

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Nela MARIN

**VPLIV DODATKOV NA NATEZNO TRDNOST  
RECIKLATA LDPE**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2023



FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

# VPLIV DODATKOV NA NATEZNO TRDNOST RECIKLATA LDPE

Diplomsko delo

Študentka: Nela MARIN  
Študijski program: Tehnologija polimerov  
Mentor: viš. pred. Silvester BOLKA

Slovenj Gradec, september 2023



## IZJAVA

Podpisana Nela Marin izjavljam, da:

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

Slovenj Gradec, 9. 8. 2023

Podpis: \_\_\_\_\_



## ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorju viš. pred. Silvesteru Bolki za strokovno pomoč, usmeritve in podporo. Zahvaljujem se tudi asistentkama Teji Pešl in Rebeki Lorber ter laborantu Rajku Bobovniku za pomoč pri opravljanju laboratorijskih vaj.

Iz srca bi se rada zahvalila svoji družini, predvsem sestri, mami in fantu za vso pomoč, spodbudo in podporo, ki sem jo potrebovala pri pisanju diplomskega dela. Navsezadnje se iskreno zahvaljujem svojim prijateljem za spodbudne besede in dodatno motivacijo. Posebna zahvala gre prijateljici Lani Sattler za strokovno pomoč in iskren trud pri lektoriranju diplomskega dela.





## **POVZETEK**

### **Vpliv dodatkov na natezno trdnost reciklata LDPE**

Dandanes se človeštvo sooča z različnimi ekološkimi problemi in plastični odpadki so eden izmed poglavitnih vzrokov nastalega problema, zato se je potrebno soočiti z iskanjem rešitev. S tem namenom želimo v diplomskem delu preučiti vpliv dodatkov na recikliran polietilen nizke gostote (LDPE), da bi izboljšali mehanske in termične lastnosti, s poudarkom na izboljšanju natezne trdnosti. Glavna pomanjkljivost recikliranega LDPE je namreč nizka natezna trdnost, ki se z vsakim novim reciklažnim ciklusom še dodatno poslabša. Postopek kompavndiranja, pri katerem lahko polimernim materialom dodamo različne dodatke, bi tako lahko predstavljal rešitev izboljšanja mehanskih in termičnih lastnosti, kar bi pomenilo, da bi lahko LDPE uporabili tudi v zahtevnejših aplikacijah. V sklopu diplomskega dela smo pripravili štiri različne vzorce. Prvi vzorec je bil referenčni vzorec (00), saj je vseboval 100 % reciklata LDPE, drugemu vzorcu (01) smo dodali 5 % materiala Hubron DO12/223 A; AO MB, tretjemu vzorcu (02) smo dodali 5 % materiala Hubron DO12/223; Comp + AO, zadnji vzorec (03) pa je vseboval 5 % polipropilena PP K850 in 0,1 % antioksidanta AT 10. V sklopu eksperimentalnega dela smo na prej omenjenih vzorcih izvedli termične in mehanske analize. Izvedli smo natezni preizkus, indeks tečenja taline (MFI), dinamično mehansko analizo (DMA), diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) in termogravimetrično analizo (TGA). Iz nateznega preizkusa smo ugotovili, da sta dodatka PP in antioksidant izboljšala natezno trdnost v primerjavi z ostalimi vzorci. Rezultati indeksa tečenja taline so pokazali, da ima vzorec 01 v primerjavi z referenčnim vzorcem 00 višjo vrednost indeksa tečenja taline, medtem ko ima vzorec 02 nižjo. Vzorec 03 ima indeks tečenja taline podoben referenčnemu vzorcu, iz česar lahko sklepamo, da ta kombinacija dodatkov nima posebnega vpliva na reološke lastnosti materiala. Analiza DMA je pokazala povečanje dinamičnega E modula z vsebnostjo dodatkov v vzorcih. Pri analizi TGA so rezultati pokazali, da so vsi vzorci imeli prvi razpad pri podobni temperaturi, očitnejša je bila zgolj razlika v vsebnosti saj po celotnem razpadu, ki je bila višja pri referenčnem vzorcu in vzorcu 03. Diferenčna dinamična kalorimetrija je potrdila, da dodatka PP in antioksidant v vzorcu 03 vplivata na termične lastnosti, kar se je odražalo v višji temperaturi tališča.

#### **Ključne besede:**

Polietilen nizke gostote, natezni preizkus, DSC, TGA, DMA, kompavndiranje.



## **SUMMARY**

### **The influence of additives on the tensile strength of LDPE recyclate**

Nowadays, humanity is facing various ecological problems, plastic waste is one of the main causes of the problem, and we need to find solutions. With this aim, in this thesis we want to study the effect of additives of recycled low density polyethylene (LDPE) in order to improve the mechanical and thermal properties, with emphasis on improving the tensile strength. The main drawback of recycled LDPE is its low tensile strength, which deteriorates further with each new recycling cycle. The compounding process, where different additives can be added to the polymer material, could therefore be a solution to improve the mechanical and thermal properties, which would mean that LDPE could also be used in more demanding applications. Four different samples were prepared as part of the thesis. The first sample was the reference sample 00, as it contained 100 % LDPE recyclate, the second sample 01 was supplemented with 5 % Hubron DO12/223 A; AO MB, the third sample 02 was supplemented with 5 % Hubron DO12/223; Comp + AO, and the last sample 03 contained 5 % polypropylene PP K850 and 0,1 % antioxidant AT 10. As part of the experimental work, thermal and mechanical analyses were performed on the aforementioned samples. Tensile test, melt flow index (MFI), dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) were carried out. From the tensile test, we found that the addition of PP and antioxidant improved the tensile strength compared to the other samples. The melt flow index results showed that sample 01 has a higher melt flow index value compared to the reference sample 00, while sample 02 has a lower one. Sample 03 has a melt flow index similar to the reference sample, suggesting that this combination of additives does not have a particular effect on the rheological properties of the material. DMA analysis showed an increase in the tensile E modulus with the additive content of the samples. In the TGA analysis, the results showed that all samples had first decomposition at a similar temperature, only the difference in ash content after complete decomposition was more evident, which was higher in the reference sample and in sample 03. Differential scanning calorimetry confirmed that the addition of PP and antioxidant in sample 03 affected the thermal properties, which was reflected in a higher melting point.

#### **Keywords:**

Low density polyethylene, tensile test, DSC, TGA, DMA, compounding.

