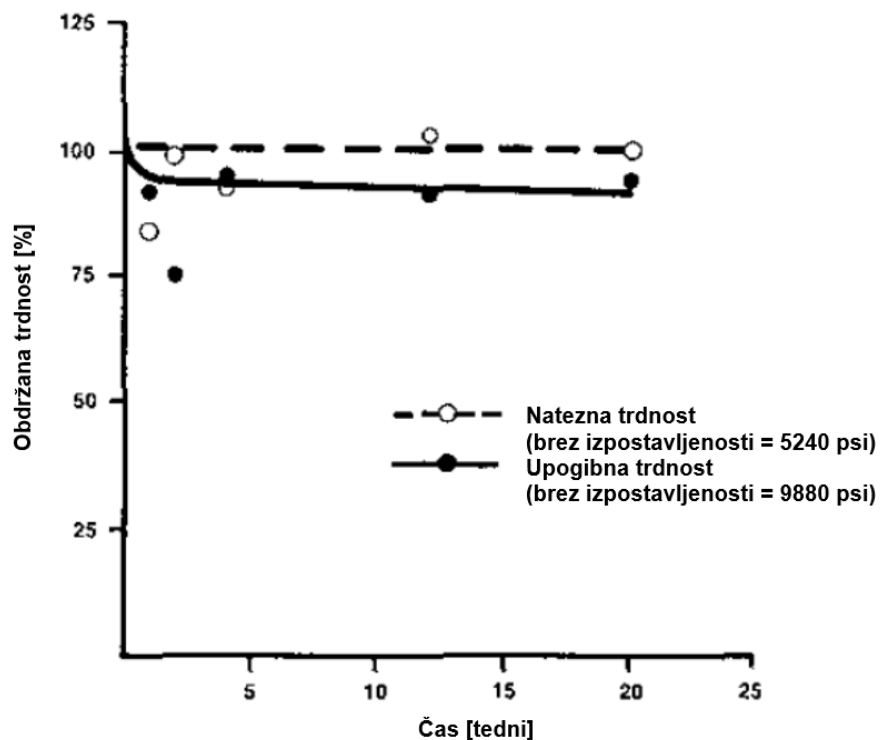
Štiritedenska izpostavljenost PPS s steklenimi vlakni motornem olju pri 180 °C ni vodila v pomensko zmanjšanje mehanskih lastnosti, mase in dimenzij, kljub zelo visoki temperaturi. V primerjavi z najlonom 6/6 s steklenimi vlakni, ki je primeren za

izpostavljenost dizelskemu motornem olju pri povišanih temperaturah, PPS s steklenimi vlakni izgubi manj kot polovico toliko mehanskih lastnosti [11].

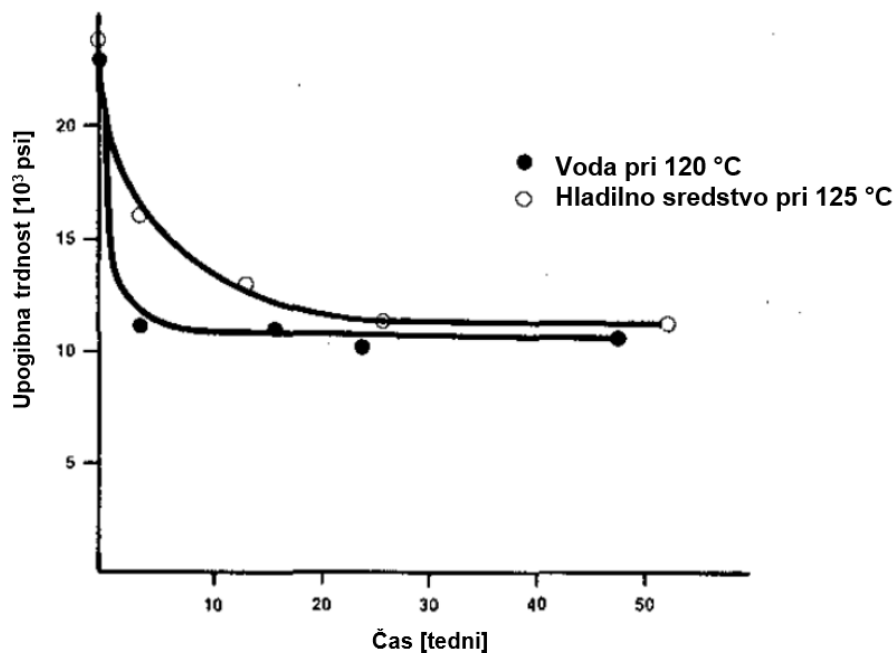
Med najbolj problematičnimi tekočinami za plastiko v avtomobilih je hladilna tekočina. Najbolj agresivna komponenta ni etilen glikol, ampak voda. Na različne polimere ima voda drugačen vpliv. Na najlon ima voda plastifikacijski učinek, poliestre pa razgrajuje s hidrolizo. Inhibitorji korozije, ki jih dodajajo hladilni tekočini, praviloma pospešujejo hitrost razpada. Pri kompozitih lahko voda poslabša vez med polimerno matrico in vlakni. To je edini način, s katerim voda zniža mehanske lastnosti pri PPS kompozitih, saj so ti odporni na druge vplive vode. Vpliv temperature vode na upogibno trdnost PPS kompozita s steklenimi vlakni je prikazan na sliki 16. Vpliv vode pri 93 °C na upogibno in natezno trdnost surovega PPS je na sliki 17. Tudi po izpostavljenosti 50/50 mešanici hladilne tekočine in vode PPS kompoziti ohranijo večino vrednosti mehanskih lastnosti. Pri povišanih temperaturah se v prvih nekaj tednih mehanske lastnosti sunkovito znižajo, zatem pa so spremembe majhne, kot prikazuje slika 18. PPS, ki je izpostavljen mešanici etilen glikola in vode, se obnaša podobno kot PPS, ki je izpostavljen vodi. V določenih formulacijah mešanic etilen glikol/voda lahko proizvajalci zaradi stroškovnih razlogov dodatno povečajo delež vode. PPS z dodanimi steklenimi vlakni kaže na boljše ohranjanje mehanskih lastnosti po izpostavljenosti hladilnem sredstvu in vodi kot celo nekatere fenolne smole, ki so dobro odporne na te kemikalije, zaradi česar so PPS kompoziti zelo primerni za take aplikacije [2, 9, 11].



Slika 16: Spreminjanje upogibne trdnosti PPS kompozita s 40 % steklenih vlaken ob izpostavljenosti vodi pri različnih temperaturah [11]



Slika 17: Spreminjanje natezne in upogibne trdnosti PPS matrice brez vlaken ob izpostavljenosti vodi pri 93 °C [11]

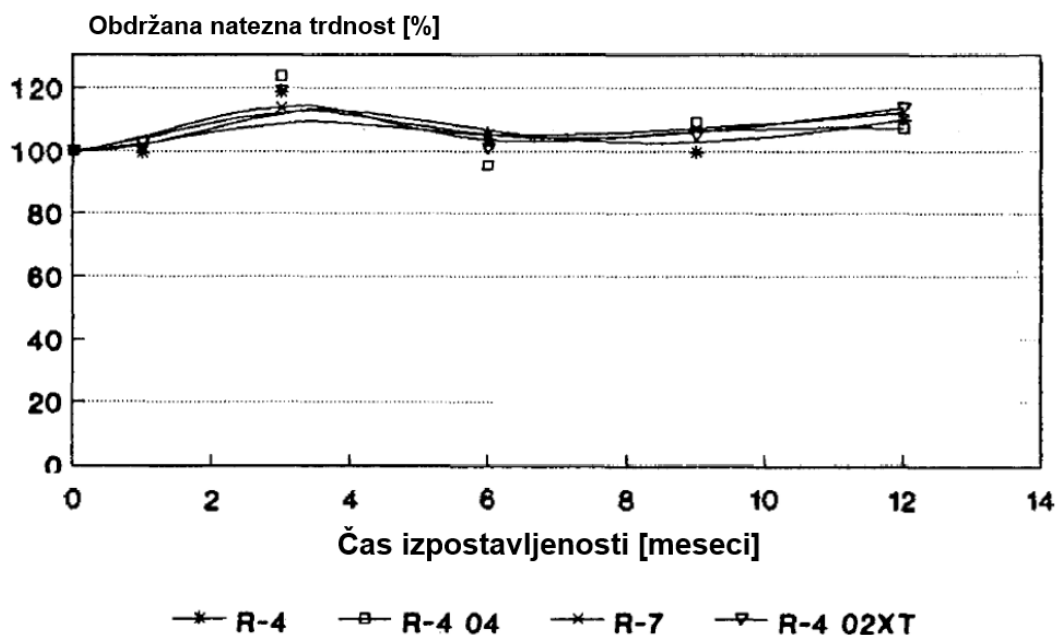


Slika 18: Spreminjanje upogibne trdnosti PPS kompozita s 40 % steklenih vlaken ob izpostavljenosti vodi pri 120 °C in hladilnem sredstvu pri 125 °C [11]

Vpliv tekočin zavornega sistema in menjalnika na PPS kompozite po 12 mesecih oziroma 5 tednih pri 150 °C je zanemarljiv. Sliki 19 in 20 prikazujeta spremembo natezne in upogibne trdnosti različnih PPS formulacij glede na čas izpostavljenosti

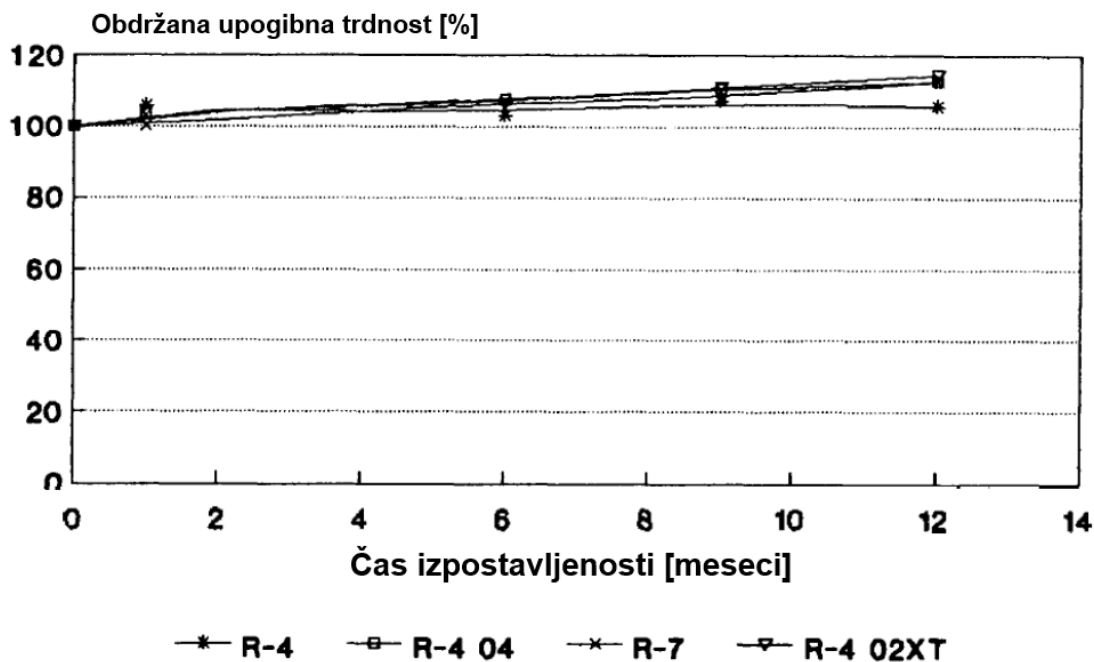
tekočini zavornega sistema pri 121 °C. Sliki 21 in 22 prikazujeta enako še za izpostavljenost tekočini menjalnika pri 121 °C [9, 11].

Obdržana natezna trdnost



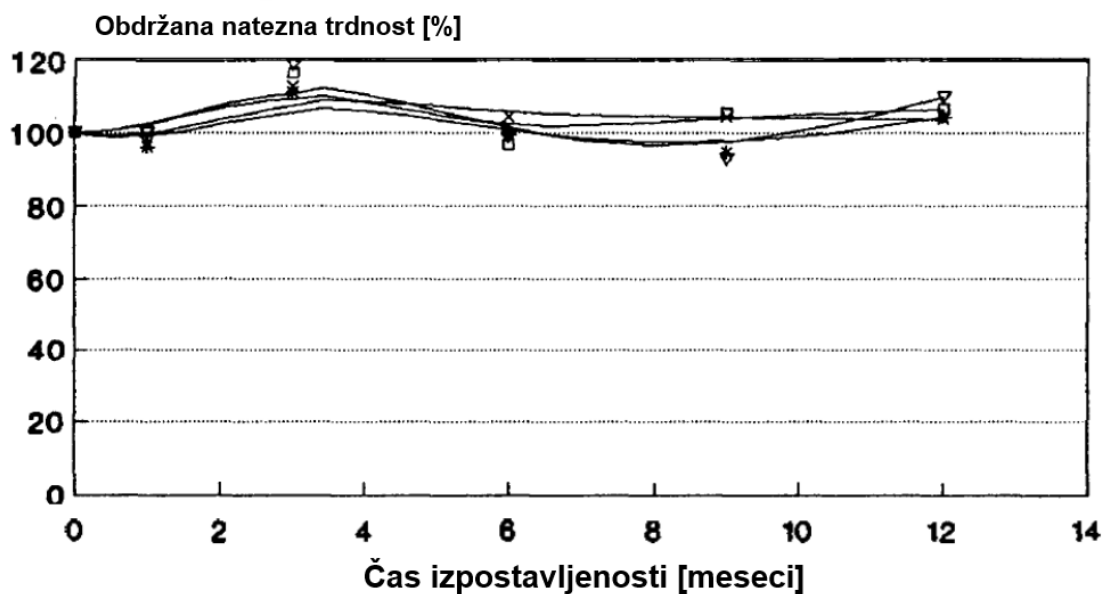
Slika 19: Spreminjanje natezne trdnosti različnih formulacij PPS ob 12-mesečni izpostavljenosti tekočini zavornega sistema pri 121 °C [9]

Obdržana upogibna trdnost



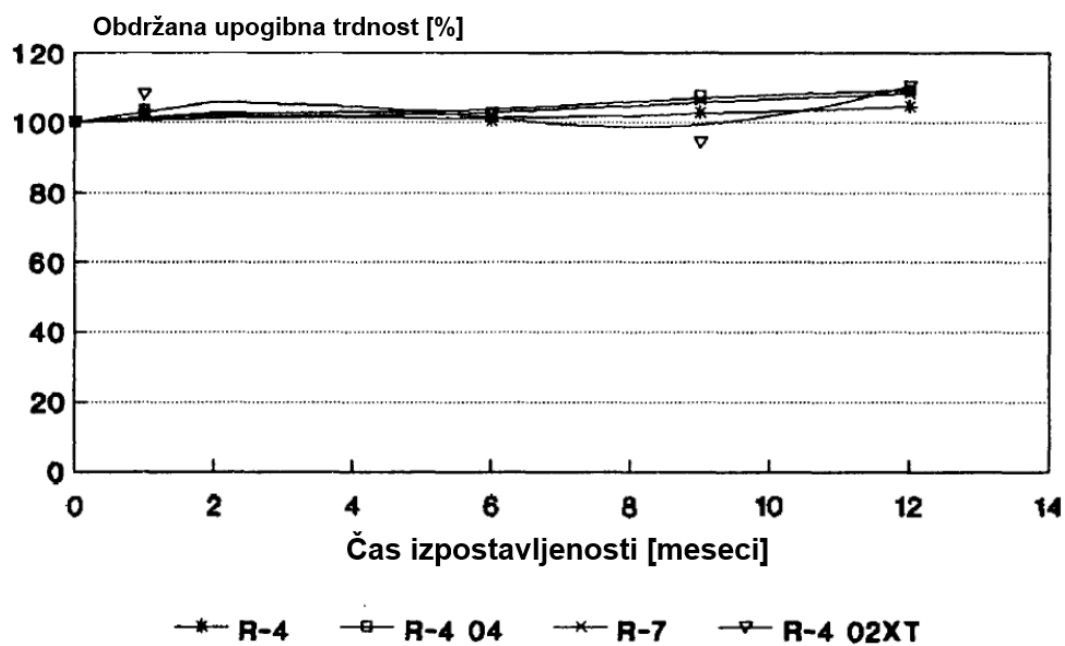
Slika 20: Spreminjanje upogibne trdnosti različnih formulacij PPS ob 12-mesečni izpostavljenosti tekočini zavornega sistema pri 121 °C [9]

Obdržana natezna trdnost



Slika 21: Spreminjanje natezne trdnosti različnih formulacij PPS ob 12-mesečni izpostavljenosti tekočini menjalnika pri 121 °C [9]

Obdržana upogibna trdnost

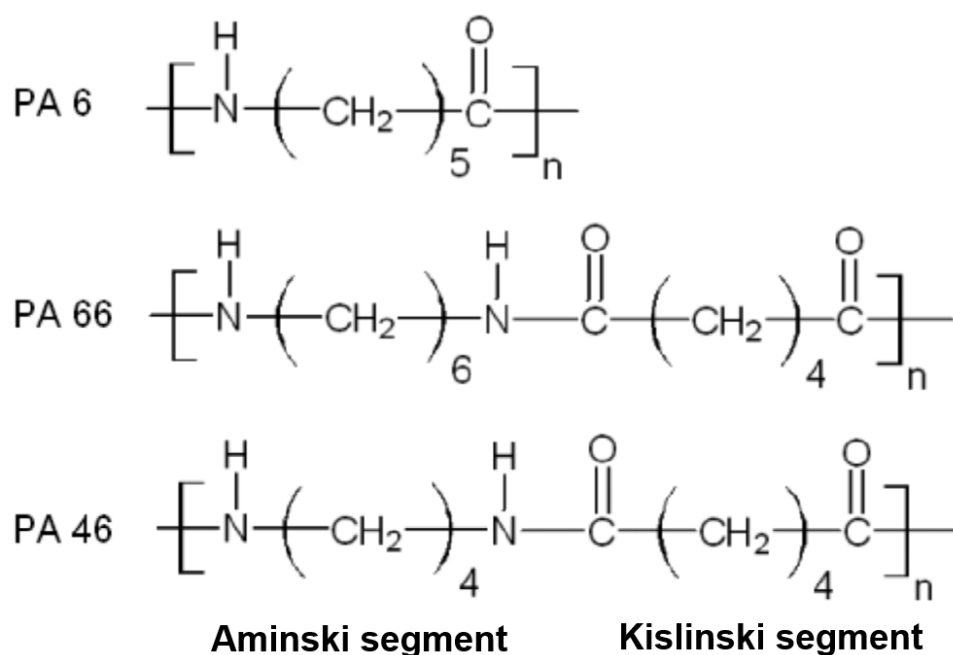


Slika 22: Spreminjanje upogibne trdnosti različnih formulacij PPS ob 12-mesečni izpostavljenosti tekočini menjalnika pri 121 °C [9]

2.2 Poliftalamid (PPA)

2.2.1 Pregled in aplikacije v avtomobilskih sistemih

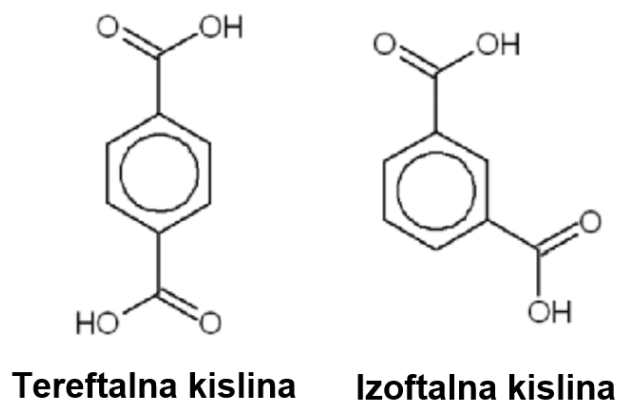
Poliamid (ali najlon) je definiran kot polimer z amidno vezjo v strukturi. Poliamid je izraz za razne alifatske in delno aromatske poliamide, ki jih lahko predelamo s taljenjem. Najbolj značilna primera teh sta poliamid 6 in poliamid 66, ki ju tudi najbolj uporabljamo. Pri poliamidu 66 gre za polimerizirana heksametilendiamin (HMD) in adipinsko kislino (AK). Števila v imenu predstavljajo število ogljikovih atomov v HMD in AK. Poliamid 6 je le polimeriziran kaprolaktam. S polimerizacijo diaminobutana in AK dobimo PA46, ki je bolj kristaliničen, ima višjo T_g in višji Youngov modul pri povišanih temperaturah. Kemijske strukture teh polimerov so prikazane na sliki 23. Ti polimeri imajo operativno temperaturo v razponu med 50–100 °C, kar je zadostno za večino vsakdanjih uporab, ni pa dovolj za avtomobilске aplikacije, kjer lahko temperature zlahka narastejo čez ta razpon [1, 14].



Slika 23: Kemijska struktura primerov alifatskih poliamidov [1]

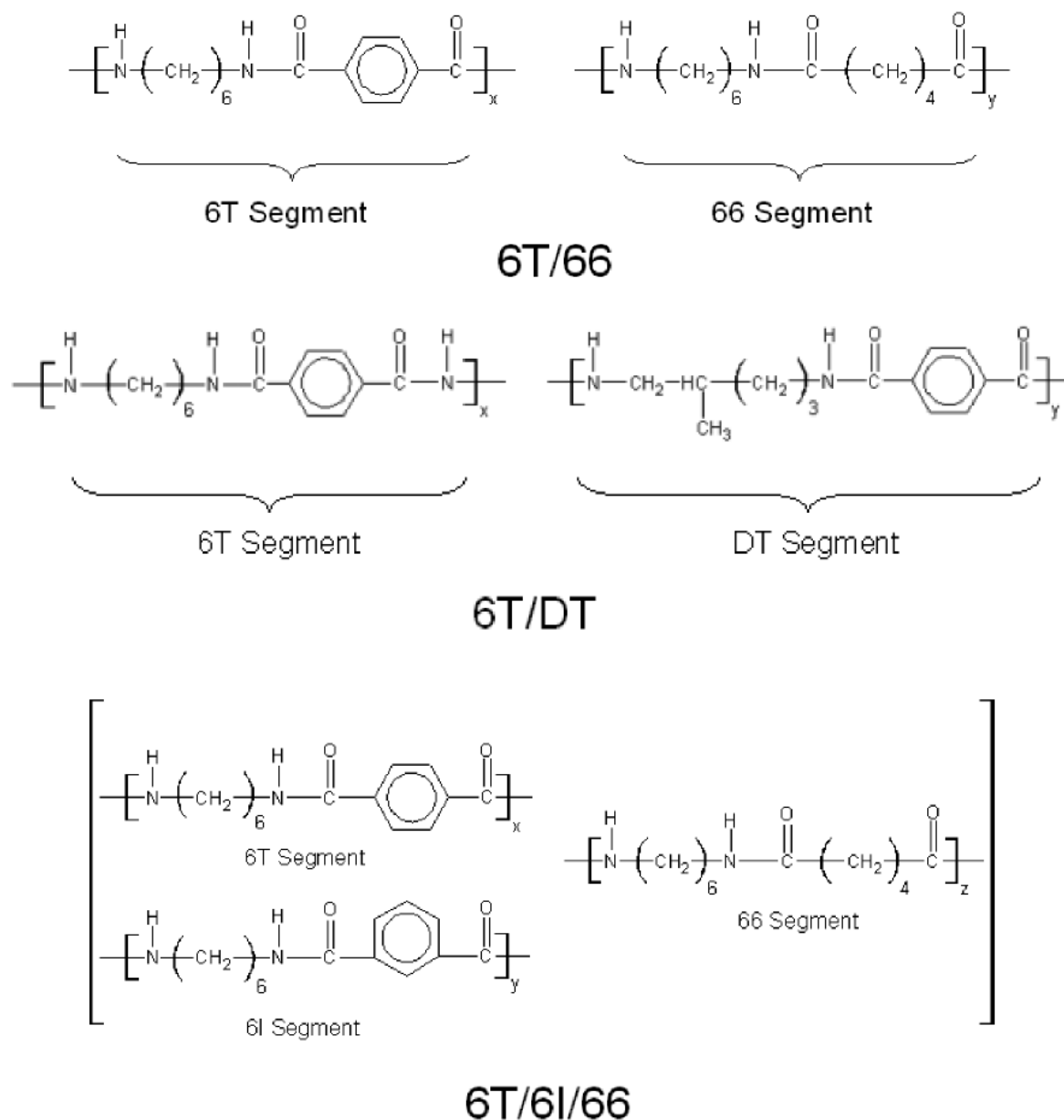
PPA je sintetičen termoplastičen, delno aromatski poliamid, v katerem po definiciji morata skupna deleža tereftalne (TK) in izoftalne (IK) kisline predstavljati vsaj 55 % dikarboksilnega dela polimerne verige. V praksi to pomeni, da mora biti vsaj 55 % AK zamenjane s TK ali IK, katerih kemijska struktura je prikazana na sliki 24. Ker je spremenjen le del polimerne verige, gre pri PPA za kopolimer. Zaradi možnosti sinteze iz različnih monomerov in razlik v vsebnosti AK, TK in IK z izrazom PPA ne govorimo o določenem polimeru, temveč o celotni skupini polimerov, ki ustrezajo omenjeni definiciji PPA. Vse vrste PPA tudi niso primerne za brizganje. Primer takega je PPA, ki je sintetiziran iz izključno TK in HMD, saj začne razpadati že pod temperaturo tališča. Zato večino PPA formuliramo v obliki raznih kopolimerov z različnimi razmerji diaminov

in kislin. Zaradi tega je tudi razlika v lastnostih raznih PPA dokaj velika, vendar se mehanske in termične lastnosti gibljejo od 70 MPa do 90 MPa natezne trdnosti ob zlomu, okoli 120 °C temperature držanja oblike in tališča pri 300 °C. PPA polimeri so glede na razmerje med ceno in zmogljivostjo vmesnik med dragimi, specializiranimi polimeri in srednje zmogljivimi, množično proizvedenimi polimeri in tako spadajo med visokozmogljive polimere [1, 3, 5, 13, 14, 17].



Slika 24: Kemijska struktura TK in IK [1]

V PPA kopolimeru z imenom PA6T/66 »6T« predstavlja HMD s 6 ogljikovimi atomi in TK, »66« pa običajni del PA66 iz HMD in AK: v kopolimeru PA6T/DT je vsa AK zamenjana s TK in zaradi lažjega brizganja del HMD z 2-metilpentametilendiaminom (MPMD). Brizganje olajša sprememba v kristaliničnosti, ki jo omogoča MPMD. PA6T/6I/66 je terpolimer, kjer »I« predstavlja IK, ki ima zaradi vpliva na kristaliničnost enak namen kot MPMD v PA6T/DT. V nekaterih formulacijah PPA polimere namesto s HMD polimeriziramo z dekametilendiaminom (DMD). Kemijska struktura PPA polimerov z različnimi segmenti je na sliki 25 [1, 5].



Slika 25: Kemijska struktura primerov PPA kopolimerov [1]

V primerjavi z alifatskimi poliamidi imajo PPA polimeri zaradi aromatskih obročev v strukturi boljše lastnosti, kot so višji T_g , višja temperatura držanja oblike, višje tališče, manjša absorpcija vlage, višja odpornost proti hidrolizi in višja natezna trdnost. Zato PPA polimeri bolje obdržijo mehanske lastnosti tudi pri povišanih temperaturah, so bolj odporni na vpliv kemikalij in so bolj dimenzijsko stabilni. Primerjava nekaterih lastnosti med alifatskimi poliamidi in PPA materiali je prikazana na sliki 26. Zaradi višje viskoznosti taline brizganje PPA polimerov zahteva manjšo natančnost kot pri PPS, ki zahteva zelo natančne brizgalne stroje. Slaba stran teh polimerov je omejeno procesno okno, ker sta temperatura tališča in razpada bližje skupaj [1, 3, 14, 17].

Polimer	T _g [°C]	T _m [°C]	DTUL pri 1,8 MPa [°C]	Vsebnost H ₂ O [%] 24 h 2 mm	Razred
PA6T/DT (PPA)	140	310	285	0.5%	A
PA6T/6I/66 (PPA)	125	312	278	0.5%	B
PA6T/66 (PPA)	127	313	280	0.5%	C
PA 46	80	243	—	1.5%	D
PA 66	65	263	252	1.2%	E

Testna metoda DMA ISO 11357-1/-3 ISO 75f ISO 62

Slika 26: Seznam primerjave lastnosti nekaterih PPA kopolimerov in alifatskih poliamidov [1]

PPA še posebej veliko uporabljamo za propelerje vodnih črpalk, primer teh je na sliki 27. Material za to aplikacijo je izpostavljen konstantnim temperaturam med 110–115 °C in občasnim dvigom do 130 °C, medtem ko so v stiku s hladilno tekočino. Ti propelerji so bili nekdanj litoželezni, aluminijasti ali iz PA66 s steklenimi vlakni. Po testiranju PA6T/DT kompozitov za to aplikacijo so začeli množično uporabljati PPA. Konkurenti so bili tudi PPS kompoziti, vendar so bili ti problematični zaradi možnosti zloma pri manipulaciji [1].



Slika 27: PPA propeler vodne črpalke [1]

Vodni ventili so drug zelo pogost avtomobilski primer, kjer se uporabljajo PPA kompoziti. Ti so bili nekdanj aluminijasti, vendar uporaba PPA znižuje težo izdelka in proizvodne stroške, saj celoten izdelek lahko zabrizgamo v enem kosu in zato naknadna obdelava ni potrebna. Vodni ventil iz PPA materiala je prikazan na sliki 28 [1].



Slika 28: PPA vodni ventil [1]

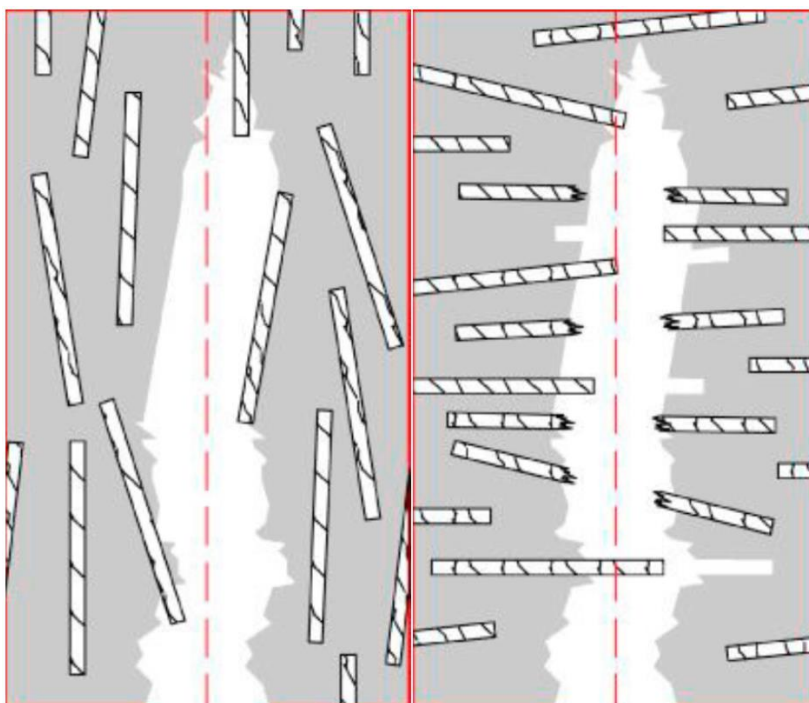
2.2.2 Vpliv dejavnikov med obdelavo na lastnosti

Termoplastične PPA kompozite lahko proizvedemo na reaktivni ali nereaktivni način. Pri reaktivnem potrebujemo krajše polimerne verige z reaktivnimi prekurzorji polimerov ali dvokomponentne monomere. V tem primeru je viskoznost taline podobno nizka kot pri termosetih. Po brizganju poteče polimerizacija in tako dobimo končni PPA kompozit. Za ta način potrebujemo dobro znanje o kemiji vpletenih reakcij. Pri nereaktivnem načinu brizgamo polimere z visoko molekulsko maso, zaradi česar je viskoznost taline znatno višja. V tem primeru so potrebne višje brizgalne temperature in tlaki. Kljub višji viskoznosti nereaktivnih PPA polimerov lahko z dobro izbiro temperature in časa tlaka dosežemo enako kakovost zapolnitve kot pri brizganjih reaktivnih PPA polimerov. Operativno temperaturo PPA kompozitov po brizganju lahko dodatno izboljšamo z naknadno toplotno obdelavo. Poglavitni spremembi med tem postopkom sta zvišanje T_g in stopnje kristaliničnosti [14].

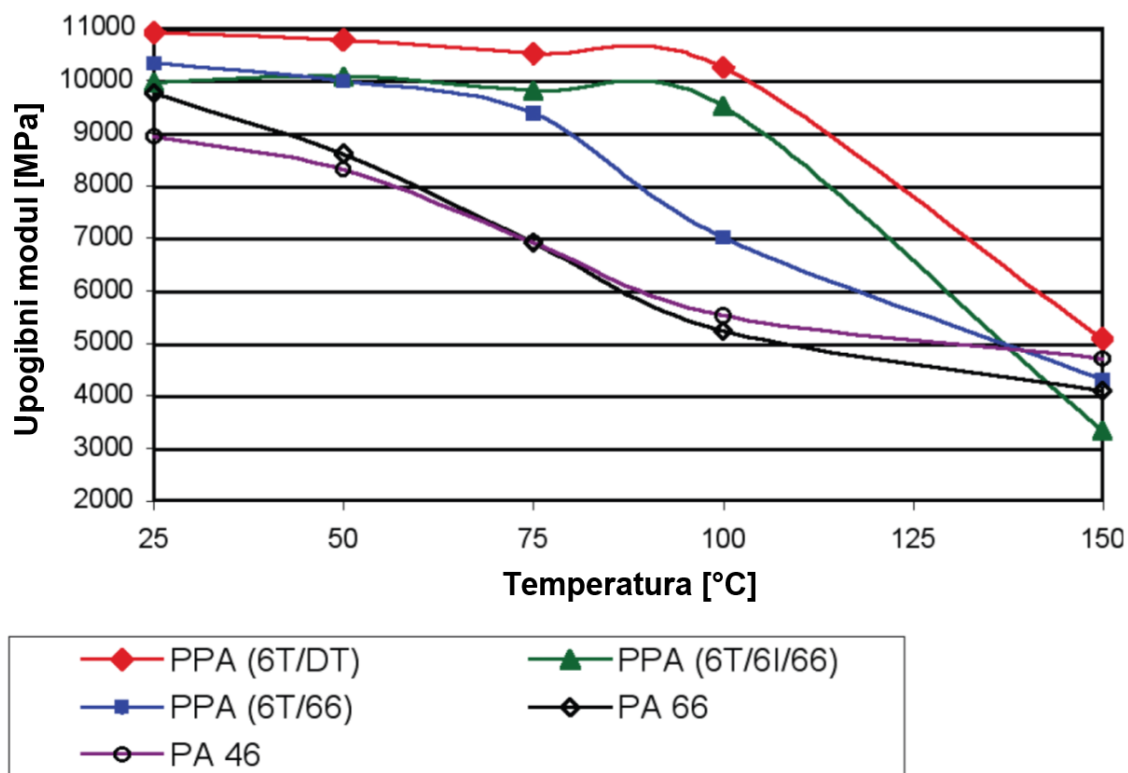
Med predelavo polimerov vedno do neke mere nastanejo notranje napetosti. To je v nekaterih primerih lahko pozitivna lastnost, vendar ima v veliki večini primerov za končni izdelek negativne posledice. Dinamična mehanska analiza (DMA) je odlična tehnika za določitev teh napetosti in njihove sprostitev pri višjih temperaturah. Pri temperaturah nad T_g se sprostijo zaostale tlačne in natezne napetosti, s počasnim ohlajanjem nazaj na sobno temperaturo pa poskrbimo, da ne pride do nastanka novih. V industriji z naknadnim segrevanjem polimernih izdelkov povečujemo odpornost proti razpokam [20].

Večina PPA kompozitov ima 30–35 % steklenih vlaken, ki so pomembna za stabilizacijo amorfnih regij polimerne matrice pri višjih temperaturah. Dodatek vlaken pripomore tudi k znižanju cene, saj imajo visokozmogljivi polimeri, kot je PPA, veliko višjo ceno kot bolj masovno proizvedena skupina polimerov, katere predstavnik je tudi

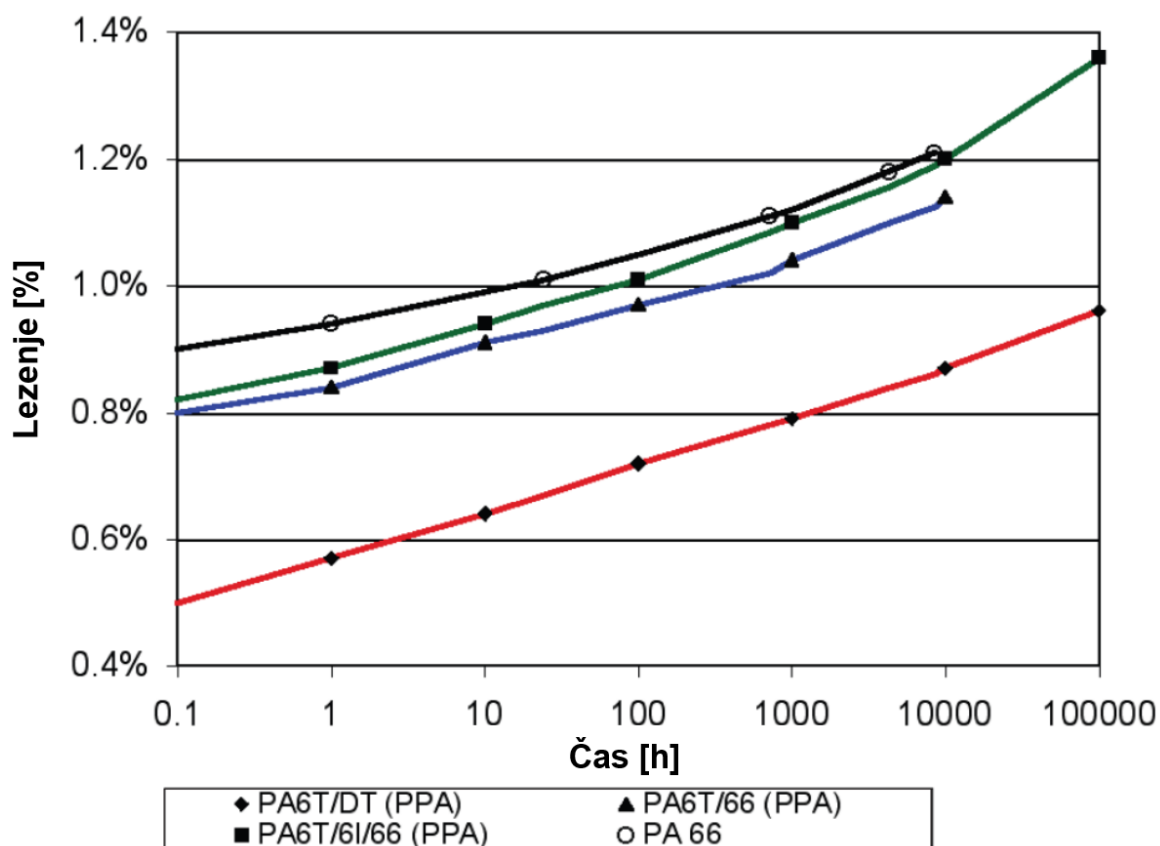
PA6. Vlakna izboljšajo žilavost, in sicer najbolj v smeri prečno na vlakna. V smeri orientacije vlaken je žilavost manjša, sam lom pa se zgodi v polimerni matrici namesto v vlaknih. Primerjava loma vzporedno in prečno na vlakna je na sliki 29. Vlakna delujejo tudi kot nukleacijska jedra, ki izboljšajo proces kristalizacije med brizganjem. Tak učinek ima tudi dodan smukec, ki posebno pospešuje kristalizacijo PPA v obliki sferulitov. Čeprav se PA46 kompoziti pri višjih temperaturah lahko po Youngovemu modulu primerjajo s PPA kompoziti, zaradi previsoke absorpcije vlage niso primerni za aplikacije, kjer bi bili izpostavljeni vodi, kot so vodne črpalke. Graf upogibnih modulov raznih poliamidov v odvisnosti od temperature je prikazan na sliki 30. Lezenje je pomembna lastnost pri materialih, ki bodo med delovanjem izpostavljeni trajnim obremenitvam. PA6T/DT izkazuje še posebej visoko odpornost na lezenje pri povišanih temperaturah v primerjavi z ostalimi PPA in PA polimeri, kot prikazuje slika 31 [1, 3, 5].



Slika 29: Lom PPA kompozita v smeri vlaken in prečno na njih [3]



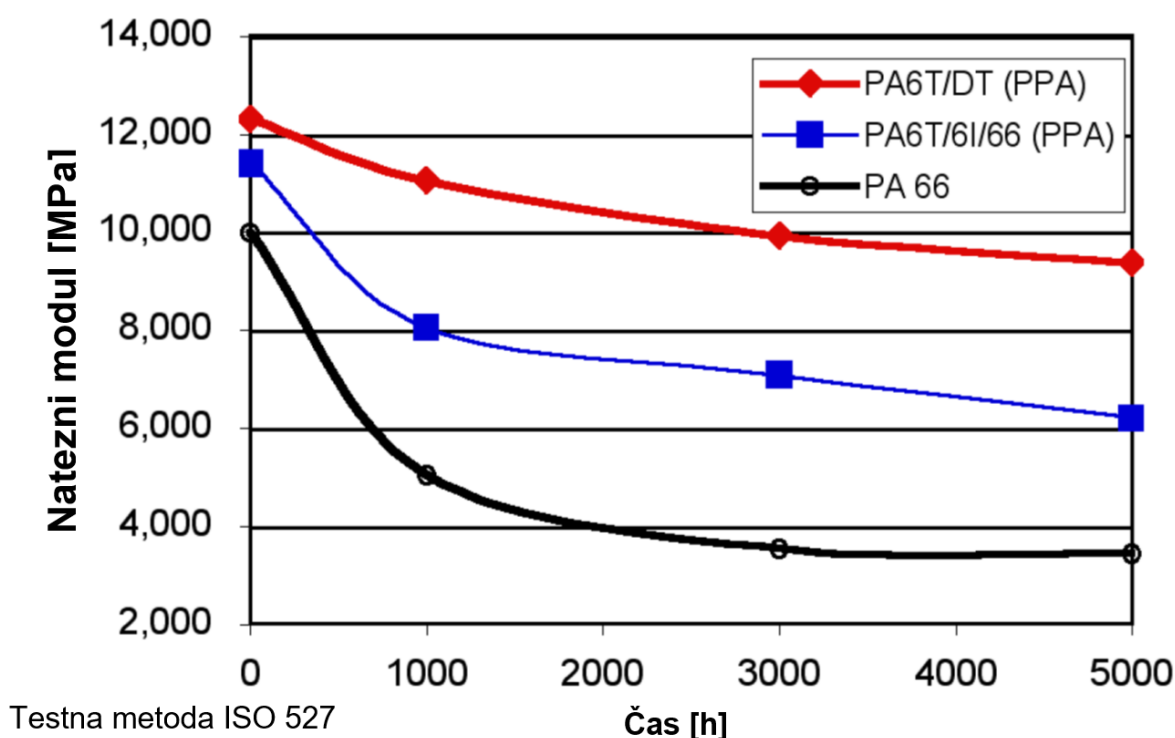
Slika 30: Upogibni moduli raznih PPA in PA polimerov [1]



Slika 31: Pospešeno upogibno lezenje, določeno z DMA pri 150 °C in 28 MPa [1]

2.2.3 Vpliv dejavnikov med delovanjem na lastnosti

PPA polimeri lahko obdržijo dobro žilavost in trdnost kljub izpostavljenosti vročini, vlagi ter agresivnim kemikalijam in so temperaturno stabilni. Zato jih pogosto uporabljamo za zahtevne dele avtomobilov, kot so ogrodje elektronike, napeljave in zbiralniki goriva, pokrovi ter ostalo. Zaradi vedno bolj zmogljivih avtomobilskih motorjev se višajo operative temperature v takih sistemih, hkrati pa tudi zahteve po večji učinkovitosti uporabe goriva. Že več kot polovica stoletja je strategija za doseg teh ciljev zamenjava kovinskih delov z visokozmogljivimi plastičnimi kompoziti. PPA kompoziti s temperaturno odpornostjo in nizko maso zadoščajo obema zahtevama. Pri hladilnih sistemih gre za trajno izpostavljenost sredstvom proti zmrzovanju. PPA je proti tem agresivnim sredstvom bolj odporen kot poliamid 6, poliamid 66 in ostali alifatski poliamidi. V teh kemikalijah zdrži 5000-urne teste, ki so potrebni za zagotavljanje daljših garancij. Glede ohranjanja mehanskih lastnosti po izpostavljenosti 50/50 mešanici etilen glikola in vode z organskimi zaviralci korozije je med PPA najboljši PA6T/DT, kot prikazuje slika 32 [1, 3, 5, 13, 17].



Slika 32: Spreminjanje nateznega modula PA6T/DT, PA6T/6I/66 in PA66 kompozitov med izpostavljenostjo hladilnem sredstvu pri 130 °C [1]

Kjer poliamid 66 in nekatere formulacije PPA kompozitov občutijo znatne padce v natezni trdnosti po nekaj tisoč urah pri 210 °C, ostaja natezna trdnost kompozitov na osnovi PA46 ali PPS po izpostavljenosti takim razmeram dokaj stabilna. Na začetku upade za nekaj 10 % natezne trdnosti, nato pa se vrednost stabilizira [4].

Hitrost difuzije vlage v notranjost PPA polimera narašča s temperaturo in deležem vlage v zraku. Višanje temperature znatno vpliva na povišanje navzemanja PPA

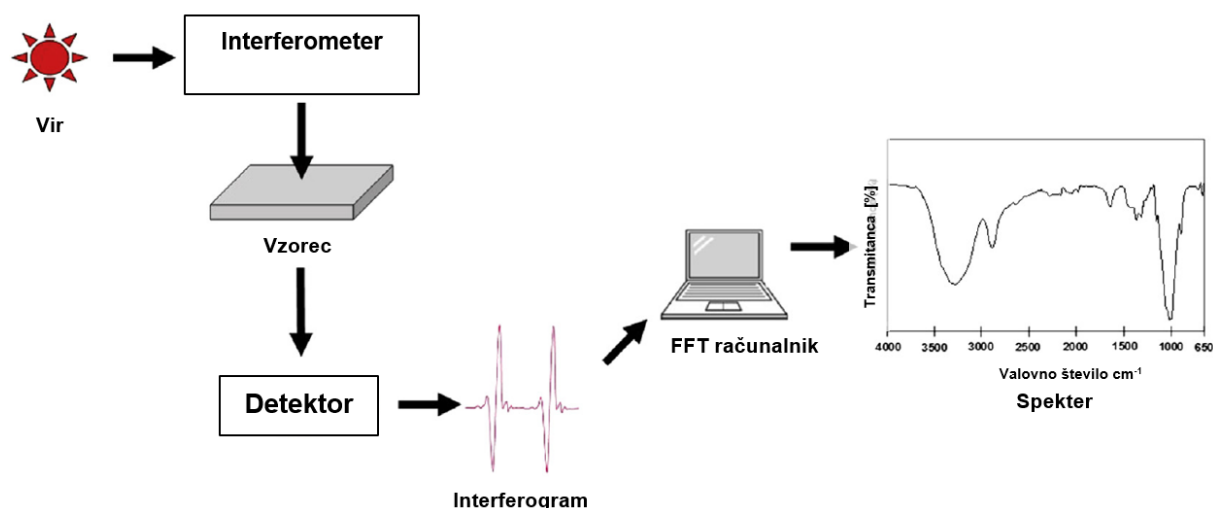
polimerov z vlago iz zraka, razen kadar gre za potopitev v vodo, kjer večina literature kaže, da v tem primeru temperatura nima pomembnega vpliva, nekatere raziskave pa imajo konfliktne zaključke [17].

2.3 Tehnike karakterizacije

Med zbiranjem literature na temo tega magistrskega dela je bilo na voljo več primernih virov za PPS kot za PPA polimere. To je razumljivo, saj je PPS starejši in ga uporabljamo že dalj časa. Informacije iz virov, uporabljenih v tem delu, dobro oblikujejo splošno sliko lastnosti PPS in PPA polimerov in njihovih kompozitov. Ker se lastnosti kompozitov lahko zelo spreminjajo glede na natančno formulacijo in ker so pogoji delovanja v avtomobilski vodni črpalki zahtevni, smo testirali točno formulirane materiale v agresivnih pogojih. Medij testiranja je bila destilirana voda in temperatura 90 °C, ki je med delovanjem nad nazivno vrednostjo. V eksperimentalnem delu smo izdelek testirali z različnimi tehnikami, kot so infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR), diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC), termomehanska analiza (TMA), upogibni test in merjenje sprememb v masi.

2.3.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

FTIR je spektroskopska tehnika, kjer z uporabo infrardeče (IR) svetlobe, interferometra, detektorja in računalniške obdelave dobimo spekter absorpcije oziroma transmisije frekvenc v IR spektru za določen vzorec. Shema delovanja FTIR inštrumenta je prikazana na sliki 33. FTIR inštrument z ustvarjanjem električnega toka zaradi električne upornosti segreje vir, ki začne sevati IR svetlobo. To svetlobo usmeri v interferometer, ki ustvarja različne stopnje konstruktivne in destruktivne interference frekvenc v IR svetlobi. To doseže tako, da en žarek razdeli na dva, ki sta usmerjena vsak v svoje zrcalo. Eno izmed zrcal se premika v smeri poti prvega žarka in s tem spreminja pot svojega žarka. Ko se oba žarka spet združita, zaradi razlik v poteh pride do konstruktivne ali destruktivne interference. Spet združeni žarek gre v predel z vzorcem, kjer pride do absorpcije določenih frekvenc in od tam naprej žarek potuje na detektor, ki zazna signal interferograma. Programska oprema od signala z vzorcem odšteje signal brez vzorca, da dobi signal samega vzorca brez vpliva okolice in inštrumenta, ter s Fourierjevo transformacijo ustvari IR spekter absorpcije oziroma transmisije v frekvenčnem območju med približno 2,5 μm in 15 μm oziroma valovnih števil med 4000 cm^{-1} in 666 cm^{-1} . Instrument naredi več meritev, da se naključni šumi med seboj izničijo, in s tem dobimo spekter visoke ločljivosti. Uporabljamo več različnih tehnik vzorčenja: ATR (atenuirana totalna refleksija), transmisija, difuzijski odboj in zrcalni odboj. Pri našem delu smo uporabljali ATR tehniko [21, 22].

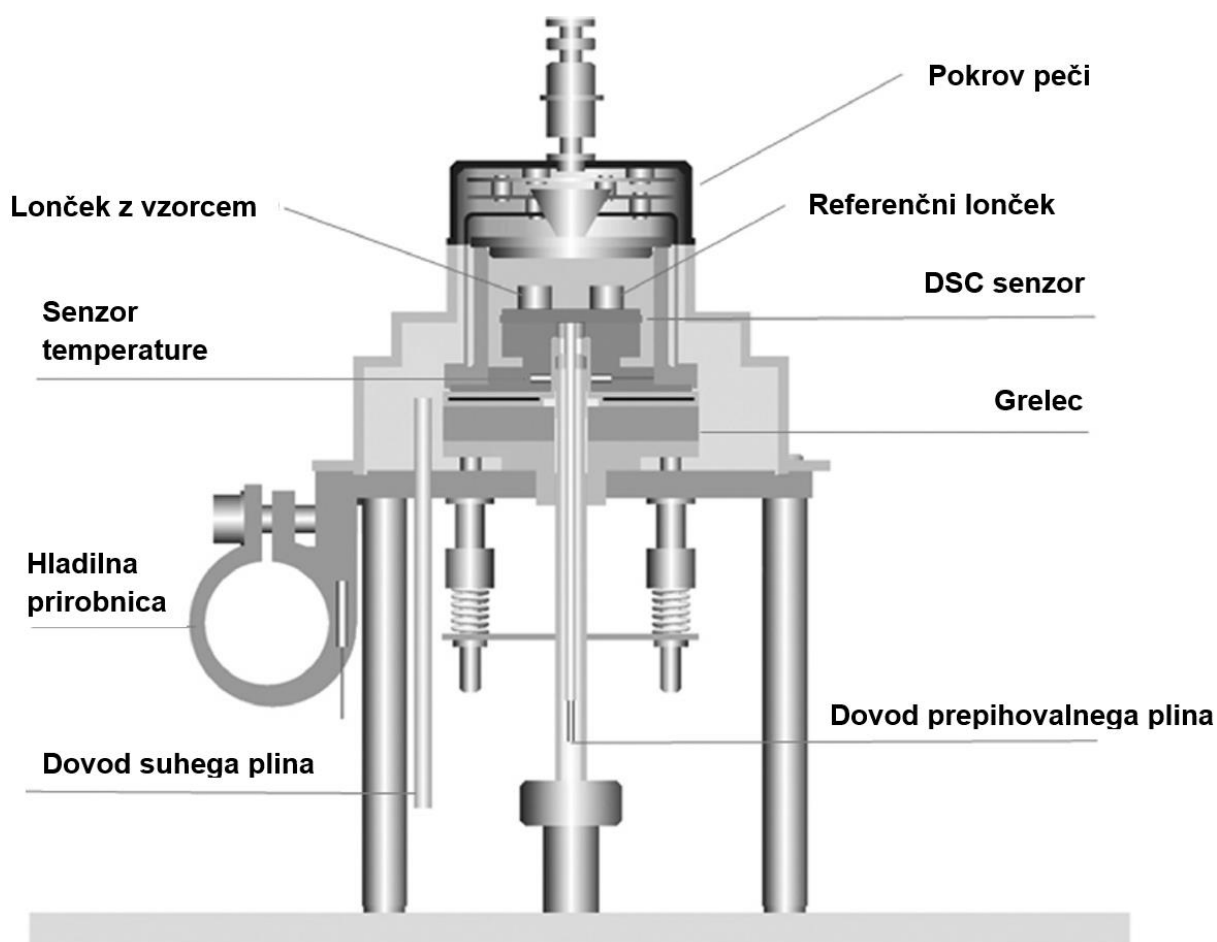


Slika 33: Shema delovanja FTIR instrumenta [21]

Absorbirane frekvence v IR spektru so frekvence različnih vibracij med atomi v molekulah. Zaradi tega ima analiza FTIR določene omejitve. Analiza FTIR ne zazna elementov brez kemijskih vezi, kot so sami atomi in enoatomni ioni. Prav tako ne zazna dvoatomnih molekul, kot sta kisik in dušik, kar je celo prednost, saj s tem med meritvijo ni treba ustvariti vakuumu. Zapletene vzorce z mnogo različnimi spojinami težko razberemo zaradi mnogo prekrivajočih se signalov. Prisotnost vode v vzorcih je običajno problematična, ker ima močan absorpcijski vrh, ki lahko prekrije druge vrhove, vendar smo to v našem primeru smatrali kot prednost, ker smo v glavnem spremljali absorpcijo vode v vzorcih [22].

2.3.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

DSC instrument, ki smo ga uporabili za to nalogo, deluje na osnovi meritve toplotnih tokov. Vzorec zapremo v aluminijast lonček in ga postavimo na senzor v peči inštrumenta. Referenčni lonček (prazen) postavimo na drug senzor v peči. Zaradi poznane temperaturne upornosti v peči in nadzorovane spremembe v temperaturi lahko inštrument določi toplotni tok skozi lonček z vzorcem in referenčni lonček in iz razlike med njima izračuna toplotni tok skozi sam vzorec. Iz vrednosti toplotnega toka po času lahko med obdelavo rezultatov izračunamo entalpije pojavov. Sestava DSC inštrumenta je prikazana na sliki 34 [23].



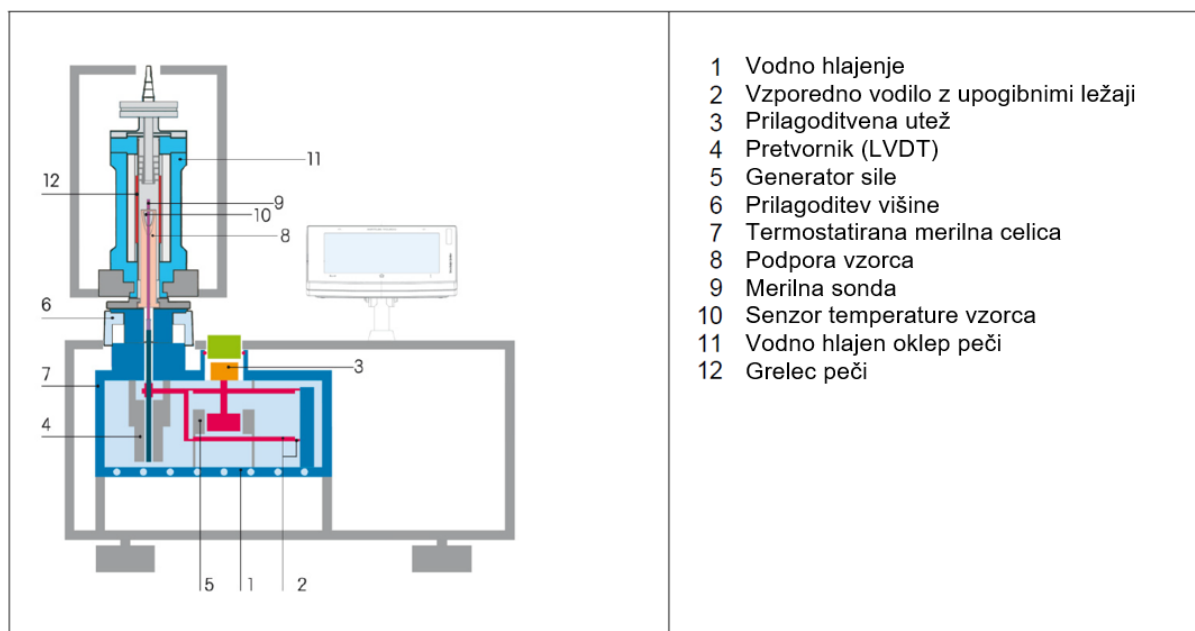
Slika 34: Postavitev elementov DSC inštrumenta [23]

Glavni deli DSC inštrumenta so: peč, v kateri lahko nadzorujemo parametre atmosfere, senzorji, ki merijo toplotni tok in temperaturo, ter nosilec z vzorcem in referenco. Vse skupaj nadzoruje programska oprema, ki uravnava delovanje in beleži podatke. Temperatura v peči obsega vrednosti od sobne temperature do 700 °C. Če bi radi dosegli tudi nižje temperature, lahko instrument sklopimo s hladilnimi enotami. Najnižja dosegljiva temperatura je odvisna od vrste hladilne enote [23].

2.3.3 Termomehanska analiza (TMA)

Pri TMA analizi gre za meritev dimenzije vzorca v odvisnosti od temperature pri določeni obremenitvi. Sestava TMA inštrumenta je prikazana na sliki 35. Spremembe v dimenziji spremlja sonda, temperaturo pa nadzoruje termočlen pod vzorcem. Meritev lahko izvajamo na zraku ali v inertni atmosferi. Sonda in podpora za vzorec sta narejena iz kvarčnega stekla. Občutljiv senzor premika, ki je povezan s sondo, ima feromagnetno jedro s tuljavo in med premikanjem sonde ustvarja električni signal, ki ga prevede v enoto dolžine. Hkrati motor kljubuje teži sonde in njenih delov, da na vzorec ves čas pritiska enaka sila, ki je v območju od 0 N do 1 N. S to analizo lahko določimo temperaturne učinke in temperature njihovega pojava, stopnjo deformacije, koeficient temperaturnega raztezka, lezenje in drugo. Za meritve razširjanja vzorcev,

kot smo jih izvajali v tej nalogi, vzorec pripravimo tako, da ima premer do 5 mm in ga postavimo med dva diska iz kvarčnega stekla, da silo sonde razdelimo po površini vzorca [24, 25].

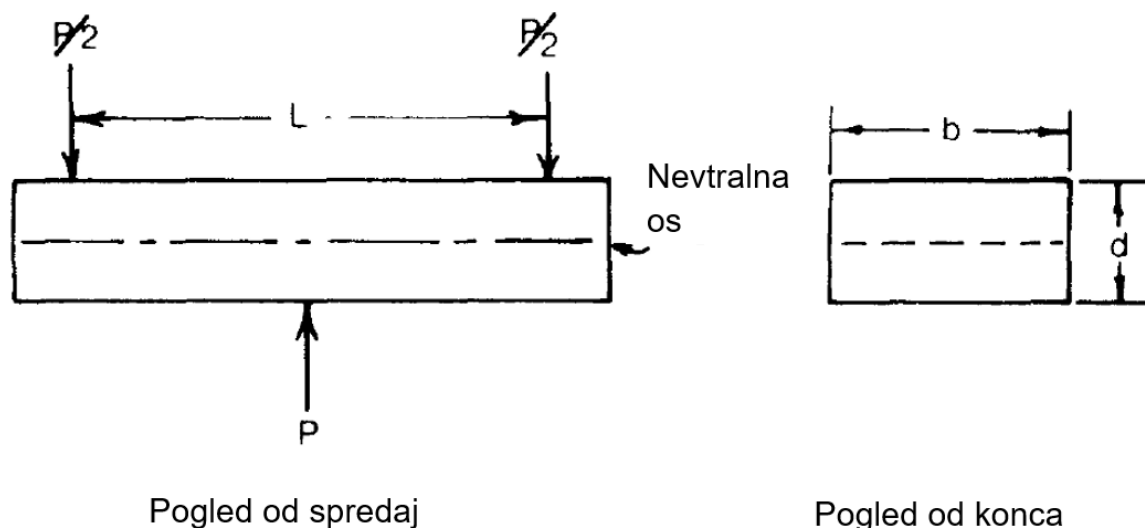


Slika 35: Sestavni deli TMA inštrumenta [24]

TMA ima bolj izrazit T_g kot DSC pri meritvi kompozitov z visoko vsebnostjo polnil zaradi nizke vsebnosti polimerne matrice. DMA je prav tako uporabna in zelo natančna metoda za določanje T_g kompozitov [25].

2.3.4 Univerzalni preizkuševalni stroj

Univerzalni preizkuševalni stroj je zelo uporaben instrument za določanje mehanskih lastnosti kompozitov. Uporabili smo ga za izvedbo tritočkovnega upogibnega testa. Pri tem testu vzorec podolgovate oblike podpremo blizu obeh koncev in ga na sredini med podporama obremenimo z navpičnim točkovnim potiskom, kot prikazuje slika 36. Uporabimo lahko tudi vzorce štirikotne oblike. Hitrost potiska je zmerna in počasna, napetost v vzorcu pa programska oprema preračuna z mehansko teorijo materialov, za katero je sicer potrebno stoječe ravnovesje, vendar jo zaradi zelo počasne deformacije lahko uporabimo kot približek. Tritočkovni upogibni test s tem strojem je lažji in bolj preprost kot natezni, saj je vpliv geometrije in napak v vzorcih manjši. Hkrati ni bojazni, da bi do zloma prišlo na delih z manjšim presekom pri koncih epruvet [26, 27].



Slika 36: Shematski prikaz tritočkovnega upogiba z označenimi obremenitvami P na prednjem pogledu in označenima širino in globino vzorca na pogledu vzdolž vzorca [26]

Vzorec mora imeti dovolj veliko razmerje med dolžino in globino (načeloma vsaj 16), če želimo, da med testom nastane upogibna odpoved namesto strižne. Če je to razmerje majhno, lahko zaradi praznin ali nepravilnosti pride do razpok vzdolž vzorca prek podpor. Sam delež vzorca, ki visi prek podpor, prav tako lahko vpliva na način odpovedi kot tudi količina vlaken v kompozitu. Pri nizkih vsebnostih vlaken prihaja do upogibne odpovedi, pri visokih do strižne in do obeh vrst pri vmesnih vsebnostih okoli 30–45 % (vsebnost kot pri kompozitih v tem magistrskem delu). Višja vsebnost vlaken v splošnem poviša upogibno trdnost, ne vpliva pa na strižno [26, 27].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Materiali

Za izvedbo testa navlaževanja kompozitov, meritve njihovih upogibnih lastnosti in TMA, DSC ter analiz FTIR v tem magistrskem delu smo od dobaviteljev pridobili brizgane standardne epruvete po standardu ISO 527-1A v dimenzijah 170 mm dolžine, 20/10 mm širine in 4 mm debeline. Za izvedbo TMA, DSC in analiz FTIR na brizganih statorjih smo od istih dobaviteljev pridobili tudi granulate kompozitov. Predmet analize so bili trije termoplastični kompoziti. FORTRON 1140L4 je PPS kompozit s 40 % vsebnostjo steklenih vlaken, ki ga ponuja podjetje Celanese. Grivory HT1VA-4 HY Black 9225 je PPA kompozit, ojačan s 40 % steklenih vlaken podjetja EMS. Zytel HTN51G35EF BK083 je prav tako PPA kompozit, polnjen s 35 % steklenih vlaken, ki ga proizvaja podjetje DuPont. Za test navlaževanja smo uporabili komercialno destilirano vodo.

3.2 Brizganje statorjev

Brizganje statorjev iz vseh kompozitov smo opravili na prototipnem stroju Krauss Maffei KM 130/380 CX in orodju za drugo brizganje statorja. Vse granulate smo predhodno sušili po protokolu, ki so ga predlagali dobavitelji. V orodje smo najprej vstavili brizgan statorski paket iz prvega zabrizgavanja in nato čezenj zabrizgali izbran kompozit. Material plastike vstavljenega statorskega paketa iz prvega zabrizgavanja je bil Fortron 1140L4 PPS in se med vzorci ni spreminjal, saj ni bil predmet analize v tem magistrskem delu. Orodje se ni temperiralo z medijem (oljem), temveč z električnimi grelci, priklopljenimi na enoto Hasco. Omenjen način gretja je predstavljal težavo pri zagotavljanju konstantne enakomerne ogretosti orodja. Srednja plošča se je v primerjavi s stabilno in izmetalno stranjo rahlo čezmerno segrevala, kar je povzročalo manjše težave pri zapiranju orodja in izmetavanju zabrizganih kosov. Brizgali smo z različnimi temperaturami orodja in temperaturami taline. Tlake in hitrosti brizgov smo uravnavali tako, da smo dobili najboljšo kakovost zapolnitve pri določeni kombinaciji temperaturnih parametrov. Ko smo z določeno kombinacijo parametrov ustrezno zabrizgali stator, smo naredili še nekaj dodatnih kosov, jih vzorčili in poizkusili enako z naslednjo kombinacijo parametrov. Temperaturo taline smo spreminjali od najnižje, ki je bila potrebna za brizganje (320 °C), do najvišje (345 °C). Težavo je povzročala visoka temperatura orodja, saj so nam pri njej kosi ostajali v orodju, zato smo jo morali znižati do maksimalno 150 °C.

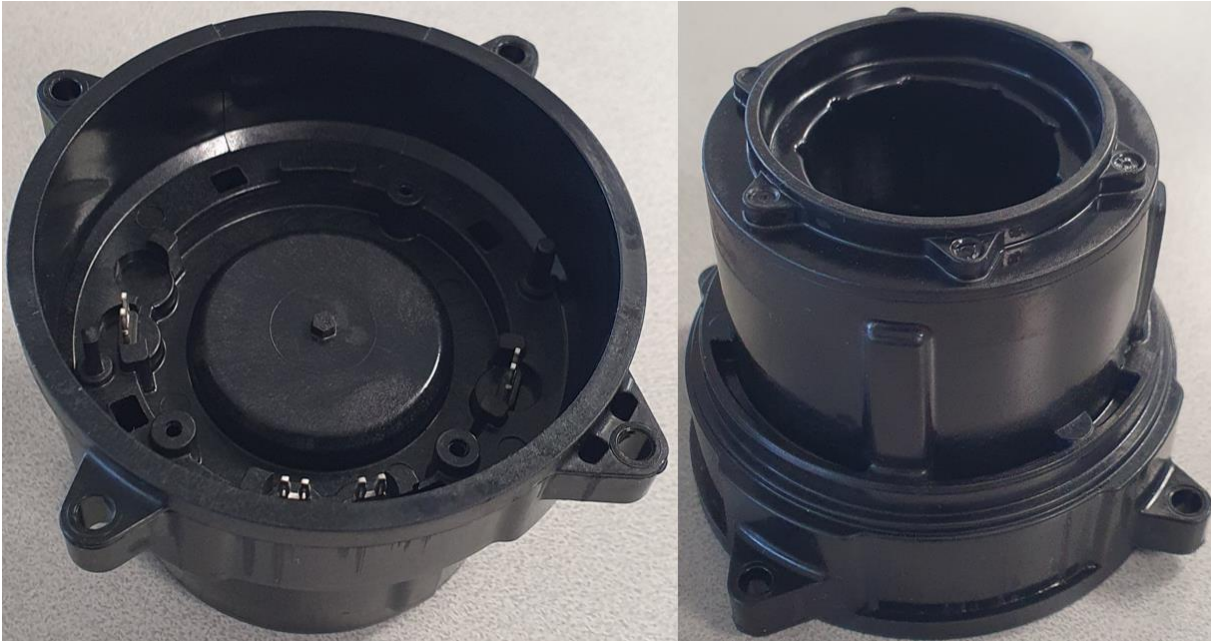
Pri prvih brizgih kompozita Zytel so zabrizgani kosi ostali v orodju, ko se je proces stabiliziral, pa se težava ni več pojavila. Ostalih večjih težav pri brizganju tega kompozita ni bilo. Zabrizgani kosi so imeli gladko enakomerno površino, kritična mesta so bila v primerjavi z kosi iz PPS materiala bolje zalita. Sredinski del kosa je bil polno zalit, zažiganje na zunanjem premeru pa je bilo komaj zaznavno. Na sliki 37 je prikazan vzorec statorja, zalit z Zytel materialom. Zabrizgali smo vzorce dveh različnih

kombinacij parametrov. V obeh primerih je bila temperatura orodja 150 °C in tako dovolj visoka, da so bili kosi dobro zapolnjeni, hkrati pa niso ostali v orodju. To je tudi optimalna temperatura orodja, ki jo je predlagal dobavitelj. Vzorci so se razlikovali v temperaturi taline med brizganjem, in sicer 325 °C, ki je bila dovolj visoka, da smo kos dobro zapolnili, in 345 °C, ki je bila najvišja, ki sta jo premogla brizgalni stroj in Zytel kompozit.



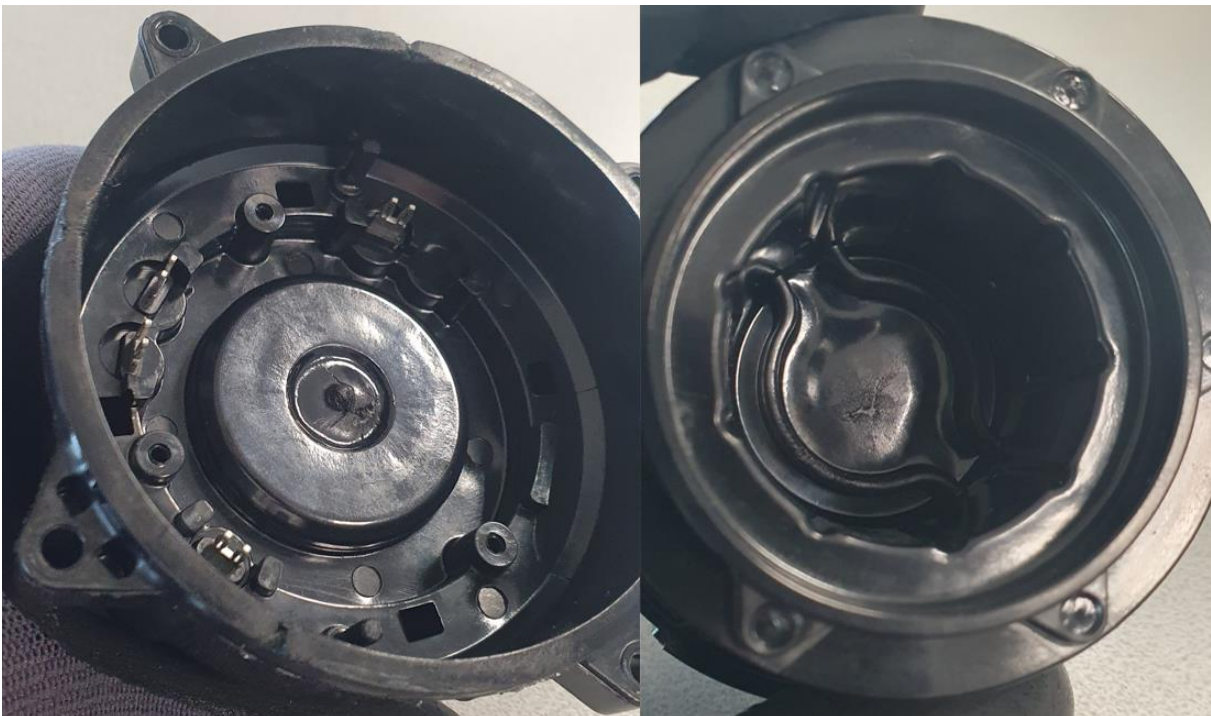
Slika 37: Suha in mokra stran vzorca statorja vodne črpalke, zabrizganega s kompozitom Zytel

Na brizganih kosih iz Grivory kompozita so bile na površini vidne linije tečenja materiala, kosi pa delno porozni. Pri večini brizgov je kos ostal v orodju, iz katerega ga je bilo treba izbijati. Ta problem smo tako kot pri Zytel kompozitu odpravili z znižanjem temperature orodja na 140–150 °C. Brizganje je bilo bolj oteženo kot pri Zytel kompozitu in na koncu smo uspeli zabrizgati vzorce pri dovolj visoki temperaturi orodja (150 °C) in temperaturi taline (340 °C). Zaradi omejitve materiala Grivory smo ga brizgali s 5 °C nižjo maksimalno temperaturo kot Zytel. Vzorec statorja, zabrizganega z materialom Grivory, je prikazan na sliki 38.



Slika 38: Suha in mokra stran vzorca statorja vodne črpalke, zabrizganega s kompozitom Grivory

PPS kompozit Fortron je bil zahteven za brizganje z našim prototipnim orodjem. Z nekaterimi kombinacijami parametrov nam je uspelo zabrizgati nekaj kosov, vendar ti niso bili ustrezno zapolnjeni, kot prikazuje slika 39.



Slika 39: Suha in mokra stran vzorca statorja vodne črpalke, zabrizganega s kompozitom Fortron

Z brizganjem nismo dobili toliko vzorcev, brizganih z različnimi parametri, kot smo pričakovali, kar smo navedli kot morebitno omejitev tega dela.

3.3 Test izpostavljenosti vodi in povišani temperaturi

Za simulacijo izpostavljenosti statorja vodne črpalke delovnim razmeram smo uporabili avtoklav CertoClav MultiControl 2, ki je na sliki 40. V kletko avtoklava smo postavili epruvete vseh treh kompozitov, kot prikazuje slika 41, in v avtoklav nalili destilirano vodo, da so bile vse epruvete dobro potopljene v njej. Nato smo začeli s programom gretja vsebine avtoklava na 90 °C. To temperaturo smo izbrali, ker je 10 °C nad nazivno maksimalno operativno temperaturo in smo s tem simulirali zahtevne razmere za vodno črpalko. Destilirano vodo smo uporabili kot medij, ker predstavlja velik del hladilnega sredstva in je v splošnem bolj agresivna za polimere kot etilen glikol.



Slika 40: Avtoklav CertoClav MultiControl 2

Test navlaževanja v avtoklavu je skupno trajal 30 dni. Na vzorcih smo pred navlaževanjem opravili vse meritve in jih za meritve dodatno vzeli iz avtoklava po 1, 2, 4, 8 in 30 dneh navlaževanja. Tak spored meritev smo izbrali, ker absorpcija vlage na začetku poteka veliko hitreje in s takim sporedom lahko dobimo boljše ločljivost poteka absorpcije vode. Pri statorjih je test navlaževanja potekal na povsem enak način, vendar z drugačno kletko, ki ni imela dodatnega ogrodja iz žic za postavitev epruvet.



Slika 41: Vzorci epruvet v kletki avtoklava

3.4 Meritve

Po vsakem izvzemu epruvet smo jih prepihali z zrakom, da smo odstranili ostanke kapljic na površini, jih stehali ter zaprli v vakuumsko vrečko in jih odnesli na meritev upogibnih lastnosti, kjer smo jih testirali s tritočkovno obremenitvijo. Iz zlomljenih epruvet smo pripravili vzorce za TMA, DSC in analize FTIR, jih shranili v neprodušne mikrocentrifugirke in te analize tudi opravili. Satorjev nismo tehtali in prav tako ne upogibno testirali, smo pa vzeli vzorce in opravili TMA, DSC in analize FTIR.

3.4.1 Meritev mase epruvet

Vse epruvete smo pred testom navlaževanja lasersko oštevilčili in jih stehali na tehtnici Mettler XPR26DR z ločljivostjo 0,01 mg v območju od 5,1 do 22 g. Uporabili smo poseben nastavek za tehtnico, ki nam je omogočil, da smo lahko epruvete vstavili v navpičnem položaju in merilni prostor zaprli, kot prikazuje slika 42. Stehali smo jih tudi ob vsakem izvzemu iz avtoklava in vse mase zabeležili za izris grafov sprememb mas epruvet v odvisnosti od časa trajanja navlaževanja.



Slika 42: Tehtanje epruvete s posebnim nastavkom na tehtnici Mettler XPR26DR

3.4.2 Določitev upogibnih lastnosti na epruvetah

Tritočkovne upogibne teste smo izvedli po standardu ISO 178 na univerzalnem preizkuševalnem stroju Zwick Roell Z050, ki je na sliki 43. Razmik med podporama epruvete je bil 64 mm, hitrost pomika čeljusti pa 5 mm/min s predobremenitvijo 3 N. Testiranje je potekalo pri sobni temperaturi (22 °C). Za vsako meritev smo imeli 5 paralelk. S tem testom smo merili vrednosti modula elastičnosti, upogibne napetosti in raztezka ob zlomu. S temi vrednostmi smo izrisali grafe njihovih odvisnosti od časa trajanja navlaževanja.



Slika 43: Univerzalni preizkuševalni stroj Zwick Roell Z050

3.4.3 Termomehanska analiza (TMA)

Vzorci za TMA smo pripravili v povprečni dimenziji 2 mm (do maksimalno 4 mm) v smeri merjenja. Vse vzorce smo pripravili na suho z rezanjem in brušenjem do ravnih površin, da jih nismo kontaminirali. Za analizo smo uporabili inštrument TMA/SDTA 2+ znamke Mettler Toledo, ki je prikazan na sliki 44. Opravili smo eno segrevanje od 0 do 270 °C s hitrostjo 10 K/min. Merili smo T_g in CTE (koeficient temperaturnega raztezka). Za izvedbo analiz v paralelkah zaradi pogostosti meritev v prvem tednu testa navlaževanja ni bilo dovolj časa, zato smo analize ponovili le v primeru nizke kakovosti krivulj.



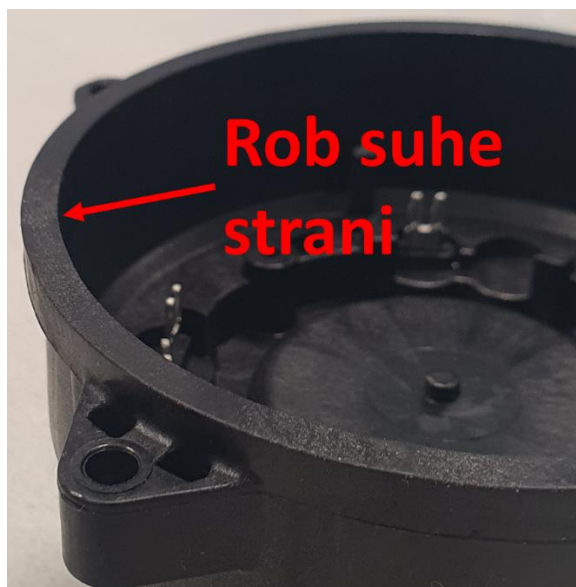
Slika 44: TMA/SDTA 2+

Za analizo epruvet smo vzeli vzorec iz osrednjega dela in izvedli meritve v treh smereh glede na orientacijo steklenih vlaken v kompozitih: prečno na vlakna z vrha v smeri debeline epruvete, prečno na vlakna od strani v smeri širine epruvete in vzporedno z vlakni v smeri dolžine epruvete. Ti vzorci so prikazani na sliki 45. Na teh vzorcih smo določili tudi koeficiente temperaturnih raztezkov glede na orientacijo vlaken.



Slika 45: Vzorci, pripravljeni iz epruvete za meritev v različnih smereh glede na orientacijo vlaken

Z analizo statorjev smo vzeli vzorce iz obrobja suhe strani statorja, kjer je stena najdebelejša, kot prikazuje slika 46. Tako smo lahko ob vsakem izvzemu za vsak stator pripravili dva vzorca, s tem, da smo material vzeli iz predela tik ob površini in v notranjosti materiala. Tako smo preverili, kako vlaga vpliva na material ob stični površini in v notranjosti. Na statorjih meritev nismo izvajali v več smereh, ker je orientacija vlaken tam preveč naključna.



Slika 46: Mesto, s katerega smo vzeli vzorce za DSC analizo

Vzorke smo vstavili v TMA med dva diska iz silicijevega dioksida, da je sila sonde delovala na celotno površino ploskev vzorca, kot je prikazano na sliki 47.



Slika 47: Primer vzorca, vstavljenega v TMA inštrument za analizo

3.4.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Vzorci za DSC analizo smo pripravili v standardnih aluminijevih 40 μl lončkih. Mase vzorcev so bile med 10–20 mg s čim večjo razporeditvijo čez lonček, da je bil čim večji del vzorcev v stiku z dnom lončka ob senzorju. Analize smo opravili na inštrumentu DSC 3 s keramičnim senzorjem FRS 5+ znamke Mettler Toledo, ki je na sliki 48. Lonček z vzorcem in referenčni lonček smo postavili na merilni mesti keramičnega senzorja, kot prikazuje slika 49. Za vsak vzorec smo opravili dve segrevanji od 0 do 270 °C s hitrostjo 10 K/min. Ohlajanje je potekalo s hitrostjo 10 K/min in celotna meritev v pretoku 10 ml/min dušika. Merili smo T_g , ΔC_p (sprememba toplotne kapacitete) in H_{rel} (entalpija relaksacije). Na koncu smo stehali še lonček po opravljeni analizi in preračunali izgubo mase med segrevanjem. Iz istega razloga kot pri TMA smo tudi pri DSC analizi izvajali ponovne meritve le v primeru nizke kakovosti krivulj, namesto meritev v paralelkah.



Slika 48: DSC 3

Pri epruvetah smo za vzorec vzeli iz sredine epruvete ob stični površini, pri statorjih pa enako kot za TMA, torej na obrobju suhe strani statorja ob stični površini in v notranjosti.

TMA in DSC analize smo izvedli po enakem temperaturnem programu segrevanja, da smo lahko lažje primerjali rezultate. Zato smo tudi rezultate TMA in DSC analiz predstavili v skupnem poglavju.



Slika 49: Vzorec, vstavljen za DSC analizo z referenčnim lončkom

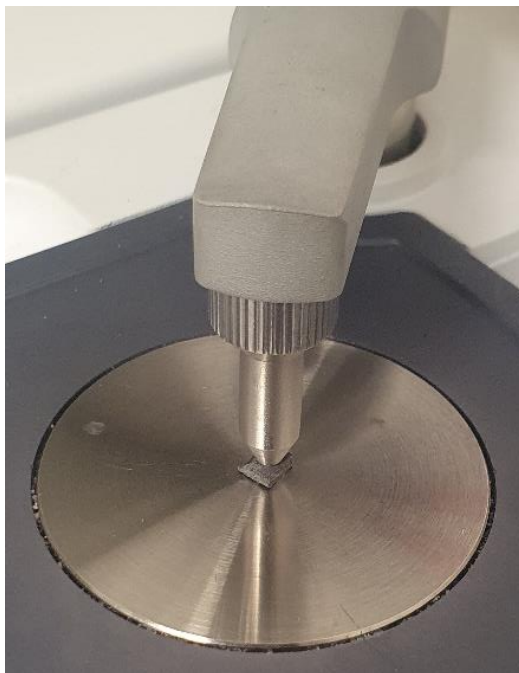
3.4.5 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

Analize FTIR smo izvedli na inštrumentu Nicolet iS50 FT-IR znamke Thermo Scientific, ki je prikazan na sliki 50.



Slika 50: Nicolet iS50 FT-IR

Uporabili smo ATR nastavek, kar nam je olajšalo delo, saj smo lahko vzorce epruвет in statorjev pripravili na enak način kot za TMA in DSC, ter posneli njihov IR spekter neposredno na kristalu nastavka, kot prikazuje slika 51.



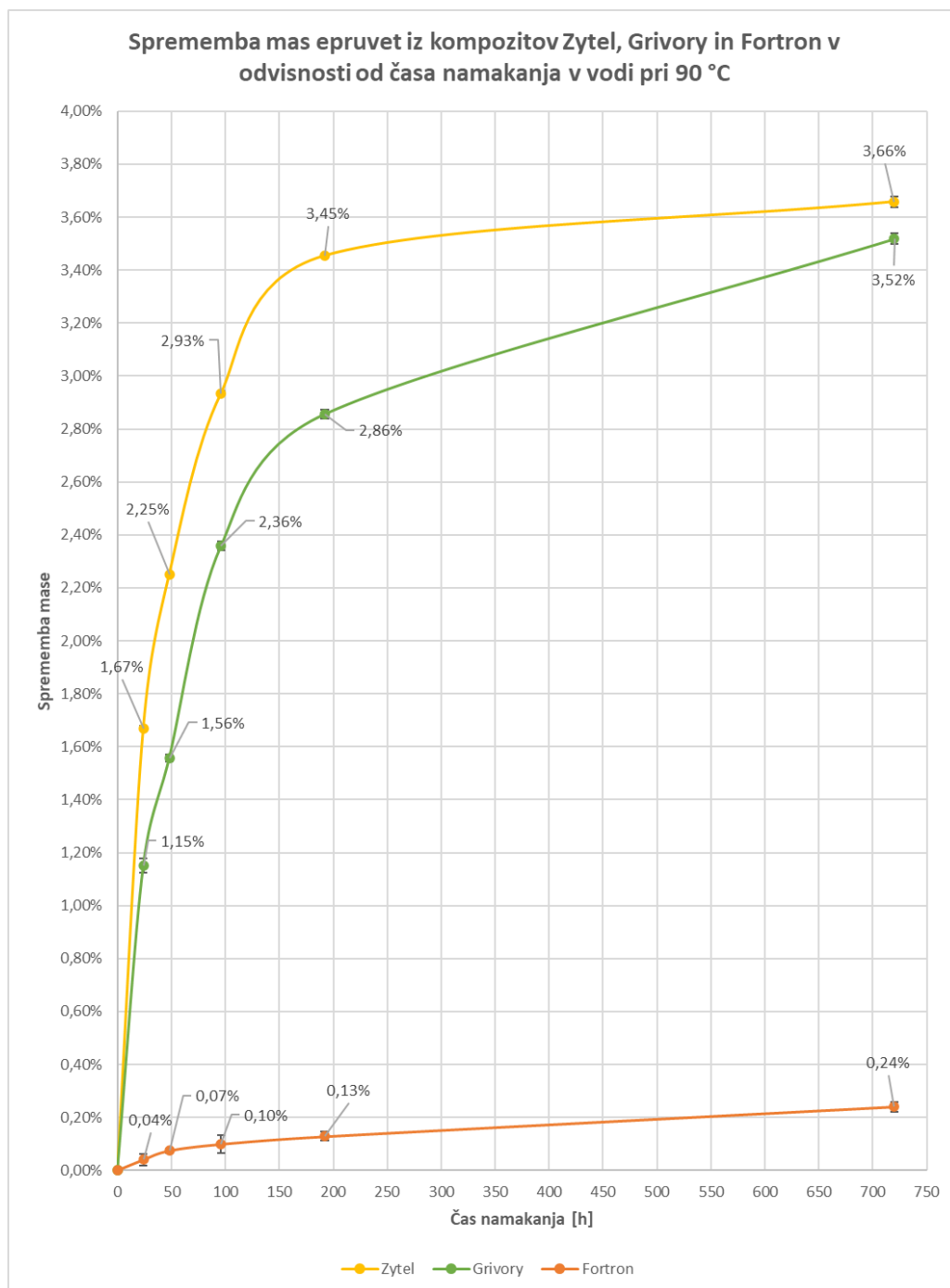
Slika 51: Primer vzorca na kristalu ATR nastavka

Pri skeniranju vzorca smo najprej posneli spekter ozadja in nato še spekter vzorca s 15 meritvami za izboljšano ločljivost od šuma.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Spremembe mase epruvet

Ker smo imeli za vsako meritev mase 5 paralelk, smo za vse epruvete raztros preračunali s Studentovo porazdelitvijo pri 95-% verjetnostnem intervalu. Na sliki 52 je prikazan graf spremembe mas epruvet materialov v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C. Zaradi boljše ločljivosti je os odvisne spremenljivke razpotegnjena.



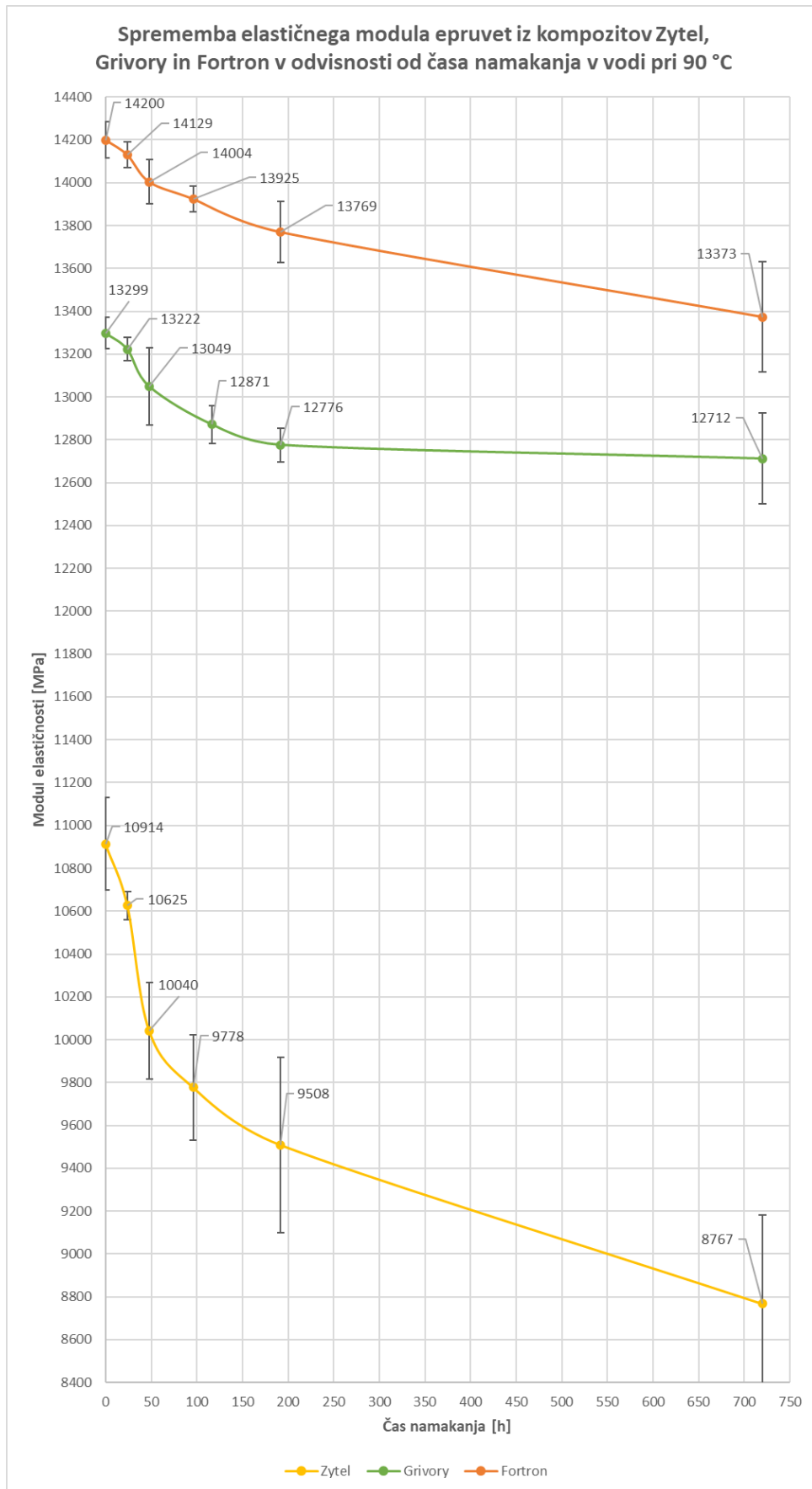
Slika 52: Sprememba mas epruvet iz kompozitov Zytel, Grivory in Fortron v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C

Kot je razvidno iz grafa na sliki 52, se vsi kompoziti navlažujejo po logaritmičnem trendu. Zytel in Grivory že v prvem tednu absorbirata večino vode. Med preostankom meseca je dodatna absorpcija vode pri materialu Zytel minimalna in se glede na trend ustavi pri približno 4 %. V primerjavi z materialom Zytel se Grivory v začetnih dnevih sicer navlažuje nekoliko počasneje, vendar sta po enem mesecu glede na vrednosti zelo primerljiva. Potek navlaževanja kompozita Fortron je še bolj počasen kot pri kompozitu Grivory. V prvih dveh dnevih je bilo povečanje mase približno 0,07-%, nato pa se proces upočasni. Kljub temu glede na trend kaže, da absorpcija vode po enem mesecu še vedno poteka, čeprav je sama količina absorpcije veliko manjša kot pri materialih Zytel in Grivory. Kjer je bil raztros pri Zytel in Grivory skoraj zanemarljiv, je bil pri Fortronu precej večji. To je bilo verjetno zato, ker so bile razlike v masah veliko manjše in je naključnost imela večji vpliv. V surovem stanju in med izvzemi med navlaževanjem je bil že na otip Fortron daleč najbolj tog in Zytel najbolj mehak. To se sklada z grafi navlaževanja, saj se je Zytel navlaževal najhitreje in je po enem mesecu dosegel najvišjo vsebnost vode, medtem ko se je masa Fortron epruvet povečevala zelo počasi.