**KAZALO VSEBINE**

<b>1</b>	<b>UVOD</b>	<b>1</b>
1.1	Opis področja, ki je glavni predmet diplomske naloge	1
1.2	Namen in cilji diplomskega dela	1
1.3	Predpostavke in omejitve diplomskega dela	2
1.4	Uporabljene metode dela	2
<b>2</b>	<b>TEORETIČNI DEL</b>	<b>3</b>
2.1	Splošno o polietilenu	3
2.1.1	Zgodovina sinteze polietilena	4
2.1.2	Polietilen nizke gostote – LDPE	4
2.1.3	Struktura, lastnosti in uporaba LDPE	5
2.2	Recikliranje PE	6
2.2.1	Primarno recikliranje	7
2.2.2	Sekundarno recikliranje	7
2.2.3	Terciarno recikliranje	8
2.3	Kompavndiranje	8
2.3.1	Možnosti povečanja natezne trdnosti LDPE	9
2.3.2	Pregled dodatkov za izboljšanje natezne trdnosti	9
<b>3</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEL</b>	<b>13</b>
3.1	Uporabljeni materiali	13
3.2	Priprava vzorcev in njihova sestava	13
3.2.1	Kompavndiranje	13
3.2.2	Brizganje	14
3.2.3	Laboratorijska stiskalnica	15
3.3	Metode preiskav	16
3.3.1	Natezni preizkus	16
3.3.2	Indeks tečenja taline	17
3.3.3	Dinamična mehanska analiza	18
3.3.4	Termogravimetrična analiza	19
3.3.5	Diferenčna dinamična kalorimetrija	20
<b>4</b>	<b>REZULTATI IN DISKUSIJA</b>	<b>22</b>
4.1	Natezni preizkus	22
4.2	Indeks tečenja taline	24
4.3	Dinamična mehanska analiza	25
4.4	Termogravimetrična analiza	27
4.5	Diferenčna dinamična kalorimetrija	28
<b>5</b>	<b>SKLEP</b>	<b>30</b>
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	32
	SEZNAM SLIK	36
	SEZNAM TABEL	37

---

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	38
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	39
PRILOGE	40
Priloga 1: Grafi nateznih testov epruвет tipa 1BA	40
Priloga 2: Grafi rezultatov dinamične mehanske analize	48
Priloga 3: Grafi termogravimetrične analize	50
Priloga 4: Graf dinamične diferenčne kalorimetrije	52

## 1 UVOD

### 1.1 Opis področja, ki je glavni predmet diplomske naloge

Polietilen ima najpreprostejšo osnovno strukturo med vsemi polimeri. Polietilena na leto globalno proizvedemo največ in je polimer, o katerem je v literaturi napisanega več kot o katerem koli drugem polimernem materialu. V diplomskem delu se bomo najbolj osredotočili na polietilen nizke gostote, v nadaljevanju LDPE. Njegova izjemno široka uporaba povzroča povečano nastajanje odpadkov in ustvarja potrebo po trajnostnem ravnanju z odpadki. Recikliranje je eden izmed načinov za ponovno predelavo porabljenih polimernih materialov za proizvodnjo novih produktov. Na žalost pa recikliranje znižuje natezno trdnost LDPE, saj se med postopkom recikliranja lahko spremenijo prvotne lastnosti LDPE. Natezna trdnost je pomembna mehanska lastnost LDPE, saj je pokazatelj njegove odpornosti na obremenitve. Natezna trdnost recikliranega LDPE se zmanjšuje z večanjem števila ciklov recikliranja. Najverjetneje je to posledica razgradnje polimernih verig zaradi termičnih in oksidativnih obremenitev med predelavo, zato je ena izmed glavnih pomanjkljivosti recikliranega LDPE nizka natezna trdnost, ki omejuje uporabo LDPE za zahtevnejše aplikacije. Rešitev za odpravo te omejitve bi lahko predstavljal postopek kompavndiranja, pri katerem se reciklatu LDPE dodajo različni dodatki za povečanje natezne trdnosti, saj gre za učinkovit postopek dodajanja dodatkov z namenom spreminjanja ali izboljšanja željenih lastnosti [1–4].

### 1.2 Namen in cilji diplomskega dela

Namen zaključnega dela je bil izboljšati natezno trdnost materialu LDPE z uporabo različnih dodatkov in ugotoviti, kateri dodatek je najbolj vplival na natezno trdnost. S tem diplomskim delom želimo prispevati k večjemu razvoju uporabe dodatkov za izboljšanje mehanskih lastnosti recikliranega LDPE. Z diplomskim delom želimo spodbuditi, da se s pomočjo dodatkov razširi uporaba recikliranega LDPE tudi za zahtevnejše aplikacije.

Glavni cilj je bil ugotoviti, kateri dodatki vplivajo na natezno trdnost recyklata LDPE tako, da jo izboljšajo.

Sprotni cilji dela so bili:

- priprava mešanice materialov s kompavndiranjem,
- granuliranje kompavndiranih materialov,
- brizganje vzorcev in stiskanje folij za karakterizacijo in
- preučevanje vplivov različnih dodatkov na lastnosti kompavndiranih materialov.

### 1.3 Predpostavke in omejitve diplomskega dela

Predpostavili smo, da je z dodatki možno izboljšati natezno trdnost reciklata LDPE. Ocenili smo, da se bodo zaradi dodatkov nekoliko spremenile ostale mehanske lastnosti.

Omejitev, s katero smo se srečali ob izdelavi diplomske naloge, je bila omejena razpoložljivost materiala. Na voljo smo imeli namreč 20 kg reciklata LDPE, kar je omejilo število poskusov in testov, ki smo jih lahko izvedli. To je lahko vplivalo na natančnost zaključkov. Pri tej omejitvi smo poskrbeli za čim manjši vpliv tako, da smo med pripravo vzorcev pazili, da se nam granulati ne razsuli po tleh in smo z natančnim delom poskusili izkoristiti vseh 20 kg materiala, ki smo ga imeli na voljo. Naslednjo omejitev je predstavljala tudi uporaba samo enega reciklata LDPE, saj so tako rezultati omejeni zgolj na ta specifičen reciklat. Reciklirani materiali imajo lahko spremenljive lastnosti, ki so posledica kakovosti recikliranega materiala, uporabljenega postopka recikliranja in morebitnih nečistoč. To je otežilo jasne zaključke o vplivu določenih dodatkov na natezno trdnost in podalo dvome o splošni veljavi naših zaključkov. Imeli smo težave pri nabiranju novejših literatur, ki se je navezovala izključno na vpliv dodatkov na natezno trdnost LDPE. Primanjkljaj te literature smo poizkusili nadoknaditi z iskanjem literature, ki obravnava širše področje problema diplomskega dela.

### 1.4 Uporabljene metode dela

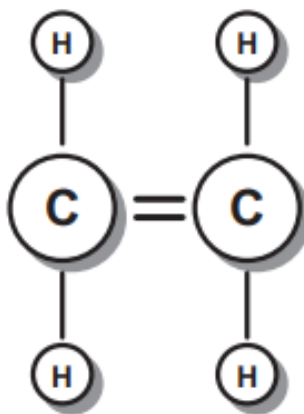
Metode zaključnega dela smo razdelili na teoretični del in eksperimentalni del. V teoretičnem delu smo raziskali sekundarne vire, in sicer različne znanstvene članke, knjige in spletne strani. Strokovna literatura, ki smo jo zbrali, pregledali in študirali, se je navezovala predvsem na področje vpliva dodatkov na povečanje natezne trdnosti reciklata LDPE.