Ta metoda analize je preprosta, vendar primerna za to magistrsko delo, saj smo lahko vzorce merili z natančno tehtnico in tako ugotovili, kako dovzetni za vlago so izbrani kompoziti.

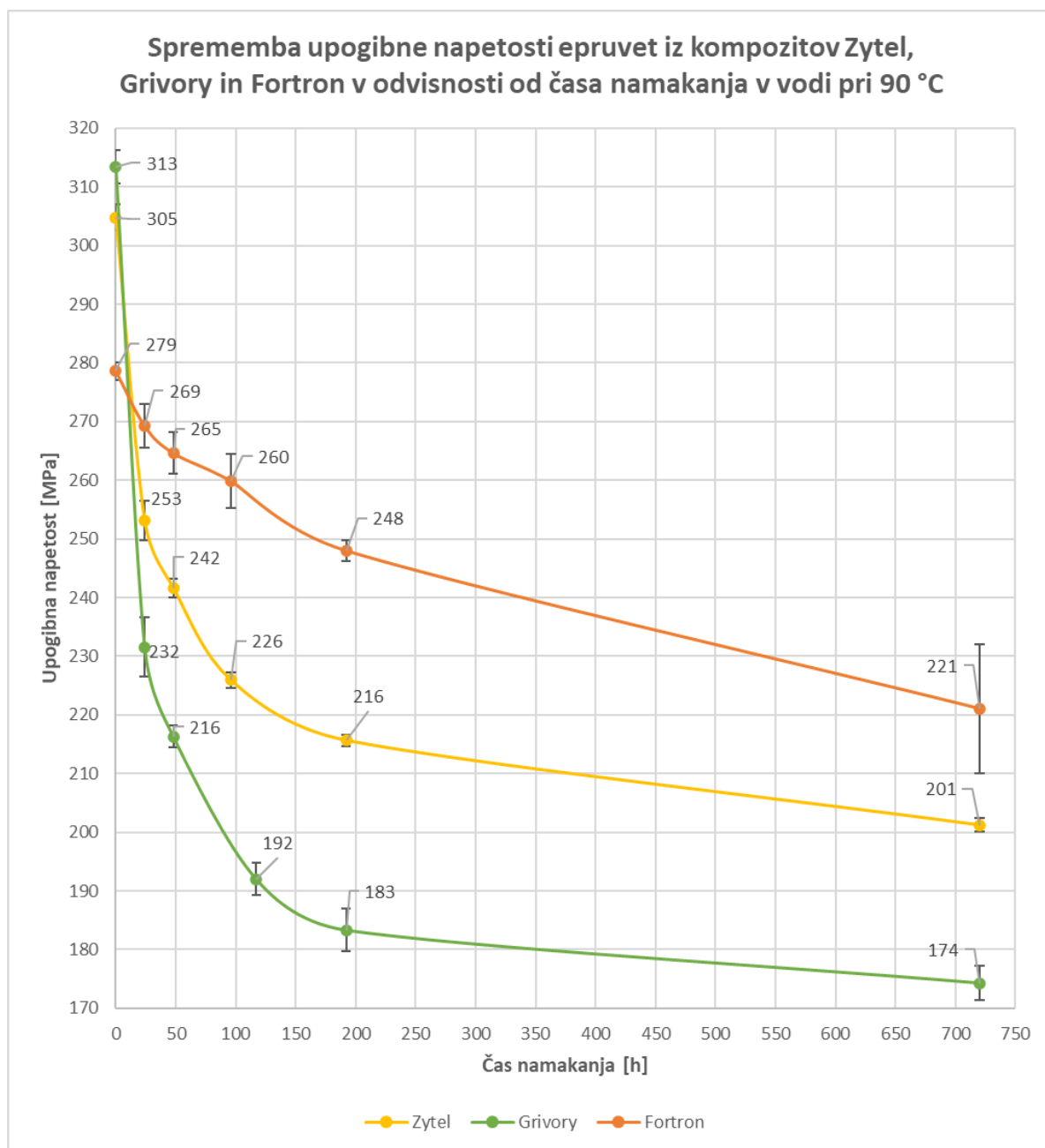
4.2 Upogibne lastnosti epruvet

Na sliki 53 je prikazan graf spremembe elastičnega modula epruvet kompozitov Zytel, Grivory in Fortron v odvisnosti od časa namakanja epruvet v vodi pri 90 °C. Pri vseh kompozitih s časom izpostavljenosti vodi in povišani temperaturi upogibne lastnosti padajo, kar se sklada z našo hipotezo. Kompozit Zytel ima najnižjo začetno vrednost in ta najhitreje pada s časom navlaževanja. Prav tako se trend padanja elastičnega modula pri kompozitu Zytel ni ustalil tako kot pri Grivory. Kompozit PPS ima najvišjo začetno vrednost elastičnega modula in ta pada relativno počasi, vendar se po enem mesecu ne ustali tako kot Grivory. Kompozit Grivory ima začetno vrednost elastičnega modula skoraj tako visoko kot Fortron, vendar pada rahlo hitreje kot pri njem.



Slika 53: Sprememba elastičnega modula epruvel iz kompozitov Zytel, Grivory in Fortron v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C

Spremembe upogibne napetosti epruvet kompozitov so grafično prikazane na sliki 54. Pri vseh kompozitih so vrednosti upogibne napetosti s časom navlaževanja padale, kar smo glede na hipotezo tudi pričakovali. Čeprav ima v surovem stanju kompozit Grivory najvišjo vrednost upogibne napetosti, ta med navlaževanjem sunkovito upade in se ustali nekje pod 175 MPa. Pri kompozitu Zytel je rezultat podoben, vendar je padeč vrednosti manjši. Kompozit Fortron ima v surovem stanju najnižjo vrednost.

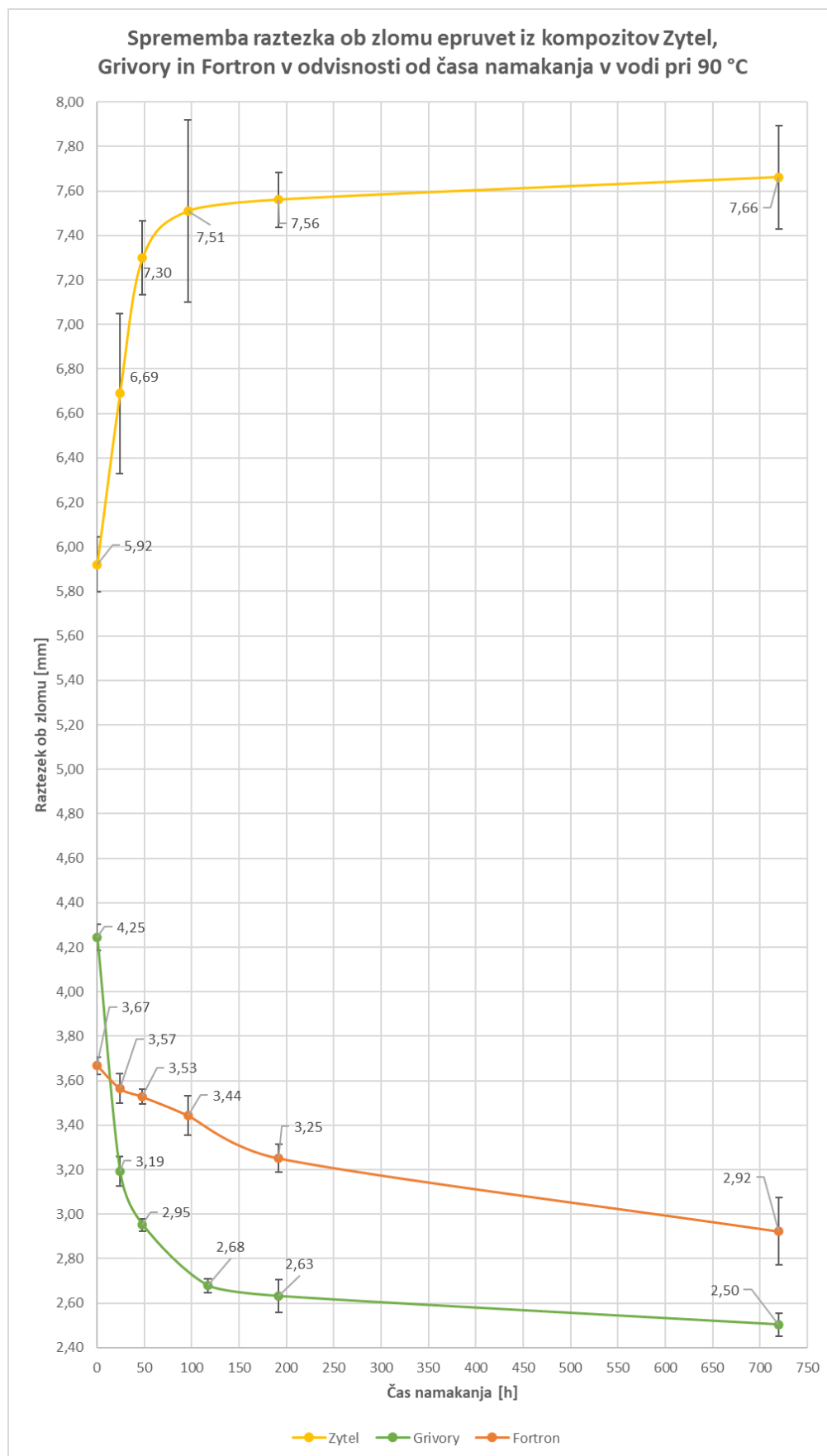


Slika 54: Sprememba upogibne napetosti epruvet iz kompozitov Zytel, Grivory in Fortron v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C

Na sliki 55 so prikazane spremembe raztezkov ob zlomu epruvet kompozitov glede na čas navlaževanja. Raztezek ob zlomu se za Zytel kompozit z navlaževanjem povečuje, kar je po hipotezi obratno od pričakovanj. Tudi začetni raztezek ob zlomu je za

epruvete Zytel precej večji od epruvet Grivory in Fortron. Verjetno se raztezek ob zlomu pri epruvetah Zytel poveča, ker ima voda na matrico tega kompozita drugačen učinek kot na kompozita Grivory in Fortron, ter mu poveča žilavost, zaradi česar je bolj odporen na nastanek razpok pod obremenitvijo. Grivory epruvete imajo na začetku sicer višji raztezek ob zlomu, vendar ta sunkovito upade pod vrednost Fortron epruvet pri enakem času navlaževanja. Ta vrednost za Fortron epruvete pada bolj počasi in se po enem mesecu še ne ustali do enake mere kot pri Zytel in Grivory.

Z upogibni test je bila primerna metoda za analizo epruvet, saj smo z njim dobro določili mehanske lastnosti analiziranih kompozitov in njihovo spremembo med testom navlaževanja.



Slika 55: Sprememba raztezka ob zlomu epruvet iz kompozitov Zytel, Grivory in Fortron v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C

4.3 TMA in DSC

V tabelah smo ločili med dvema steklastima prehodoma (1 in 2), ker sta oba kompozita iz PPA kopolimera iz dveh segmentov in smo v mnogih primerih med testom navlaževanja opazili razločitev steklastih prehodov med segmenti. PPS kompozit Fortron ni kopolimer, zato smo vse steklaste prehode dokumentirali kot »steklasti prehod 2« (T_{g2}), razen v redkih primerih na surovih epruvetah, kjer smo tesno skupaj opazili dva prehoda in smo prvega dokumentirali kot »steklasti prehod 1« (T_{g1}).

4.3.1 Epruvete

Rezultati TMA analiz epruvet kompozitov so številčno predstavljeni v tabelah 1, 2 in 3. CTE smo določili na podlagi povprečja med označenimi temperaturami. T_g so označene, kot je opisano zgoraj. TMA grafi epruvet so na voljo v prilogi 1.

Tabela 1: Rezultati TMA analiz epruvet kompozita Zytel

Čas namakanja [h]	T_{g1} [°C]	T_{g2} [°C]	CTE (10–30 °C) [ppm/K]	CTE (60–80 °C) [ppm/K]
Vzporedno z vlakni				
0	/	98,7	16	-8
24	44,5	102,3	33	359
48	50,3	109,4	16	88
96	44,6	115,2	17	116
192	53,8	107,2	19	93
720	29,4	124,9	13	8
Prečno na vlakna od strani epruvet				
0	/	89,9	57	83
24	40,9	119,1	74	249
48	36,3	124,2	87	157
96	45,6	123,1	82	110
192	29,9	111,2	103	149
720	32,9	116,7	131	184
Prečno na vlakna z vrha epruvet				
0	/	99,3	64	78
24	51,8	104,9	83	108
48	32,2	107,7	93	154
96	32,7	109,2	104	177
192	30,3	112,8	123	186
720	31,9	115,7	125	182

Tabela 2: Rezultati TMA analiz epruvet kompozita Grivory

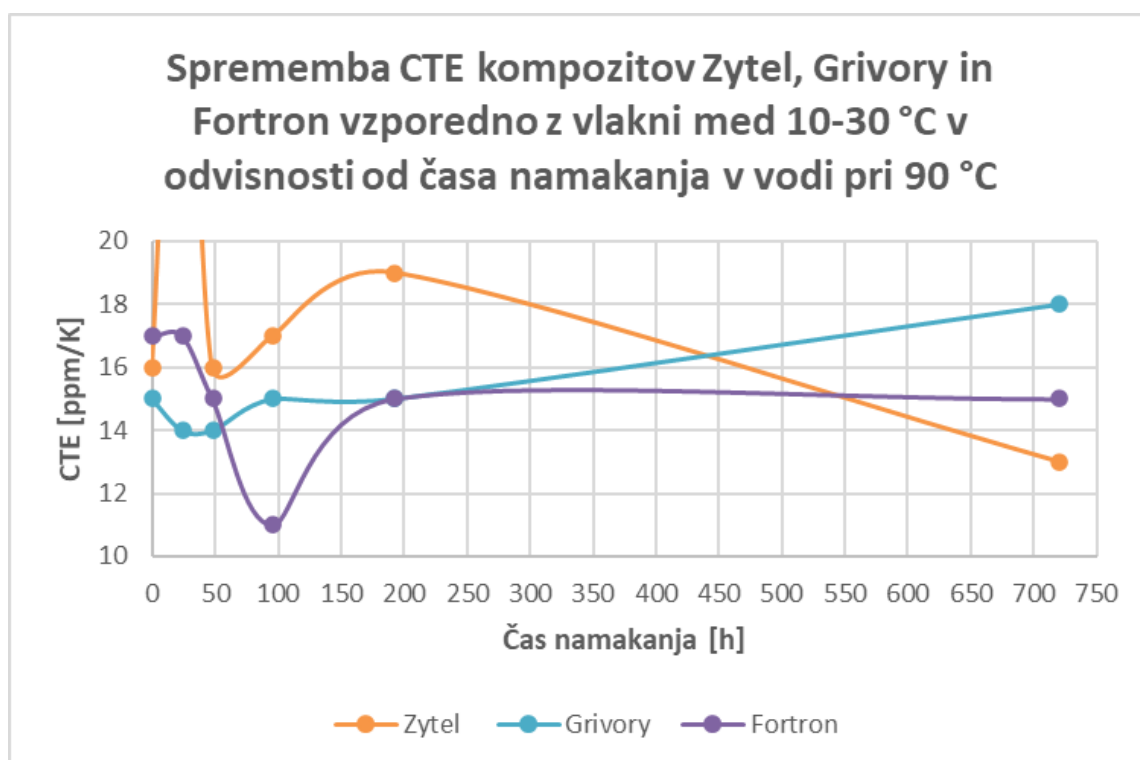
Čas namakanja [h]	T _{g1} [°C]	T _{g2} [°C]	CTE (10–30 °C) [ppm/K]	CTE (60–80 °C) [ppm/K]
Vzporedno z vlakni				
0	/	122,0	15	15
24	/	121,2	14	13
48	46,8	121,0	14	11
96	40,5	116,6	15	11
192	53,6	122,9	15	11
720	41,6	122,9	18	9
Prečno na vlakna od strani epruvet				
0	/	139,6	48	59
24	/	100,8	52	68
48	56,4	96,7	54	82
96	47,7	111,2	54	96
192	43,8	107,6	54	107
720	44	110,9	58	124
Prečno na vlakna z vrha epruvet				
0	/	121,1	53	67
24	/	89,9	65	81
48	46,4	90,1	56	87
96	46,8	93,3	55	124
192	51	102,0	56	139
720	47,2	112,0	59	156

Tabela 3: Rezultati TMA analiz epruvet kompozita Fortron

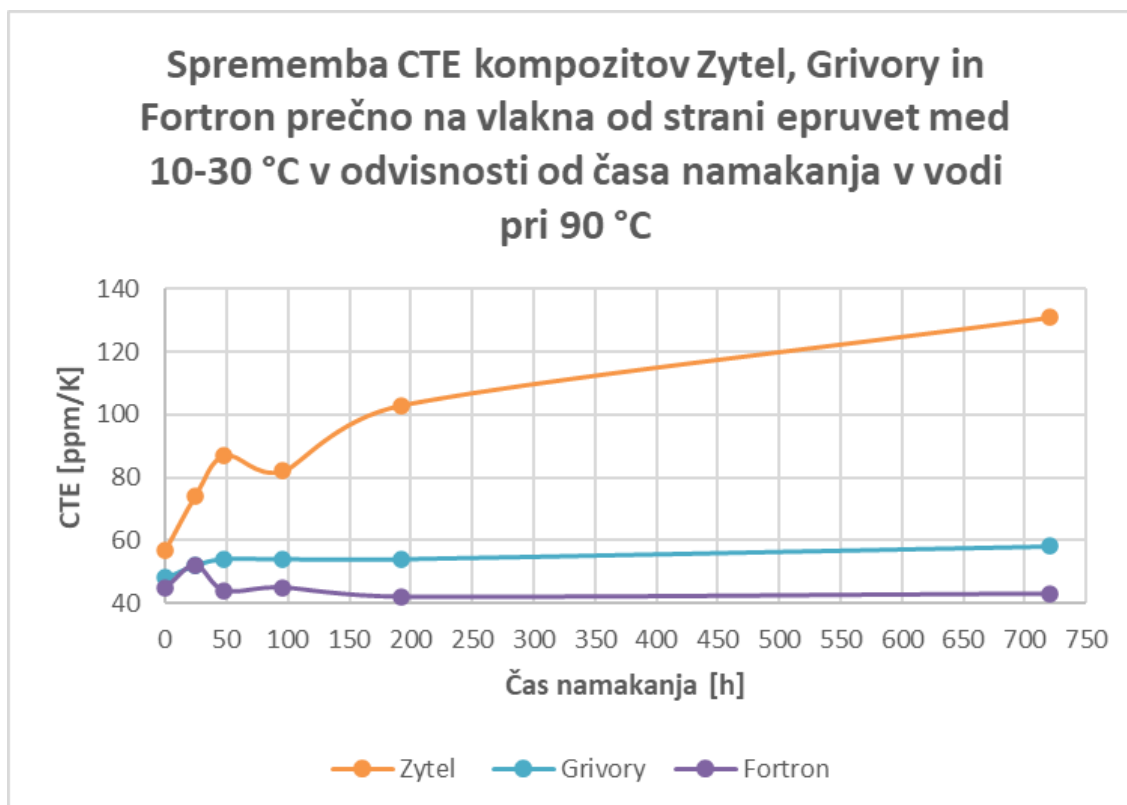
Čas namakanja [h]	T _{g1} [°C]	T _{g2} [°C]	CTE (10–30 °C) [ppm/K]	CTE (60–80 °C) [ppm/K]
Vzporedno z vlakni				
0	/	108,8	17	10
24	/	87,8	17	92
48	/	97,5	15	13
96	/	100,4	11	17
192	/	93,4	15	13
720	/	103,4	15	15
Prečno na vlakna od strani epruvet				
0	89,3	97,0	45	52
24	/	102,2	52	35
48	/	94,7	44	74
96	/	100,8	45	50
192	/	102,8	42	50
720	/	104,2	43	49
Prečno na vlakna z vrha epruvet				
0	83,3	102,1	47	54
24	/	102,1	47	56
48	/	101,1	45	55
96	/	100,8	64	59
192	/	101,7	46	56
720	/	101,9	46	59

Med časom testa in T_g ni bilo vidne korelacije, pri CTE pa smo opazili trend povečevanja s stopnjo navlaženosti, razen pri meritvah v smeri vzporedno z vlakni. Med 60–80 °C vzporedno z vlakni pri kompozitu Zytel je sicer videti, da se CTE hitro vzdigne in nato pada, vendar je glede na vrednost pri surovem kompozitu in močna nihanja nekaterih vrednosti to skoraj zagotovo artefakt. Korelacije pri meritvah v smeri vzporedno z vlakni ni bilo mogoče vzpostaviti, ker ima v teh primerih polimerna matrica veliko manjši vpliv na raztezanje in bi bilo verjetno treba narediti meritve v mnogih paralelkah, da bi lahko opazili signifikantno razliko. Učinek povečanja CTE z navlaženostjo je bil največji pri epruvetah kompozita Zytel, manjši pri Grivory in zanemarljiv pri Fortron. To nakazuje, da je ima dovzetnost kompozita do vlage velik vpliv na ta učinek. Povečanje CTE je večje med 60–80 °C kot med 10–30 °C in je v obeh primerih večje, kot bi lahko razložilo samo raztezanje vode v tekočem stanju. Predvidevamo, da se voda med segrevanjem deloma upari in s povečanjem parnega tlaka polimerno matrico »napihne« od znotraj, hkrati pa deluje kot mazivo med

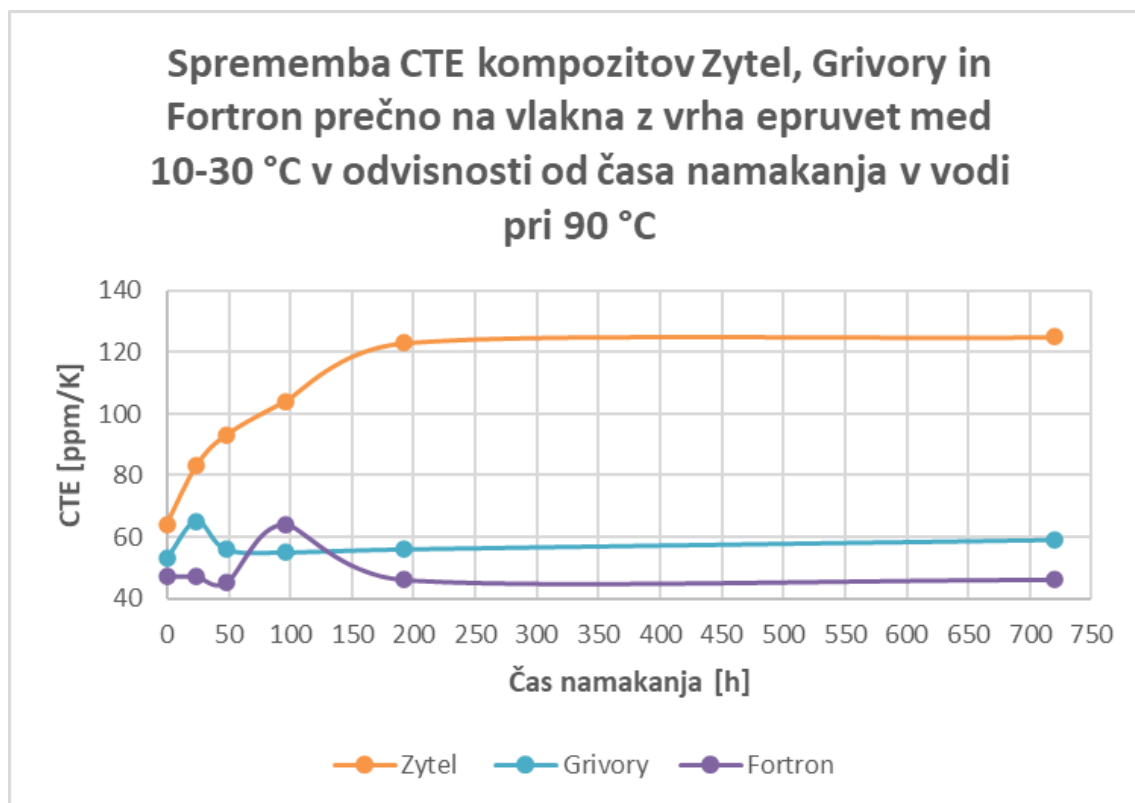
polimernimi verigami. Rezultati vrednosti CTE so za boljšo predstavbo vizualno prikazani na slikah 56, 57, 58, 59, 60 in 61. Pri meritvah epruvet Fortron pred začetkom testa navlaževanja prečno na vlakna smo opazili dva steklasta prehoda, čeprav smo analize teh vzorcev ponovili, ker smo sumili na artefakt. To se pri meritvi vzporedno z vlakni in vzorcih med testom navlaževanja ni ponovilo. Razlog za ta pojav bi lahko bili dve vrsti kristalitiv polimerne verige PPS, ki se pri povišani temperaturi med testom navlaževanja hitro preuredita v eno vrsto in pred navlaževanjem na meritvi vzporedno z vlakni nista razločljivi zaradi manjšega temperaturnega raztezka v tej smeri. Tehnični list Zytel in Grivory kompozitov ne navajata vrednosti T_g , zato rezultatov ne moremo primerjati z njimi, tehnični list Fortron kompozita pa navaja vrednost T_g 90 °C, ki je nižje od vrednosti, ki smo jih izmerili s TMA na epruvetah, kar je obratno od hipoteze, ki smo jo postavili, saj smo pričakovali, da bo vrednost T_g na tehničnem listu višja od izmerjene s TMA. Razlog za to neskladje je lahko, da je dobavitelj za tehnični list analize izvajal na drugače kristaliziranih vzorcih ali z drugačnim temperaturnim profilom, maso vzorca, oziroma ostalimi parametri analize, ki bi lahko vplivali na meritev. CTE Zytel kompozita v smeri vlaken je podobna 18 ppm/K, kot navaja tehnični list, prečno na vlakna pa je CTE rahlo višja od navedene 50–55 ppm/K. CTE Grivory kompozita je v smeri vlaken tudi podobna 15 ppm/K, kot navaja tehnični list, in prečno na vlakna večja od navedenih 45 ppm/K. Izmerjene vrednosti CTE epruvet Fortron so v smeri vlaken precej nižje kot navedena 26 ppm/K, prečno na vlakna pa le rahlo višje kot je navedena 42 ppm/K na tehničnem listu.



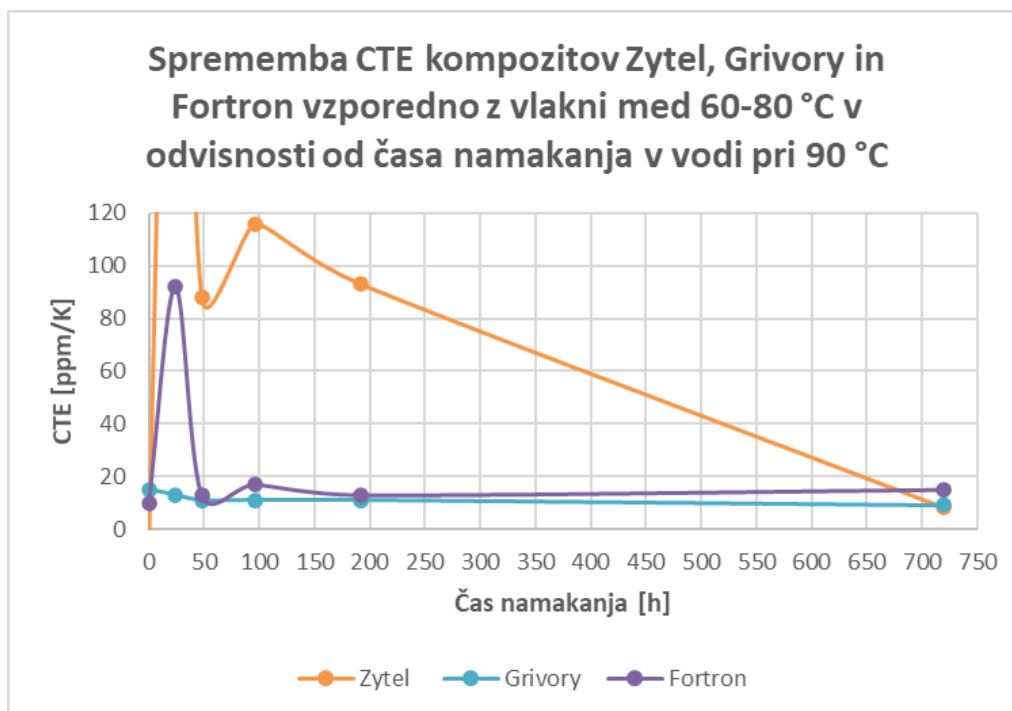
Slika 56: Graf spremembe CTE kompozitov Zytel, Grivory in Fortron vzporedno z vlakni med 10–30 °C v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C



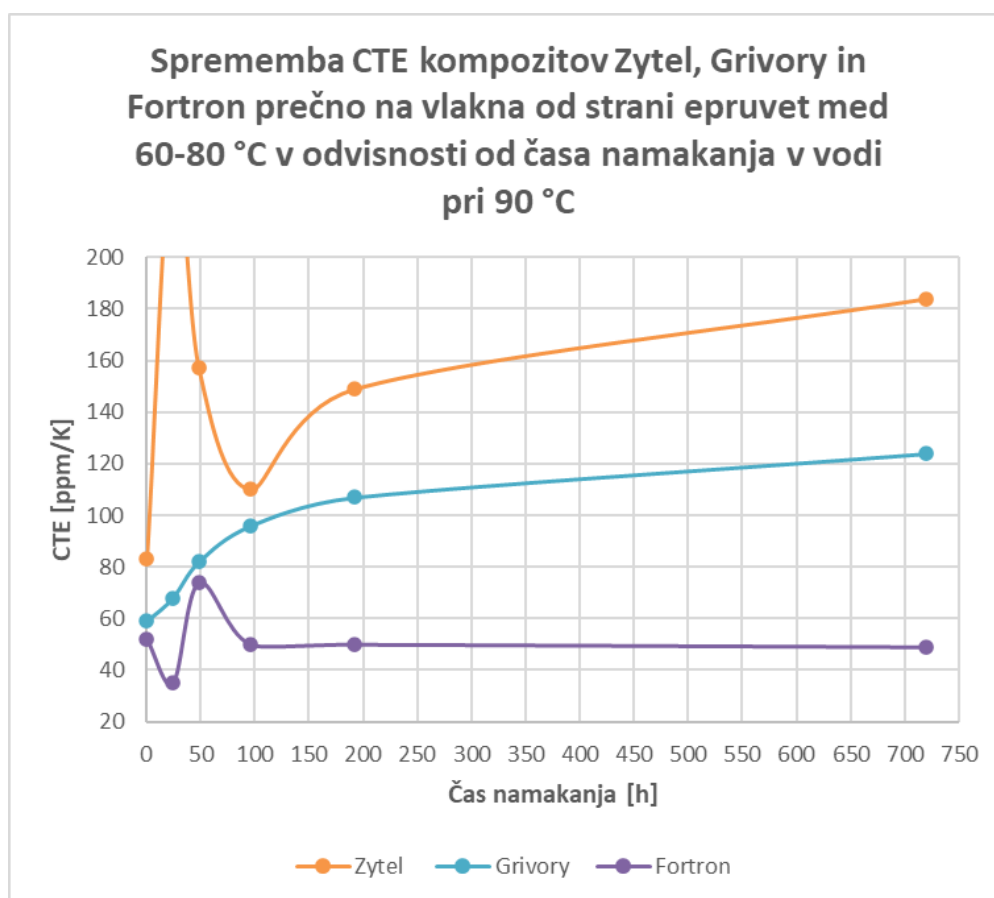
Slika 57: Graf spremembe CTE kompozitov Zytel, Grivory in Fortron prečno na vlakna od strani epruvet med 10–30 °C v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C



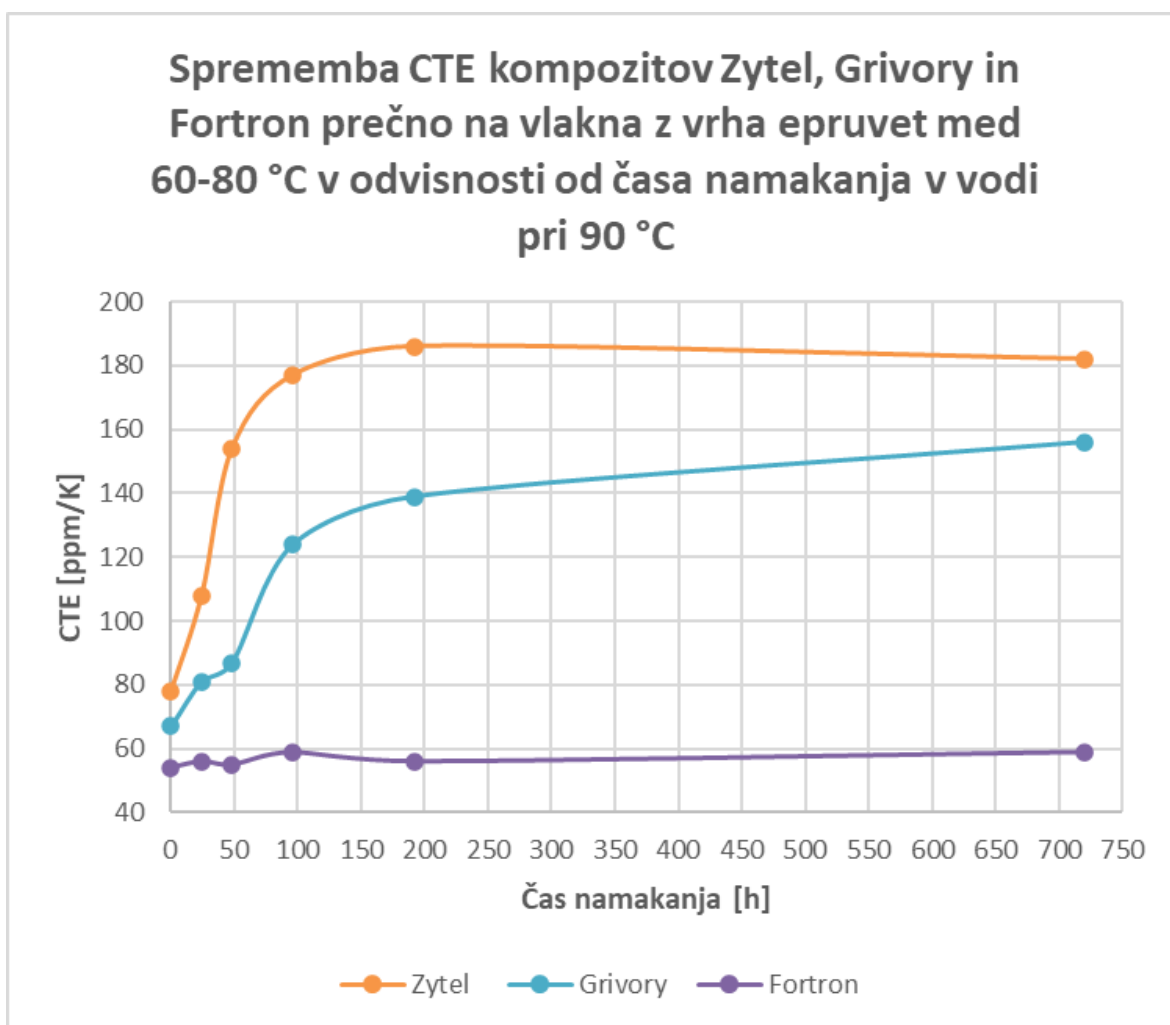
Slika 58: Graf spremembe CTE kompozitov Zytel, Grivory in Fortron prečno na vlakna z vrha epruvet med 10–30 °C v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C



Slika 59: Graf spremembe CTE kompozitov Zytel, Grivory in Fortron vzporedno z vlakni med 60–80 °C v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C



Slika 60: Graf spremembe CTE kompozitov Zytel, Grivory in Fortron prečno na vlakna od strani epruvet med 60–80 °C v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C



Slika 61: Graf spremembe CTE kompozitov Zytel, Grivory in Fortron prečno na vlakna z vrha epruвет med 60–80 °C v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C

Rezultati DSC analiz epruвет kompozitov so predstavljeni v tabelah 4, 5 in 6. T_g , ΔC_p , H_{rel} z višjim številom so tiste, ki se zgodijo pri višjih temperaturah, kar je pri kompozitih Zytel in Grivory odvisno od segmenta, ki mu pripada T_g . ΔC_p in H_{rel} s posameznim številom se zgodita med oziroma tik po T_g z enakim številom. DSC grafi epruвет so na voljo v prilogi 2.

Tabela 4: Rezultati DSC analiz epruvet kompozita Zytel

Čas namakanja [h]	T _{g1} [°C]	ΔC _{p1} [J/gK]	H _{rel1} [J/g]	T _{g2} [°C]	ΔC _{p2} [J/gK]	H _{rel2} [J/g]
1. segrevanje						
0	35,3	0,091	-0,011	94,2	0,117	-0,280
24	35,9	0,134	-0,026	93,9	0,04	-0,770
48	35,7	0,196	-0,013	101,6	0,023	-0,490
96	31,7	0,148	-0,022	104,1	0,046	-0,320
192	30,4	0,123	-0,024	106,1	0,042	-0,460
720	35,5	0,182	-0,020	109,1	0,085	-0,240
2. segrevanje						
0	/	/	/	103,4	0,099	-0,310
24	/	/	/	102,7	0,093	-0,370
48	/	/	/	103,5	0,095	-0,310
96	/	/	/	104,7	0,103	-0,180
192	/	/	/	103,1	0,103	-0,300
720	/	/	/	104,7	0,102	-0,210

Tabela 5: Rezultati DSC analiz epruvet kompozita Grivory

Čas namakanja [h]	T _{g1} [°C]	ΔC _{p1} [J/gK]	H _{rel1} [J/g]	T _{g2} [°C]	ΔC _{p2} [J/gK]	H _{rel2} [J/g]
1. segrevanje						
0	/	/	/	117,7	0,08	-1,100
24	/	/	/	103,8	0,023	-0,016
48	40,8	0,038	/	98,9	0,003	-0,400
96	43,7	0,067	/	101,3	0,001	-0,500
192	39,7	0,053	/	95,6	0,002	-0,800
720	44,5	0,154	/	101,6	0,002	-1,200
2. segrevanje						
0	/	/	/	130,1	0,149	/
24	/	/	/	128,6	0,149	/
48	/	/	/	126,5	0,133	/
96	/	/	/	127,1	0,143	/
192	/	/	/	127	0,136	/
720	/	/	/	128,2	0,129	/

Tabela 6: Rezultati DSC analiz epruvet kompozita Fortron

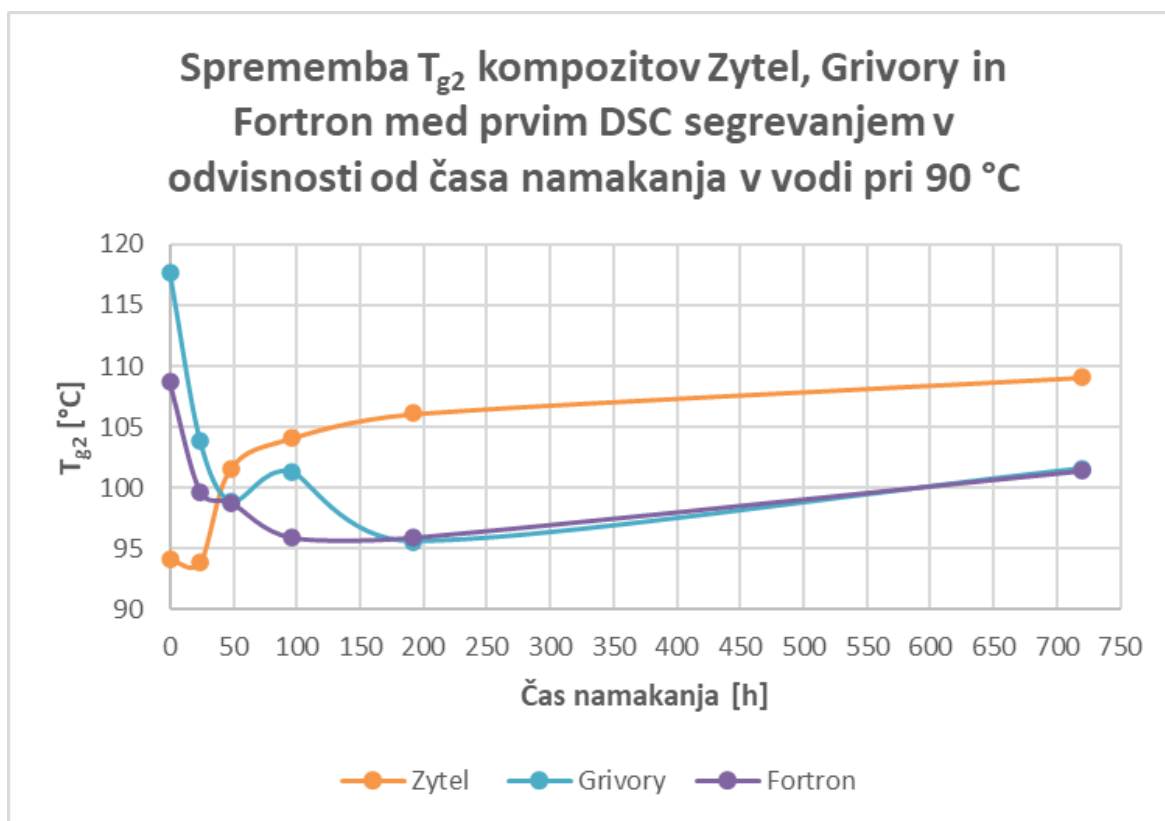
Čas namakanja [h]	T_{g1} [°C]	ΔC_{p1} [J/gK]	H_{rel1} [J/g]	T_{g2} [°C]	ΔC_{p2} [J/gK]	H_{rel2} [J/g]
1. segrevanje						
0	85,5	0,017	/	108,7	0,024	/
24	/	/	/	99,7	0,067	-0,032
48	/	/	/	98,8	0,060	-0,150
96	/	/	/	95,9	0,022	-0,430
192	/	/	/	95,9	0,054	-0,380
720	/	/	/	101,4	0,074	-0,280
2. segrevanje						
0	/	/	/	92,7	0,038	/
24	/	/	/	93,4	0,043	/
48	/	/	/	92,8	0,040	/
96	/	/	/	91,9	0,034	/
192	/	/	/	92,4	0,037	/
720	/	/	/	93,7	0,039	/

Med prvim segrevanjem pri epruvetah kompozitov Grivory in Fortron je videti, da T_{g2} prvih 100 h pada, kot smo pričakovali s hipotezo, vendar nato pa spet začne rasti. Pri epruvetah kompozita Zytel je videti, da T_{g2} prvih nekaj dni rahlo narašča, se nato stabilizira, kar je v nasprotju s postavljeno hipotezo. Točen razlog za to nam je neznan, vendar je možnost, da prvih nekaj dni voda zaradi mehčalnega efekta niža T_{g2} , nato pa se zaradi temperature testa, ki je blizu novega T_{g2} , ta dva kompozita začneta dodatno kristalizirati in ker je T_{g2} epruvet Zytel že v začetku blizu temperaturi navlaževanja, se dodatna kristalizacija začne že takoj. Lahko gre tudi za to, da se zaradi povišane temperature in posledično povišane mobilnosti verig voda hitreje vriva v polimerno strukturo, kot je ta sposobna kristalizirati, in zato T_{g2} pade preden naraste. Med drugim segrevanjem so bile T_{g2} zelo podobne ne glede na čas trajanja navlaževanja pri povišani temperaturi. T_{g2} so se gibale med 102–105 °C za Zytel, 126–130 °C za Grivory in 92–94 °C za Fortron epruvete. Razlog za to sta verjetno izpust vlage med prvim segrevanjem in nadzorovana kristalizacija med prvim ohlajanjem. Rezultati so pričakovani, saj pri prvem segrevanju na DSC in izotermnem gretju izbrišemo termično predzgodovino vzorcev ter z nadzorovanim ohlajanjem s konstantno hitrostjo material nadzorovano kristalizira in tako z drugim segrevanjem dobimo informacije o termičnih lastnostih samega materiala. Ti rezultati so prikazani v obliki grafov na slikah 62 in 63.

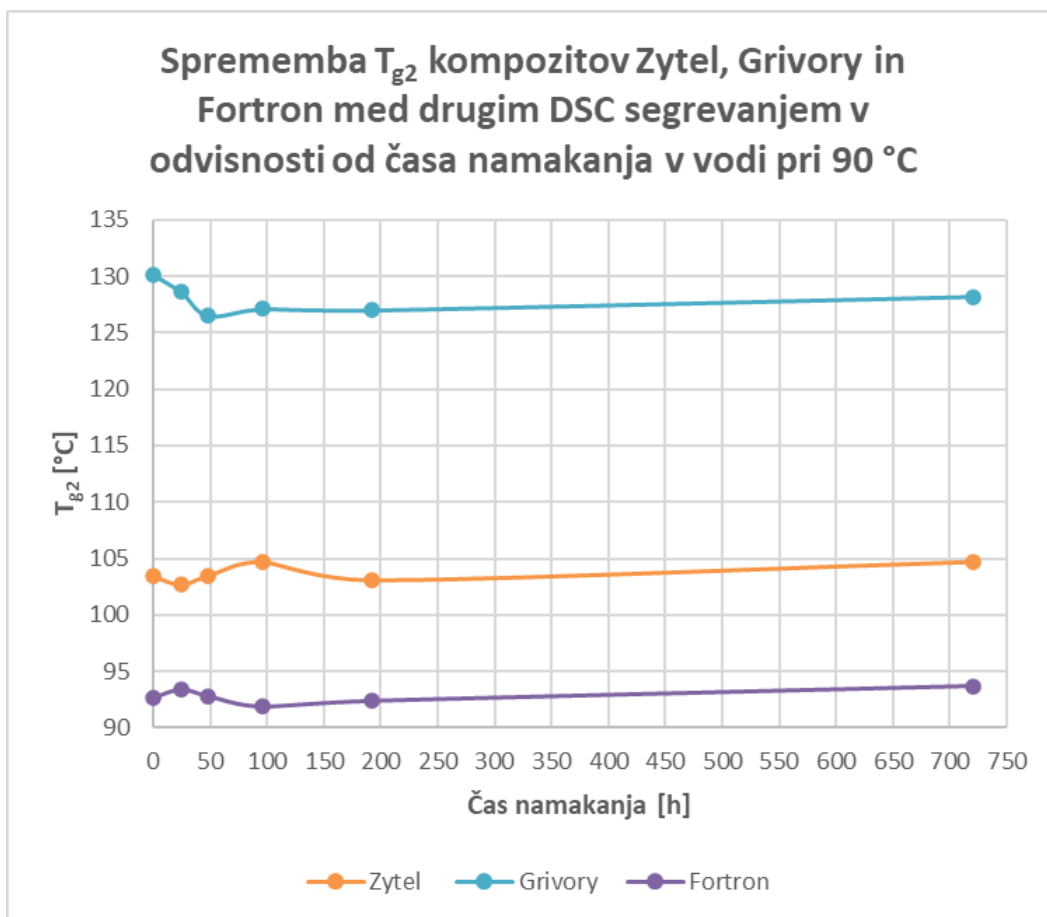
Podobno se dogaja tudi z ΔC_{p2} , vendar je med prvim segrevanjem težje vzpostaviti korelacijo. Pri epruvetah Zytel je videti, da v prvih nekaj dneh ΔC_{p2} pade in nato znova naraste, kjer pri epruvetah Grivory skoraj izgine in tako ostane do konca testa. Pri

epruvetah Grivory je nihanje ΔC_{p2} med testom preveliko. Med drugim segrevanjem se z ΔC_{p2} zgodi enako kot s T_{g2} . Pri Zytel epruvetah je vrednost približno 0,1 J/gK, pri Grivory 0,14 J/gK in pri Fortron 0,04 J/gK. Grafi teh rezultatov so na slikah 64 in 65.

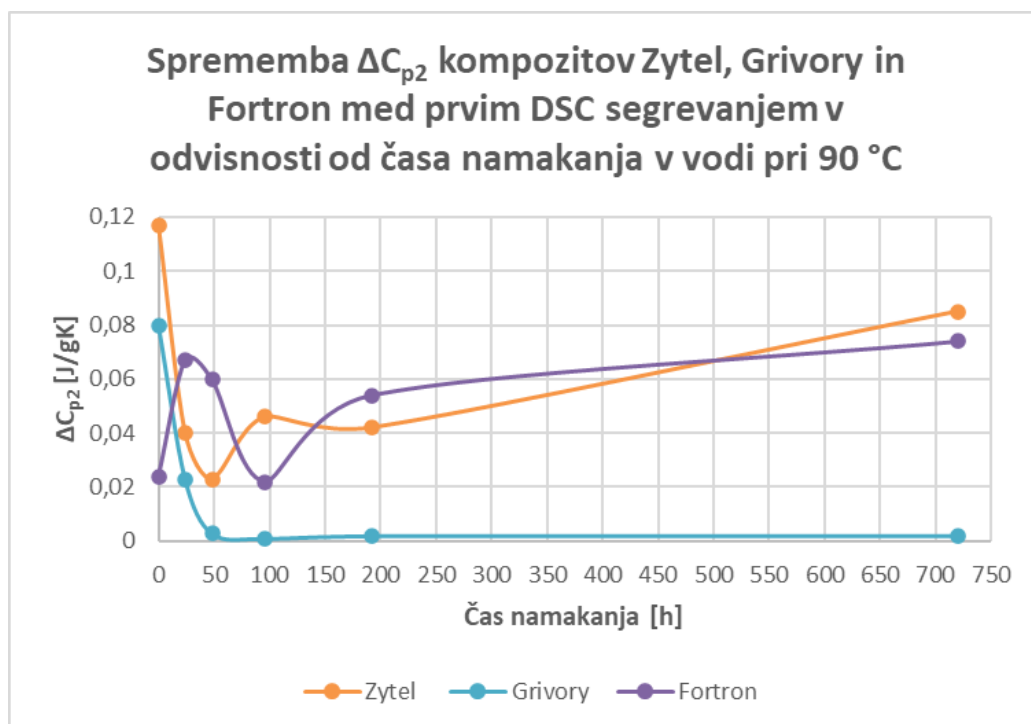
Tako kot TMA tudi DSC analize kažejo višji T_g kompozita Fortron, kot je naveden v tehničnem listu.



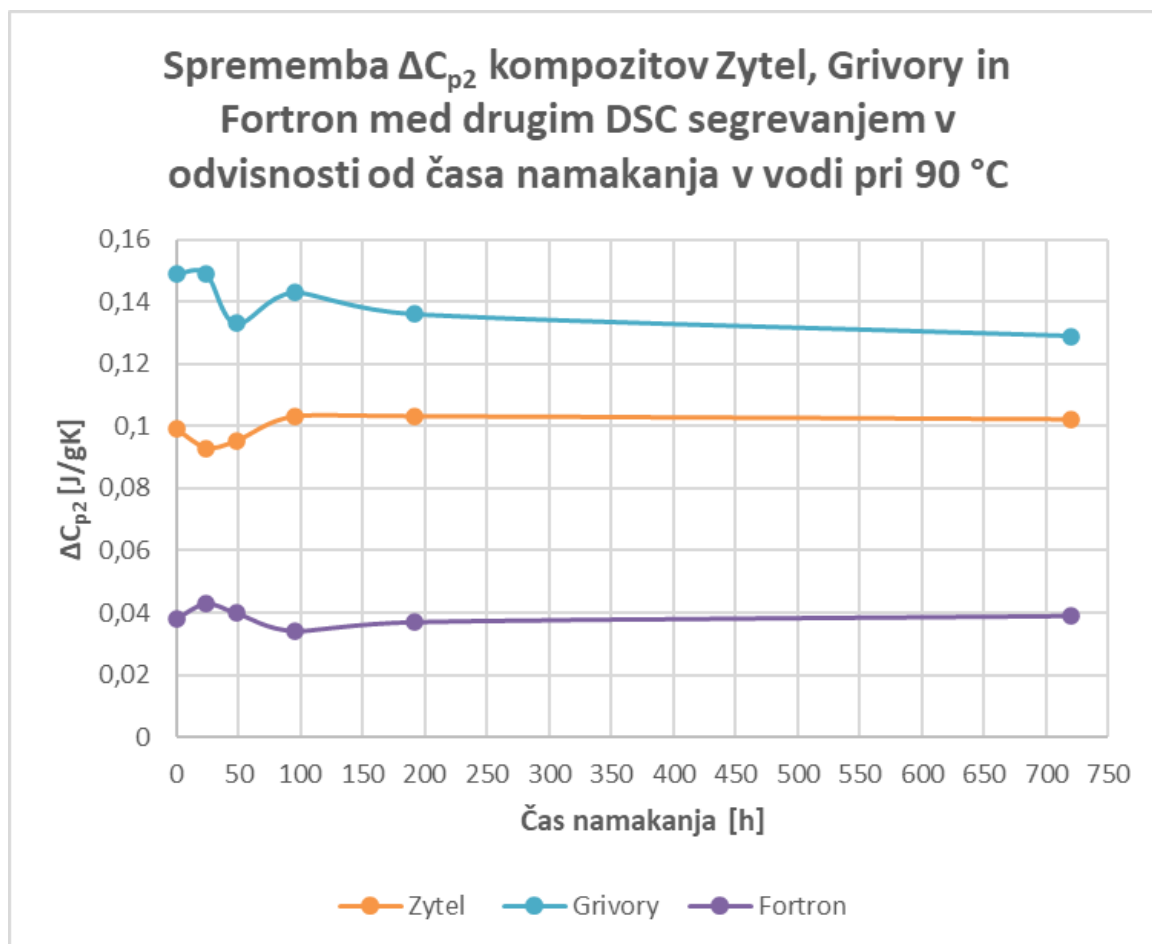
Slika 62: Graf spremembe T_{g2} epruvet kompozitov Zytel, Grivory in Fortron med prvim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C



Slika 63: Graf spremembe T_{g2} epruвет kompozitov Zytel, Grivory in Fortron med drugim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C

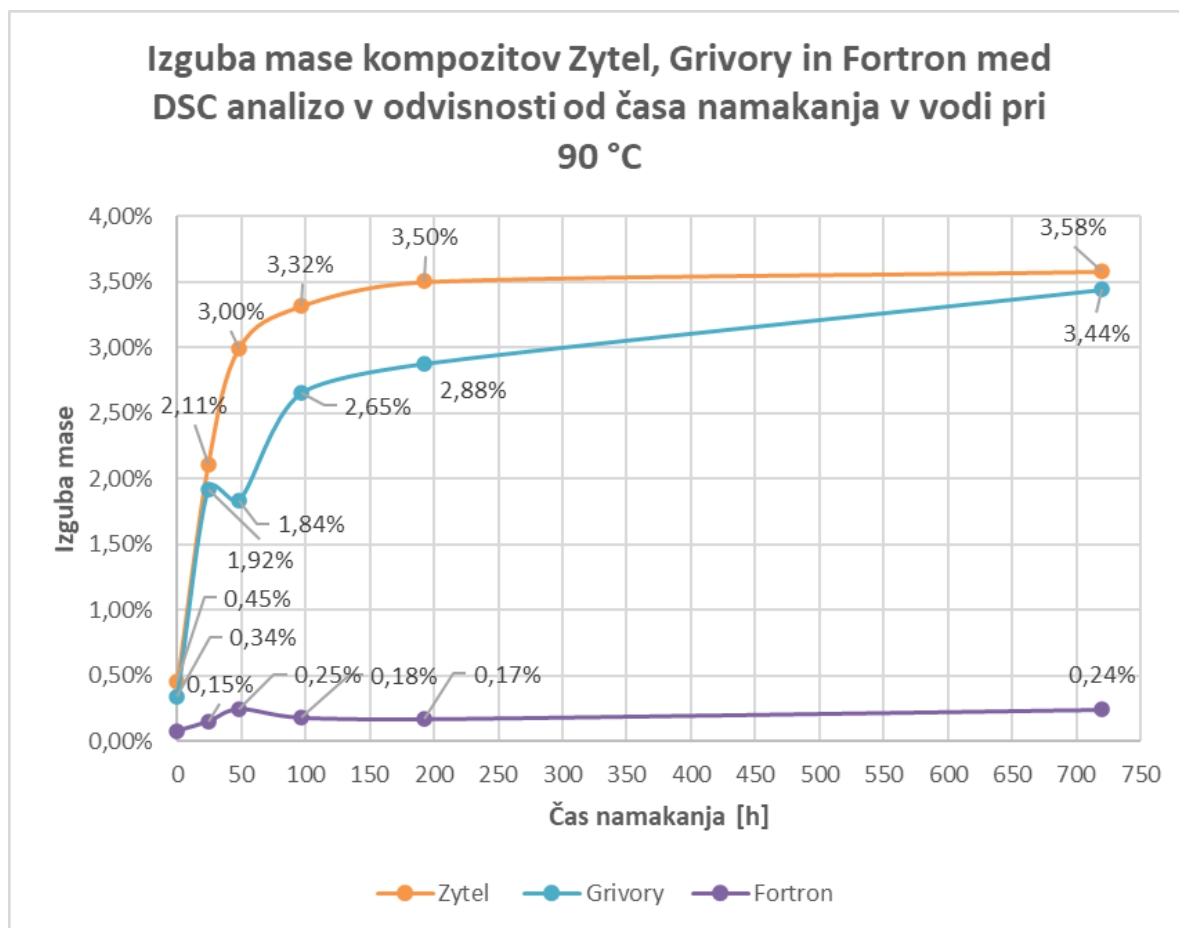


Slika 64: Graf spremembe ΔC_{p2} epruвет kompozitov Zytel, Grivory in Fortron med prvim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C



Slika 65: Graf spremembe ΔC_{p2} epruvel kompozitov Zytel, Grivory in Fortron med drugim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C

Rezultati izgube mase vzorcev med celotnim potekom DSC analize (obe segrevanji) na sliki 66 kažejo enak trend in podobne vrednosti kot sprememba mase epruvel med testom navlaževanja in s tem se rezultati med seboj dodatno potrjujejo.



Slika 66: Izguba mase vzorcev epruвет kompozitov Zytel, Grivory in Fortron med celotno DSC analizo v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C

4.3.2 Satorji

Ker smo satorje iz kompozita Zytel brizgali pri dveh različnih temperaturah taline, smo v nadaljevanju analizirane satorje, zabrizgane pri temperaturi taline 325 °C, poimenovali »Zytel« in pri 345 °C »Zytel2«. Analizirane satorje iz kompozita Grivory smo uspeli zabrizgati le z enim setom parametrov in so torej poimenovani le kot »Grivory«.

Rezultati TMA analiz satorjev niso pokazali korelacije s časom namakanja pri 90 °C, zato niso prikazani tu, ampak v prilogi 3. Grafi TMA analiz satorjev so prikazani v prilogi 4.

Rezultati DSC analiz zunanjih in notranjih delov satorjev Zytel, Zytel2 in Grivory so prikazani na tabelah 7, 8, 9, 10, 11 in 12. Grafi DSC analiz satorjev so dostopni v prilogi 5.

Tabela 7: Rezultati DSC analiz zunanjega dela satorja Zytel

Čas namakanja [h]	T _{g1} [°C]	ΔC _{p1} [J/gK]	H _{rel1} [J/g]	T _{g2} [°C]	ΔC _{p2} [J/gK]	H _{rel2} [J/g]
1. segrevanje						
0	31,2	0,093	/	95,7	0,024	-0,04
24	33,4	0,039	/	103,8	0,03	-0,31
48	40,8	0,039	/	105,1	0,031	-0,20
96	31,5	0,042	/	106,8	0,02	-0,27
192	34,1	0,048	/	102,5	0,051	-0,61
720	33,9	0,092	/	107,4	0,064	-0,15
2. segrevanje						
0	/	/	/	104,4	0,106	-0,13
24	/	/	/	104,8	0,11	-0,11
48	/	/	/	104,2	0,111	-0,09
96	/	/	/	103,5	0,106	-0,16
192	/	/	/	105,0	0,113	-0,11
720	/	/	/	105,9	0,113	-0,09

Tabela 8: Rezultati DSC analiz notranjega dela satorja Zytel

Čas namakanja [h]	T _{g1} [°C]	ΔC _{p1} [J/gK]	H _{rel1} [J/g]	T _{g2} [°C]	ΔC _{p2} [J/gK]	H _{rel2} [J/g]
1. segrevanje						
0	39,8	0,054	/	97,6	0,032	-0,06
24	38,6	0,046	/	98,1	0,015	-0,18
48	41,8	0,134	/	102,7	0,02	-0,09
96	30,5	0,180	/	103,3	0,01	-0,06
192	38,2	0,073	/	108,8	0,02	-0,16
720	32,3	0,026	/	111,4	0,069	-0,28
2. segrevanje						
0	/	/	/	105,1	0,1	-0,21
24	/	/	/	104,6	0,085	-0,26
48	/	/	/	107,1	0,095	-0,15
96	/	/	/	104,8	0,092	-0,17
192	/	/	/	105,9	0,109	-0,15
720	/	/	/	105,6	0,094	-0,19

Tabela 9: Rezultati DSC analiz zunanjega dela statorja Zytel2

Čas namakanja [h]	T _{g1} [°C]	ΔC _{p1} [J/gK]	H _{rel1} [J/g]	T _{g2} [°C]	ΔC _{p2} [J/gK]	H _{rel2} [J/g]
1. segrevanje						
0	38,3	0,053	-0,034	94,7	0,036	/
24	38,8	0,058	/	107,7	0,06	-0,230
48	39,8	0,064	/	105,8	0,013	-0,180
96	29,4	0,130	/	104,5	0,023	-0,350
192	40,0	0,033	/	105,4	0,04	-0,530
720	39,9	0,029	/	108,3	0,075	-0,170
2. segrevanje						
0	/	/	/	104,2	0,104	-0,140
24	/	/	/	105,0	0,11	-0,110
48	/	/	/	104,3	0,103	-0,130
96	/	/	/	104,8	0,105	-0,089
192	/	/	/	106,5	0,108	-0,079
720	/	/	/	106,3	0,106	-0,110

Tabela 10: Rezultati DSC analiz notranjega dela statorja Zytel2

Čas namakanja [h]	T _{g1} [°C]	ΔC _{p1} [J/gK]	H _{rel1} [J/g]	T _{g2} [°C]	ΔC _{p2} [J/gK]	H _{rel2} [J/g]
1. segrevanje						
0	44,2	0,034	/	103,1	0,077	/
24	40,0	0,035	/	105,7	0,031	/
48	41,3	0,125	/	106,7	0,036	/
96	32,7	0,224	-0,043	106,2	0,006	-0,014
192	41,7	0,039	/	109,0	0,033	-0,240
720	43,1	0,025	/	112,7	0,061	-0,072
2. segrevanje						
0	/	/	/	105,8	0,112	-0,160
24	/	/	/	106,1	0,111	-0,120
48	/	/	/	107,4	0,121	-0,100
96	/	/	/	104,6	0,107	-0,140
192	/	/	/	106,0	0,11	-0,140
720	/	/	/	106,4	0,108	-0,110

Tabela 11: Rezultati DSC analiz zunanjega dela statorja Grivory

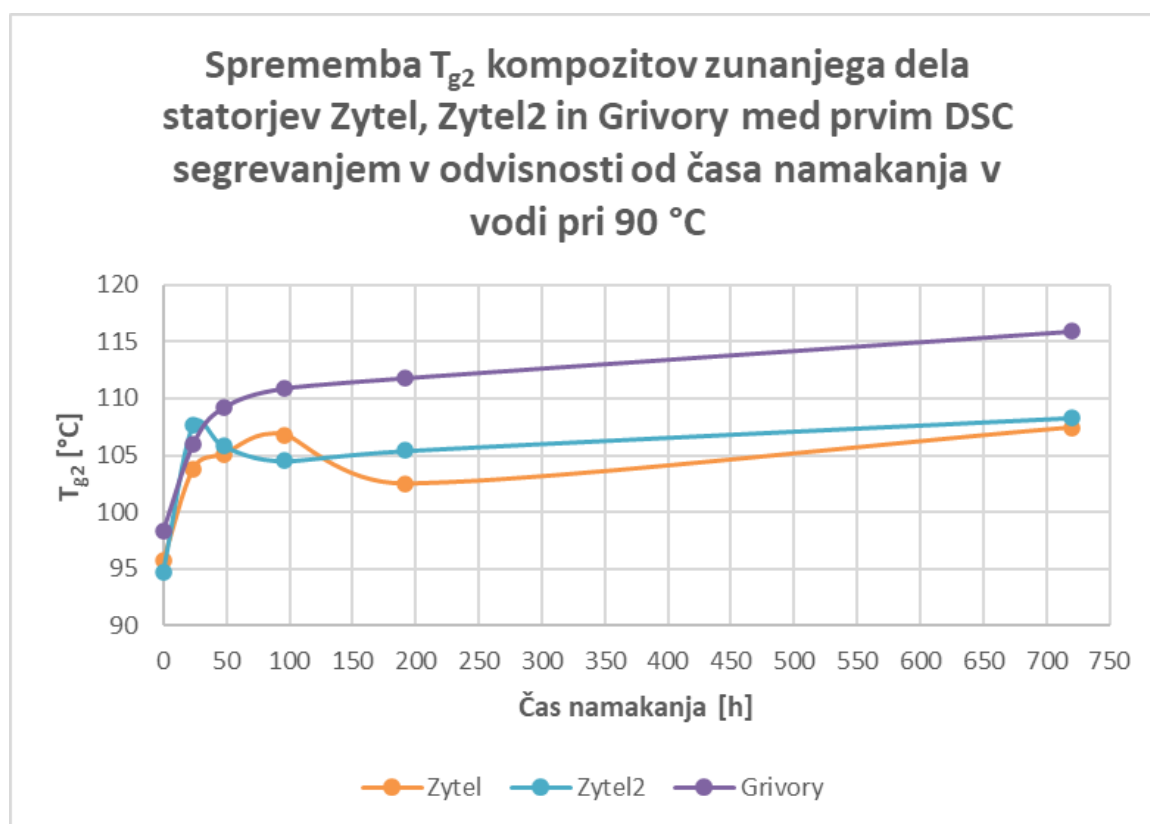
Čas namakanja [h]	T_{g1} [°C]	ΔC_{p1} [J/gK]	H_{rel1} [J/g]	T_{g2} [°C]	ΔC_{p2} [J/gK]	H_{rel2} [J/g]
1. segrevanje						
0	/	/	/	98,3	0,107	/
24	/	/	/	106	0,031	-0,03
48	44,8	0,079	/	109,2	0,045	/
96	47,5	0,191	/	110,9	0,071	/
192	46,2	0,38	/	111,8	0,089	-0,01
720	40,6	0,179	/	115,9	0,084	-0,02
2. segrevanje						
0	/	/	/	125,8	0,134	/
24	/	/	/	125,9	0,131	/
48	/	/	/	125,4	0,135	/
96	/	/	/	126,3	0,127	/
192	/	/	/	126,7	0,14	/
720	/	/	/	126,7	0,126	/

Tabela 12: Rezultati DSC analiz notranjega dela statorja Grivory

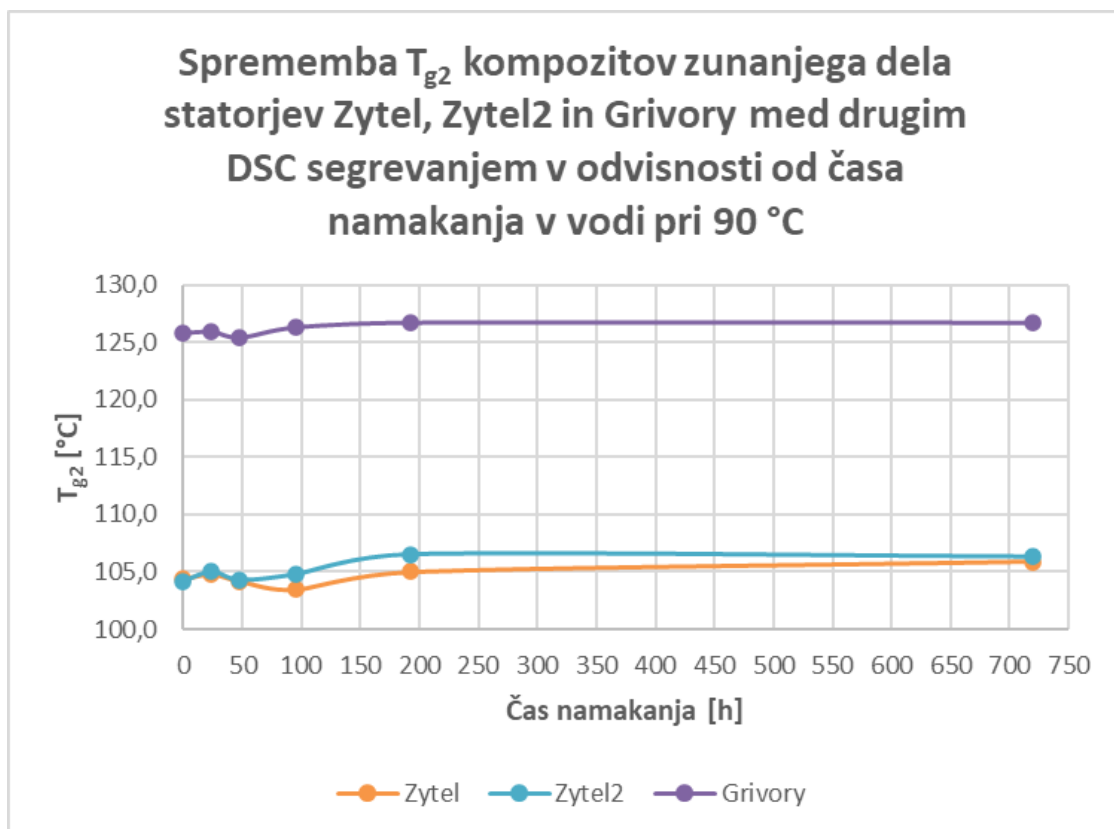
Čas namakanja [h]	T_{g1} [°C]	ΔC_{p1} [J/gK]	H_{rel1} [J/g]	T_{g2} [°C]	ΔC_{p2} [J/gK]	H_{rel2} [J/g]
1. segrevanje						
0	/	/	/	121,8	0,112	/
24	/	/	/	102,3	0,047	/
48	/	/	/	105,7	0,02	-0,08
96	/	/	/	110,4	0,097	/
192	42,5	0,086	/	111,8	0,082	/
720	48,1	0,158	/	117,1	0,106	-0,08
2. segrevanje						
0	/	/	/	126,8	0,144	/
24	/	/	/	125,6	0,135	/
48	/	/	/	126,1	0,137	/
96	/	/	/	126,6	0,127	/
192	/	/	/	126,7	0,143	/
720	/	/	/	127,2	0,141	/

Pri vseh statorjih trend T_{g2} med prvim segrevanjem kaže na povišanje s časom navlaževanja pri 90 °C, razen pri meritvi začetne T_{g2} (pred navlaževanjem) notranjega

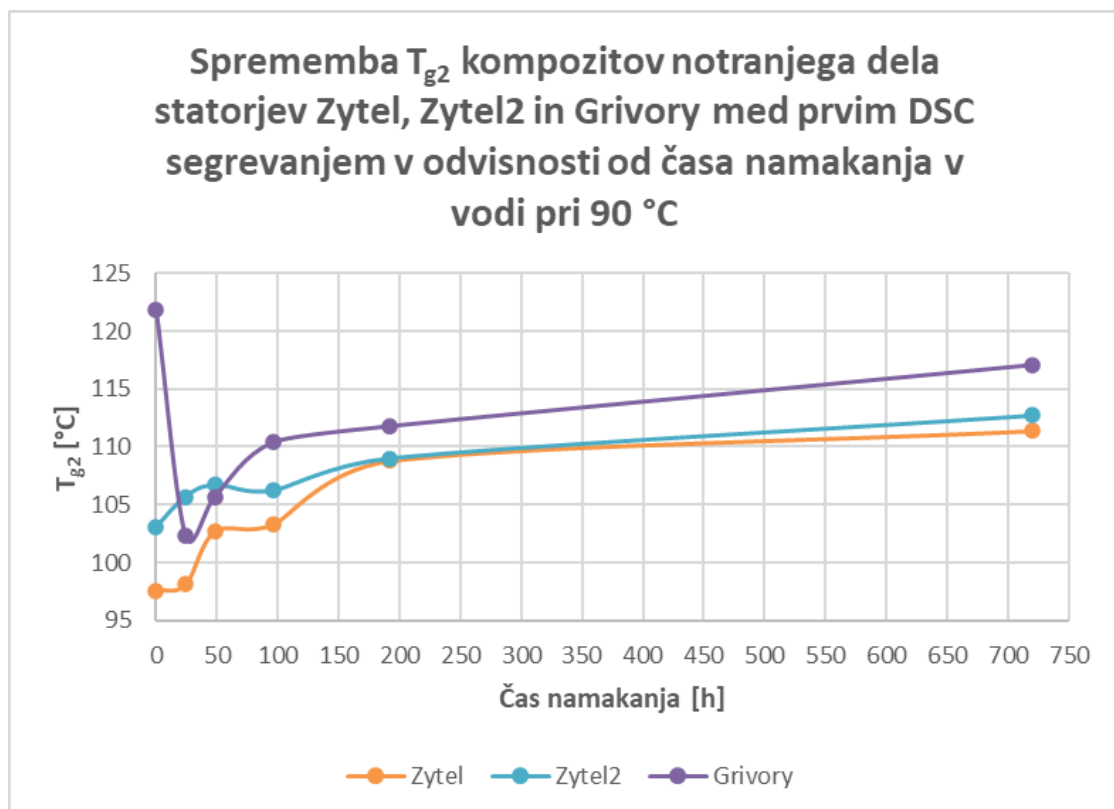
dela Grivory. Tako kot pri epruvetah tega trenda glede na hipotezo nismo pričakovali. Pri vseh satorjih je začetna T_{g2} notranjega dela višja od zunanjega dela. Do tega verjetno pride, ker se notranji del kosa ohlaja počasneje in ima zaradi tega več časa za kristalizacijo, kar se odraža v višji T_{g2} . Ta učinek je zelo velik pri primerjavi začetnih T_{g2} zunanjega in notranjega dela Grivory. Učinek temperature taline je velik pri primerjavi med notranjima deloma satorjev Zytel (brizgan pri 325 °C) in Zytel2 (brizgan pri 345 °C), kjer ima sator Zytel2 5,5 °C višjo začetno T_{g2} od satorja Zytel. Pri primerjavi začetnih T_{g2} zunanjih delov ta učinek ni izražen, kar kaže na to, da se površina kosa verjetno ohladi tako hitro, da temperatura taline med brizganjem nima pomenljivega učinka. Ta opažanja se skladajo z navedeno hipotezo, da bodo imeli vzorci, ki so imeli več časa za ohlajanje, višjo temperaturo steklastega prehoda zaradi višje stopnje kristaliničnosti. Pri zunanjem delu satorja Grivory trend povečanja T_{g2} poteka od samega začetka navlaževanja pri 90 °C, medtem ko pri notranjem delu T_{g2} najprej pade na malo več kot 100 °C in se nato začne nazaj dvigovati. Razlog za to razliko je verjetno enak kot pri prvem segrevanju epruvet, kjer se je povečanje T_{g2} začelo šele, ko je vzorec dosegel dovolj nizko vrednost, razen če je bila ta že na začetku dovolj nizka. Med drugim segrevanjem se je zgodilo enako kot pri epruvetah, razlike v T_{g2} med notranjimi in zunanjimi deli satorjev pa so izginili. Med drugim segrevanjem je bila T_{g2} notranjih in zunanjih delov Zytel in Zytel2 satorjev približno 105 °C in notranjih in zunanjih delov Grivory satorjev 126 °C. Ti rezultati so prikazani na slikah 67, 68, 69 in 70.



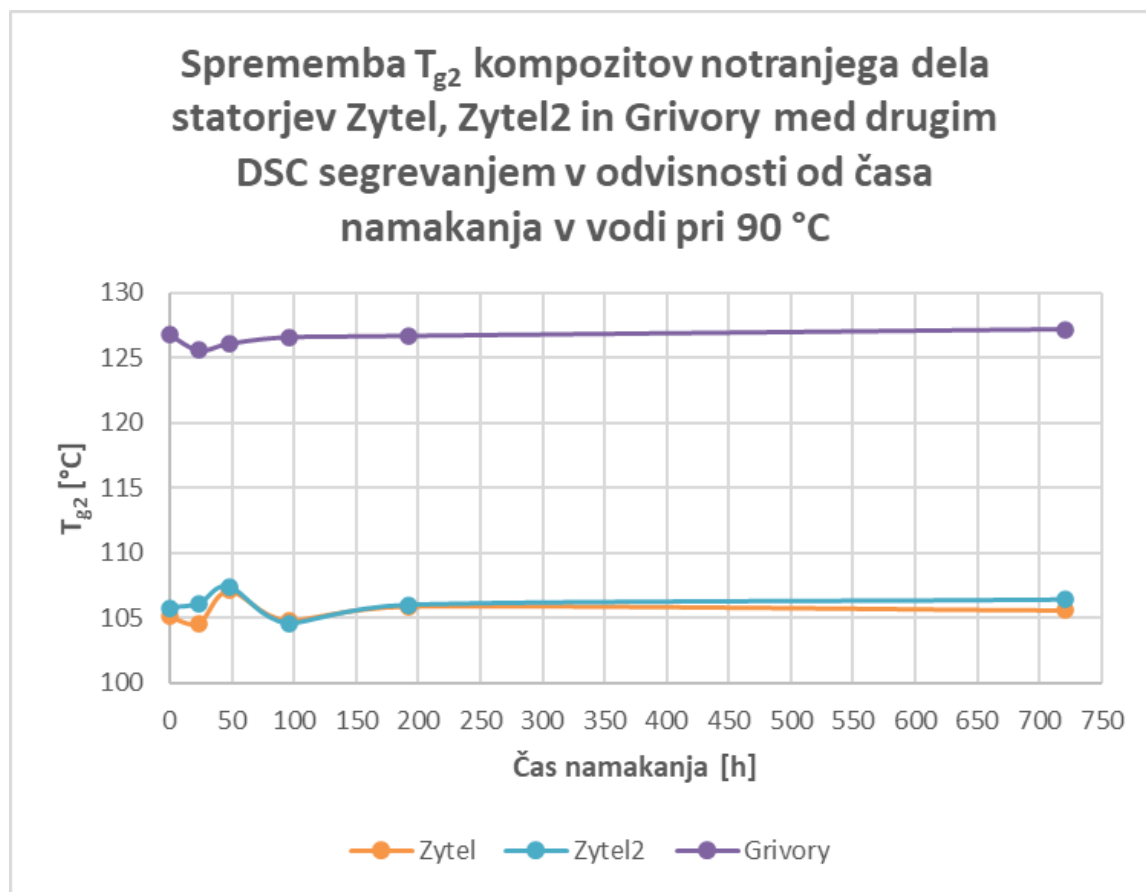
Slika 67: Graf spremembe T_{g2} zunanjega dela satorjev Zytel, Zytel2 in Grivory med prvim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C



Slika 68: Graf spremembe T_{g2} zunanega dela satorjev Zytel, Zytel2 in Grivory med drugim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C

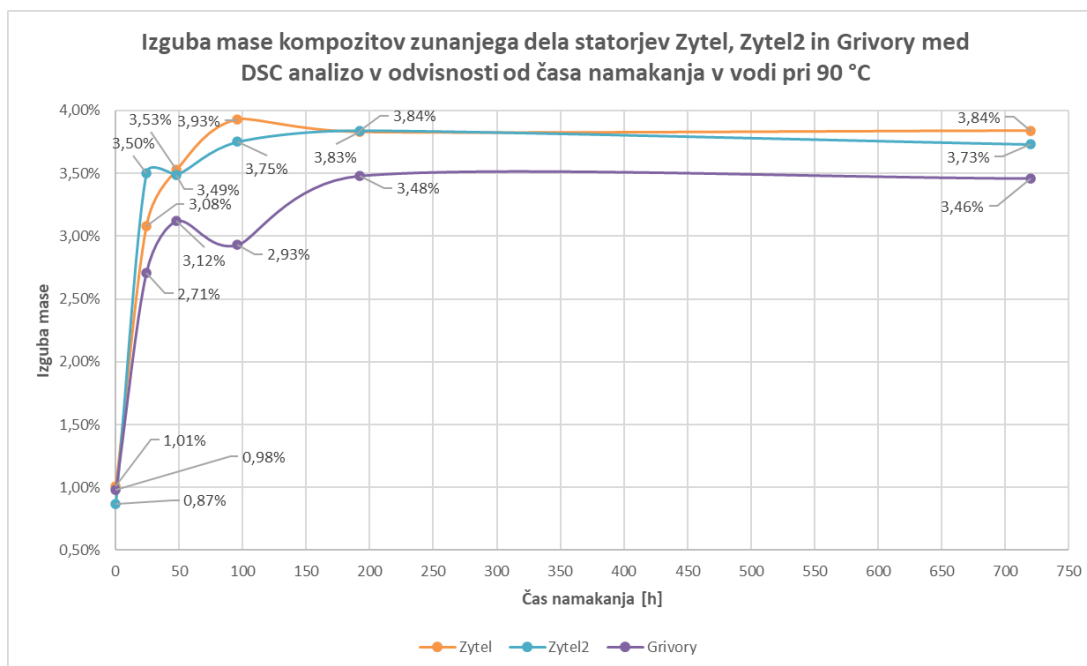


Slika 69: Graf spremembe T_{g2} notranjega dela satorjev Zytel, Zytel2 in Grivory med prvim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C

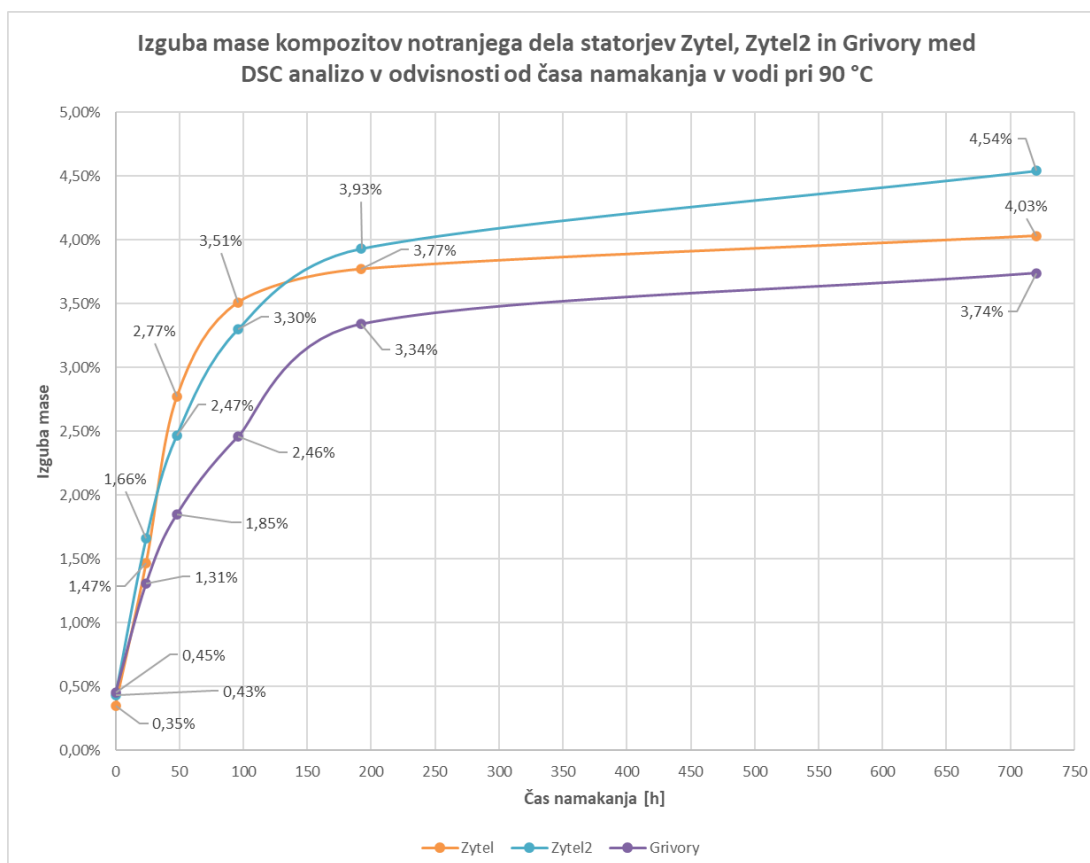


Slika 70: Graf spremembe T_{g2} notranjega dela statorjev Zytel, Zytel2 in Grivory med drugim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C

Sliki 71 in 72 prikazujeta izgubo mase vzorcev zunanjih in notranjih delov statorjev Zytel, Zytel2 in Grivory v odvisnosti od časa namakanja pri 90 °C. Trendi izgube mase kažejo, da se zunanji deli statorjev navlažujejo hitreje kot notranji deli, kar je smiselno, saj je potrebno več časa, da voda prodre globlje v kompozit. Čeprav se notranji deli navlažujejo počasneje, je njihova izguba mase med DSC analizo po 30 dneh navlaževanja pri 90 °C večja kot pri zunanjih delih. Trend kaže tudi, da se notranji deli po 30 dneh še vedno navlažujejo, čeprav je njihova izguba mase po tem času že večja kot pri zunanjih delih, kjer se je po tem času trend navlaževanja že ustalil. Razlog za to bi lahko bil, da notranji deli bolje ohranjajo vlago po izvzemu vzorcev iz vode med testom, saj ima voda daljšo pot do površine. Med navlaževanjem notranjih delov Zytel in Zytel2 statorjev je vidna rahla razlika v trendu in končno vrednostjo izgube mase med DSC analizo, kjer se notranji deli Zytel statorja bolj navzamejo vode v primerjavi s Zytel2. To je lahko posledica bolj kristalinične in stisnjene molekulske strukture kompozita Zytel2 statorja, ki bi dopuščala manjšo vsebnost vode, kar je pričakovano pri vzorcih, ki imajo v orodju več časa za ohlajanje, kot opisuje navedena hipoteza tega magistrskega dela. Iz endotermnih vrhov izparevanja vode na DSC grafih nismo mogli določiti vsebnosti vode, ker so te vrhove prekrivale T_g .



Slika 71: Izguba mase vzorcev zunanjih delov satorjev Zytel, Zytel2 in Grivory med celotno DSC analizo v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C



Slika 72: Izguba mase vzorcev notranjih delov satorjev Zytel, Zytel2 in Grivory med celotno DSC analizo v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C

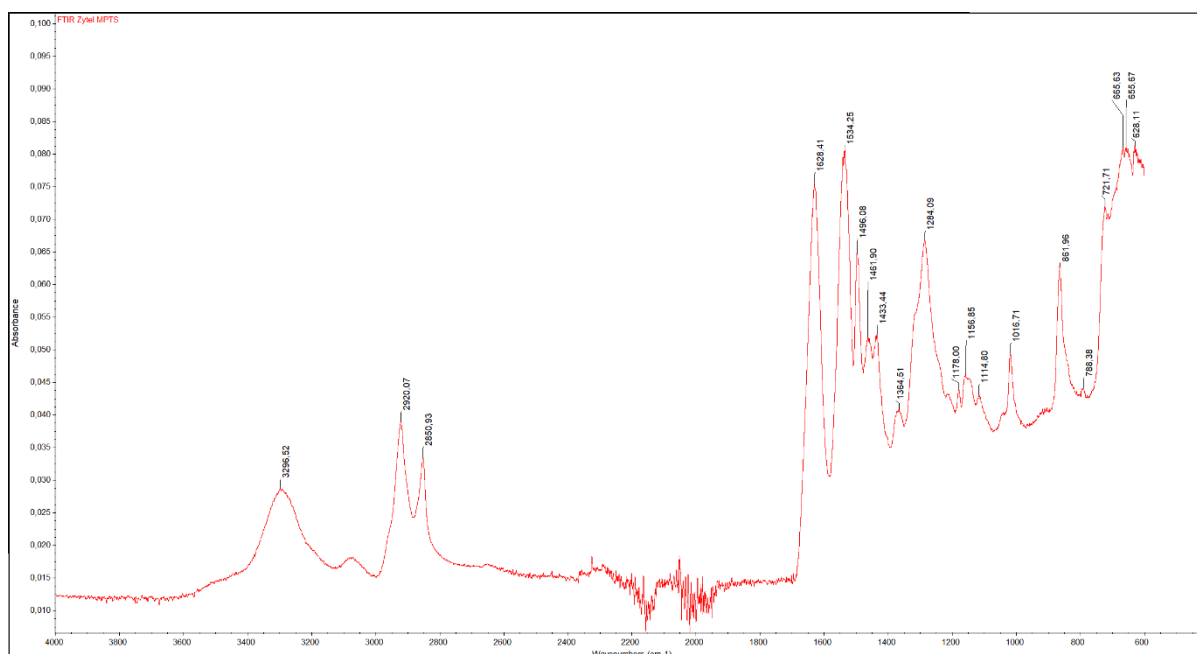
TMA in DSC analize so se izkazale za primerne za vzorce, s katerimi smo rokovali v tem magistrskem delu.

4.4 FTIR

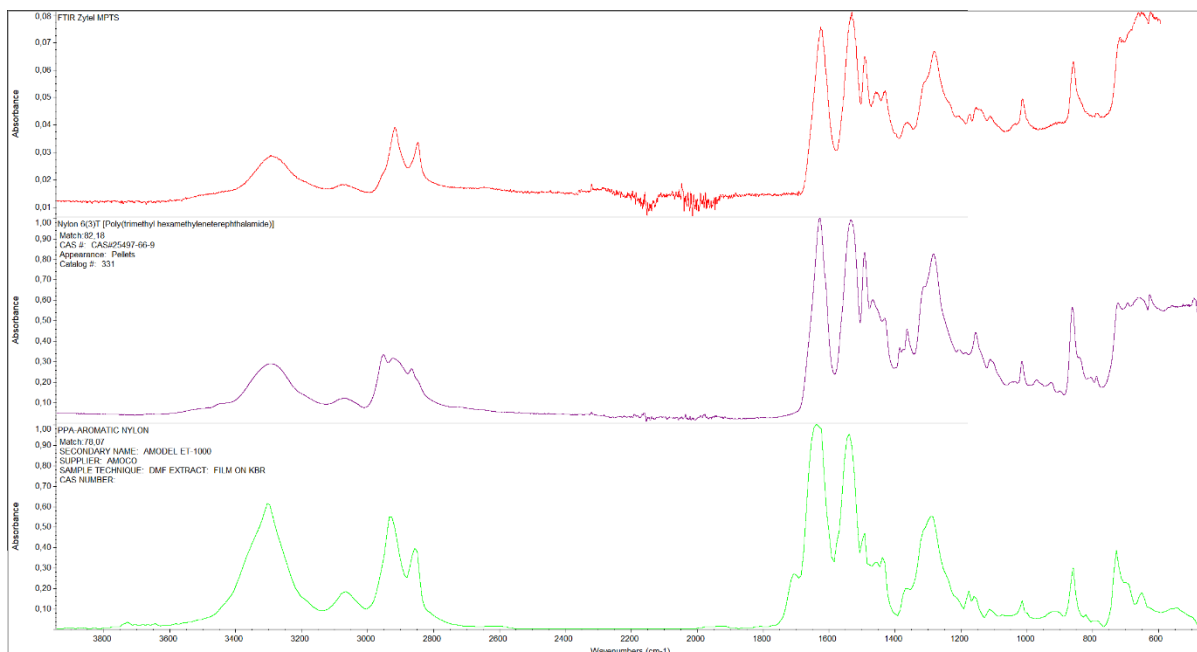
4.4.1 Epruvete

Grafi FTIR spektrov epruvet pred testom navlaževanja z označenimi vrhovi in primerjave teh grafov z grafi FTIR spektrov referenčnih materialov z najboljšim ujemanjem so prikazani na slikah 73, 74, 75, 76, 77 in 78. Spektra Zytel in Grivory sta kot pričakovano zelo podobna, saj sta oba kompozita na osnovi PPA polimera, čeprav je formulacija teh polimerov rahlo drugačna. Spektra Zytel in Grivory epruvet se glede na karakteristične vrhove dobro ujemata s PPA vzorci iz referenčne knjižnice in Fortron dobro z referenčnim vzorcem PPS.