Med eksperimentalnim delom smo s kompavdiranjem dodali dodatke osnovnemu materialu, s tem pripravili različne mešanice reciklata LDPE, izvedli testiranje lastnosti vzorcev z različnimi dodatki in ovrednotili dobljene rezultate. Eksperimentalni del smo v celoti izvedli v prostorih Fakultete za tehnologijo polimerov na njihovi laboratorijski opremi za predelavo in karakterizacijo.

## 2 TEORETIČNI DEL

### 2.1 Splošno o polietilenu

Polietilen je eden izmed najbolj poznanih in uporabljenih termoplastičnih materialov. Okrajšava polietilena je PE. Gre za cenovno dostopen delno kristalinični polimer, ki ga letno globalno proizvedemo več kot 60 milijon ton. Ima zelo enostavno molekulsko strukturo, saj ga sestavljata zgolj ogljik in vodik. Sestavljen je iz monomerov etilena ( $C_2H_4$ ), ki se s postopkom polimerizacije povežejo v dolgo verigo ponavljajočih se enot. Strukturna formula monomera etilena je prikazana na sliki 1. Etilen je brezbarven plin z rahlo sladkim vonjem, ki se pridobiva s krekkingom etana ali nafte pri visokih temperaturah, približno  $850\text{ }^{\circ}C$ . Nahaja se v zemeljskem plinu [5,6].



Slika 1: Monomer etilen [6]

Polietilen odlikujeta trpežnost in odpornost proti obrabi, kar mu omogoča dolgo življenjsko dobo v številnih aplikacijah. Zaradi njegove nizke gostote gre za lahek material, kar je zelo koristno za pakiranje produktov in njihov prevoz. Polietilen je dober električni izolator, zato je primeren za izolacijo kablov in žic. Po zaslugi odlične odpornosti proti kemikalijam je primeren za uporabo pri skladiščenju in predelavi kemikalij, saj je odporen na večino kislin, baz in topil. Vsestranskost, enostavnost predelave in stroškovna učinkovitost polietilena prispevajo k temu, da je polietilen eden izmed najbolj razširjenih in uporabljenih polimerov globalno. Hkrati pa gre za enega izmed najpogostejše recikliranih plastičnih materialov. Polietilen lahko razvrstimo v različne skupine glede na gostoto in razvejanost polimernih verig, in sicer [5]:

- LLDPE – linearni polietilen nizke gostote,
- LDPE – polietilen nizke gostote,
- MDPE – polietilen srednje gostote,
- HDPE – polietilen visoke gostote,
- UHMWPE – polietilen z ultra visoko molekulsko maso in
- PEX – zamrežen polietilen.



V nadaljevanju diplomske naloge se bomo osredotočili na skupino polietilena nizke gostote. LDPE predstavlja zajeten delež polimerov, ki jih najdemo v odpadnih tokovih. Obenem ta polimer sam po sebi ni posebej zanimiv za določene aplikacije, saj ima povprečne mehanske lastnosti, ki se s časom še poslabšajo zaradi staranja materiala. Najpogosteje se odpadki iz LDPE reciklirajo kot vrečke za smeti, kar izredno omejuje uporabo recikliranega LDPE. Novi načini uporabe recikliranega LDPE se lahko razvijejo, če lahko izboljšamo mehanske lastnosti z dodajanjem drugih materialov ali dodatkov [7].

### **2.1.1 Zgodovina sinteze polietilena**

Polietilen je bil pred letom 1933 večkrat naključno odkrit, kot na primer leta 1898, ko je nemški kemik Hans von Pechmann prvi dokumentiral sintezo polietilena [8]. Polietilen z industrijsko uporabnimi lastnostmi sta leta 1933 sintetizirala britanska kemika Eric Fawcett in Reginald Gibson v laboratorijih podjetja ICI (Imperial Chemical Industries). Razvila sta postopek, pri katerem se etilen in katalizator mešata pod visokim tlakom in temperaturo, pri čemer nastajajo prosti radikali, ki povzročijo verižno radikalsko polimerizacijo etilena v razvejano strukturo LDPE. To je bil prvi primer polietilena z dovolj visoko molekulsko maso, ki je zagotavljal uporabne mehanske lastnosti in tališče pri približno 115 °C, kar je omogočalo, da je polimerni material ohranil uporabne lastnosti pri razmeroma visokih temperaturah, hkrati pa je omogočal enostavno izdelavo uporabnih oblik po taljenju in obdelavi. Ta polietilen, ki je bil takrat proizveden pod visokim tlakom, je dandanes znan kot polietilen nizke gostote (LDPE). Komercialna proizvodnja tega materiala se je v podjetju ICI začela leta 1938. Takrat so ga v velikem deležu uporabili za izolacijo kablov in za aplikacije, namenjene v podporo vojnim prizadevanjem. Sredi 50-ih let prejšnjega stoletja so ta polietilen, proizveden pod visokim tlakom, označili kot LDPE, da bi ga razlikovali od linearne vrste polietilena, ki so ga odkrili leta 1953. Šlo je namreč za polietilen visoke gostote, danes imenovan HDPE, ki se je proizvajal pri nizkem tlaku in ni vseboval takšne razvejane strukture verig. Izločitev večine razvejanih verig je omogočila nastanek trdnega polimera z višjo gostoto. Kljub preprosti molekulski strukturi se dandanes polietilen proizvaja na več različnih načinov, ki se običajno razlikujejo po vrsti polietilena, ki ga želimo proizvesti, kar omogoča širok spekter različnih vrst polietilena [9–11].

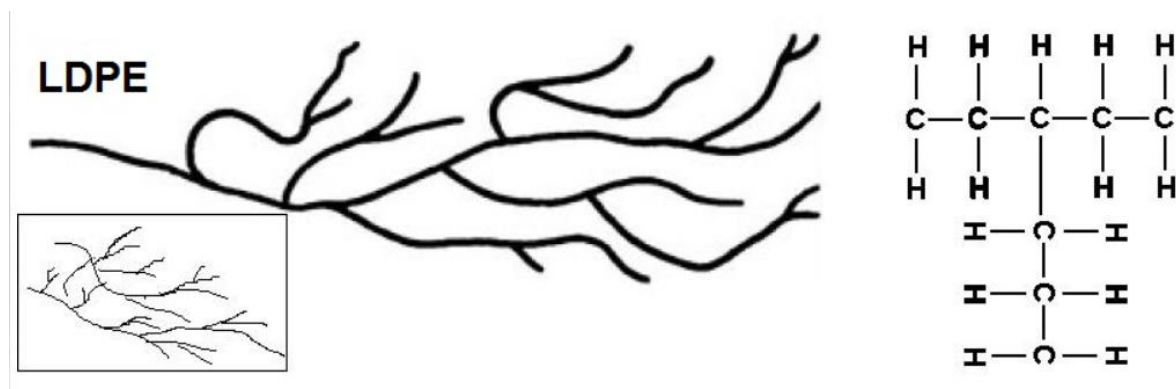
### **2.1.2 Polietilen nizke gostote – LDPE**

LDPE je prvi od polietilenov, ki so ga razvili. Gre za poltrd, prozoren material z nizkim tališčem, ki je primeren za uporabo pri običajnih delovnih temperaturah. Njegove glavne lastnosti vključujejo žilavost, odpornost na vremenske vplive in kemikalije, nizko gostoto, nizko prepustnost za vlago in majhno absorpcijo vode. Velja za cenovno dostopen material, ki se ga enostavno obdeluje s standardnimi metodami za predelavo polimernih materialov. LDPE ima zaradi večje razvejanosti dolgih stranskih verig bolj amorfno strukturo molekul, kar se odraža v večji prozornosti in nižjem tališču v

primerjavi z linearnim polietilenom nizke gostote (LLDPE). V primerjavi s HDPE je LDPE manj trpežen in ima nižjo odpornost na visoke temperature.