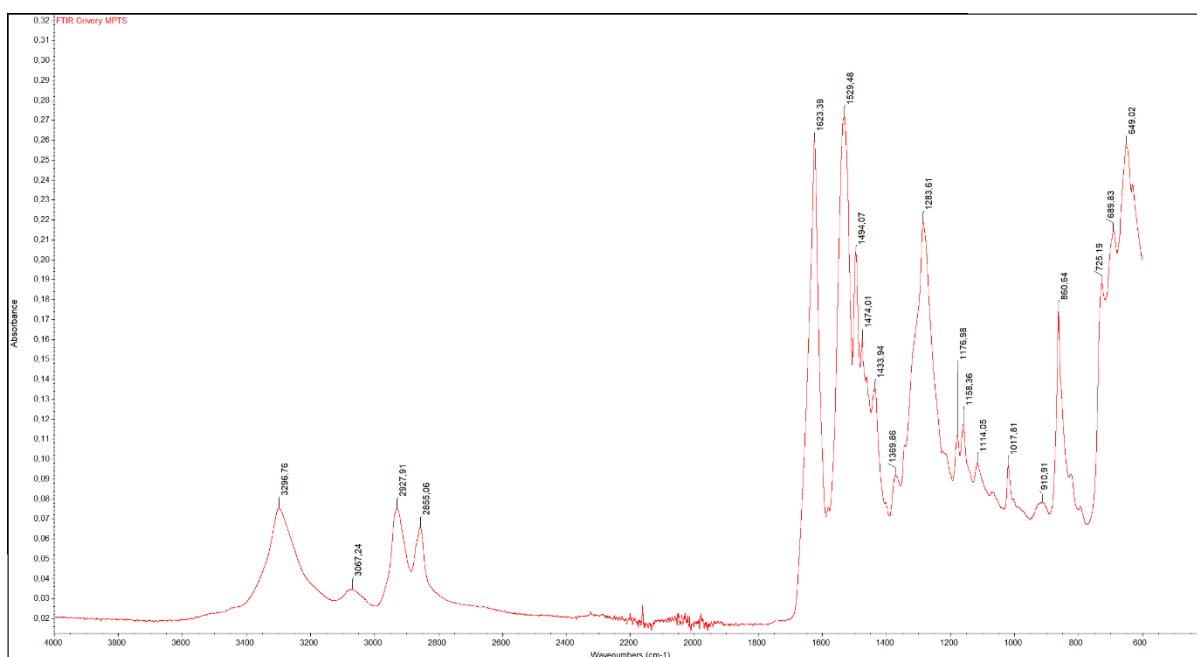
Med testom navlaževanja epruvet in statorjev pri 90 °C nismo opazili pomenljive razlike v FTIR spektru, za katero bi lahko trdili, da je rezultat navzemanja vlage. Možnost tega je bila tudi ena izmed omejitev tega magistrskega dela. Ta problem smo pričakovali pri PPS kompozitu Fortron, ker je PPS znan po nizki dovzetnosti za vlago, ne pa tudi pri PPA kompozitoma Zytel in Grivory, ki sta precej bolj dovzetna za vlago. Analiza FTIR se je zdela sicer primerna, vendar bi morda razliko med navlaževanjem opazili le pri drugačni metodi analize FTIR, kot je na primer transmisija, ali pri drugačni pripravi vzorca kot na primer v obliki KBr tabletke. Vendarle so slike grafov FTIR spektrov epruvet med testom navlaževanja v prilogi 6, ter slike grafov FTIR spektrov zunanjih in notranjih delov statorjev v prilogi 7. Za vsak set vzorcev so grafi poravnani glede na bazno linijo, da je lažje opaziti razlike med vrhovi spektrov.



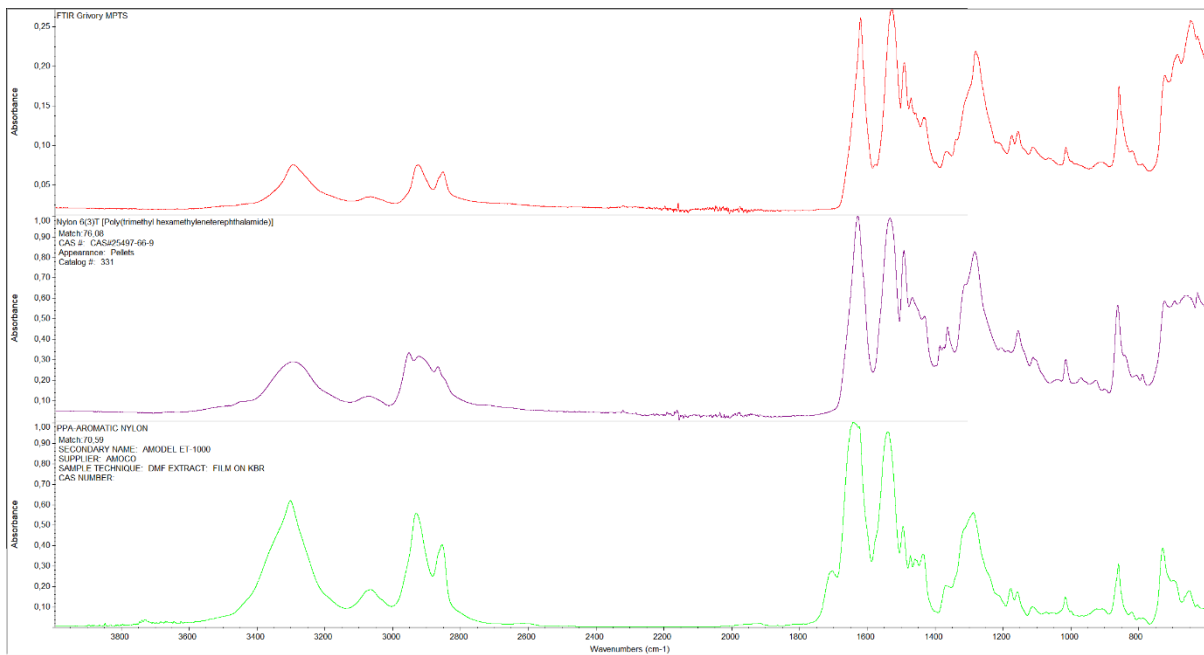
Slika 73: Graf FTIR spektra epruvete Zytel pred testom navlaževanja z označenimi vrhovi



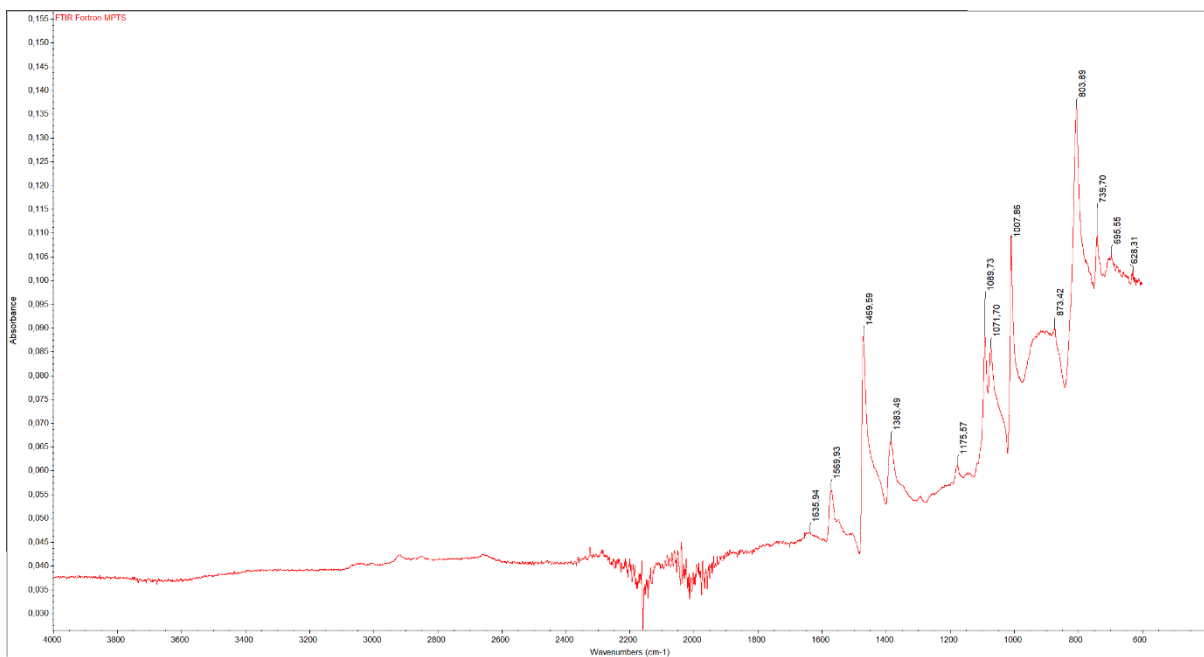
Slika 74: Graf FTIR spektra epruvete Zytel pred testom navlaževanja v primerjevi z najboljšo ujemajočimi se grafi FTIR spektrov referenčnih materialov v knjižnici



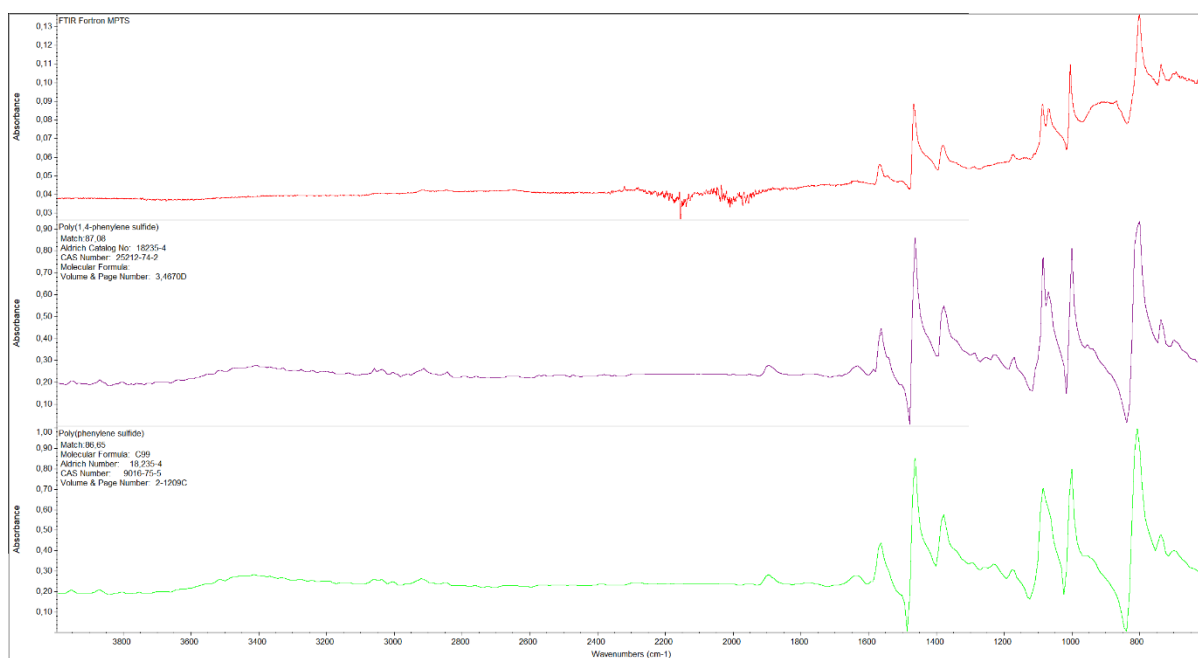
Slika 75: Graf FTIR spektra epruvete Grivory pred testom navlaževanja z označenimi vrhovi



Slika 76: Graf FTIR spektra epruvete Grivory pred testom navlaževanja v primerjevi z najboljšimi ujemačimi se grafi FTIR spektrov referenčnih materialov v knjižnici



Slika 77: Graf FTIR spektra epruvete Fortron pred testom navlaževanja z označenimi vrhovi



Slika 78: Graf FTIR spektra epruvete Fortron pred testom navlaževanja v primerjevi z najboljše ujemačimi se grafi FTIR spektrov referenčnih materialov v knjižnici

5 SKLEP

V tem magistrskem delu smo z različnimi tehnikami analize določili lastnosti dveh PPA in enega PPS kompozita. S temi kompoziti smo na prototipnem orodju skušali z različnimi parametri zabrizgati statorje vodne črpalke, da smo testirali izvedljivost uporabe teh kompozitov za ta izdelek in vpliv brizgalnih parametrov na kakovost kompozita v izdelku. Na epruvetah in zabrizganih statorjih smo izvedli test navlaževanja v destilirani vodi pri 90 °C, ki je trajal 30 dni, in med njim analizirali vzorce teh epruvet in statorjev, da smo določili tudi vpliv vode in povišane temperature na prej določene lastnosti.

Nekatere lastnosti kompozitov, ki smo jih izmerili, kot sta na primer T_g in CTE , se niso skladale z vrednostmi, navedenimi na tehničnih listih, ki smo jih dobili od dobaviteljev kompozitov, kar smo glede na hipotezo pričakovali. Razlog za to bi lahko bili različni vzorci, parametri in tehnike analize, ki so jih uporabili dobavitelji in bi vplivali na rezultat.

Rezultati so pokazali, da mesto kompozita v izdelku in temperatura brizganja vplivata na T_g kompozita. Deli kompozita, ki so globlje v brizganem kosu, so imeli višje vrednosti kot deli ob steni kosa. Prav tako so imeli višje vrednosti kosi, ki so bili zabrizgani z višjo temperaturo taline, vendar le v notranjosti kosa. Oba dejavnika, ki sta imela vpliv, povečata čas ohlajevanja kompozita med brizganjem, kar se sklada s hipotezo, da daljši čas ohlajevanja povzroči višji T_g .

Predpostavili smo, da bodo lastnosti kompozitov padale med testom navlaževanja pri 90 °C. V večini primerov je bila ta hipoteza potrjena, razen v primerih T_g , ki smo jih izmerili z DSC, in v primeru raztezka ob zlomu med upogibnim testom za kompozit Zytel. Ko so vzorci kompozitov pred testom imeli visok T_g , se je ta med testom znižal rahlo po 100 °C, nato pa začel nazaj naraščati. T_g vzorcev, ki so že na začetku imeli dovolj nizek T_g , je med testom le naraščal. Predpostavili smo, da je razlog za to vpliv vode kot mehčalnega sredstva polimerne matrice, ki najprej zniža visok T_g in ko ta doseže dovolj nizko vrednosti, ki je rahlo nad temperaturo testa, polimerna matrica začne kristalizirati, kar se odraža v povišanju T_g .

Iz rezultatov testa brizganja smo ugotovili, da za brizganje takega izdelka, kot je stator vodne črpalke, PPS kompozit Fortron ni primeren, čeprav je bil izmed vseh najbolj odporen na absorpcijo vlage, spremembo mehanskih lastnosti zaradi vlage in povišane temperature ter imel najmanjši CTE . Med PPA kompozitoma je bilo lažje brizgati kompozit Zytel, vendar so rezultati analiz pokazali, da je v večini lastnosti to najslabša izbira. PPA kompozit Grivory smo lahko uspešno zabrizgali in se je v večini lastnosti izkazal za boljšega kot Zytel, zato ima ta kompozit največji potencial za brizganje naših statorjev vodne črpalke.

To raziskavo bi lahko še dodatno razširili tako, da bi podaljšali čas namakanja v vodi, saj smo v nekaterih primerih opazili, da se trend spremembe mehanskih lastnosti in vsebnosti vlage še ni popolnoma ustalil. Prav tako bi lahko pri TMA izvedli dvojno

segrevanje do temperature pod tališčem, da bi morda opazili učinke, ki jih pri prvem segrevanju nismo. Pri FTIR analizi bi lahko preizkusili druge metode priprave vzorca in analize, saj z ATR metodo nismo zaznali povečevanja vsebnosti vlage v kompozitu. Ugotovitve v tem delu bi bilo dobro potrditi z izvedbo TMA in DSC analiz v paralelkah, da bi lahko rezultatom dodelili tudi statistični raztros. Z dodatno temperaturno in časovno modulacijo hitrosti segrevanja na DSC (TOPEM®) bi s pomočjo meritev lahko natančno določili vsebnost vlage v posameznem vzorcu, dodatno bi s pomočjo stopnice pri zvišanju krivulje za specifično toploto pri konstantnem tlaku določili T_g . S tem bi lahko tudi z večjo stopnjo gotovosti trdili, da T_g pada in narašča, kot smo opazili v tem delu. Kot novo hipotezo bi lahko postavili to opažanje padanja in naraščanja T_g , in s TMA ter DSC analizami v paralelkah in s statistično obdelavo to hipotezo tudi potrdili ali ovrgli.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] D. Glasscock, W. Atolino, G. Kozielski, M. Martens, High Performance Polyamides Fulfill Demanding Requirements for Automotive Thermal Management Components, 2008.
- [2] Q. C. P. Bourgogne, V. Bouchart, P. Chevrier, E. Dattoli, Influence of temperature and cooling liquid immersion on the mechanical behavior of a PPS composite: experimental study and constitutive equations, SN Appl Sci. 2 (2020). <https://doi.org/10.1007/s42452-020-2160-2>.
- [3] A. Isaincu, D. Micota, L. Marsavina, On the Fracture Toughness of PPS and PPA Reinforced with Glass Fiber, in: Procedia Structural Integrity, Elsevier B. V., 2022: pp. 646–655. <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.05.073>.
- [4] ir R. Marc Huisman, I. Bert Havenith, Plastic Solutions to Meet Sustainability Trends and Needs in the Automotive Area, 2010.
- [5] M. Gonzalez De Gortari, A. Rodriguez-Urbe, M. Misra, A. K. Mohanty, Insights on the structure-performance relationship of polyphthalamide (PPA) composites reinforced with high-temperature produced biocarbon, RSC Adv. 10 (2020), 26917–26927. <https://doi.org/10.1039/d0ra03629c>.
- [6] L. S. Montagna, M. Y. Kondo, E. S. Callisaya, C. Mello, B. R. de Souza, A. P. Lemes, E. C. Botelho, M. L. Costa, M. C. de Sampaio Alves, M. V. Ribeiro, M. C. Rezende, A review on research, application, processing, and recycling of PPS based materials, Polimeros. 32 (2022). <https://doi.org/10.1590/0104-1428.20210108>.
- [7] A. A. Collyer, High temperature engineering thermoplastics, Progress in Rubber and Plastics Technology. 5 (1989), 36–87. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-3201-2.00008-2>.
- [8] Using polyphenylene sulphide in high-performance pumps, 2002. www.worldpumps.com.
- [9] D. W. Madden, Designing for Chemical and Thermal Resistance with Polyphenylene Sulfide (PPS) Compounds. 400, Commonwealth Drive, Warrendale 15096-0001 PA, 1991. <https://doi.org/https://doi.org/10.4271/910105>.
- [10] D. Kim, POLYPHENYLENE SULFIDE (PPS) MARKET STUDY, 2010.
- [11] J. R. Miller, J. S. Dix, V. C. Vives, Resistance of 40% Glass-Reinforced PPS to Automotive Underhood Fluids, 1981. <https://doi.org/https://doi.org/10.4271/811356>.
- [12] A. S. Shabaev, S. Y. Khashirova, R. M. Mamkhegov, M. T. Bashorov, B. I. Kunizhev, A. H. Malamatov, The effect of heat treatment regimes of polyphenylene sulfides on their thermal properties, in: Key Eng Mater, Trans Tech Publications Ltd, 2019: pp. 72–77. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.816.72>.

- [13] M. Dündar, Z. Ayparçasi, Investigation of the Machinability Behavior of % 40 Glass Fiber Reinforced Polyphthalamide Matrix Composite, 2015. <https://www.isites.info/PastConferences/ISITES2015/ISITES2015/papers/A8-ISITES2015ID254.pdf>.
- [14] M. Yousfi, M. Dkier, M. Colella, K. Lamnawar, A. Maazouz, Composites based on polyphthalamides matrices and continuous glass fibers: structure-processing and properties relationships, *International Journal of Material Forming*. 14 (2021), 175–190. <https://doi.org/10.1007/s12289-020-01564-x>.
- [15] B. Cetin, A. E. Sahin, N. G. Karsli, T. Yilmaz, T. Sinmazcelik, I. Curgul, Improvement of the toughness and crack propagation resistance properties of poly(phenylene sulfide), in: *Acta Phys Pol A, Polish Academy of Sciences*, 2016: pp. 683–686. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.129.683>.
- [16] J. P. Jog, V. M. Nadkarni, Crystallization Kinetics of Polyphenylene Sulfide*, 1985. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/app.1985.070300310>.
- [17] S. Joannès, L. Mazé, A. R. Bunsell, A concentration-dependent diffusion coefficient model for water sorption in composite, *Compos Struct*. 108 (2014), 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2013.09.007>.
- [18] J. Slapnik, T. Wilhelm, Optimiranje lastnosti brizganih izdelkov iz polifenilen sulfida (PPS) s faktorskim dizajnom eksperimenta Tailoring properties of photopolymers for additive manufacturing with factorial design of experiments View project Biobased compatibilizers View proje, in: 2017. <https://www.researchgate.net/publication/317637944>.
- [19] M. R. Greer, C. Phillips, C. Co, A. Reaume, G. Kowalski, F. M. Company, The importance of Mold Temperature on the properties of PPS Parts, *Society of Plastics Engineers*. (2010), 504–508.
- [20] M. Huskić, D. Kusić, I. Pulko, B. Nardin, Determination of residual stresses in amorphous thermoplastic polymers by DMA, *J Appl Polym Sci*. (2022), 1–8. <https://doi.org/10.1002/app.53210>.
- [21] M. A. Mohamed, J. Jaafar, A. F. Ismail, M. H. D. Othman, M. A. Rahman, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, Elsevier B. V., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>.
- [22] A. Subramanian, L. Rodriguez-saona, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, 2009.
- [23] A. Fortunato, DSC: History, instruments and devices, Woodhead Publishing Limited, 2013. <https://doi.org/10.1533/9781908818348.169>.
- [24] M. Wagner, Thermomechanical Analysis, 2017. <https://doi.org/10.3139/9781569906446.011>.
- [25] J. James, Thermomechanical Analysis and Its Applications, Elsevier Inc., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46139-9.00007-4>.

-
- [26] A. W. Christiansen, J. Lilley, J. B. Shortall, A three point bend test for fibre-reinforced composites, *Fibre Science and Technology*. 7 (1974), 1–13. [https://doi.org/10.1016/0015-0568\(74\)90002-5](https://doi.org/10.1016/0015-0568(74)90002-5).
- [27] E. Sideridis, G. A. Papadopoulos, Short-beam and three-point-bending tests for the study of shear and flexural properties in unidirectional-fiber-reinforced epoxy composites, *J Appl Polym Sci*. 93 (2004), 63–74. <https://doi.org/10.1002/app.20382>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Svetovna poraba termoplastov leta 2009 [10]	5
Slika 2: Reakcija sinteze PPS [7]	7
Slika 3: Čas kristalizacije PPS v odvisnosti od temperature [16]	10
Slika 4: Sproščanje vodika iz PPS med segrevanjem [12]	11
Slika 5: Sproščanje ogljikovega dioksida iz PPS med segrevanjem [12]	11
Slika 6: Sproščanje vode iz PPS med segrevanjem [12]	12
Slika 7: Sproščanje vode iz različno sušenih vzorcev PPS med segrevanjem [12]	13
Slika 8: Reakcija nascentnega vodika s polimerno verigo PPS [12]	13
Slika 9: Sproščanje vodikovega sulfida iz različno sušenih vzorcev PPS med segrevanjem [12]	14
Slika 10: Načini reciklaže PPS in njegovih kompozitov [6]	14
Slika 11: Vpliv longitudinalne, naključne in transverzalne orientacije vlaken na togost PPS kompozita v primerjavi z matrico [2]	16
Slika 12: Spreminjanje natezne trdnosti različnih formulacij PPS ob 12-mesečni izpostavljenosti motornem olju pri 149 °C [9]	17
Slika 13: Spreminjanje upogibne trdnosti različnih formulacij PPS ob 12-mesečni izpostavljenosti motornem olju pri 149 °C [9]	17
Slika 14: Spreminjanje natezne trdnosti PPS kompozita s 40 % steklenih vlaken ob izpostavljenosti 85/15 mešanici bencin/alkohol pri 121 °C [11]	18
Slika 15: Spreminjanje natezne trdnosti PPS kompozita s 40 % steklenih vlaken ob izpostavljenosti bencinu z 8 % dodanega metil t-butil etra pri 121 °C [11]	18
Slika 16: Spreminjanje upogibne trdnosti PPS kompozita s 40 % steklenih vlaken ob izpostavljenosti vodi pri različnih temperaturah [11]	19
Slika 17: Spreminjanje natezne in upogibne trdnosti PPS matrice brez vlaken ob izpostavljenosti vodi pri 93 °C [11]	20
Slika 18: Spreminjanje upogibne trdnosti PPS kompozita s 40 % steklenih vlaken ob izpostavljenosti vodi pri 120 °C in hladilnem sredstvu pri 125 °C [11]	20
Slika 19: Spreminjanje natezne trdnosti različnih formulacij PPS ob 12-mesečni izpostavljenosti tekočini zavornega sistema pri 121 °C [9]	21
Slika 20: Spreminjanje upogibne trdnosti različnih formulacij PPS ob 12-mesečni izpostavljenosti tekočini zavornega sistema pri 121 °C [9]	21
Slika 21: Spreminjanje natezne trdnosti različnih formulacij PPS ob 12-mesečni izpostavljenosti tekočini menjalnika pri 121 °C [9]	22

Slika 22: Spreminjanje upogibne trdnosti različnih formulacij PPS ob 12-mesečni izpostavljenosti tekočini menjalnika pri 121 °C [9]	22
Slika 23: Kemijska struktura primerov alifatskih poliamidov [1]	23
Slika 24: Kemijska struktura TK in IK [1]	24
Slika 25: Kemijska struktura primerov PPA kopolimerov [1]	25
Slika 26: Seznam primerjave lastnosti nekaterih PPA kopolimerov in alifatskih poliamidov [1]	26
Slika 27: PPA propeler vodne črpalke [1]	26
Slika 28: PPA vodni ventil [1]	27
Slika 29: Lom PPA kompozita v smeri vlaken in prečno na njih [3]	28
Slika 30: Upogibni moduli raznih PPA in PA polimerov [1]	29
Slika 31: Pospešeno upogibno lezenje, določeno z DMA pri 150 °C in 28 MPa [1]	29
Slika 32: Spreminjanje nateznega modula PA6T/DT, PA6T/6I/66 in PA66 kompozitov med izpostavljenostjo hladilnem sredstvu pri 130 °C [1]	30
Slika 33: Shema delovanja FTIR instrumenta [21]	32
Slika 34: Postavitev elementov DSC inštrumenta [23]	33
Slika 35: Sestavni deli TMA inštrumenta [24]	34
Slika 36: Shematski prikaz tritočkovnega upogiba z označenimi obremenitvami P na prednjem pogledu in označenima širino in globino vzorca na pogledu vzdolž vzorca [26]	35
Slika 37: Suha in mokra stran vzorca statorja vodne črpalke, zabrizganega s kompozitom Zytel	37
Slika 38: Suha in mokra stran vzorca statorja vodne črpalke, zabrizganega s kompozitom Grivory	38
Slika 39: Suha in mokra stran vzorca statorja vodne črpalke, zabrizganega s kompozitom Fortron	38
Slika 40: Avtoklav CertoClav MultiControl 2	39
Slika 41: Vzorci epruvet v kletki avtoklava	40
Slika 42: Tehtanje epruvete s posebnim nastavkom na tehtnici Mettler XPR26DR	41
Slika 43: Univerzalni preizkuševalni stroj Zwick Roell Z050	42
Slika 44: TMA/SDTA 2+	43
Slika 45: Vzorci, pripravljeni iz epruvete za meritev v različnih smereh glede na orientacijo vlaken	43
Slika 46: Mesto, s katerega smo vzeli vzorce za DSC analizo	44

Slika 47: Primer vzorca, vstavljenega v TMA inštrument za analizo	44
Slika 48: DSC 3	45
Slika 49: Vzorec, vstavljen za DSC analizo z referenčnim lončkom	46
Slika 50: Nicolet iS50 FT-IR	46
Slika 51: Primer vzorca na kristalu ATR nastavka	47
Slika 52: Sprememba mas epruvet iz kompozitov Zytel, Grivory in Fortron v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	48
Slika 53: Sprememba elastičnega modula epruvet iz kompozitov Zytel, Grivory in Fortron v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	50
Slika 54: Sprememba upogibne napetosti epruvet iz kompozitov Zytel, Grivory in Fortron v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	51
Slika 55: Sprememba raztezka ob zlomu epruvet iz kompozitov Zytel, Grivory in Fortron v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	53
Slika 56: Graf spremembe CTE kompozitov Zytel, Grivory in Fortron vzporedno z vlakni med 10–30 °C v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	57
Slika 57: Graf spremembe CTE kompozitov Zytel, Grivory in Fortron prečno na vlakna od strani epruvet med 10–30 °C v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	58
Slika 58: Graf spremembe CTE kompozitov Zytel, Grivory in Fortron prečno na vlakna z vrha epruvet med 10–30 °C v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	58
Slika 59: Graf spremembe CTE kompozitov Zytel, Grivory in Fortron vzporedno z vlakni med 60–80 °C v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	59
Slika 60: Graf spremembe CTE kompozitov Zytel, Grivory in Fortron prečno na vlakna od strani epruvet med 60–80 °C v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	59
Slika 61: Graf spremembe CTE kompozitov Zytel, Grivory in Fortron prečno na vlakna z vrha epruvet med 60–80 °C v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	60
Slika 62: Graf spremembe T_{g2} epruvet kompozitov Zytel, Grivory in Fortron med prvim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	63
Slika 63: Graf spremembe T_{g2} epruvet kompozitov Zytel, Grivory in Fortron med drugim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	64
Slika 64: Graf spremembe ΔC_{p2} epruvet kompozitov Zytel, Grivory in Fortron med prvim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	64
Slika 65: Graf spremembe ΔC_{p2} epruvet kompozitov Zytel, Grivory in Fortron med drugim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	65
Slika 66: Izguba mase vzorcev epruvet kompozitov Zytel, Grivory in Fortron med celotno DSC analizo v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	66

Slika 67: Graf spremembe T_{g2} zunanjega dela statorjev Zytel, Zytel2 in Grivory med prvim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	70
Slika 68: Graf spremembe T_{g2} zunanjega dela statorjev Zytel, Zytel2 in Grivory med drugim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	71
Slika 69: Graf spremembe T_{g2} notranjega dela statorjev Zytel, Zytel2 in Grivory med prvim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	71
Slika 70: Graf spremembe T_{g2} notranjega dela statorjev Zytel, Zytel2 in Grivory med drugim segrevanjem DSC analize v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	72
Slika 71: Izguba mase vzorcev zunanjih delov statorjev Zytel, Zytel2 in Grivory med celotno DSC analizo v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	73
Slika 72: Izguba mase vzorcev notranjih delov statorjev Zytel, Zytel2 in Grivory med celotno DSC analizo v odvisnosti od časa namakanja v vodi pri 90 °C	73
Slika 73: Graf FTIR spektra epruvete Zytel pred testom navlaževanja z označenimi vrhovi	74
Slika 74: Graf FTIR spektra epruvete Zytel pred testom navlaževanja v primerjevi z najboljšimi ujemajočimi se grafi FTIR spektrov referenčnih materialov v knjižnici	75
Slika 75: Graf FTIR spektra epruvete Grivory pred testom navlaževanja z označenimi vrhovi	75
Slika 76: Graf FTIR spektra epruvete Grivory pred testom navlaževanja v primerjevi z najboljšimi ujemajočimi se grafi FTIR spektrov referenčnih materialov v knjižnici	76
Slika 77: Graf FTIR spektra epruvete Fortron pred testom navlaževanja z označenimi vrhovi	76
Slika 78: Graf FTIR spektra epruvete Fortron pred testom navlaževanja v primerjevi z najboljšimi ujemajočimi se grafi FTIR spektrov referenčnih materialov v knjižnici	77
Slika 79: TMA analiza epruvet kompozita Zytel v smeri vzporedno z vlakni pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	92
Slika 80: TMA analiza epruvet kompozita Zytel v smeri prečno na vlakna od strani epruvet pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	93
Slika 81: TMA analiza epruvet kompozita Zytel v smeri prečno na vlakna z vrha epruvet pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	94
Slika 82: TMA analiza epruvet kompozita Grivory v smeri vzporedno z vlakni pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	95
Slika 83: TMA analiza epruvet kompozita Grivory v smeri prečno na vlakna od strani epruvet pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	96
Slika 84: TMA analiza epruvet kompozita Grivory v smeri prečno na vlakna z vrha epruvet pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	97

Slika 85: TMA analiza epruvet kompozita Fortron v smeri vzporedno z vlakni pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	98
Slika 86: TMA analiza epruvet kompozita Fortron v smeri prečno na vlakna od strani epruvet pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	99
Slika 87: TMA analiza epruvet kompozita Fortron v smeri prečno na vlakna z vrha epruvet pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	100
Slika 88: DSC analiza prvega segrevanja epruvet kompozita Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	101
Slika 89: DSC analiza drugega segrevanja epruvet kompozita Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	102
Slika 90: DSC analiza prvega segrevanja epruvet kompozita Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	103
Slika 91: DSC analiza drugega segrevanja epruvet kompozita Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	104
Slika 92: DSC analiza prvega segrevanja epruvet kompozita Fortron pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	105
Slika 93: DSC analiza drugega segrevanja epruvet kompozita Fortron pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	106
Slika 94: TMA analiza kompozita zunanjšega dela statorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	108
Slika 95: TMA analiza kompozita notranjšega dela statorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	109
Slika 96: TMA analiza kompozita zunanjšega dela statorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	110
Slika 97: TMA analiza kompozita notranjšega dela statorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	111
Slika 98: TMA analiza kompozita zunanjšega dela statorja Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	112
Slika 99: TMA analiza kompozita notranjšega dela statorja Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	113
Slika 100: DSC analiza prvega segrevanja kompozita zunanjšega dela statorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	114
Slika 101: DSC analiza drugega segrevanja kompozita zunanjšega dela statorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	115
Slika 102: DSC analiza prvega segrevanja kompozita notranjšega dela statorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	116

Slika 103: DSC analiza drugega segrevanja kompozita notranjega dela satorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	117
Slika 104: DSC analiza prvega segrevanja kompozita zunanega dela satorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	118
Slika 105: DSC analiza drugega segrevanja kompozita zunanega dela satorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	119
Slika 106: DSC analiza prvega segrevanja kompozita notranjega dela satorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	120
Slika 107: DSC analiza drugega segrevanja kompozita notranjega dela satorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	121
Slika 108: DSC analiza prvega segrevanja kompozita zunanega dela satorja Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	122
Slika 109: DSC analiza drugega segrevanja kompozita zunanega dela satorja Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	123
Slika 110: DSC analiza prvega segrevanja kompozita notranjega dela satorja Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	124
Slika 111: DSC analiza drugega segrevanja kompozita notranjega dela satorja Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	125
Slika 112: Analiza FTIR epruvet kompozita Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	126
Slika 113: Analiza FTIR epruvet kompozita Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	127
Slika 114: Analiza FTIR epruvet kompozita Fortron pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	128
Slika 115: Analiza FTIR kompozita zunanega dela satorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	129
Slika 116: Analiza FTIR kompozita notranjega dela satorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	130
Slika 117: Analiza FTIR kompozita zunanega dela satorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	131
Slika 118: Analiza FTIR kompozita notranjega dela satorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	132
Slika 119: Analiza FTIR kompozita zunanega dela satorja Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	133
Slika 120: Analiza FTIR kompozita notranjega dela satorja Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C	134

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Rezultati TMA analiz epruvet kompozita Zytel	54
Tabela 2: Rezultati TMA analiz epruvet kompozita Grivory	55
Tabela 3: Rezultati TMA analiz epruvet kompozita Fortron	56
Tabela 4: Rezultati DSC analiz epruvet kompozita Zytel	61
Tabela 5: Rezultati DSC analiz epruvet kompozita Grivory	61
Tabela 6: Rezultati DSC analiz epruvet kompozita Fortron	62
Tabela 7: Rezultati DSC analiz zunanjskega dela statorja Zytel	67
Tabela 8: Rezultati DSC analiz notranjskega dela statorja Zytel	67
Tabela 9: Rezultati DSC analiz zunanjskega dela statorja Zytel2	68
Tabela 10: Rezultati DSC analiz notranjskega dela statorja Zytel2	68
Tabela 11: Rezultati DSC analiz zunanjskega dela statorja Grivory	69
Tabela 12: Rezultati DSC analiz notranjskega dela statorja Grivory	69

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

T_g - temperature steklastega prehoda ($^{\circ}\text{C}$)

CTE - koeficient temperaturnega raztezka (ppm/K)

ΔC_p - sprememba toplotne kapacitete (J/gK)

H_{rel} - entalpija relaksacije (J/g)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

PPS - polifenilen sulfid

PPA - poliftalamid

PA - poliamid

HMD - heksametilendiamin

AK - adipinska kislina

TK - tereftalna kislina

IK - izoftalna kislina

MPMD - 2-metilpentametilendiaminom

DMD - dekametilendiamin

ISO - International Standard Organisation

DMA - dinamična mehanska analiza

TMA - termomehanska analiza

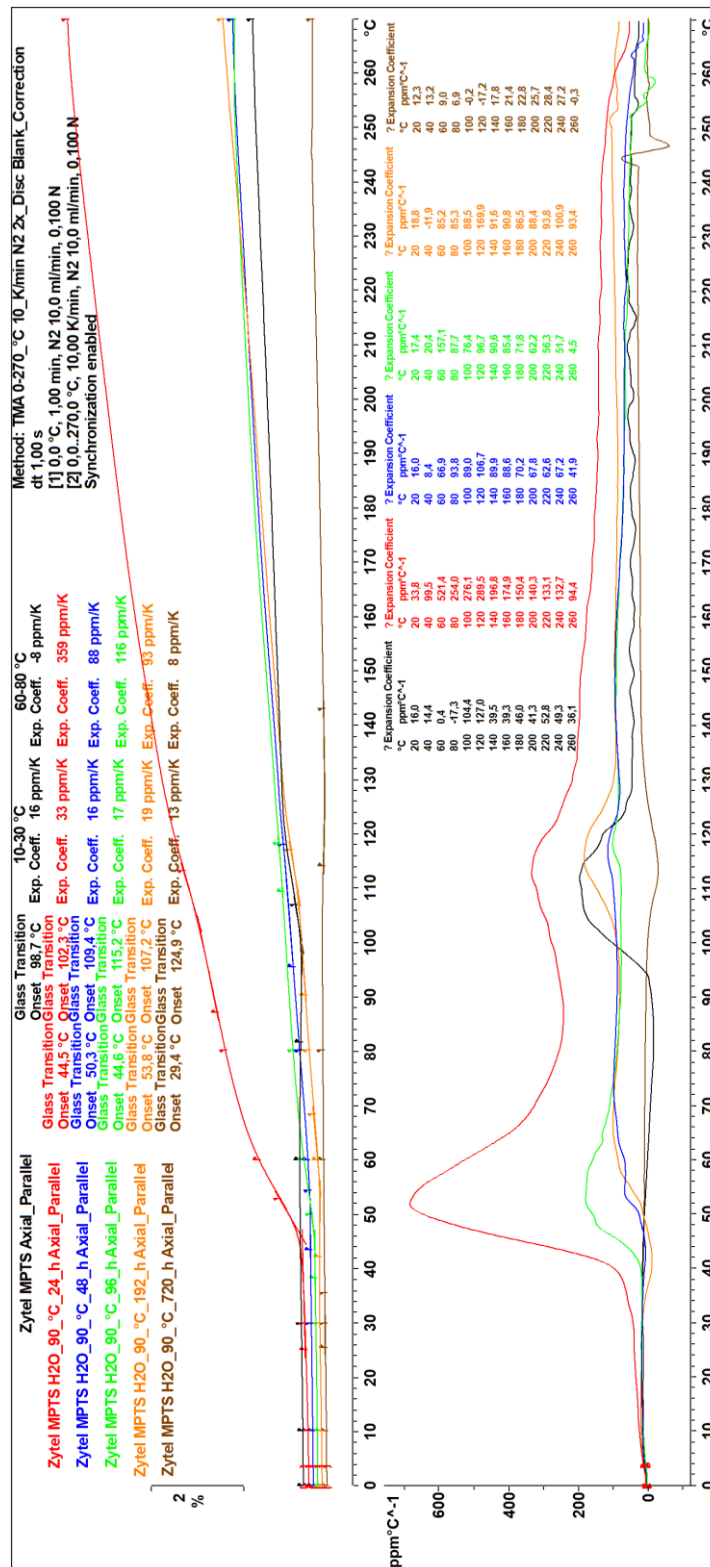
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija

FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo

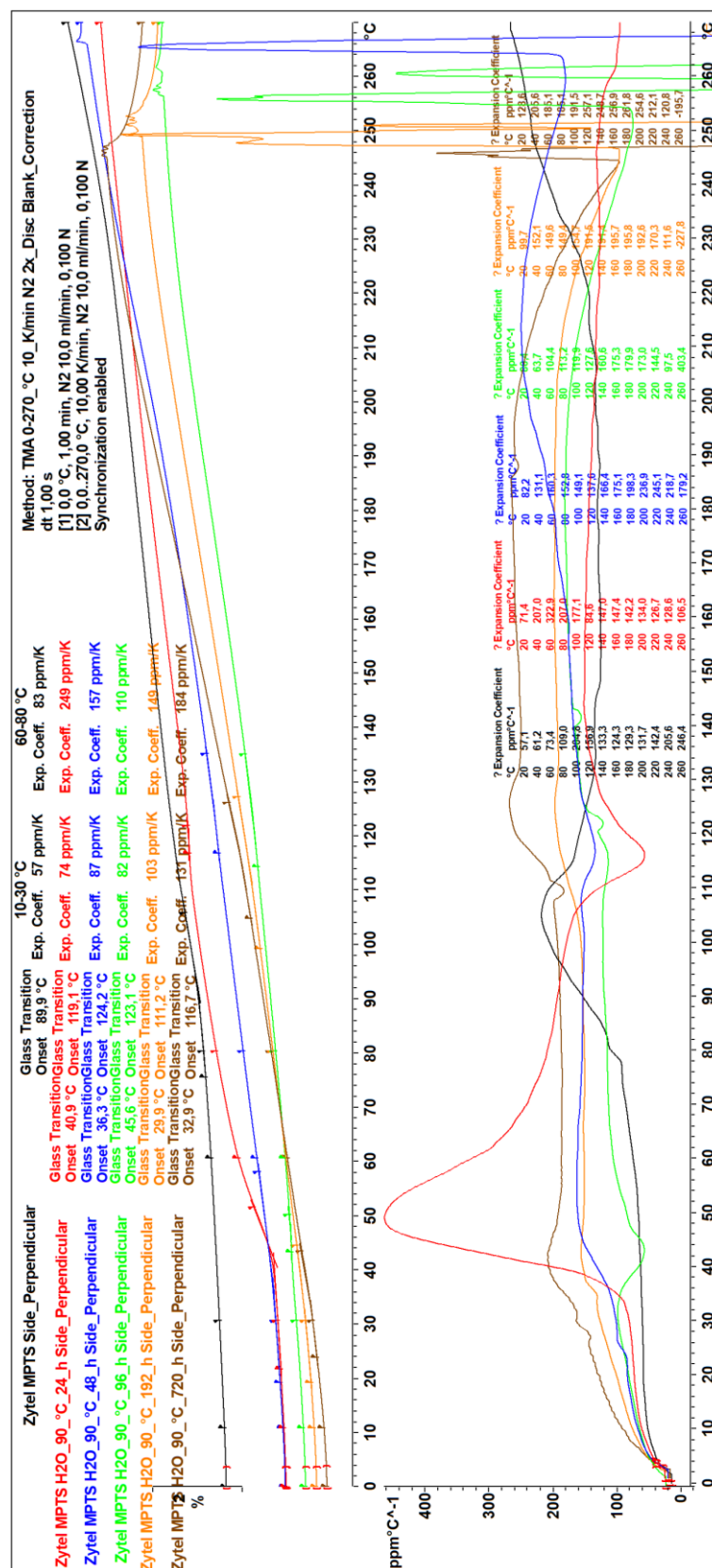
ATR - atenuirana totalna refleksija

PRILOGE

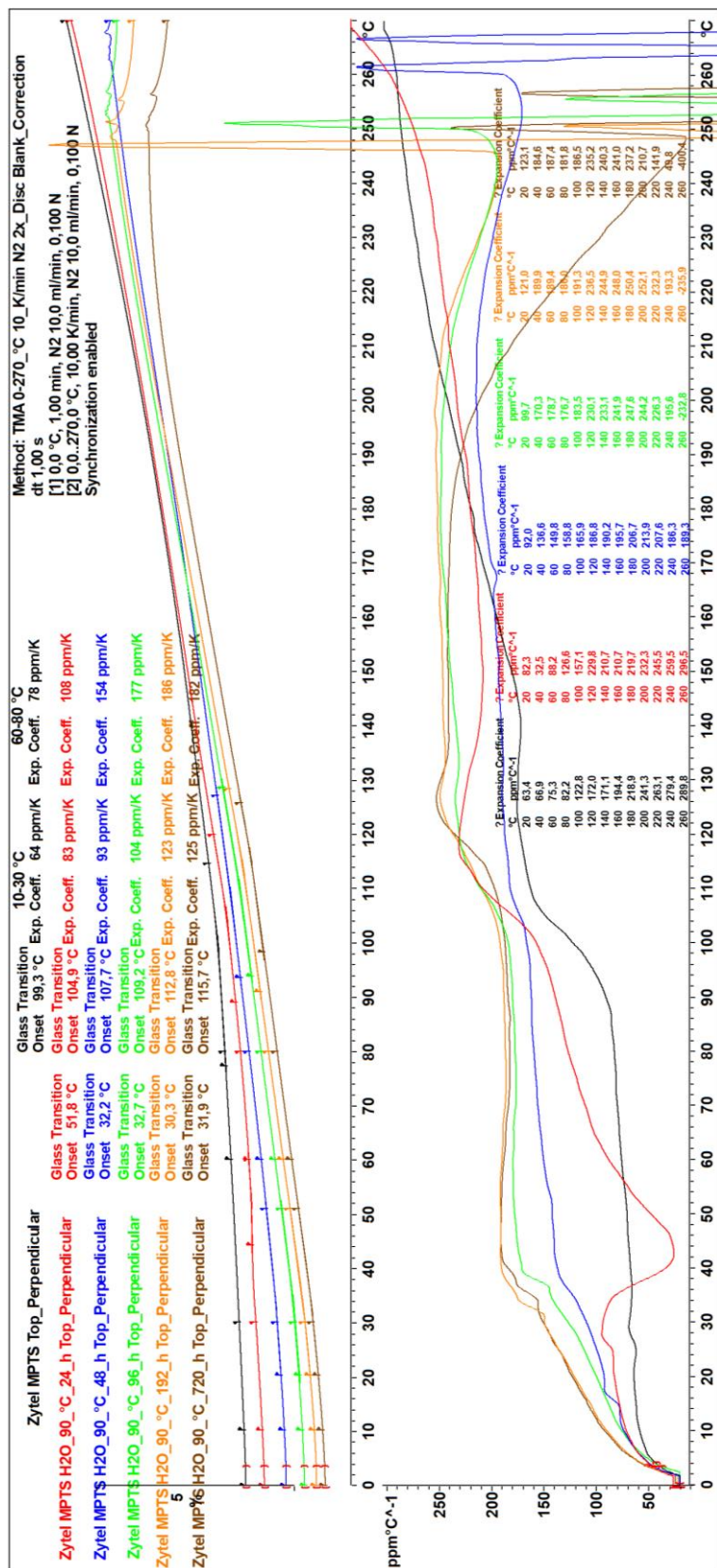
Priloga 1: Grafi TMA analiz epruvet



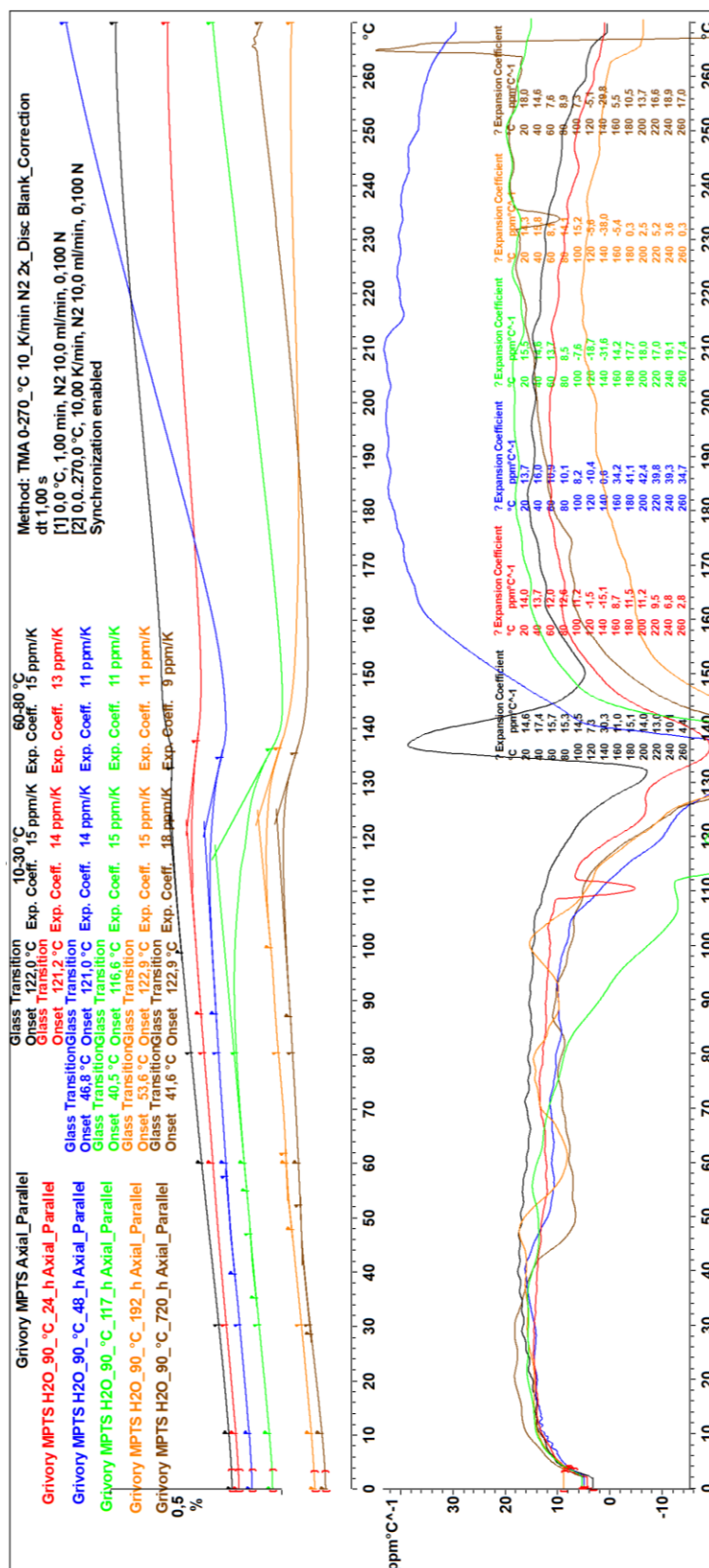
Slika 79: TMA analiza epruvet kompozita Zytel v smeri vzporedno z vlakni pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



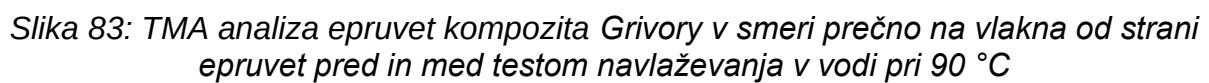
Slika 80: TMA analiza epruвет kompozita Zytel v smeri prečno na vlakna od strani epruвет pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

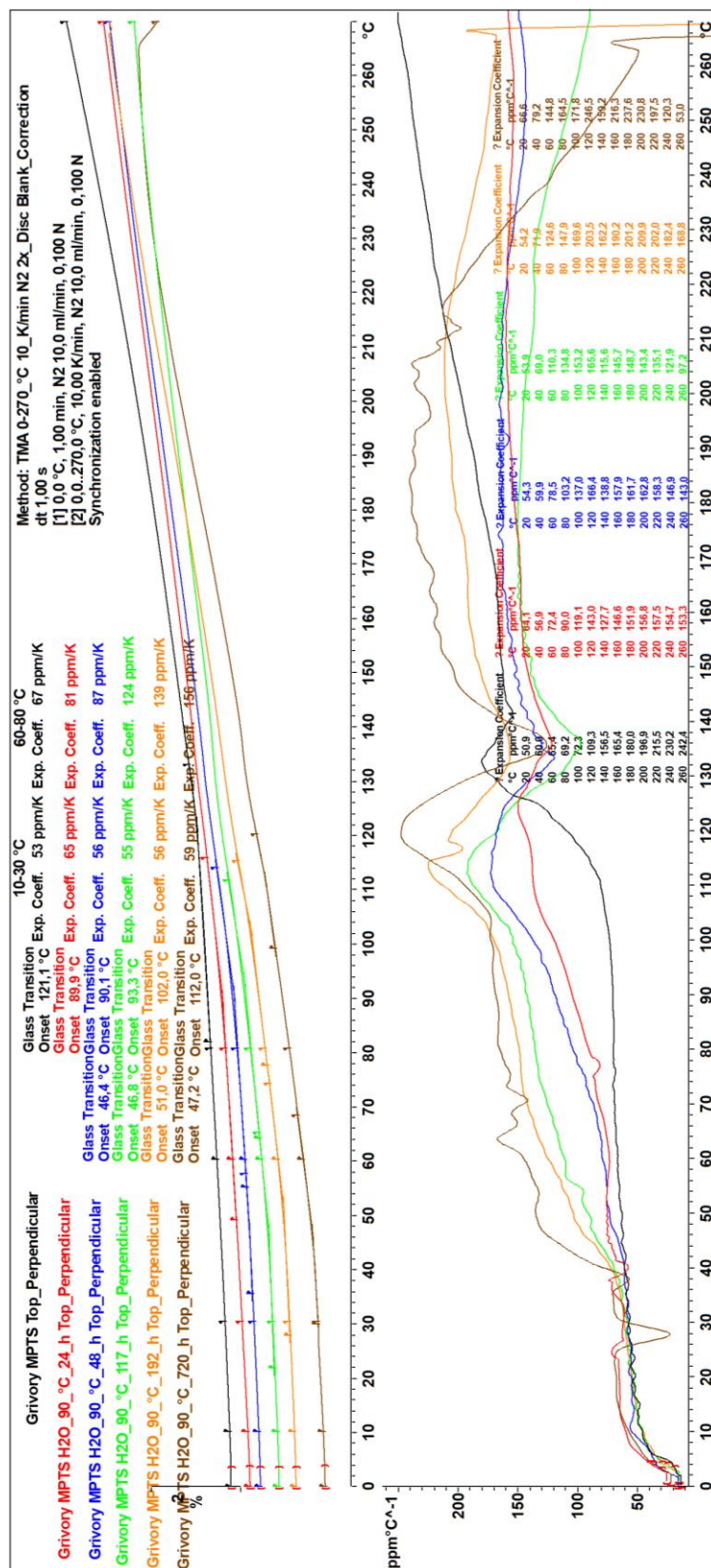


Slika 81: TMA analiza epruvet kompozita Zytel v smeri prečno na vlakna z vrha epruvet pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

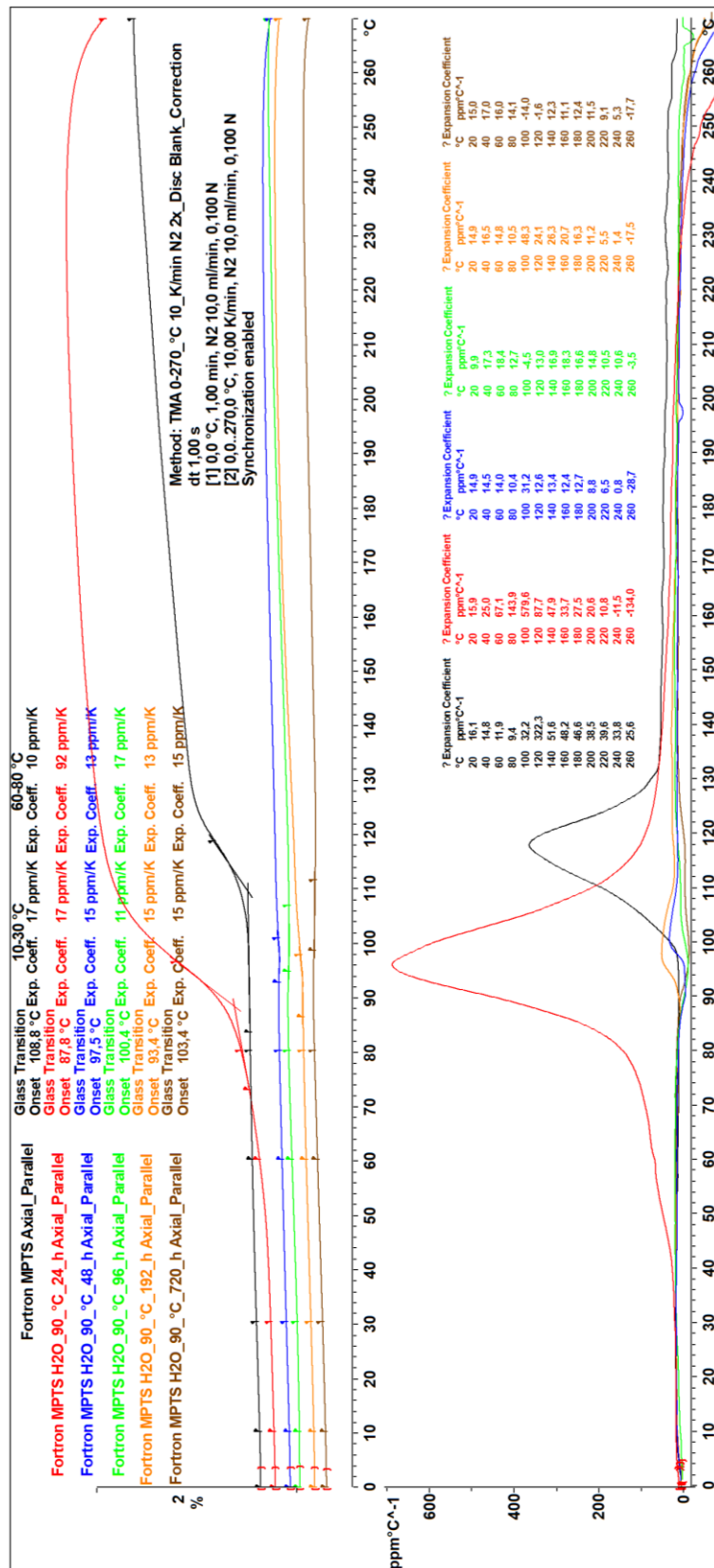


Slika 82: TMA analiza epruvet kompozita Grivory v smeri vzporedno z vlakni pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

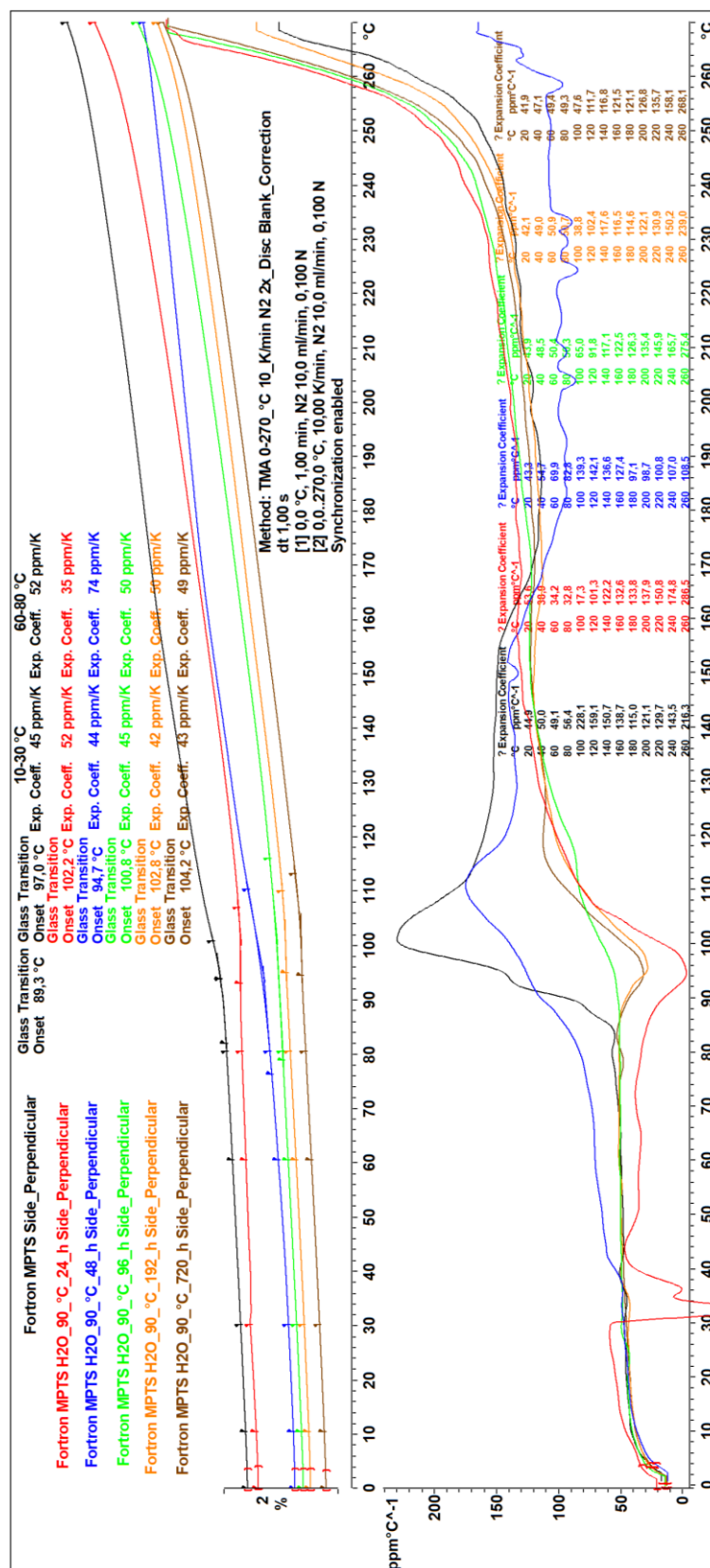




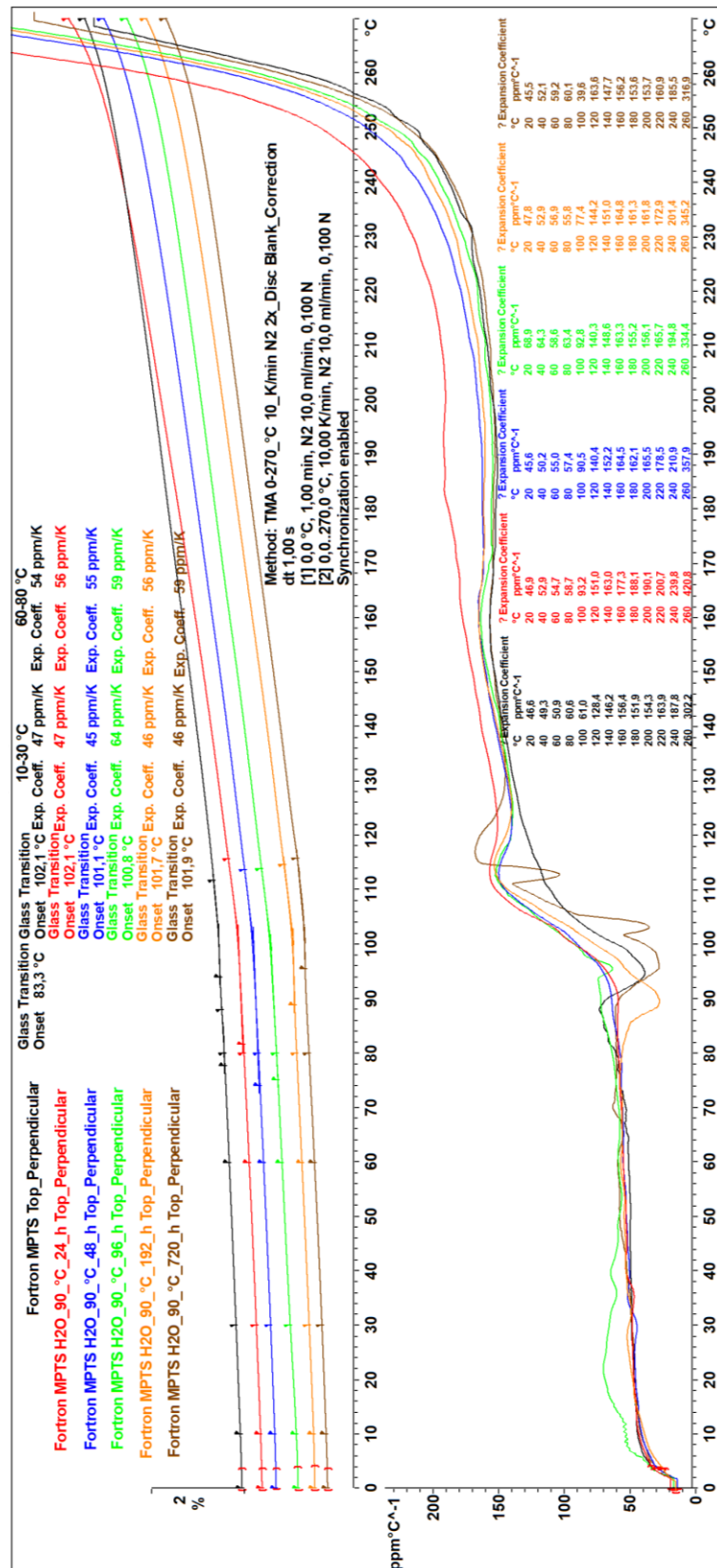
Slika 84: TMA analiza epruvet kompozita Grivory v smeri prečno na vlakna z vrha epruvet pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



Slika 85: TMA analiza epruvet kompozita Fortron v smeri vzporedno z vlakni pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

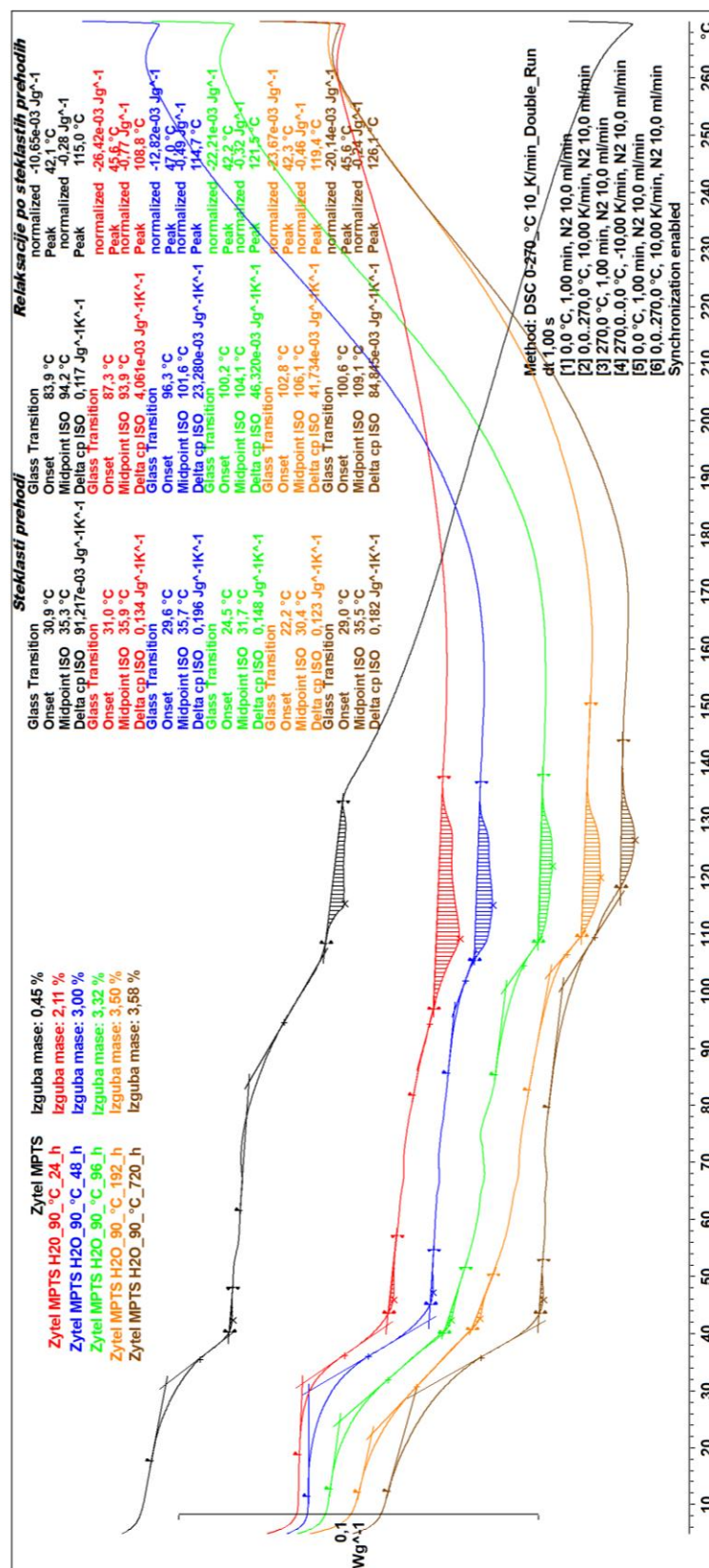


Slika 86: TMA analiza epruvet kompozita Fortron v smeri prečno na vlakna od strani epruvet pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

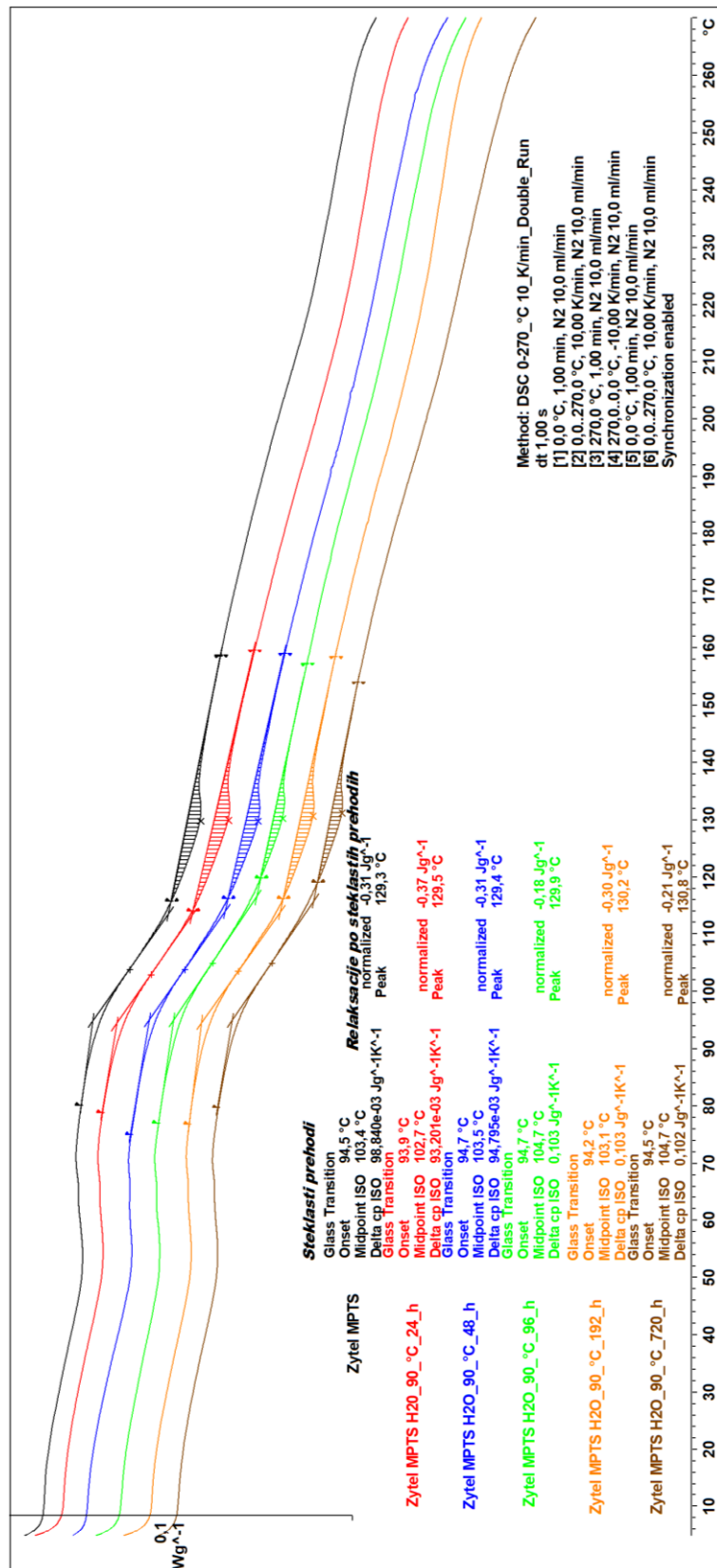


Slika 87: TMA analiza epruvet kompozita Fortron v smeri prečno na vlakna z vrha epruvet pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

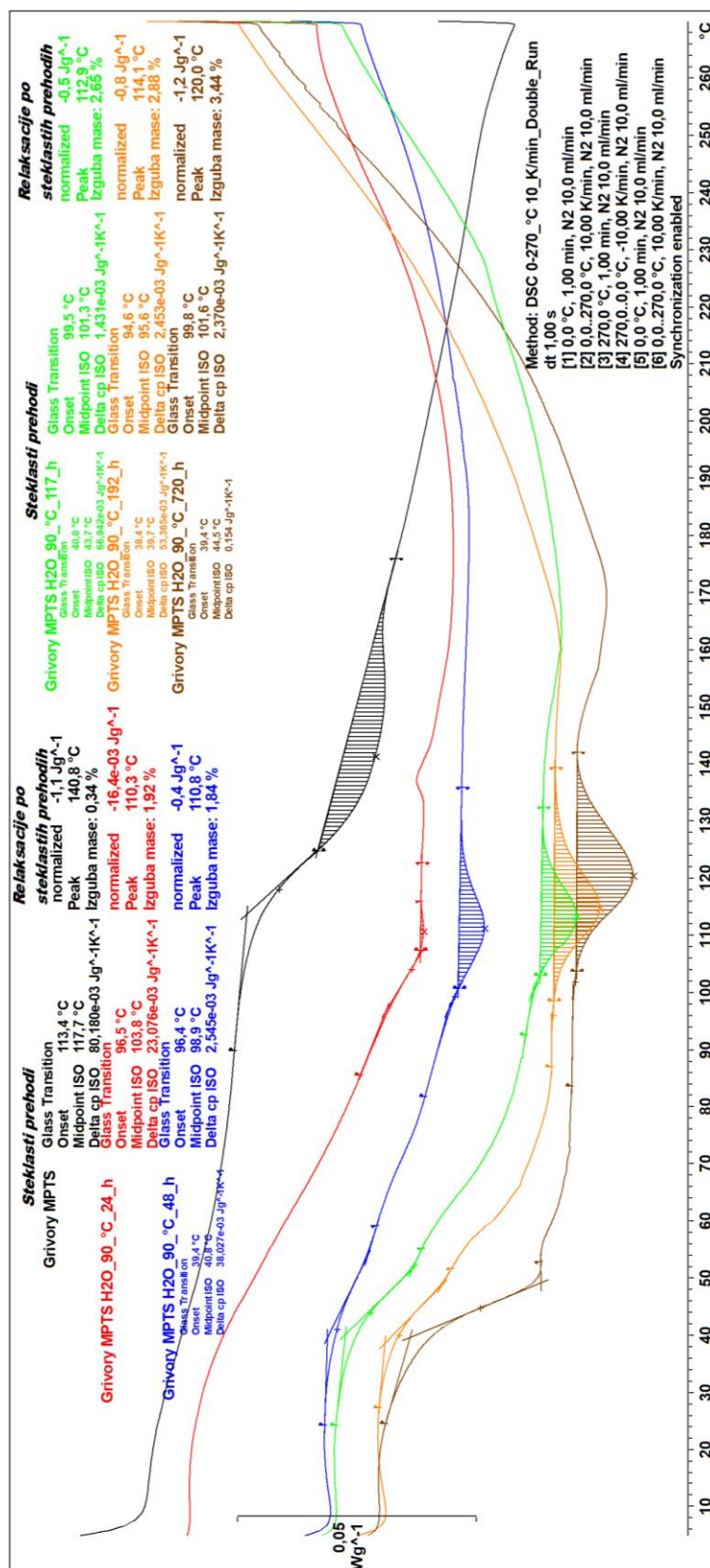
Priloga 2: Grafi DSC analiz epruvet



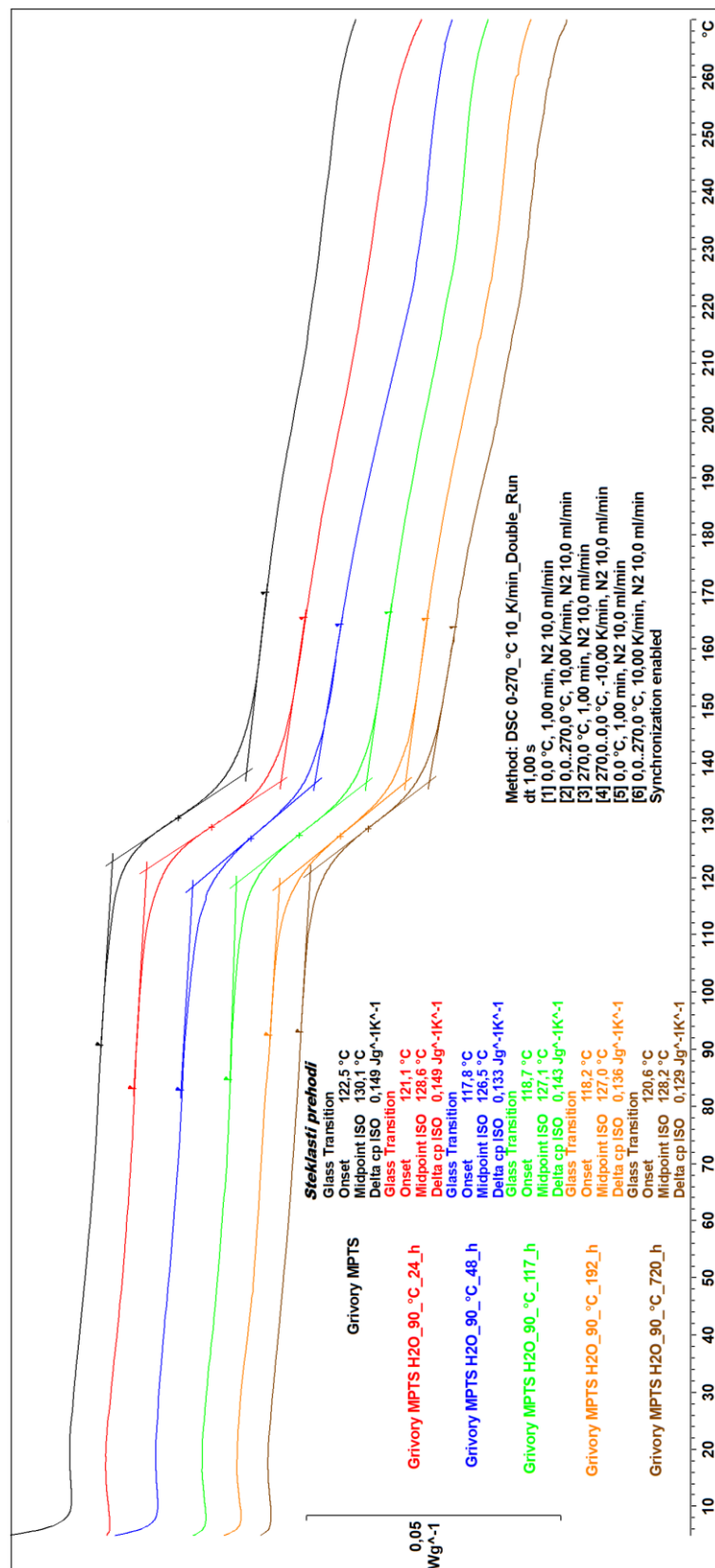
Slika 88: DSC analiza prvega segrevanja epruvet kompozita Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



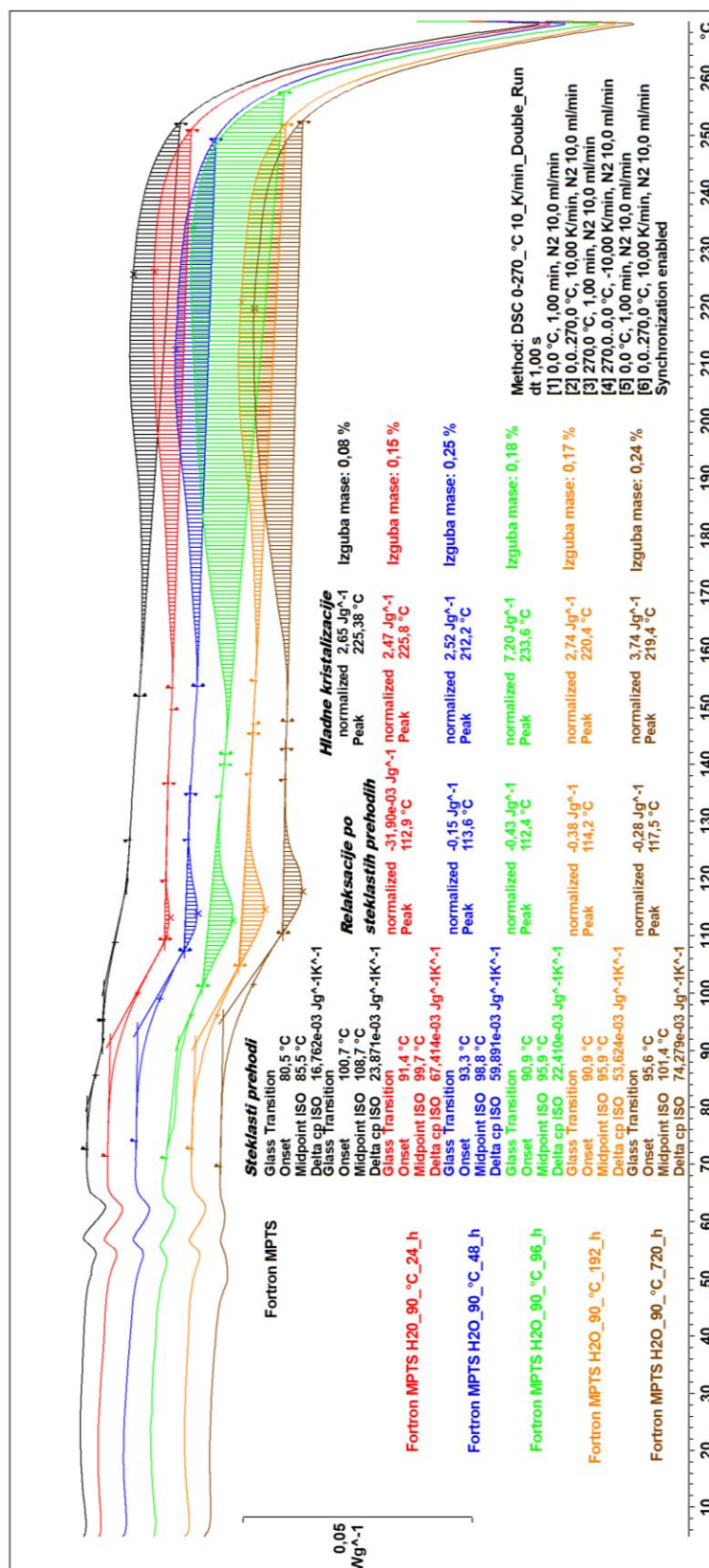
Slika 89: DSC analiza drugega segrevanja epruвет kompozita Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



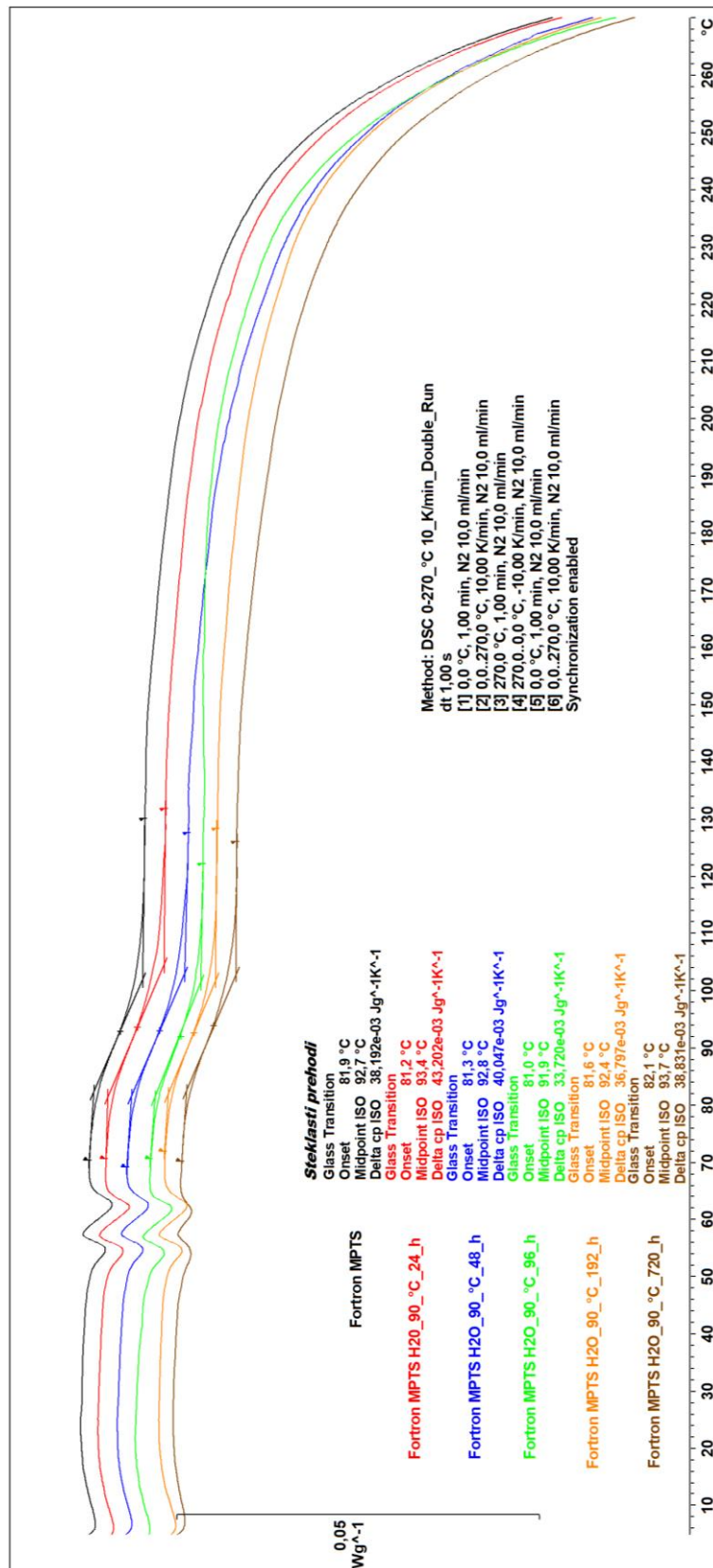
Slika 90: DSC analiza prvega segrevanja epruvet kompozita Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



Slika 91: DSC analiza drugega segrevanja epruvet kompozita Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



Slika 92: DSC analiza prvega segrevanja epruвет kompozita Fortron pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

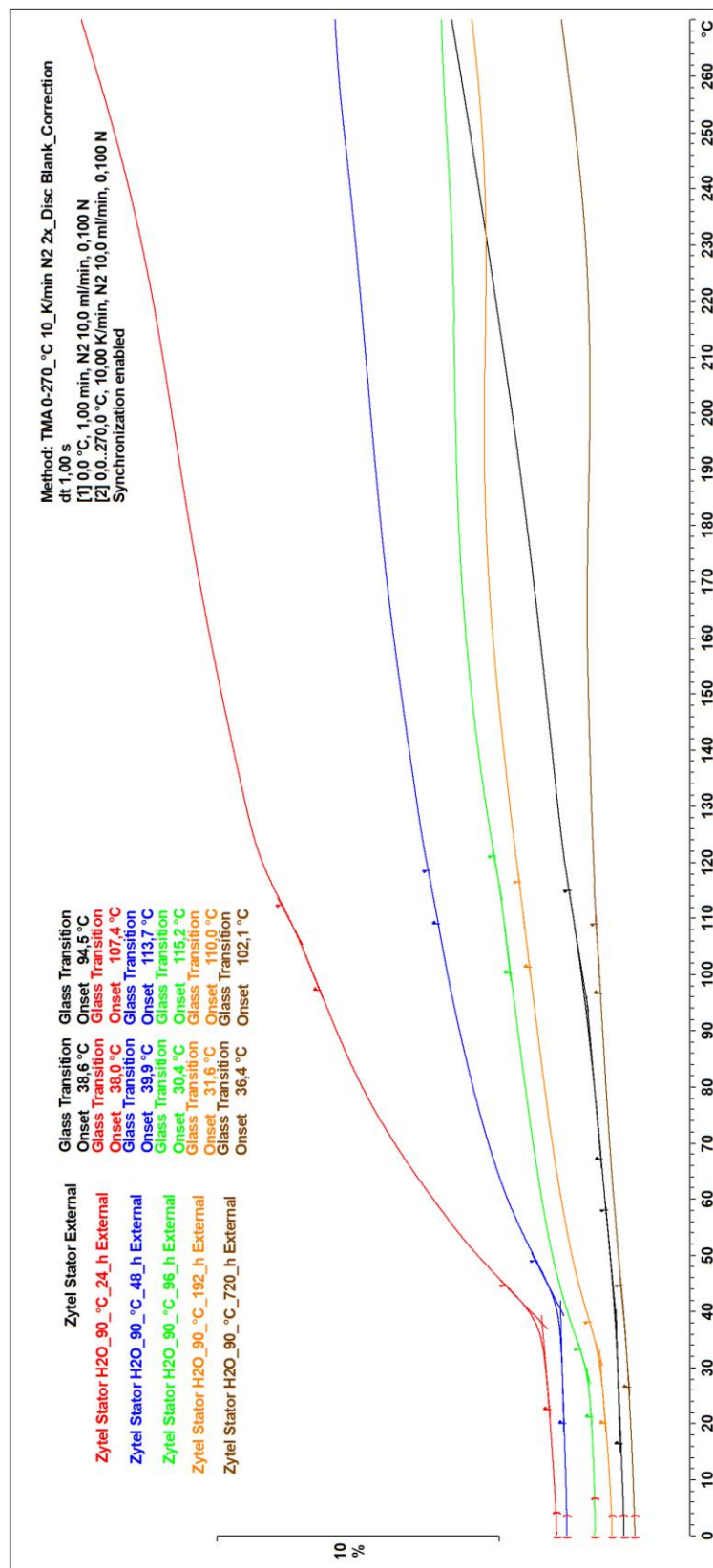


Slika 93: DSC analiza drugega segrevanja epruvet kompozita Fortron pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

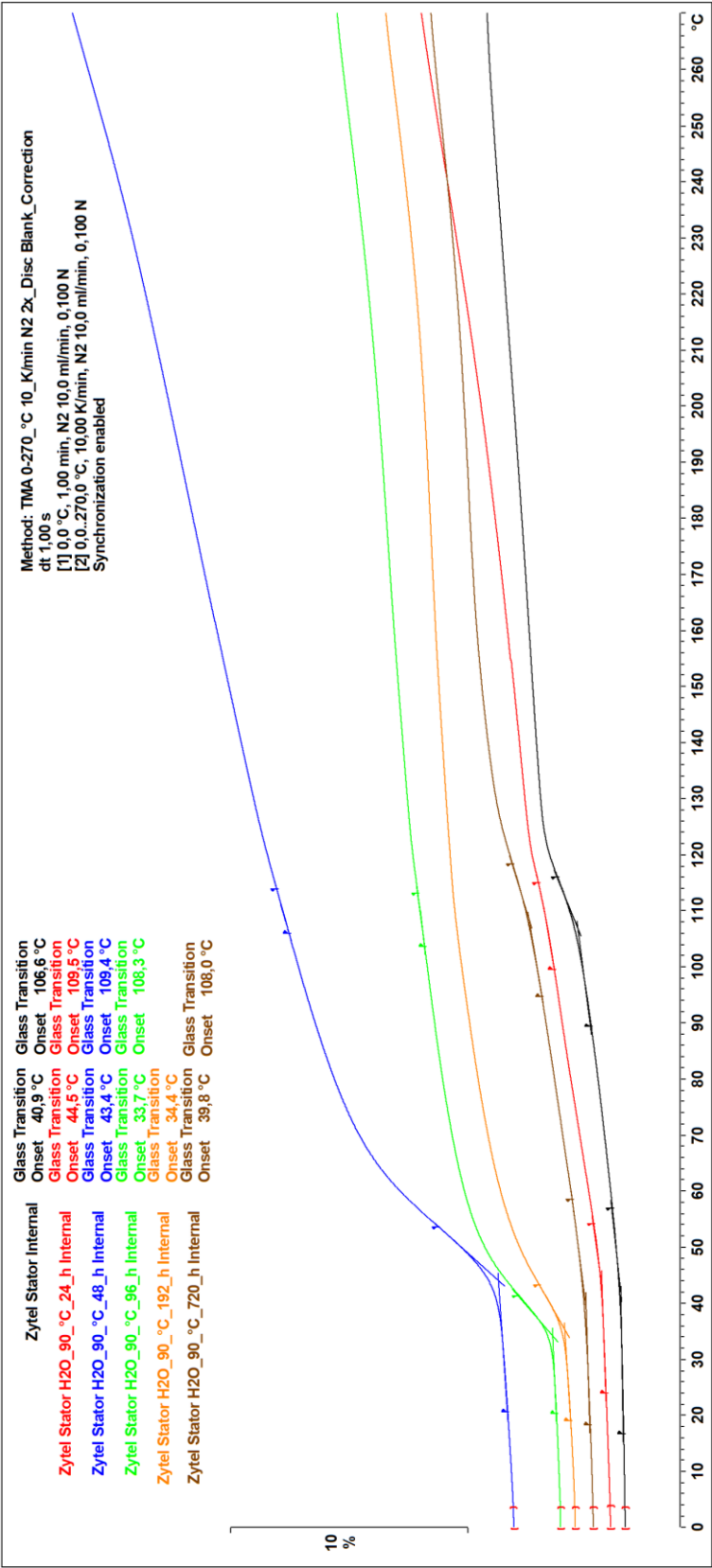
Priloga 3: Tabela TMA analiz zunanjih in notranjih delov statorjev Zytel, Zytel2, Grivory