### 2.1.3 Struktura, lastnosti in uporaba LDPE

Polietilen nizke gostote ima zelo razvejano molekulsko strukturo. Poenostavljena molekulska struktura je prikazana na sliki 2. Številne veje, značilne za molekule LDPE, zavirajo njihovo sposobnost kristalizacije, kar zmanjšuje njihovo gostoto v primerjavi s polietilenom visoke gostote. Prav zaradi razvejane strukture ima LDPE posledično nižjo gostoto, ki znaša med približno 0,90 in 0,94 g/cm<sup>3</sup>. V primerjavi s HDPE ima relativno nizko viskoznost, zaradi česar je LDPE še posebej primeren za postopek pihanja folij, kar pa v bistvu predstavlja več kot polovico njegove uporabe. Izdelki iz LDPE so prožni in dokaj trpežni ter imajo nizko tališče. LDPE se proizvaja z visokotlačno polimerizacijo s prostimi radikali, ki nastopajo kot iniciatorji, s čimer sprožijo verižno reakcijo združevanja monomerov v polimerne verige. Gre za verižno radikalsko polimerizacijo [9,12].



Slika 2: Molekulska struktura LDPE [13]

Polietilen nizke gostote je široko uporabljen termoplastičen material v različnih panogah, zahvaljujoč svoji enostavni obdelavi, dobrim mehanskim lastnostim in nizki ceni. Zaradi svoje nizke gostote in prožnosti se LDPE največ uporablja pri izdelavi plastičnih vrečk, folij, izolacije žic in kablov, embalaže za pakiranje živil, plastenk, in izolacijske pene. Poleg tega se LDPE uporablja v proizvodnji različnih potrošniških izdelkov, kot so igrače, gospodinjski pripomočki in avtomobilske komponente. Pogosto se uporablja tudi pri izdelavi cevi, saj so cevi iz LDPE zaradi svoje prožnosti, trajnosti in odpornosti proti razpokam idealne za dolgotrajno uporabo v težkih okoljskih pogojih ter obremenitvah. Nadaljnji primeri aplikacij so cisterne, posode za shranjevanje vode in večine tekočih gnojil, kemični sodi, laboratorijska oprema, vedra, kozarci za pitje, zavese za prho in izdelki za enkratno uporabo. V tabeli 1 je ponazorjeno, kakšen odstotek LDPE je namenjen za posamezno vrsto aplikacije. Iz tabele je razvidno, da se največ LDPE porabi za proizvodnjo folij, nato sledijo ekstrudiranje, brizganje, izolacija kablov in žic, adhezivi in lepila, tanke plošče, brizganje s pihanjem in drugo [11,14]. Obsežna uporaba LDPE posledično prinaša izzive glede trajnosti in odgovornega ravnanja z odpadki. V naslednjem poglavju se bomo posvetili izzivom

recikliranja, s katerimi se sooča polimerna industrija, in iskanju rešitev za bolj trajnostno uporabo LDPE.

*Tabela 1: Uporaba LDPE glede na vrsto aplikacije [11]*

Primer uporabe	Odstotek
Folije	59
Ekstrudiranje	17
Brizganje	6
Izolacija kablov in žic	4
Adhezivi in tesnila	4
Tanke plošče	2
Brizganje s pihanjem	1
Drugo (npr. cevi, cevi za kanalizacijo, rotoliv)	7

## 2.2 Recikliranje PE

Kot visoko industrializirana družba globalno proizvedemo ogromne količine odpadkov in plastični odpadki so eden izmed glavnih povzročiteljev tega problema, zato je potrebno z njimi ustrezno ravnati. Polimerna industrija išče učinkovite načine za recikliranje plastičnih odpadkov in s tem izboljšanja splošnega javnega mnenja o plastičnih odpadkih. Dandanes imamo tri glavne strategije za recikliranje polimerov. Obstaja pa tudi četrti pristop, imenovan »kvartarno recikliranje«, ki vključuje sežiganje in ga je zato mogoče obravnavati le kot delno recikliranje s pridobivanjem energije. V tabeli 2 so prikazane štiri različne strategije recikliranja: primarno, sekundarno, terciarno in kvartarno, ter njihov način recikliranja. Pri primarnem in sekundarnem gre za mehansko recikliranje, pri terciarnem za kemijsko recikliranje, pri kvartarnem pa se polimerni odpadki sežgejo. V nadaljevanju so na kratko predstavljene prve tri strategije recikliranja [15,16].

*Tabela 2: Pregled načinov recikliranja polimernih materialov [15]*

Definicija	Način recikliranja po standardu ISO 15270
Primarno recikliranje	Mehanska reciklaža
Sekundarno recikliranje	Mehanska reciklaža
Terciarno recikliranje	Kemijska reciklaža
Kvartarno recikliranje	Pridobivanje energije, sežig

Poleg naštetih strategij recikliranja se je potrebno posebej dotakniti recikliranja polietilena, saj gre za material, ki ga globalno proizvedemo največ, zato lahko s spodbujanjem recikliranja polietilena, zlasti LDPE, bistveno prispevamo k zmanjšanju vpliva plastičnih odpadkov na okolje. Na sliki 3 je prikazan simbol za LDPE. Slabost recikliranja LDPE je predvsem to, da se lahko materialu zaradi postopka recikliranja poslabšajo njegove primarne lastnosti. Rešitev za izboljšanje lastnosti recikliranega LDPE bi lahko predstavljal postopek kompavndiranja, pri katerem se recikliranemu LDPE dodajo različni dodatki za izboljšavo željenih lastnosti, kar je podrobneje opisano v poglavju kompavndiranje.