Čas namakanja [h]	T _{g1} [°C]	T _{g2} [°C]	T _{g1} [°C]	T _{g2} [°C]	T _{g1} [°C]	T _{g2} [°C]
	Zytel zunanji del		Zytel2 zunanji del		Grivory zunanji del	
0	38,6	94,5	39,5	96,5	/	132,9
24	38	107,4	39,8	109,9	53,0	101,5
48	39,9	113,7	37,2	113,0	57,3	107,8
96	30,4	115,2	32,4	/	55,0	100,0
192	31,6	110	33,6	113,1	54,7	107,5
720	36,4	102,1	34,0	116,1	47,0	112,1
	Zytel notranji del		Zytel2 notranji del		Grivory notranji del	
0	40,9	106,6	41,3	103,4	55,3	118,7
24	44,5	109,5	44,9	112,0	72,0	125,5
48	43,4	109,4	41,9	/	/	97,7
96	33,7	108,3	33,8	/	52,5	99,3
192	34,4	/	34,5	108,0	38,0	105,7
720	39,8	108,0	34,6	/	37,0	104,9

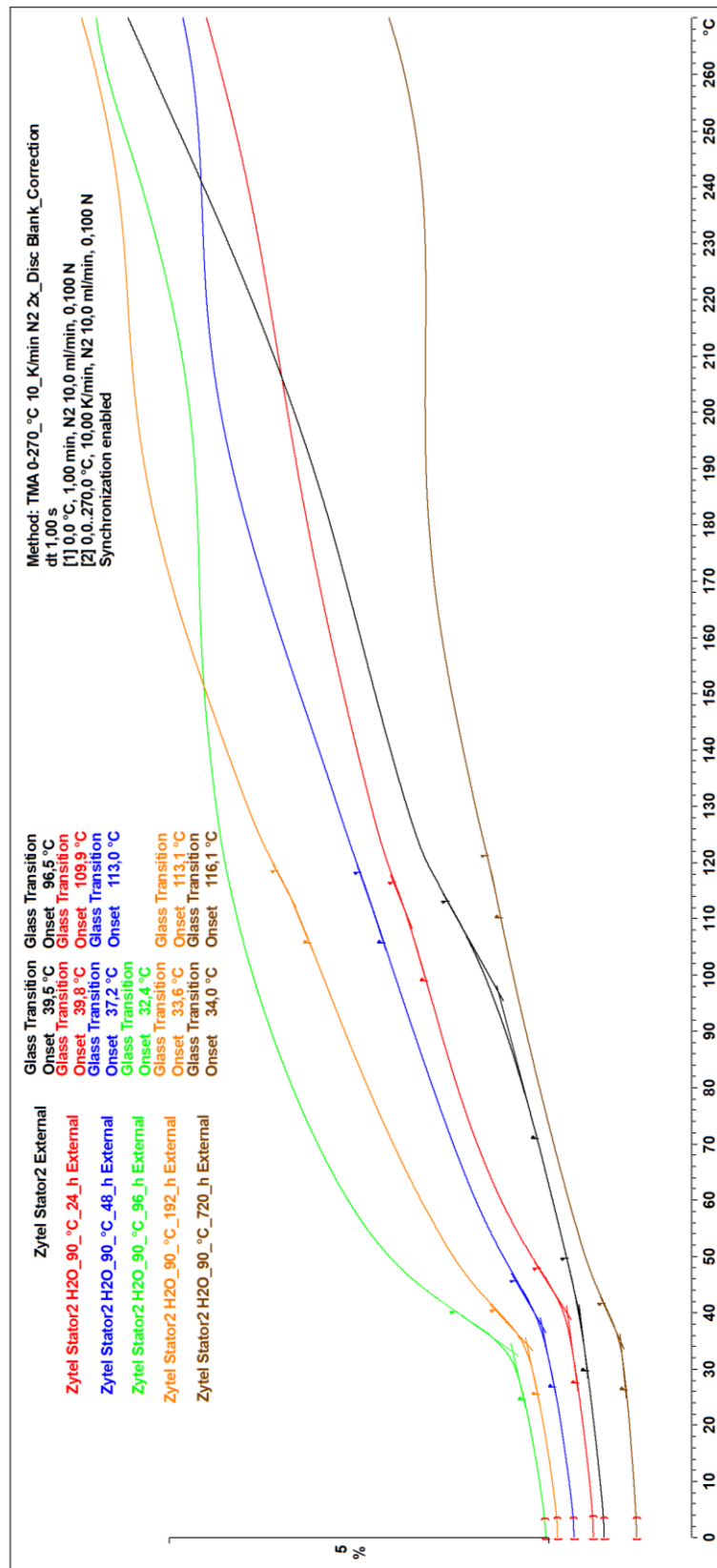
Priloga 4: Grafi TMA analiz statorjev



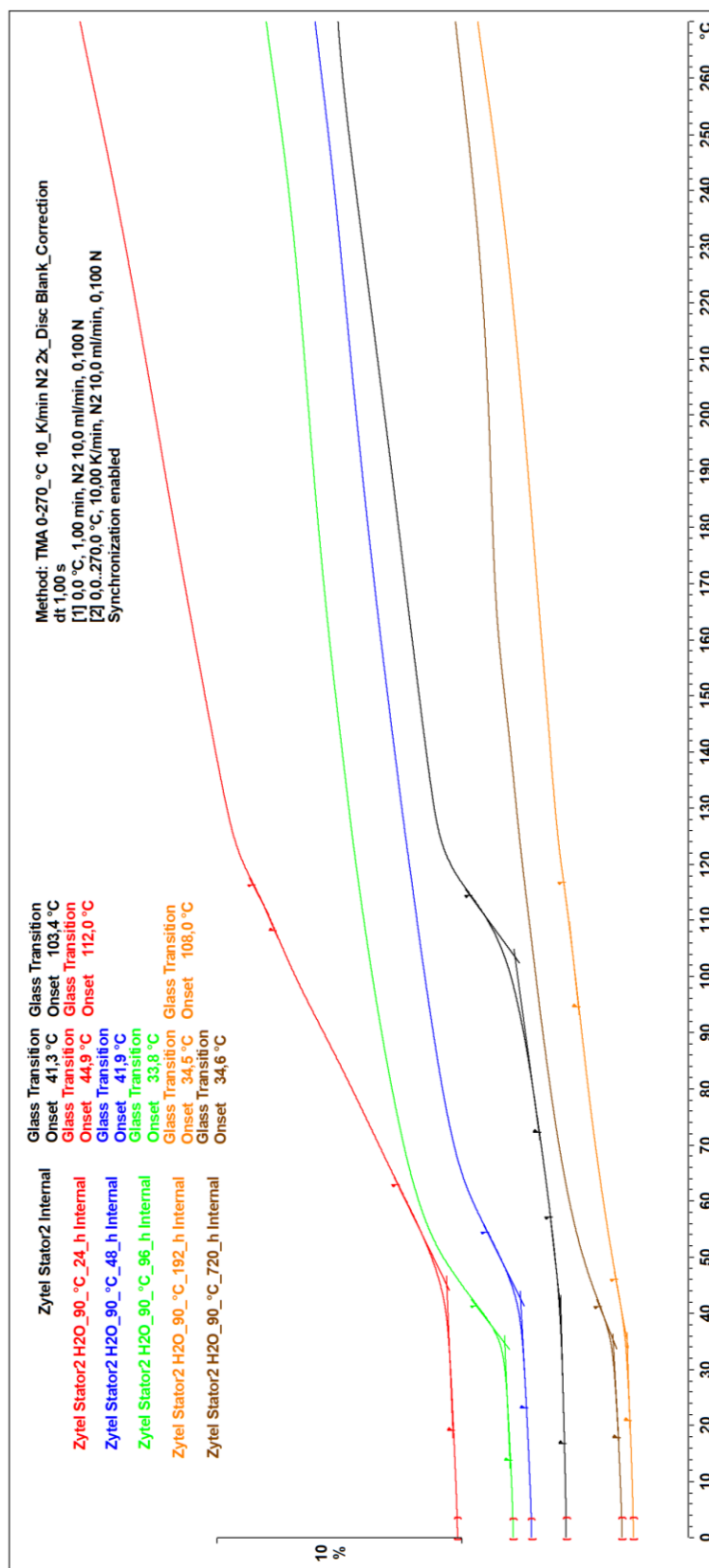
Slika 94: TMA analiza kompozita zunanjega dela statorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



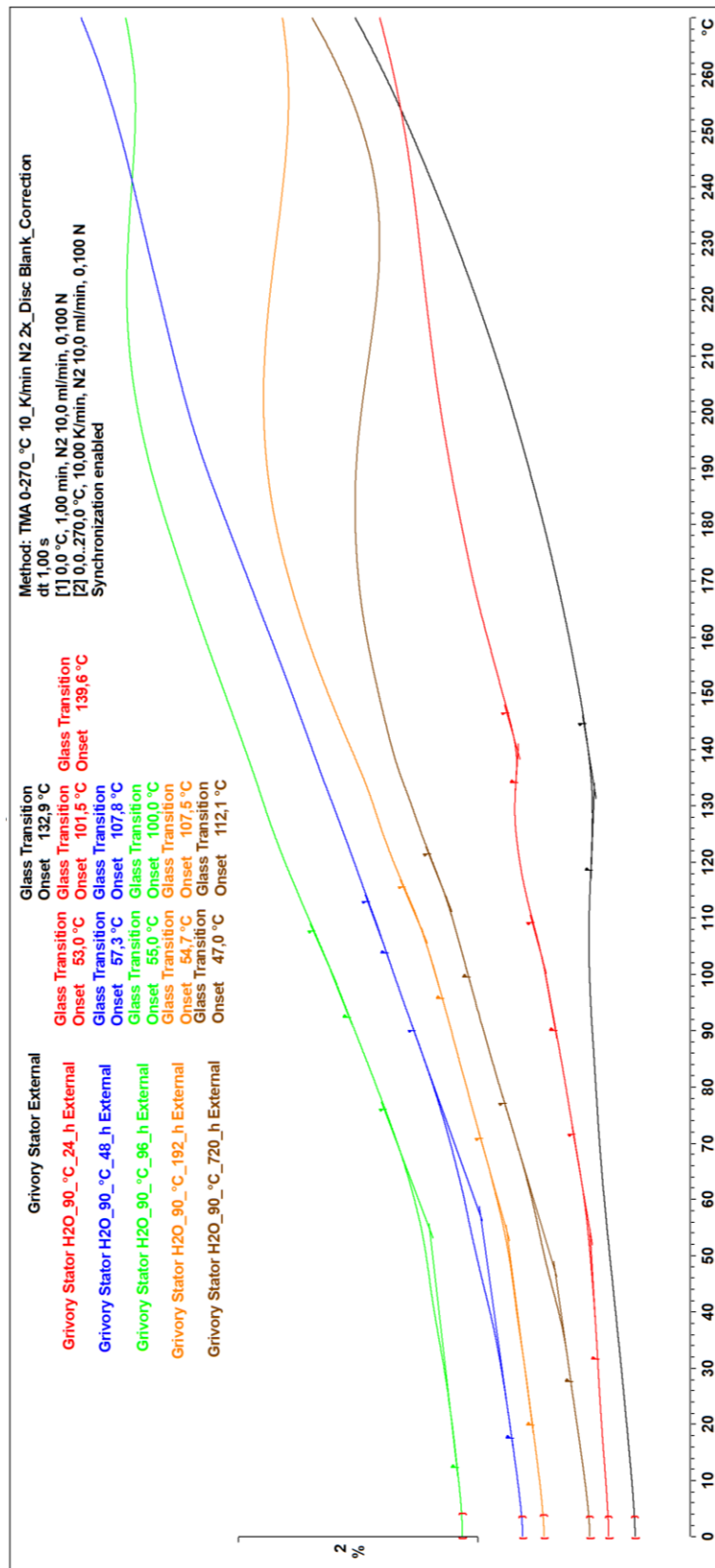
Slika 95: TMA analiza kompozita notranjega dela statorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



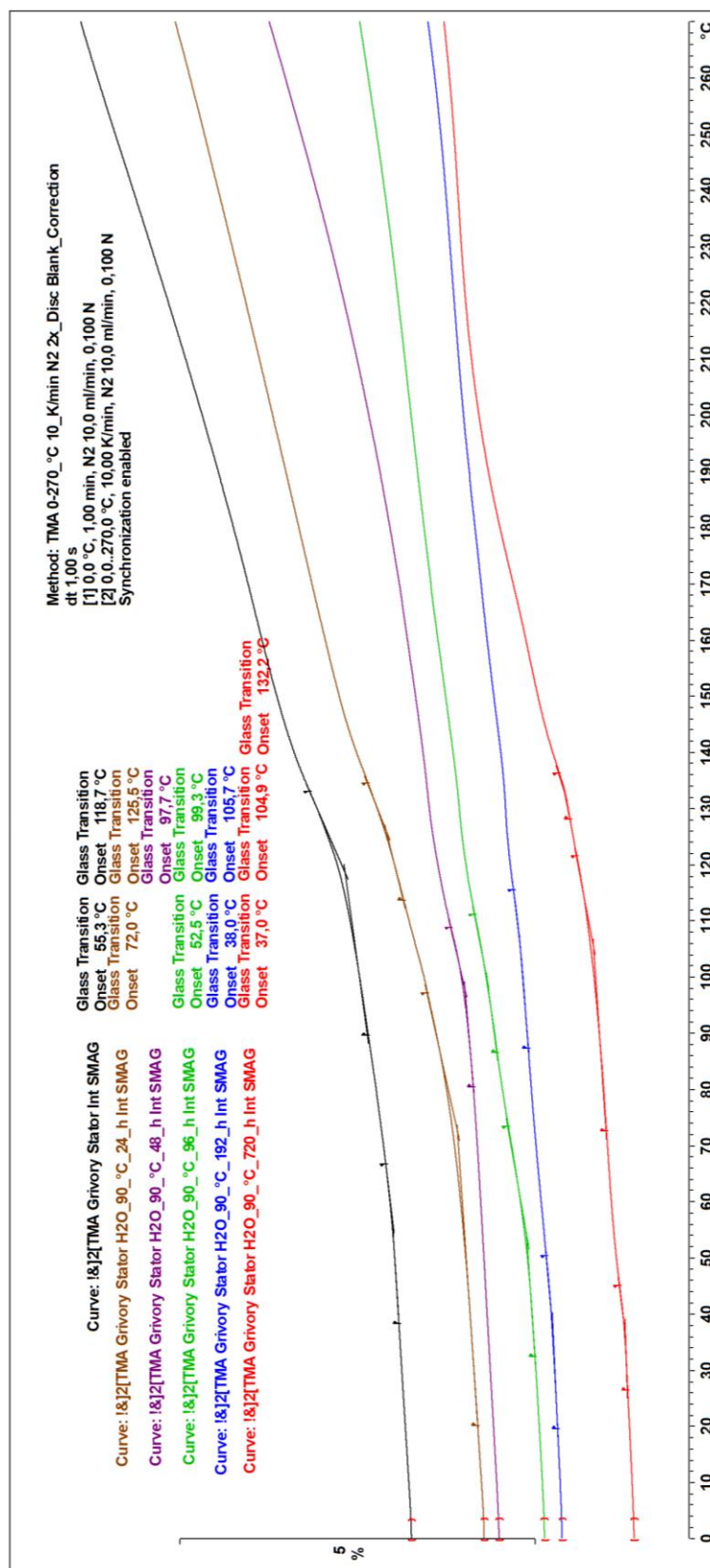
Slika 96: TMA analiza kompozita zunanega dela statorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



Slika 97: TMA analiza kompozita notranjega dela statorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

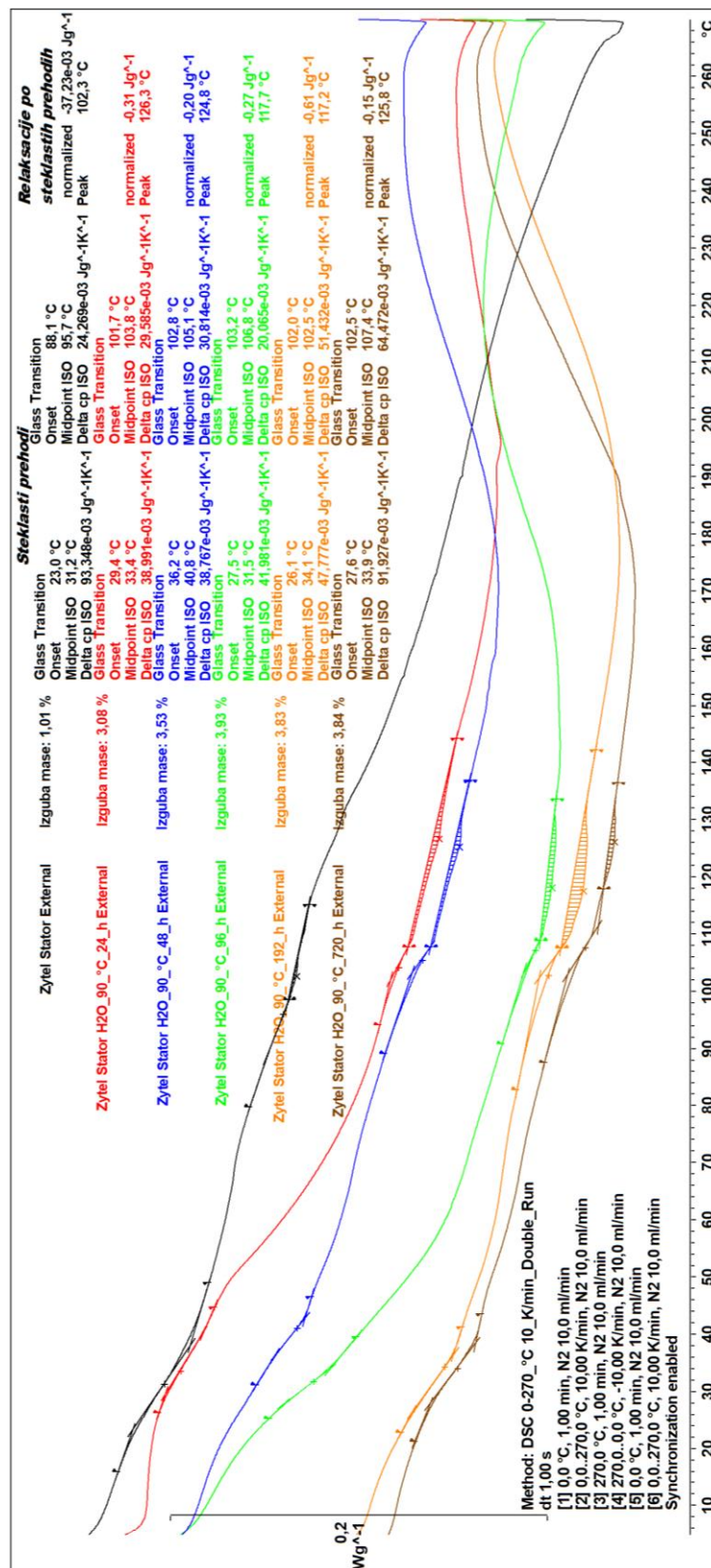


Slika 98: TMA analiza kompozita zunanega dela statorja Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

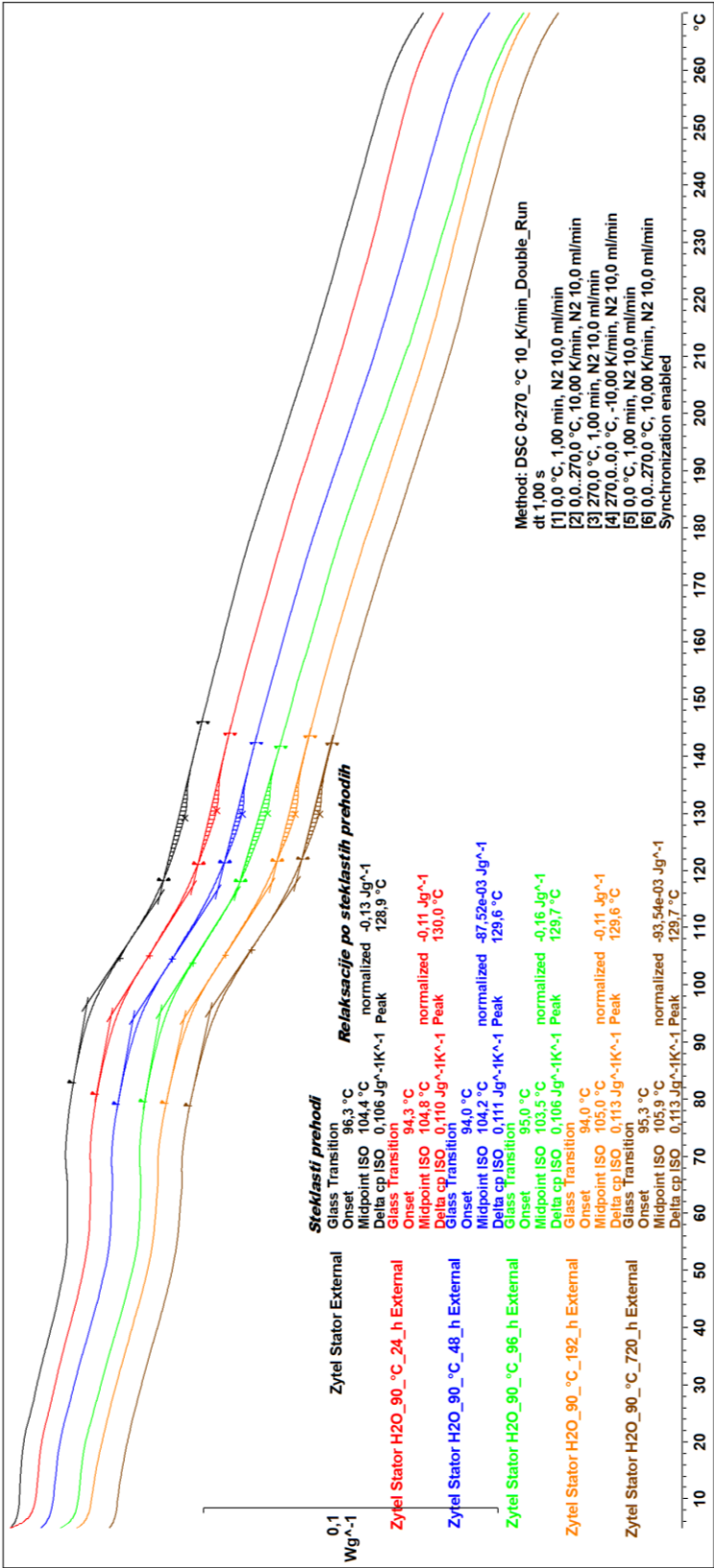


Slika 99: TMA analiza kompozita notranjega dela statorja Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

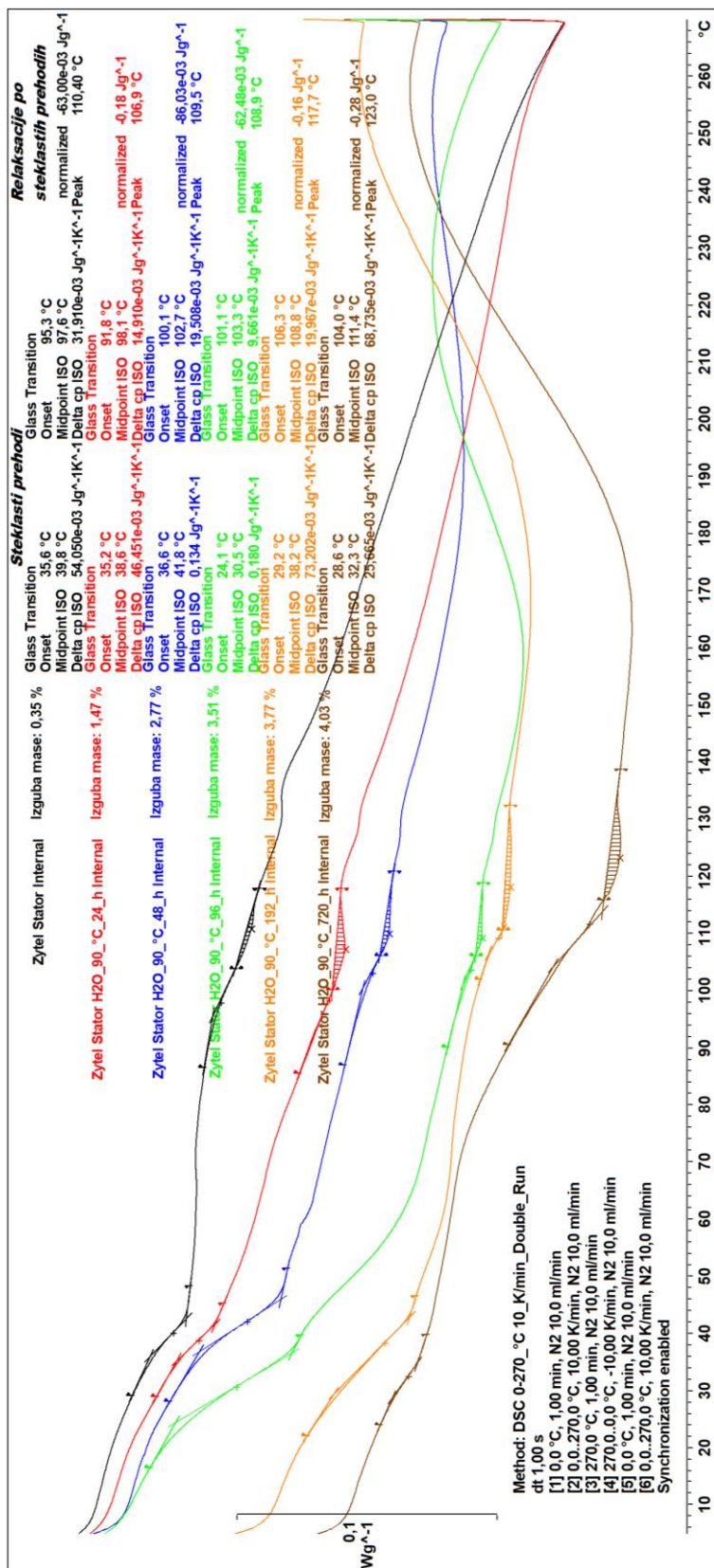
Priloga 5: Grafi DSC analiz statorjev



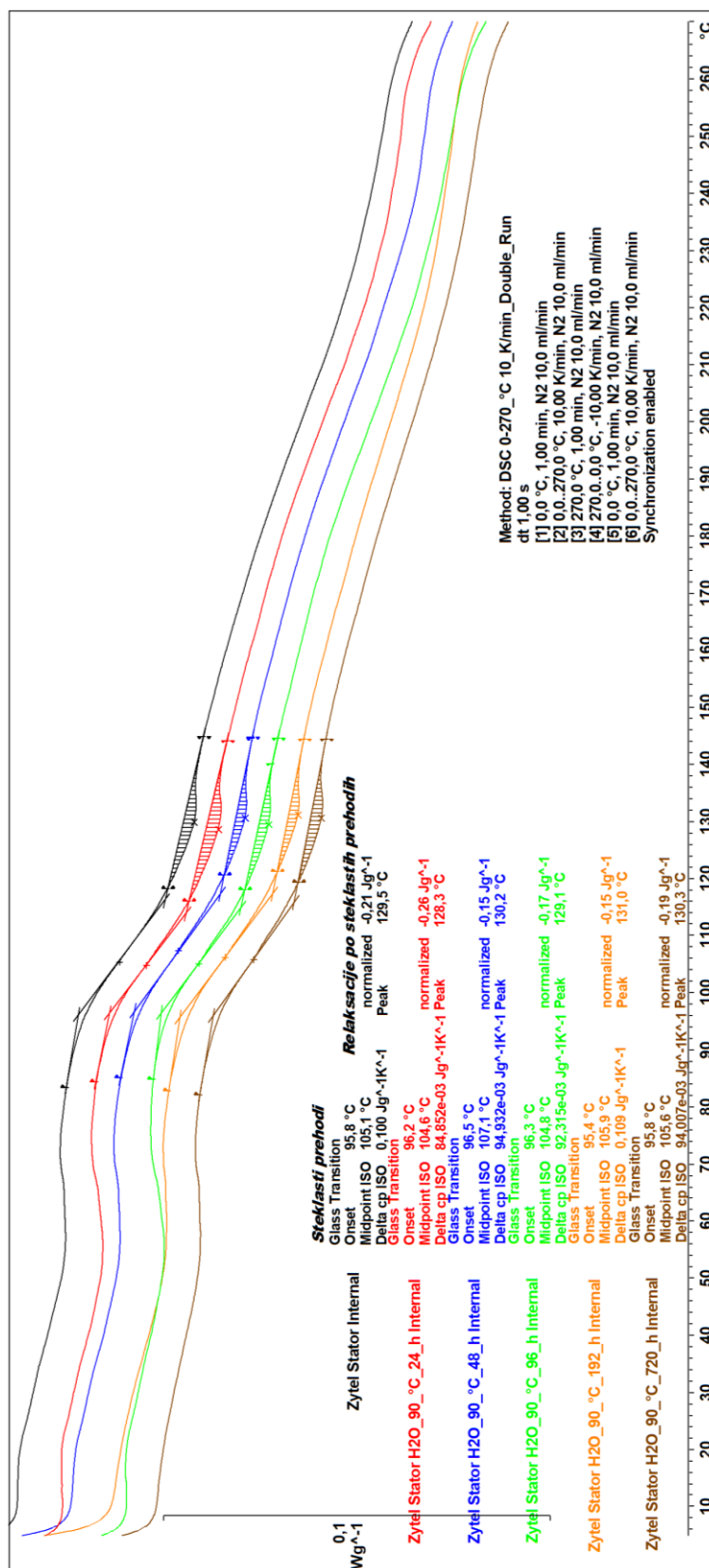
Slika 100: DSC analiza prvega segrevanja kompozita zunanjega dela statorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



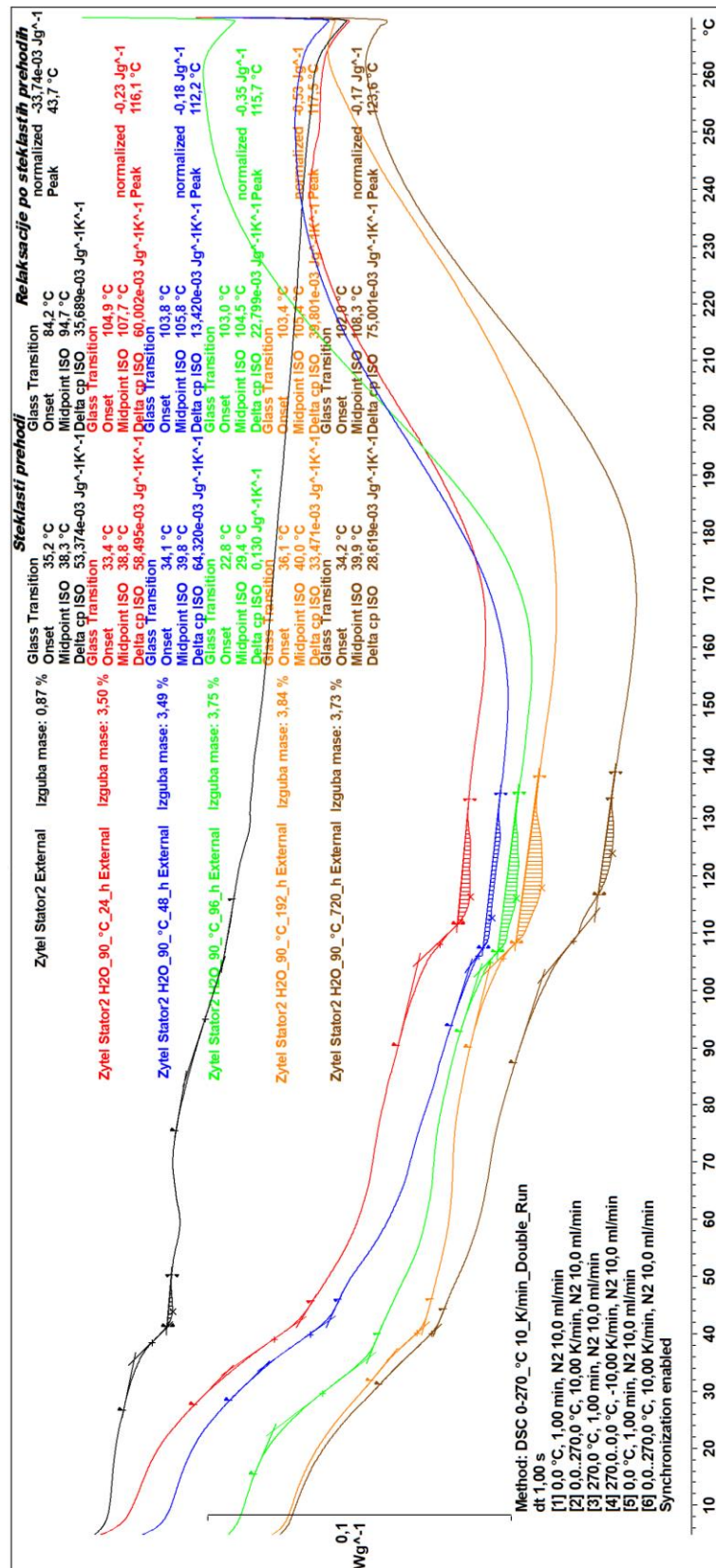
Slika 101: DSC analiza drugega segrevanja kompozita zunanjega dela statorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



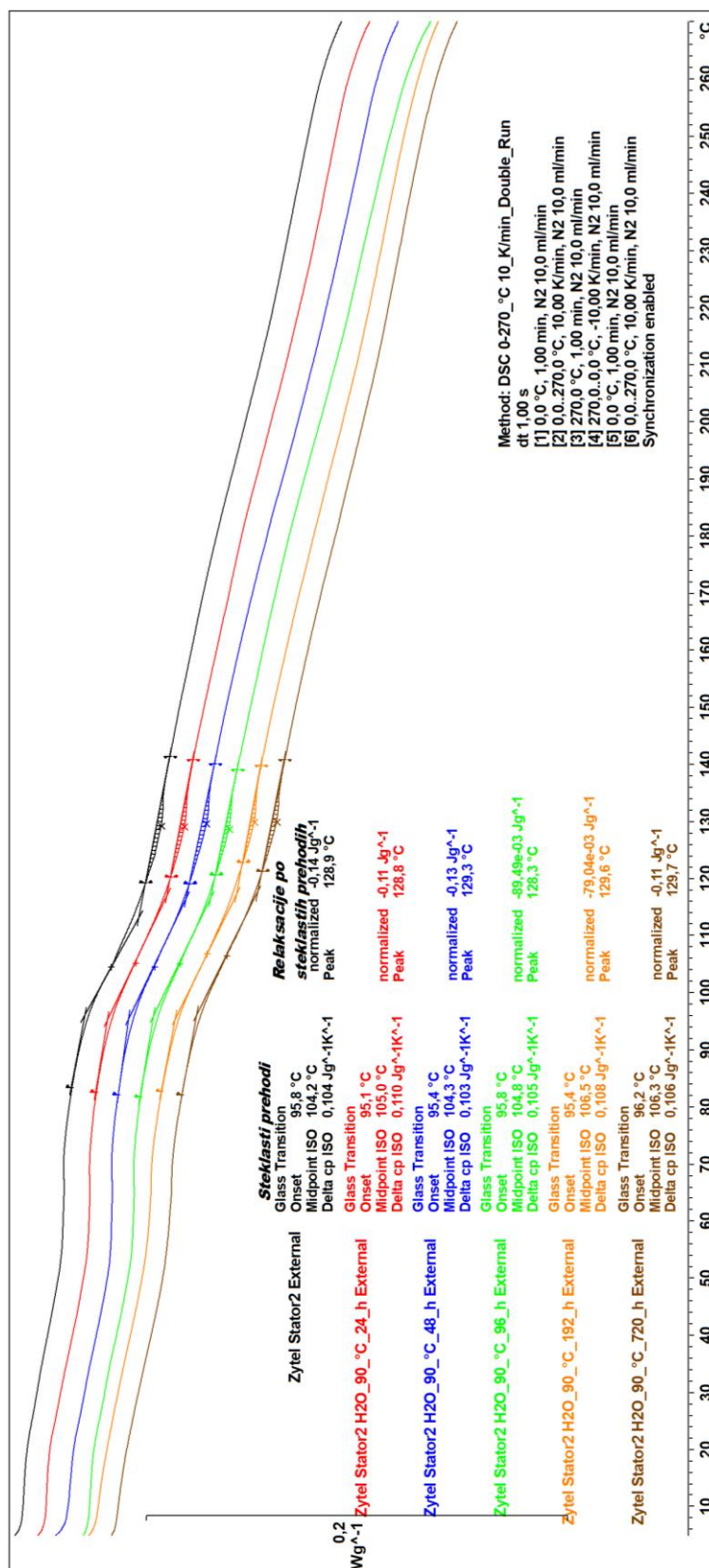
Slika 102: DSC analiza prvega segrevanja kompozita notranjega dela statorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



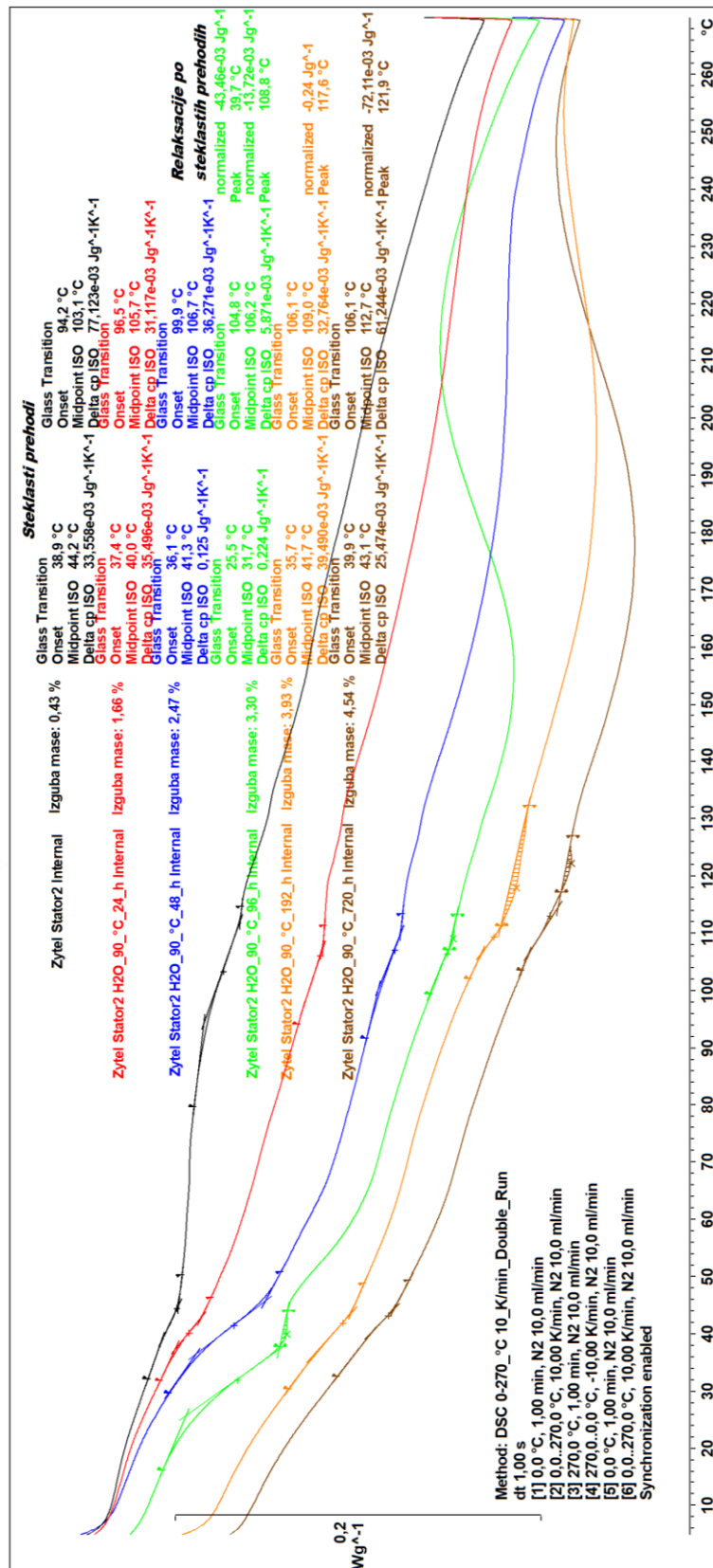
Slika 103: DSC analiza drugega segrevanja kompozita notranjega dela statorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



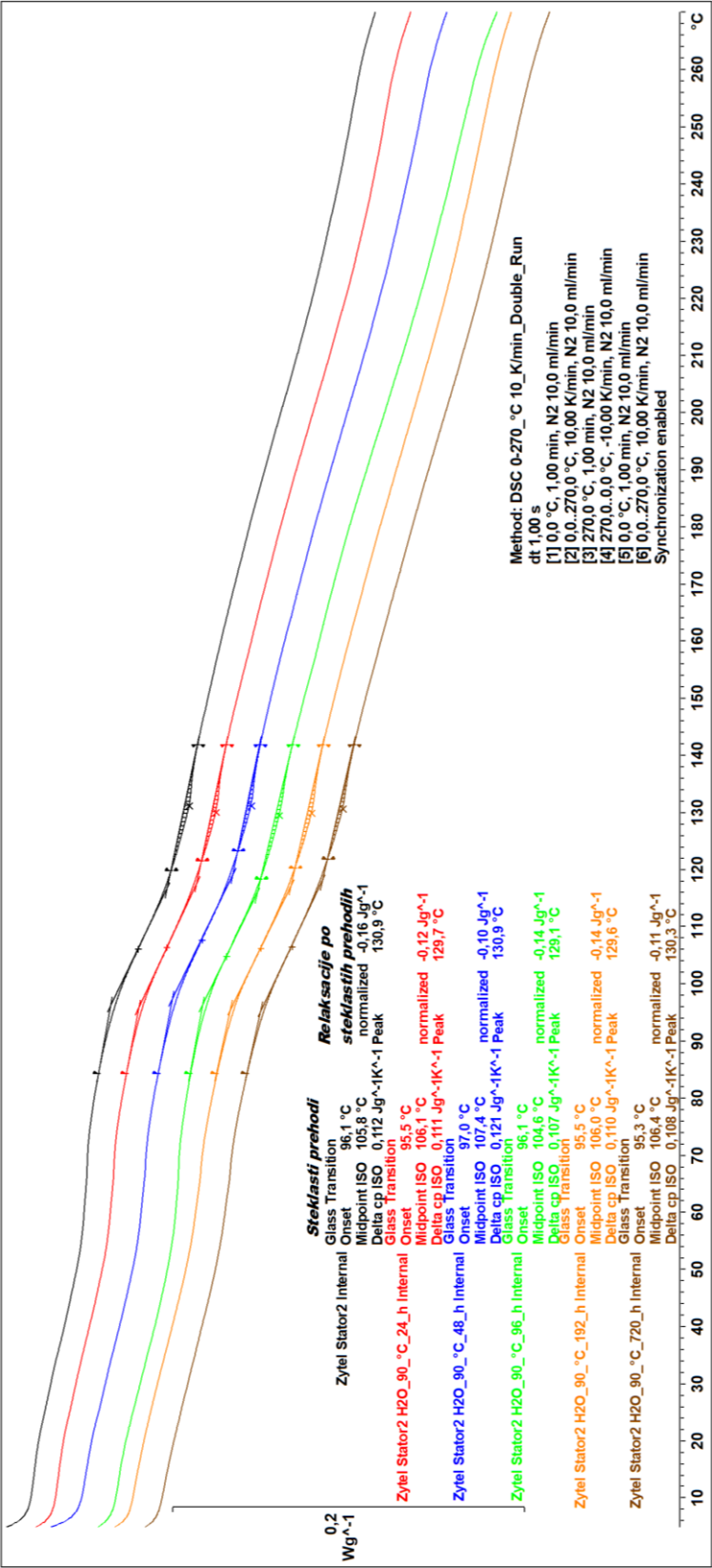
Slika 104: DSC analiza prvega segrevanja kompozita zunanjega dela statorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



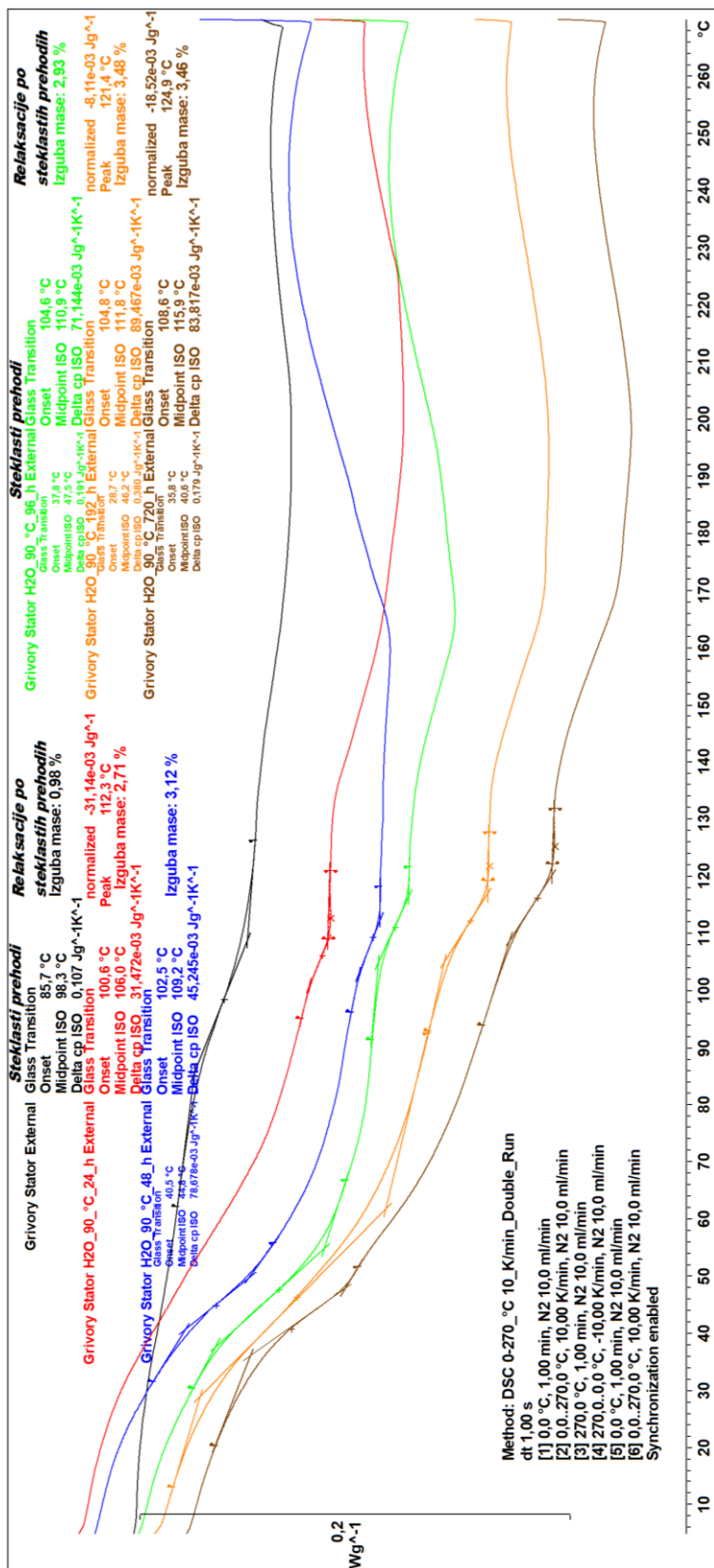
Slika 105: DSC analiza drugega segrevanja kompozita zunanjega dela statorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

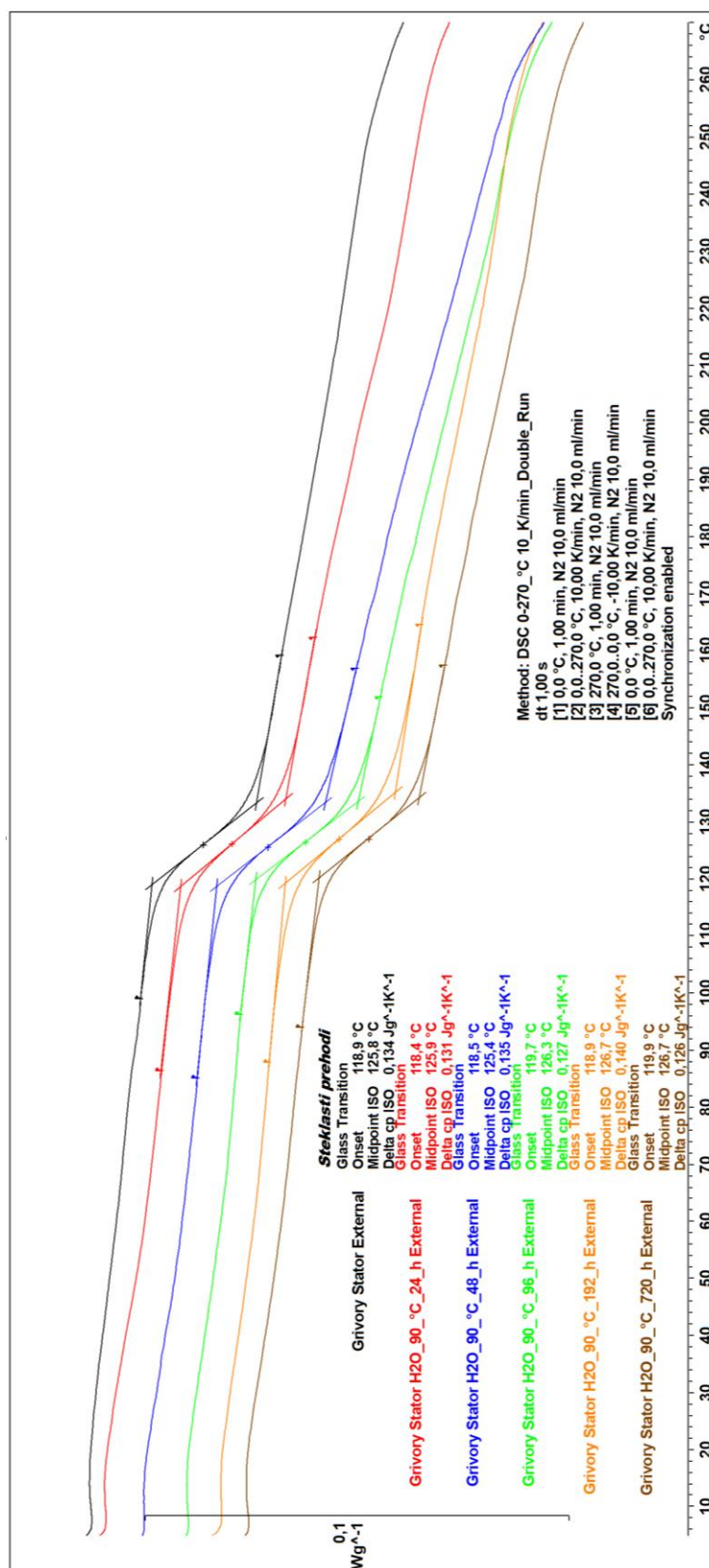


Slika 106: DSC analiza prvega segrevanja kompozita notranjega dela statorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

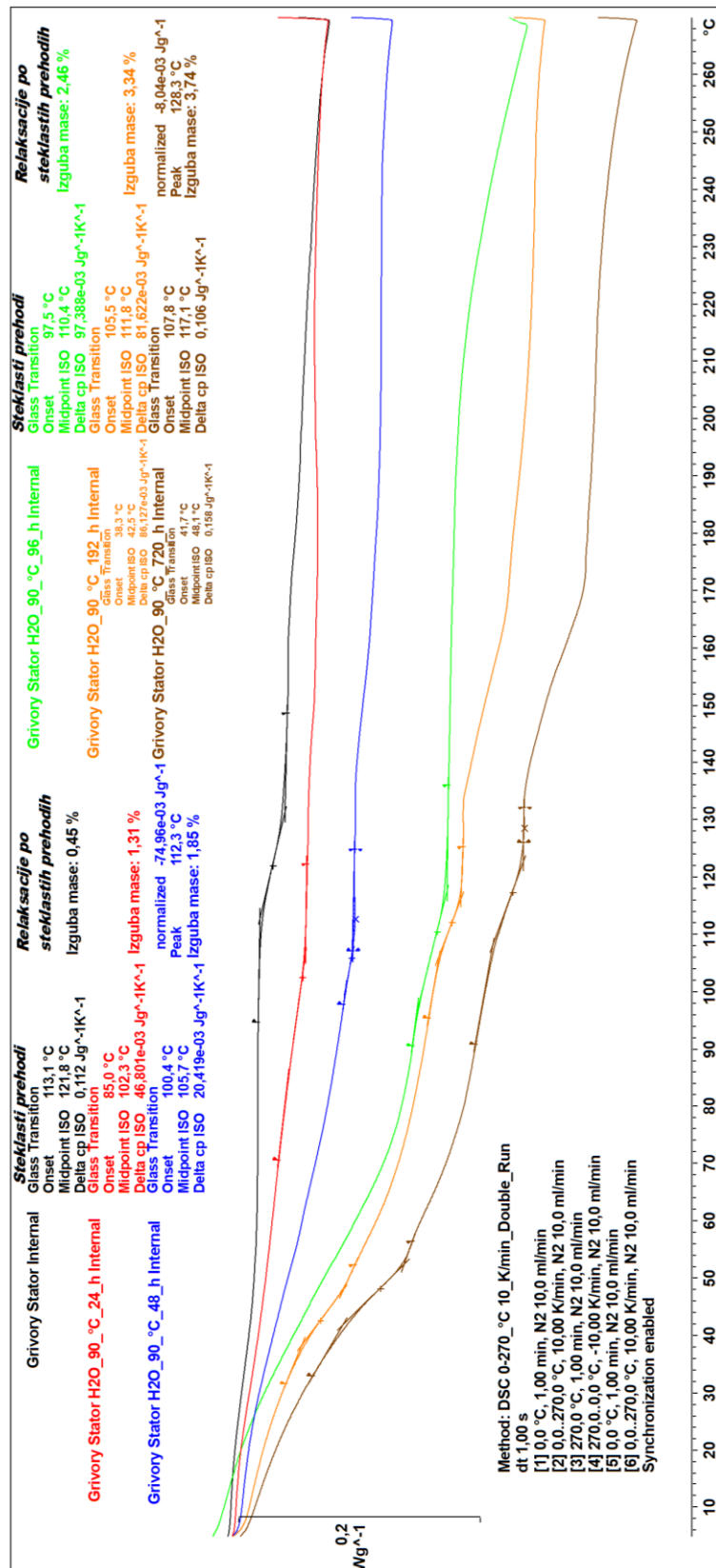


Slika 107: DSC analiza drugega segrevanja kompozita notranjega dela statorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

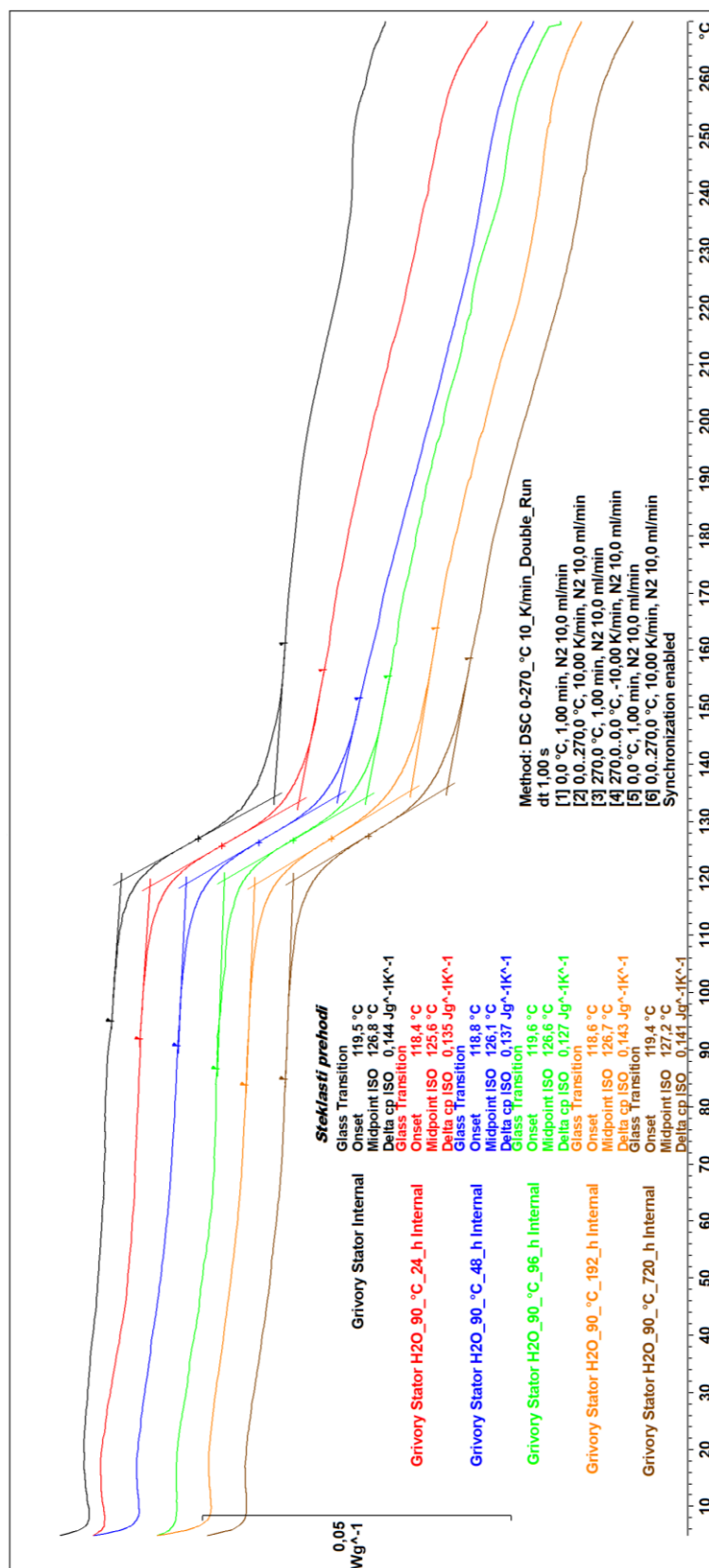




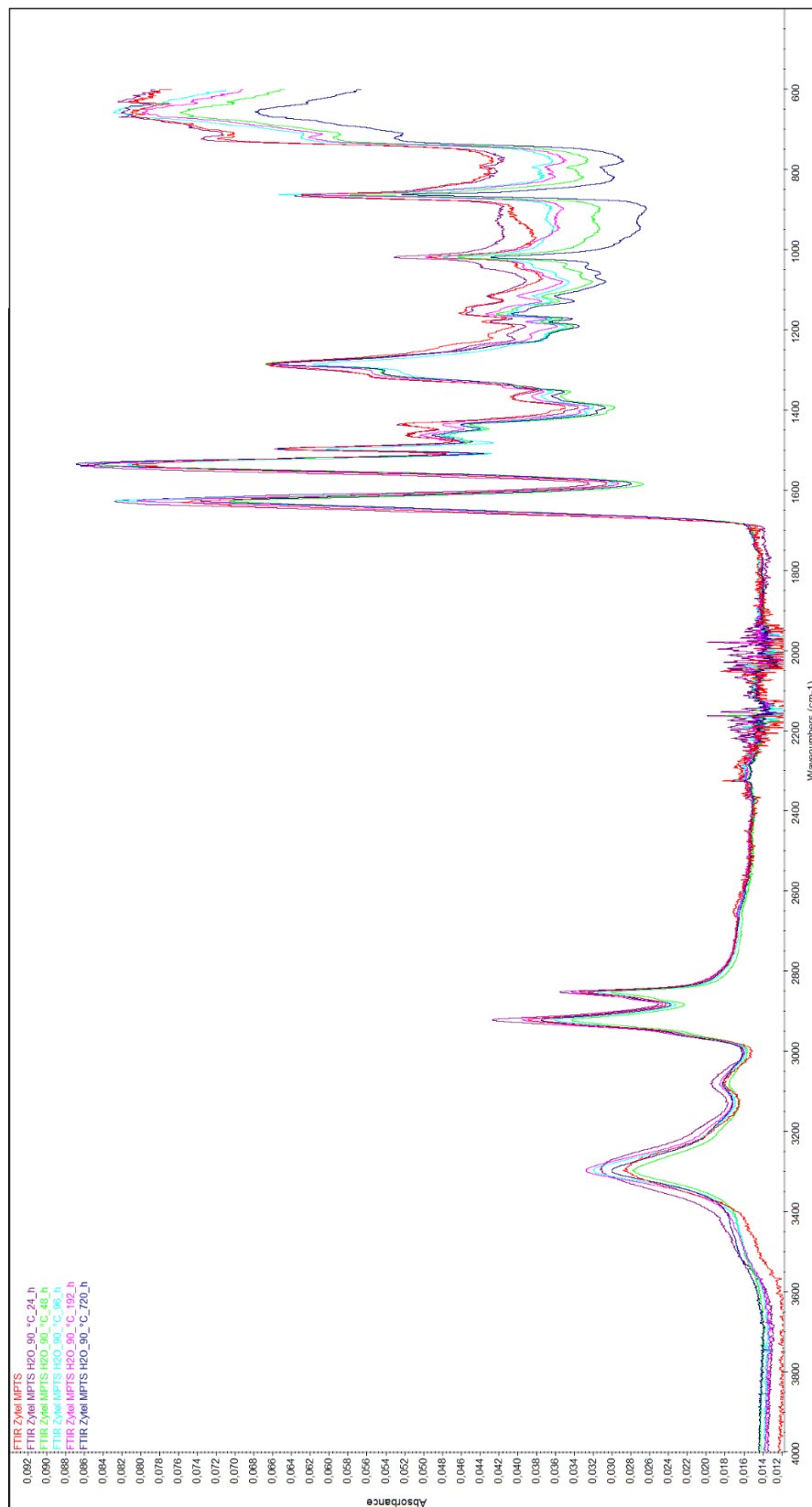
Slika 109: DSC analiza drugega segrevanja kompozita zunanjega dela statorja Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



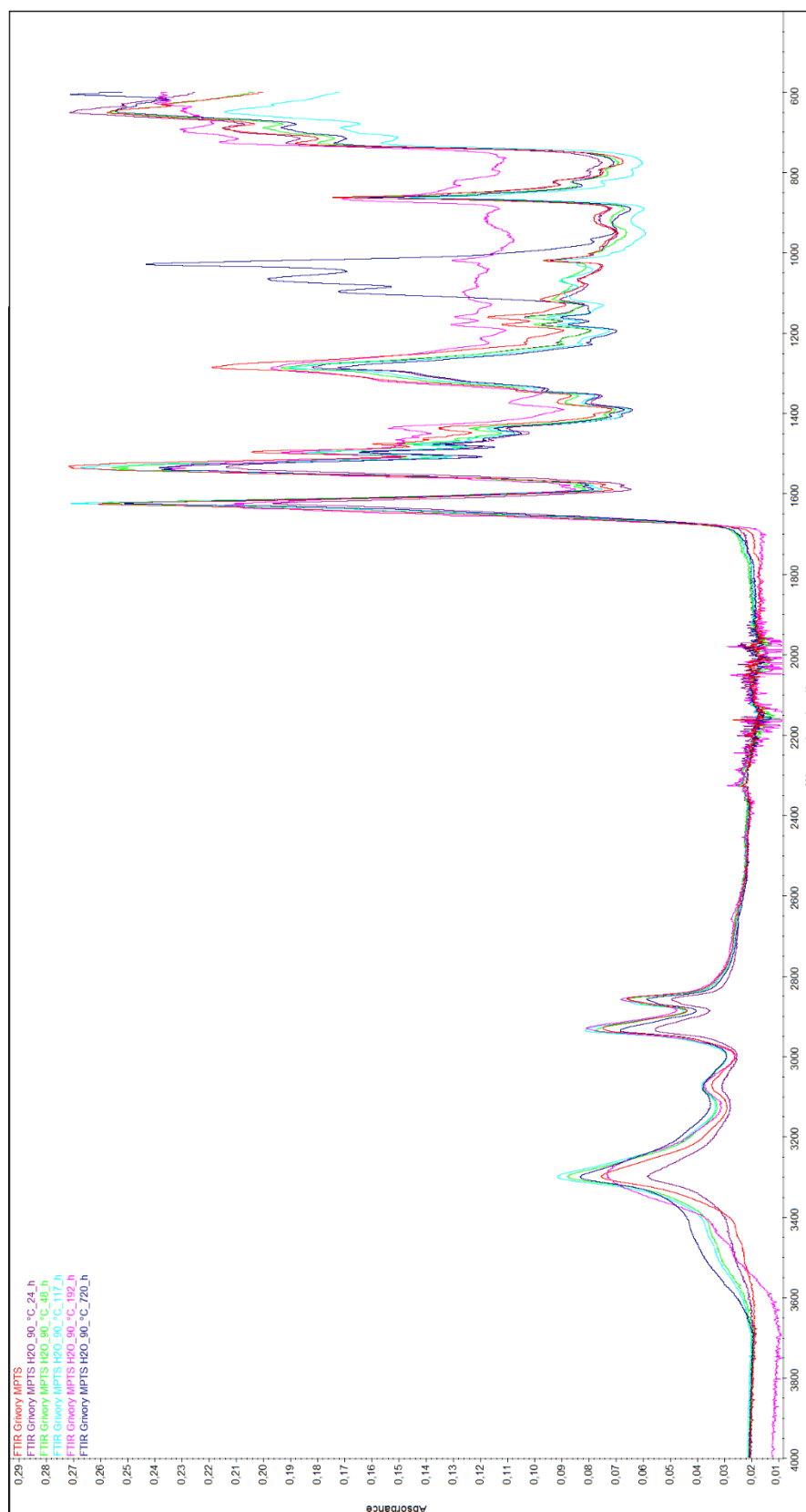
Slika 110: DSC analiza prvega segrevanja kompozita notranjega dela statorja Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



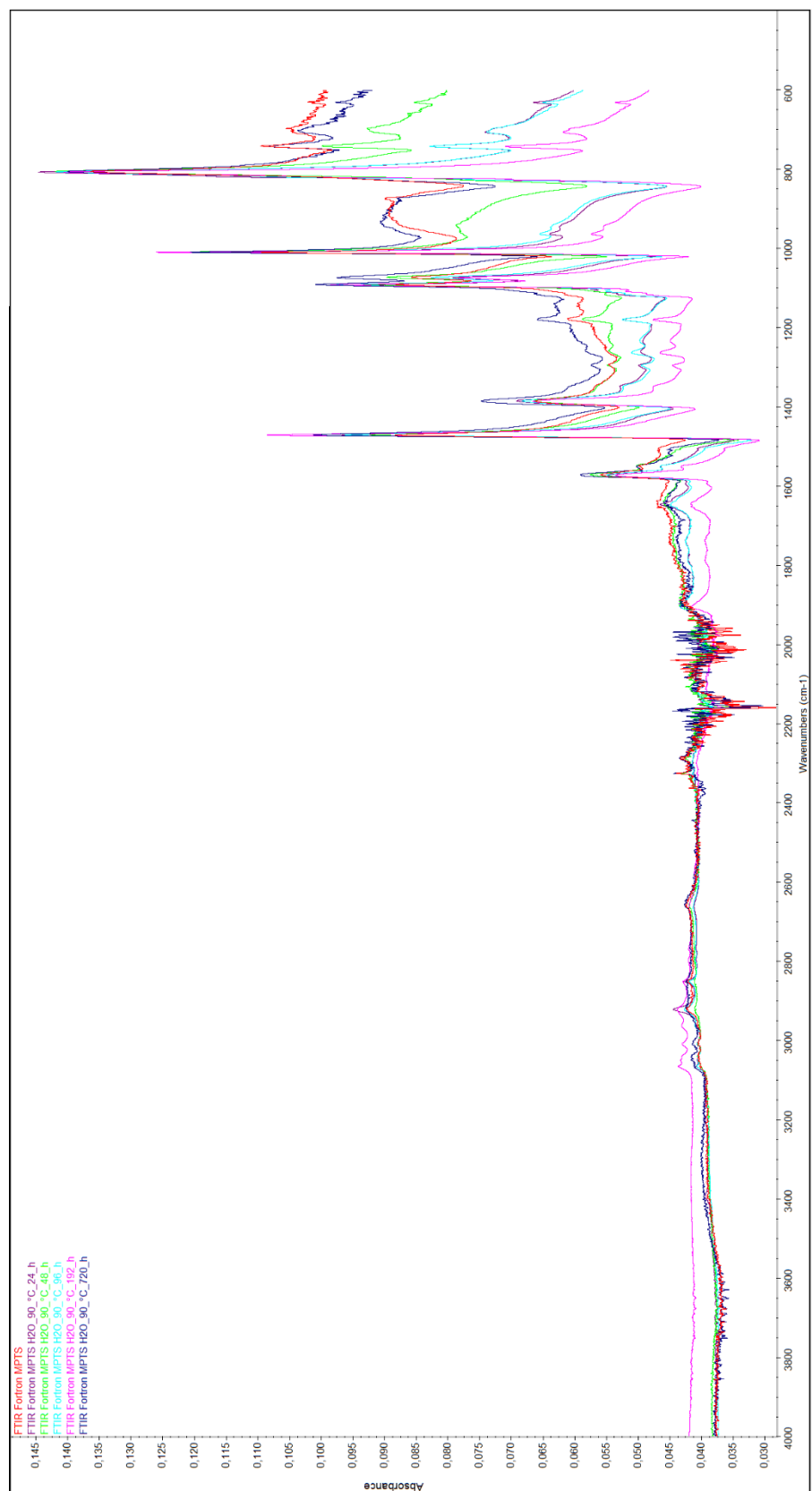
Slika 111: DSC analiza drugega segrevanja kompozita notranjega dela statorja Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

Priloga 6: Grafi FTIR analiz epruвет

Slika 112: Analiza FTIR epruвет kompozita Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

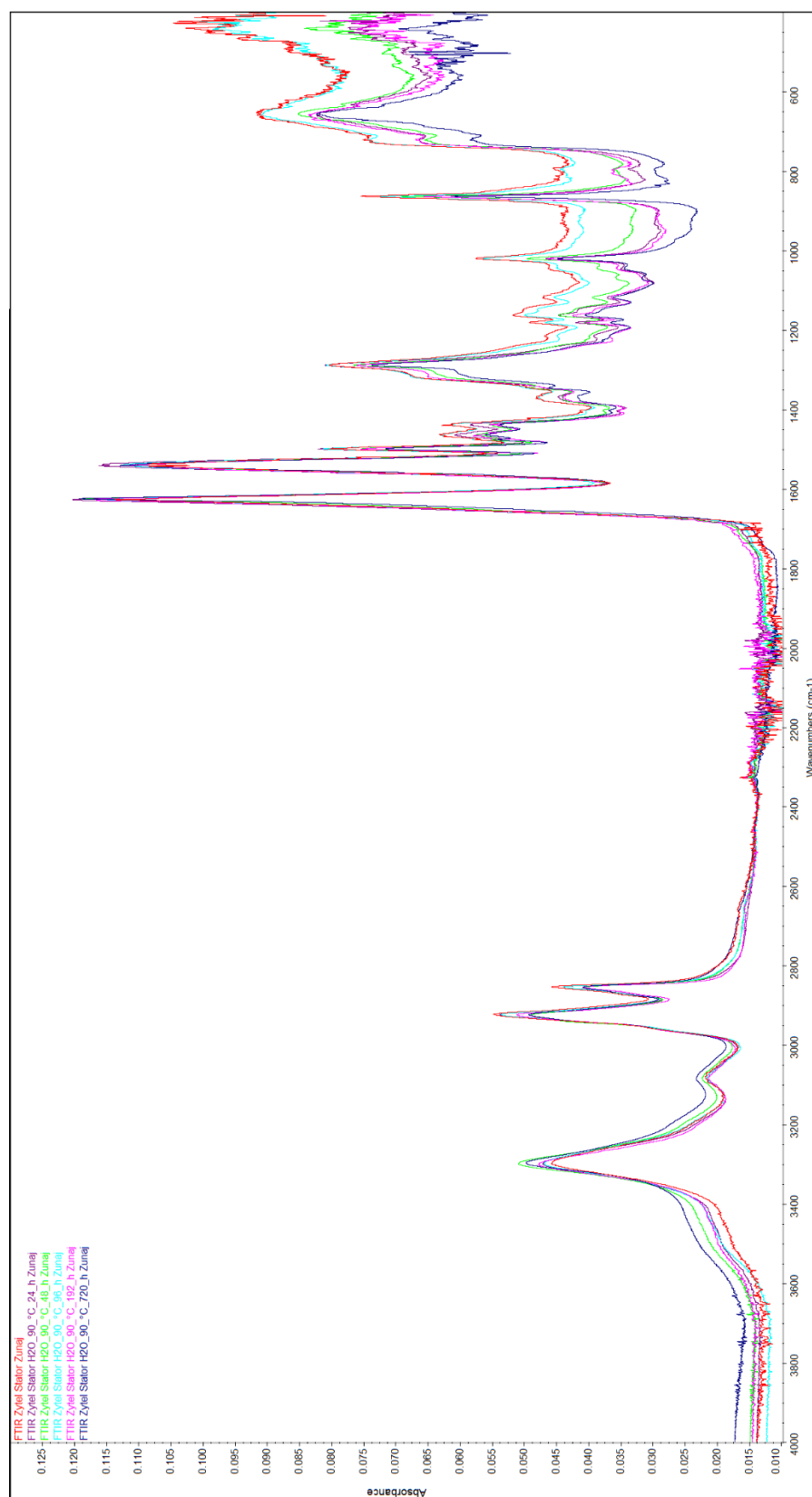


Slika 113: Analiza FTIR epruвет kompozita Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

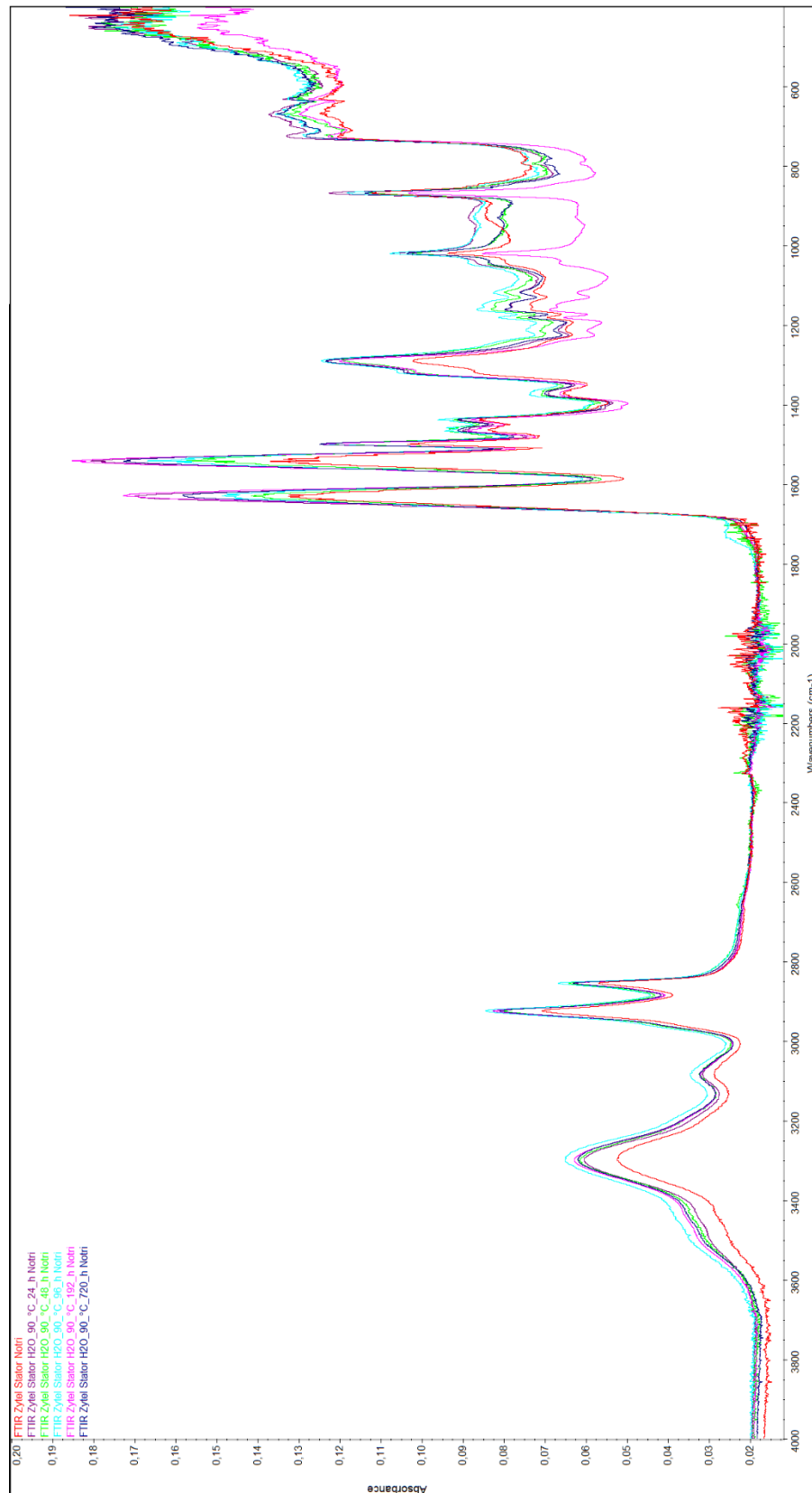


Slika 114: Analiza FTIR epruvet kompozita Fortron pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C

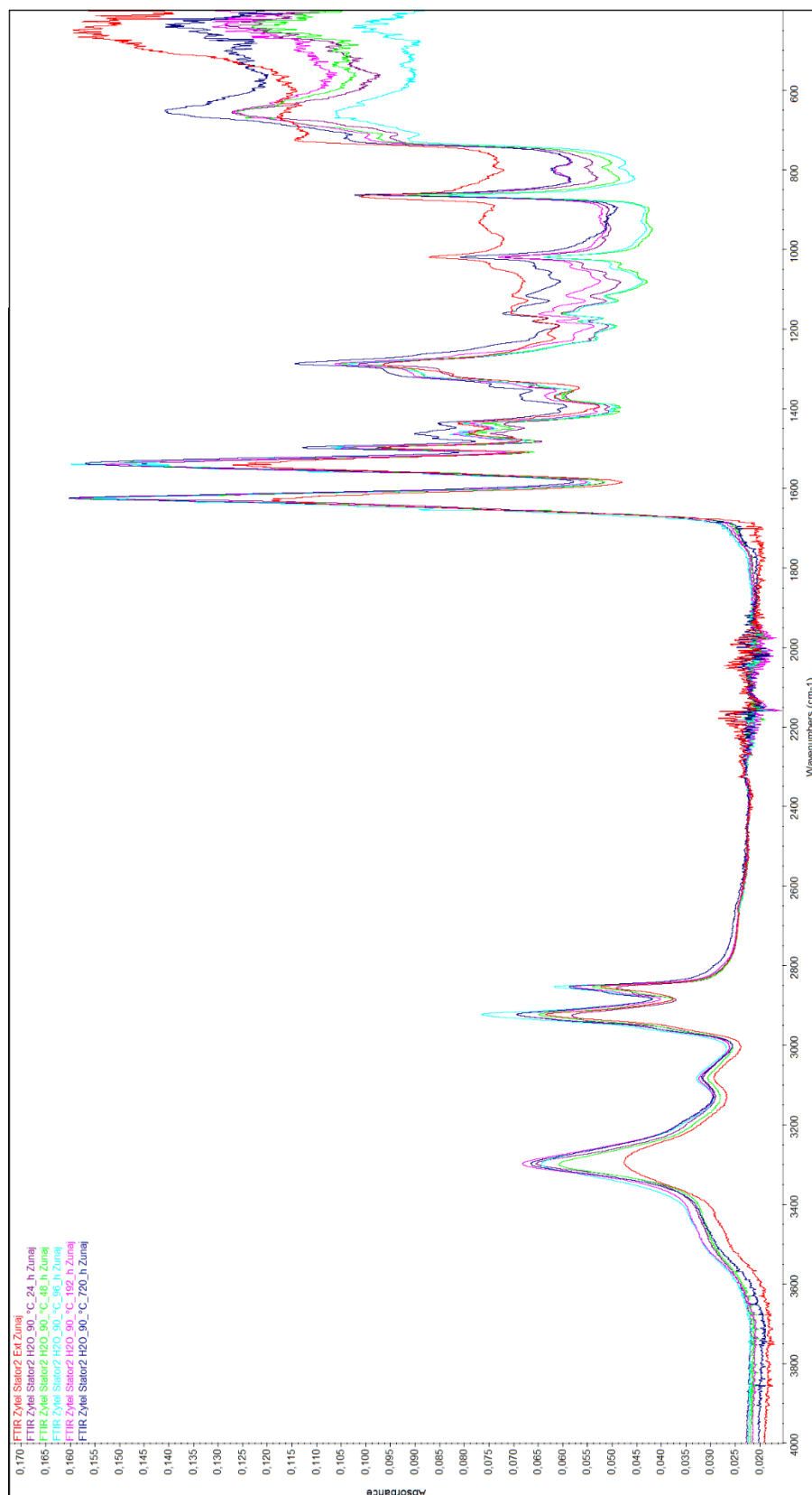
Priloga 7: Grafi FTIR analiz statorjev



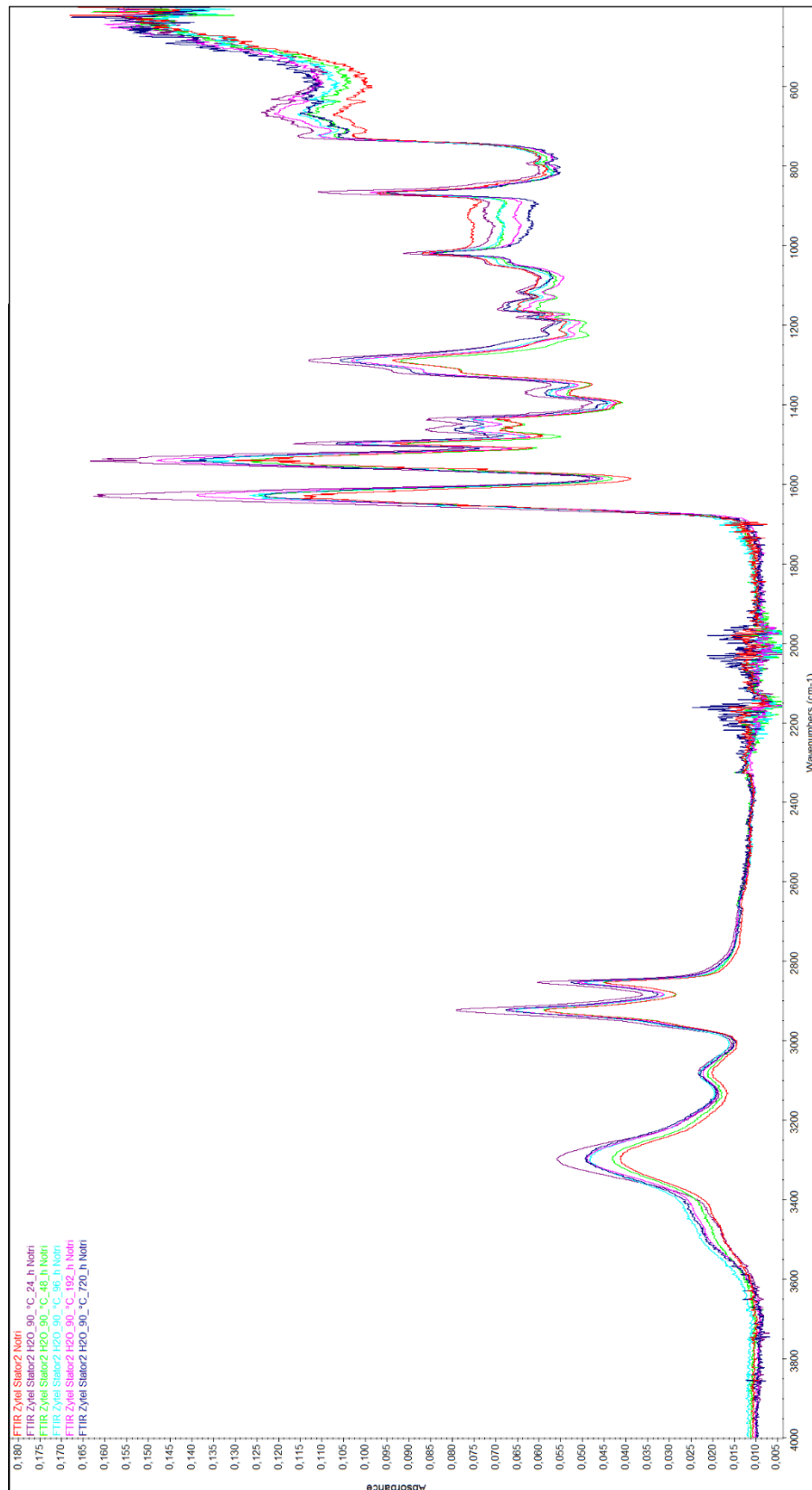
Slika 115: Analiza FTIR kompozita zunanjega dela statorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



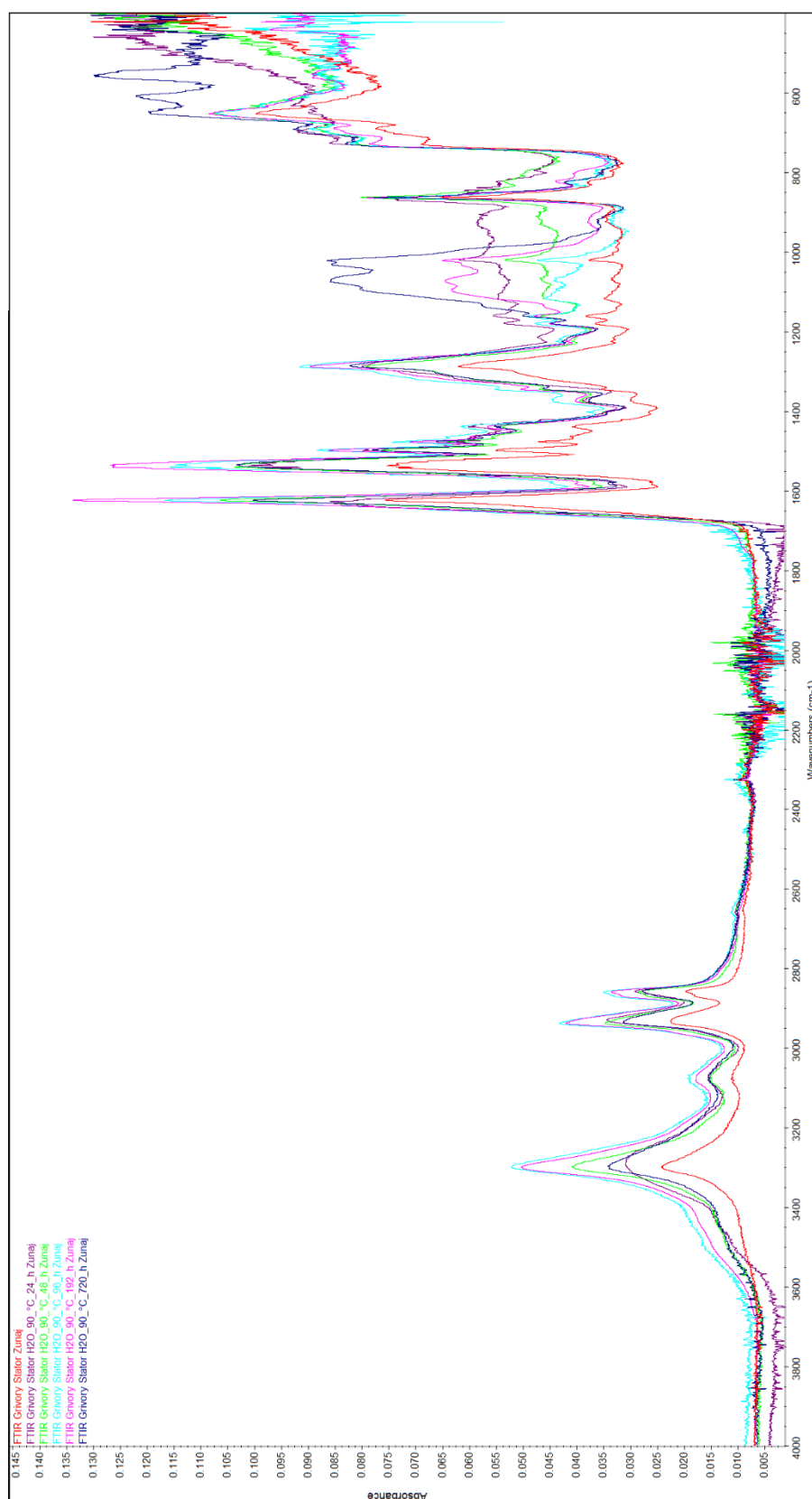
Slika 116: Analiza FTIR kompozita notranjega dela statorja Zytel pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



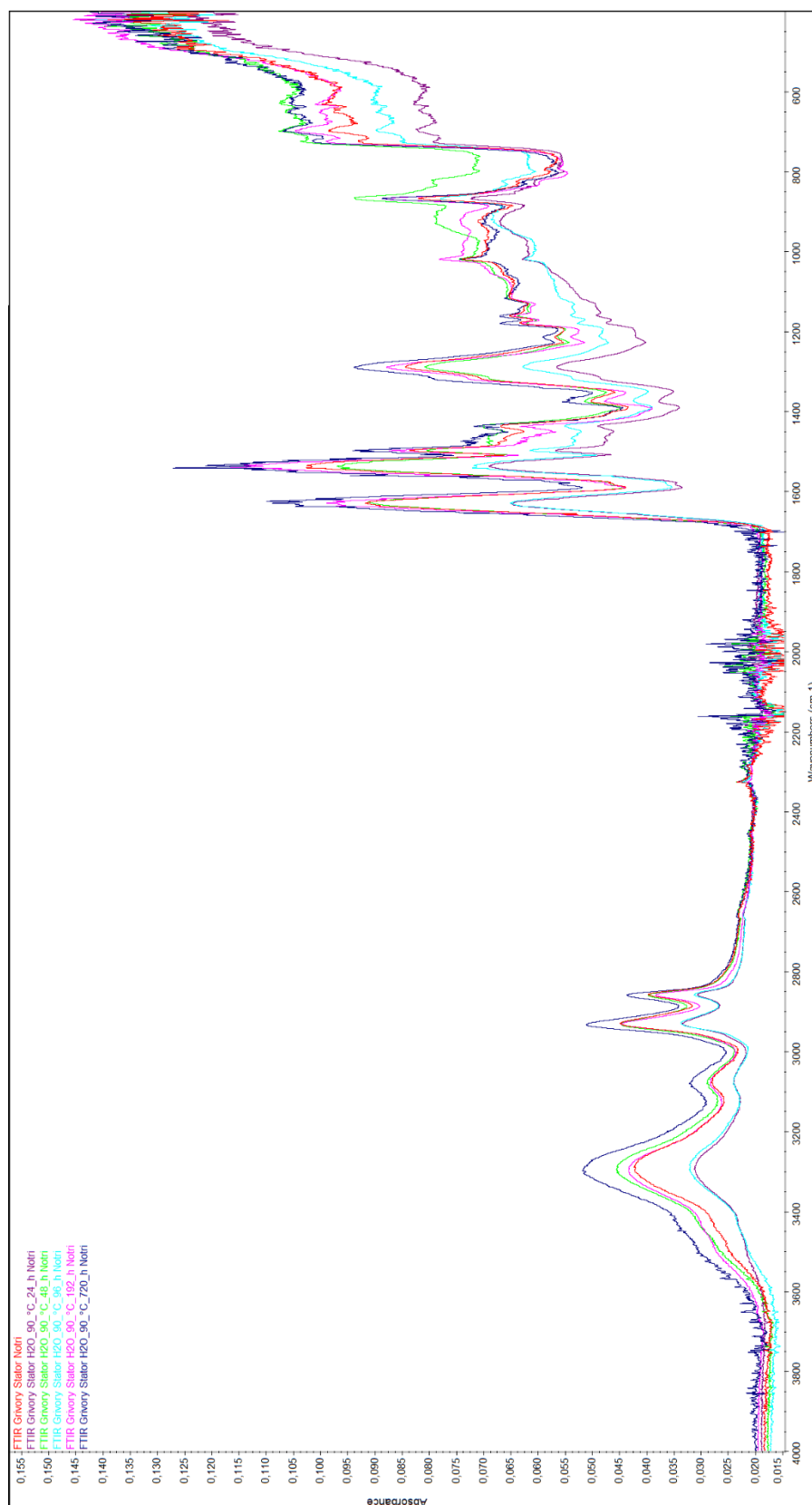
Slika 117: Analiza FTIR kompozita zunanega dela statorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



Slika 118: Analiza FTIR kompozita notranjega dela statorja Zytel2 pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



Slika 119: Analiza FTIR kompozita zunanjega dela statorja Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C



Slika 120: Analiza FTIR kompozita notranjega dela statorja Grivory pred in med testom navlaževanja v vodi pri 90 °C