Slika 3: Simbol za recikliranje LDPE [17]

### 2.2.1 Primarno recikliranje

Pri primarnem recikliranju gre za mehanski način recikliranja, ki se nanaša na ponovno uporabo ene vrste polimernega materiala. Gre za neposredno ponovno uporabo nekontaminiranega zavrženega polimera za proizvodnjo novega izdelka. Ta postopek običajno zahteva mletje pred ponovno vključitvijo uporabljenega materiala za nov produkt. Metoda primarnega recikliranja je običajno omejena na termoplastične materiale, ki jih zmeljemo v zrna, da jih lahko ponovno uporabimo za predelavo. Pri tem postopku gre po navadi za recikliranje v zaprtem krogu, kar pomeni, da to metodo običajno uporabljajo predelovalci plastike za lastne industrijske odpadke. Čeprav je metoda primerna tudi za odpadke, ki nastanejo po uporabi, se pri tem pojavljajo dodatni izzivi, kot so selektivno zbiranje in sortiranje, zaradi česar se povečajo stroški ter čas, namenjen za recikliranje. Slabost primarnega recikliranja je, da se lahko pri ponovni uporabi recikliranega zmletega granulata kakovost izdelkov nekoliko poslabša [9,18].

### 2.2.2 Sekundarno recikliranje

Sekundarno recikliranje zajema zbiranje, prečiščevanje in ponovno uporabo plastičnih odpadkov, pridobljenih od potrošnikov. Ta postopek se lahko izvede z dvema različnima metodama: mešanje različnih vrst plastičnih odpadkov v sestavljeno mešanico ali ločevanje plastike v izdelke, sestavljene iz ene vrste polimerov. Oba pristopa predstavljata izzive, saj lahko mešanje različnih vrst plastike zmanjša trdnost recikliranega materiala, medtem ko je ločevanje plastike lahko drago in še vedno so lahko prisotne preostale nečistoče. Izdelki iz recikliranega polietilena so pogosto slabše kakovosti v primerjavi s prvotnimi izdelki prav zaradi prisotnosti nečistoč, kot so druge vrste plastike, umazanija in kemikalije, ki lahko poslabšajo lastnosti in estetski videz materiala. Poleg tega polietilen, ki so ga potrošniki že uporabljali in ga zavržejo, pogosto degradira, kar dodatno zmanjšuje njegovo splošno kakovost in posledično ni primeren za uporabo v številnih aplikacijah. Za ublažitev teh težav so potrebni natančni postopki sortiranja in ponovne stabilizacije, reciklirani polietilen pa se običajno

kombinira z osnovnim polietilenom za uporabo v nadaljnjih proizvodnih postopkih [9,18].

### 2.2.3 Terciarno recikliranje

Pri terciarnem recikliranju polimerov gre za postopek, ki se nanaša na nadzorovano razgradnjo polimernih odpadkov v organske surovine z nizko molekularno maso. Pri polietilenu se ta razgradnja doseže z uporabo toplote s pomočjo enega od procesov termolize, med katere spadajo piroliza, uplinjanje ali hidrogeniranje. Piroliza je ena od kategorij toplotne obdelave, kjer gre za termično obdelavo brez kisika. Hidrogeniranje je podoben proces pirolize, vendar se uporablja visoka vsebnost vodikovega ali ogljikovega monoksida. Uplinjanje je postopek delnega zgorevanja, kjer gorivo zgoreva z omejeno količino zraka. Tipični produkti teh postopkov so tekočine in plini, ki se lahko uporabijo kot surovina za proizvodnjo goriv, novih polimerov in drugih kemikalij. Te metode imajo številne prednosti v primerjavi s preprostim izgorevanjem polimernih materialov, saj gre za okoljsko čistejše procese, ki proizvedejo manj emisij [9,16,18].

## 2.3 Kompavndiranje

Reciklirani LDPE je okolju prijazen in stroškovno učinkovit material, ki se pogosto uporablja v različnih aplikacijah, vendar lahko mehanske lastnosti recikliranega LDPE, kot je natezna trdnost, zaradi postopka recikliranja oslabijo. Za reševanje tega problema se lahko uporabi postopek kompavndiranja, kjer recikliranemu LDPE dodamo dodatke, ki povečajo natezno trdnost našega recyklata, tako da je primeren tudi za zahtevnejše aplikacije. Kompavndiranje se uporablja kot enostaven in ekonomičen način dodajanja dodatkov polimernim materialom z namenom, da olajšajo predelavo ali dajejo izdelkom različne željene lastnosti. Gre za zelo pogost postopek v polimerni industriji, katerega cilj je, da dosežemo željene lastnosti materiala, ne da bi s tem vplivali na bistveno poslabšanje ostalih lastnosti, ki jih ima določen polimerni material. Lastnosti polimernega materiala, ki jih lahko spremenimo s postopkom kompavndiranja, so lahko fizikalne, optične, estetske ali toplotne [19].

Postopek kompavndiranja ima številne prednosti, kot so možnost prilagajanja željenih lastnosti, izboljšana zmogljivost materiala, stroškovna učinkovitost in izboljšanje predelovalnih pogojev. Ima tudi nekaj pomanjkljivosti, kot so zapletenost postopka, potencialna razgradnja materiala in povečani stroški zaradi zahteve po specialnih orodjih ter strokovnem znanju. Pri kompavndiranju recikliranih polimernih materialov je treba poudariti, da je izrednega pomena kakovost osnovnega materiala, torej da recikliran LDPE vsebuje minimalno količino nečistoč in nizko stopnjo razgradnje, saj kakovost osnovnega materiala neposredno vpliva na zmogljivost končnega izdelka. Kompavndiranje je kompleksna tehnika, pri kateri je potrebno izbrati ustrezne dodatke, prav tako je potrebno določiti optimalne pogoje obdelave, da se doseže željen rezultat [19].

### 2.3.1 Možnosti povečanja natezne trdnosti LDPE

Oksidativna degradacija je eden izmed glavnih vzrokov za znižanje natezne trdnosti recikliranega LDPE. Da preprečimo oksidativno degradacijo med predelavo, lahko dodamo antioksidante in s tem izboljšamo natezno trdnost recikliranega LDPE. Antioksidanti delujejo tako, da odstranjujejo proste radikale, ki nastajajo med predelavo, in tako preprečujejo razgradnjo polimernih verig. Če dodajamo antioksidant kot dodatek, je priporočljivo, da ga primešamo osnovnemu materialu med 0,01 in 2,0 % [20]. Antioksidanti se lahko dodajo med postopkom proizvodnje polimerov ali med postopkom kompavndiranja. Med postopkom kompavndiranja se dodajo za izboljšanje obdelovalnosti pri visokih temperaturah, dolgoročne odpornosti proti vremenskim vplivom in izboljšanje sposobnosti za ponovno uporabo [11].

Z dodajanjem drugih termoplastov, kot sta PP in metalocenski polietilen nizke gostote (mLDPE), lahko izboljšamo natezno trdnost recikliranega LDPE. Polipropilen je delno kristalinični polimer, ki ima v primerjavi z LDPE odlično natezno trdnost in togost, zaradi česar je primerno ojačitveno sredstvo. Vendar moramo pri dodajanju PP izpostaviti, da sta LDPE in PP dva različna polimerna materiala, ki nista naravno kompatibilna. Pri mešanicah z veliko vsebnostjo LDPE se pojavlja heterogena disperzija PP v neprekinjeni matrici LDPE. Posledično sta LDPE in PP v talini nezdržljiva in mešanica obstaja kot dvofazna zmes [7]. Pri dodajanju PP za izboljšanje natezne trdnosti moramo izboljšati združljivost LDPE in PP z uporabo kompatibilizatorjev ali drugih dodatkov, kot so polnila. Primerni kompatibilizatorji so običajno funkcionalni kopolimeri, ki vsebujejo skupine, združljive z obema polimeroma. Dodajanje funkcionalnih polimerov kot kompatibilizatorjev omogoča izboljšanje medfazne adhezije, kar vodi do boljšega prenosa napetosti in posledično boljših mehanskih lastnosti. Pogosto se uporabljajo kompatibilizatorji, kot so etilen-propilen-dien monomer, njegova kratica je EPDM. Gre za sintetični kavčuk, ki spada v skupino elastomerov in je sestavljen iz treh monomerov, in sicer etilena, propilena in diena [21]. Prav tako lahko izboljšamo natezno trdnost z dodajanjem termoplasta mLDPE. Gre za vrsto polimera, ki se proizvaja z uporabo metalocenskega katalizatorja. V primerjavi z običajnimi polietileni, polimeriziranimi s konvencionalnimi Ziegler-Natta katalizatorji, ima mLDPE ožjo porazdelitev molekulske mase in bolj enakomerno porazdelitev kratkih polimernih verig, kar vodi do večje žilavosti, prožnosti, natezne trdnosti in raztezka ob pretrgu [22,23].

### 2.3.2 Pregled dodatkov za izboljšanje natezne trdnosti

Tako številne in raznolike uporabe polietilena ne bi bile mogoče brez razvoja dodatkov. Ti dodatki služijo različnim namenom, kot so ohranjanje določenih lastnosti (stabilizacija pred temperaturo, kisikom ali UV-svetlobo), omogočanje lažje predelave ali spreminjanje lastnosti za specializirano uporabo. Praviloma je potrebno prva dva cilja upoštevati in izpolniti hkrati, kar zahteva uporabo kompleksnih sistemov dodatkov (antioksidanti, mešanice svetlobnih stabilizatorjev ali kompleksne formulacije). Do

razgradnje polietilena lahko pride v kateri koli fazi, zato je priporočljivo, da se stabilizatorji dodajo čim prej, na primer v procesu polimerizacije, ali da se antioksidant doda, preden pride polimer v stik z zrakom. Izbira ustreznega dodatka za določeno uporabo je ključnega pomena, saj zahteva razumevanje obnašanja vsakega dodatka in morebitnih interakcij z drugimi prisotnimi dodatki. V tabeli 3 je pregled dodatkov, ki se uporabljajo za izboljšanje določenih lastnosti pri polietilenu. V nadaljevanju poglavja se bomo osredotočili na dodatke, ki lahko izboljšajo natezno trdnost LDPE [11].

*Tabela 3: Splošni dodatki za doseg določenih lastnosti polietilena [11]*

Lastnost za izboljšavo	Dodatki
Površinska mazljivost	Silikonsko olje, saje, grafit, polarni voski, rastlinska olja, mineralna olja
Odpornost proti obrabi	Dikumil peroksid
Površinska trdota	Smukec, votle steklene kroglice, steklena vlakna, kaolin, lesna vlakna
UV-obstojnost	Saje, ovirani aaminski stabilizatorji (HAS)
Toplotna odpornost	Kovinski kosmiči, stabilizatorji na osnovi fosfita
Električna prevodnost	Saje, grafit, ogljikova vlakna

Na temo povišanja natezne trdnosti LDPE je bilo objavljenih že precej različnih raziskav, zato bomo skušali povzeti najpomembnejše ugotovitve in predstaviti pregled izbrane literature, ki zajema področje vpliva dodatkov na natezno trdnost LDPE.

Avtorja S. Bertin in J. J. Robin sta v članku *Study and characterization of virgin and recycled LDPE/PP blends* obravnavala vpliv dodatkov na mešanice, sestavljene iz recikliranega LDPE z dodatkom PP. Prisotnost PP naj bi v matrici LDPE v razmerju od 0 do 30 % povzročila povečanje nateznega E modula in natezne trdnosti, kar kaže na večjo togost materiala. Kljub temu pa se raztezek pri pretrgu in udarna žilavost zmanjšata, kar pripelje do bolj krhkega materiala pri pretrgu. Pri vseh mešanicah sta se z dodajanjem kompatibilizatorjev, kot so monomer etilen-propilen-dien, monomer etilen-propilen ali cepljeni kopolimer PE-g-(2-metil-1,3-buta-dien), izboljšala raztezek pri pretrgu in udarna žilavost. Dodatek EPM poveča raztezek pri pretrgu za 14 % in zmanjša natezni E modul za 11 %. Tako se izkaže, da je dodatek EPDM boljša rešitev, saj omogoča povečanje raztezka pri pretrgu za 43 % in povišanje natezne trdnosti pri pretrgu za 6 %. Kljub temu pa študija kaže, da se zniža natezni E modul za 13 % in natezna trdnost za 7 %. Prav tako se občutno poviša udarna žilavost po Charpyju z vključitvijo EPM in EPDM. Vpliv teh različnih kopolimerov je precej raznolik in je povezan z njihovo kemijsko strukturo. Po končani raziskavi so rezultati pokazali, da so reciklirane mešanice dosegle ustrezne lastnosti, ki omogočajo uporabo v aplikacijah, pri katerih so zahtevane dobre mehanske lastnosti [7].

M. J. Abad in sodelavci so v članku *Effects of a mixture of stabilizers on the structure and mechanical properties of polyethylene during reprocessing* preučevali učinek razgradnje materiala LDPE po več ciklih predelave. Ugotovili so, da lahko s pomočjo dodatkov dveh stabilizatorjev vplivamo na mehanske lastnosti večkrat predelanega LDPE. Dodatek primarnega fenolnega antioksidanta in sekundarnega fosfitnega

antioksidanta je po večkratni predelavi ohranil lastnosti taline prvotnih materialov in zmanjšal učinke razgradnje. Pri preizkusih natezne trdnosti je bil učinek antioksidantov zelo visok, saj je material po predelavi ohranil mehanske lastnosti primarnega LDPE [24].

Zanimiv članek je tudi *Direct use of natural antioxidant-rich agro-wastes as thermal stabilizer for polymer: Processing and recycling*, ki so ga avtor K. A. Iyer in sodelavci objavili leta 2016. V raziskavi so za dodatke materialu LDPE prvič učinkovito uporabili z antioksidanti bogate kmetijske odpadke, kot so grozdni tropini (GW), kurkumini ostružki (TW), kavne usedline (CG) in pomarančne lupine (OW). Prišli so do ugotovitve, da imajo v primerjavi s čistim LDPE mešanice z dobro razpršenimi agroodpadki povišan natezni E modul, enako ali višjo natezno trdnost in razmeroma majhno zmanjšanje raztezka pri pretrgu. Natezni E modul se je v primerjavi s čistim LDPE povišal za 22 % pri 4 % GW, za 35 % pri 8 % TW in za 16 % pri 12 % CG. V primerjavi s čistim LDPE so vsi kompoziti pokazali nespremenjene ali izboljšane vrednosti meje plastičnosti in razmeroma majhna zmanjšanja raztezka pri pretrgu. Prišli so do sklepa, da naravni antioksidanti učinkovito zavirajo cepljenje in razvejanost verig LDPE [25].

S. Ovalı in E. Sancak sta leta 2022 objavila članek z naslovom *Investigating the effect of the aging process on LDPE composites with UV protective additives*. V študiji sta LDPE modificirala z aminskim svetlobnim stabilizatorjem (Chimassorb 944), svetlobnim absorbentom (Tinuvin 326) in antioksidantom (Irganox 1010) ter ga nato ojačala z juto (JF). Ugotovila sta, da je mehansko trdnost kompozitnih struktur možno izboljšati z dodajanjem fotostabilizatorjev. Dodatek regulatorja svetlobe Chimassorb 944, antioksidanta Tinuvin 326 in absorberja UV-svetlobe Irganox 1010 polimerni matrici je pomagal izboljšati vrednosti natezne in upogibne trdnosti ter udarno žilavost vseh kompozitov do 35 %. Rezultati so pokazali, da so bili antioksidanti in aminski svetlobni stabilizatorji učinkovitejši za kompozite LDPE, ojačane z JF, kot svetlobni absorbenti [26].

V članku *Enhancing degradability of plastic waste by dispersing starch into low density polyethylene matrix* iz leta 2017 sta avtorja D. Datta in G. Halder pripravila kompozite z različno sestavo LDPE, škroba in dodatkov. Ugotovila sta, da je bila optimalna sestava kompozitov 60:30:10 po masi LDPE:škrob:dodatek, saj je imela 16,2 MPa natezne trdnosti in 140 % raztezek pri pretrgu v primerjavi z osnovnim LDPE [27].

J. Li in sodelavci so leta 2020 izdali članek z naslovom *Investigation of hindered phenol antioxidant effects on the aging performance of cross-linked LDPE in the presence of copper*. V članku je predstavljeno, da mešanje antioksidantov običajno velja za preprost in učinkovit način za izboljšanje učinkovitosti in dolgoročne uporabnosti LDPE. Antioksidanti namreč varujejo pred termično razgradnjo z blokiranjem reakcij prostih radikalov z molekularnim kisikom. Antioksidanti fenolnega tipa veljajo za ene izmed najpomembnejših vrst. V študiji so uporabili tri vrste fenolnih antioksidantov z različno strukturo, da bi raziskali njihov vpliv na staranje in antioksidativnega učinka



antioksidantov na lastnosti LDPE v prisotnosti bakra. Eksperimentalni rezultati so pokazali, da je proces staranja znatno zmanjšal natezno trdnost in raztezek staranih vzorcev, razen vzorca z antioksidantom S-1024, ki je upočasnil razgradnjo LDPE pri enakih pogojih staranja. Raziskava je pokazala konstantne parametre pri nateznih preizkusih ne glede na čas staranja. Prišli so do sklepa, da ima najverjetneje S-1024 določene antioksidativne učinke v prisotnosti bakra [28].

### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

#### 3.1 Uporabljeni materiali

V eksperimentalnem delu smo pripravili 4 vzorce in uporabili kombinacijo naslednjih materialov oziroma dodatkov:

- LDPE reciklat,
- dodatek Hubron DO12/223 A; AO MB,
- dodatek Hubron DO12/223; Comp + AO,
- polipropilen PP K850 in
- antioksidant AT 10.

Reciklat LDPE je bil naš osnovni material in je služil kot referenčni vzorec. Ostali materiali so bili uporabljeni kot dodatki v različnih količinah v štirih različnih vzorcih z namenom, da preučimo njihov vpliv na lastnosti recikliranega LDPE.

#### 3.2 Priprava vzorcev in njihova sestava

Priprava vzorcev za eksperimentalni del je zajemala natančno tehtanje in primešavanje dodatkov našemu osnovnemu reciklatu LDPE. V tabeli 4 je prikazana sestava posameznih vzorcev po odstotkih. Po pripravi vzorcev je sledila vrsta preizkusov, s katerimi smo preučili, kako dodatki vplivajo na mehanske in termične lastnosti recikliranega LDPE.

*Tabela 4: Receptura za kompavndiranje*

Vzorec	Ime vzorca	Reciklat LDPE (%)	Hubron DO12/223 A; AO MB (%)	Hubron DO12/223 B; Comp + AO (%)	PP K850 (%)	AT 10 (%)
Vzorec 00	822_2023_0106_01	100,0	0	0	0	0,0
Vzorec 01	822_2023_0106_01	95,0	5	0	0	0,0
Vzorec 02	822_2023_0106_02	95,0	0	5	0	0,0
Vzorec 03	822_2023_0106_03	94,9	0	0	5	0,1

##### 3.2.1 Kompavndiranje

Kompavndiranje smo izvajali z dvopolžnim ekstruderjem znamke LABTECH – LTE 22-44. Ekstruder ima premer polža 20 mm in L/D razmerje 44. Ekstrudiran filament smo vodili skozi vodno kopel, da se je ohladil, in nato naprej do granulatorja. Filament smo granulirali s pomočjo granulatorja Scheer, na katerem lahko s pomočjo manualnega prilagajanja hitrosti dosežemo željeno dolžino in premer granulata [29]. Med procesom ekstrudiranja smo se soočili z nekaterimi izzivi, zlasti pri doziranju materiala. Zaradi oblike in velikosti recikliranega LDPE, ki smo ga uporabljali, nam avtomatski dozirnik ni omogočal gladkega in zanesljivega delovanja, saj se je nenehno zatikal. Po več neuspešnih poskusih doziranja z avtomatskim dozirnikom smo se odločili za ročno

doziranje, kar je zahtevalo dodatno pozornost in natančnost. Kljub težavam smo z ročnim doziranjem uspeli ohraniti potreben nadzor nad procesom in uspeli zagotoviti enakomerno dovajanje materiala v ekstruder. Parametri ekstrudiranja so prikazani v tabeli 5.

*Tabela 5: Parametri ekstrudiranja*

Parametri ekstrudiranja	Vrednosti parametrov
Temperatura vstopne cone	145 °C
Temperatura 1	150 °C
Temperatura 2	155 °C
Temperatura 3	160 °C
Temperatura 4	165 °C
Temperatura 5	170 °C
Temperatura 6	175 °C
Temperatura 7	180 °C
Temperatura 8	180 °C
Temperatura 9	180 °C
Temperatura šobe	180 °C
Obrati ekstrudiranja	600 rpm

### 3.2.2 Brizganje

Za proces brizganja smo uporabili brizgalni stroj znamke Arburg Allrounder 320 C500 – 100. Karakteristike brizgalnega stroja so navedene v tabeli 6.

*Tabela 6: Specifikacije brizgalnega stroja Arburg [30]*

Specifikacije	Vrednosti
Premer polža (mm)	20
Zapiralna sila (kN)	500
Razdalja med vodili (mm)	320
Masa brizga (g)	29
Maksimalni brizgalni tlak (bar)	2500

Uporabili smo orodje za brizganje epruвет, ki so v skladu s standardom ISO 527 oblike 1BA za natezne teste in dinamične mehanske teste. Pred brizganjem smo material osušili na vlažnost 0,1 %. Sušili smo ga v pečici na 80 °C. Parametri brizganja so predstavljeni v tabeli 7. Za vsak vzorec smo nabrizgali 80 epruвет.

*Tabela 7: Tabela nastavitvenih parametrov brizganja*

Nastavitveni parametri brizganja	Vrednosti parametrov
Temperatura vstopne cone	165 °C
Temperatura 1	170 °C
Temperatura 2	175 °C
Temperatura 3	180 °C
Temperatura šobe	180 °C
Hod doziranja	30,5 mm
Hitrost in hod brizganja 1	50 mm/s, 10 mm
Hitrost in hod brizganja 2	20 mm/s, 8 mm

Nastavitveni parametri brizganja	Vrednosti parametrov
Preklop na naknadni tlak	12,5 mm
Naknadni tlak 1	1000 bar
Čas naknadnega tlaka 1	0,1 s
Naknadni tlak 2	1000 bar
Čas naknadnega tlaka 2	5 s
Naknadni tlak 3	50 bar
Čas naknadnega tlaka 3	0,1 s
Protitlak	100 bar
Dekompresija	5 mm
Hitrost vrtenja polža	100 rpm
Čas hlajenja	10 s

### 3.2.3 Laboratorijska stiskalnica

Za pripravo folij smo uporabili stiskalnico znamke Baopin, model BP-8170-B, ki je na sliki 4. Stiskalnica ima sistem električnega gretja in vodnega hlajenja, pri čemer lahko vzorec ohladi, medtem ko je ta še stisnjen med ploščama pod tlakom. Specifikacije laboratorijske stiskalnice so navedene v tabeli 8 [31].

*Tabela 8: Specifikacije uporabljene laboratorijske stiskalnice [31]*

Specifikacije	Vrednosti
Maksimalni tlak	30 ton
Maksimalna temperatura grelcev	300 °C
Dimenzija stiskalnih plošč	300 mm * 300 mm
Razdalja med stiskalnima ploščama	150 mm



*Slika 4: Laboratorijska stiskalnica Baopin [31]*

S stiskalnico smo izdelali kakovostne tanke folije, ki smo jih uporabili pri preizkusu natezne trdnosti in pri dinamični mehanski analizi. Za vsak vzorec smo pripravili 2 foliji. Temperaturo plošč smo nastavili na 180 °C, temperaturo hlajenja med posameznimi cikli na 40 °C, čas stiskanja pa na 90 s.

### **3.3 Metode preiskav**

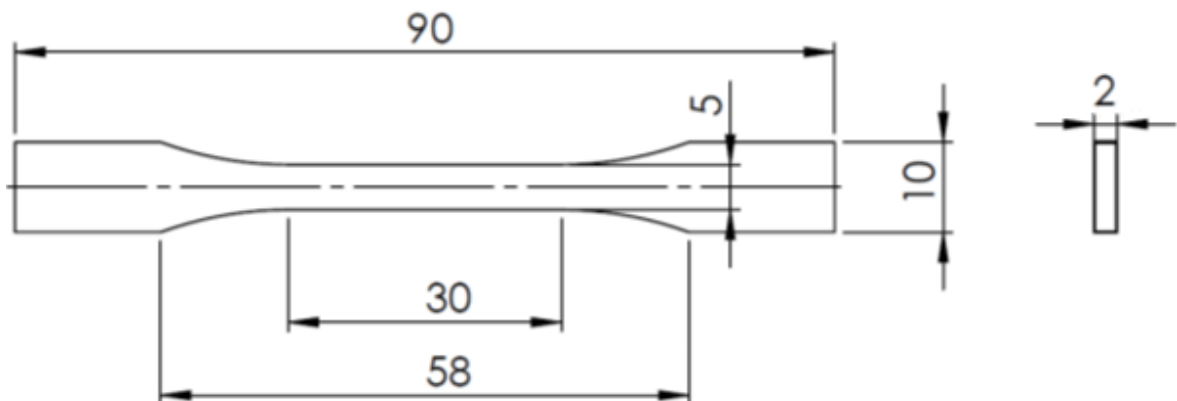
#### **3.3.1 Natezni preizkus**

Preizkus natezne trdnosti je pogosto uporabljena metoda za določanje trdnosti in obnašanja polimernega materiala, ko je le-ta izpostavljen enosni natezni obremenitvi. Pove nam, kolikšno obremenitev ali napetost lahko prenese material, preden se raztegne in pretrga. Natezna trdnost materiala je torej največja natezna obremenitev, ki ji je material lahko izpostavljen, preden pride do porušitve. Poznavanje natezne trdnosti materialov je izredno pomembno predvsem pri zahtevnejših aplikacijah na področjih znanosti o materialih, strojništva in gradbeništva. S pomočjo tega mehanskega preizkusa materialu določimo natezno trdnost [32,33].

Pri izvedbi nateznih preizkusov smo uporabljali trgalni stroj Shimadzu, model AG-X Plus 10 kN. Trgalni stroj je prikazan na sliki 5. Epruvete, ki smo jih uporabili za natezne teste, so bile v skladu s standardom ISO 527 tipa 1BA. Dimenzije epruvet po standardu ISO 527 tipa 1BA so prikazane na sliki 6. Vsak vzorec smo preizkusili na petih različnih preizkušancih, da bi zagotovili reprezentativnost rezultatov in zmanjšali možnost napak. Natezne preizkuse smo izvedli tudi na vzorcih folije, ki smo jih pripravili z laboratorijsko stiskalnico. Tudi pri folijah smo pri vsakem vzorcu pripravili pet odrezkov folije. Z izvedbo nateznih testov na epruvetah in folijah smo želeli omogočiti neposredno primerljivost rezultatov nateznih preizkusov. Po standardu ISO 527 smo preizkušanece najprej raztezali s hitrostjo 1 mm/min do raztezka 0,4 %, nato smo hitrost povišali na 50 mm/min do pretrga.



Slika 5: Trgalni stroj



Slika 6: Epruveta tipa 1BA [34]

### 3.3.2 Indeks tečenja taline

Pri indeksu tečenja taline gre za metodo, pri kateri segrevamo polimer na določeno temperaturo in nato merimo maso polimera, ki steče skozi šobo z definiranim premerom v določenem času. Nižji kot je indeks tečenja taline, višja je viskoznost polimera in obratno. Indeks tečenja taline je pomemben podatek za predelovalne pogoje polimernih materialov. Običajno se meri po standardu ISO 1133 [33,35,36].

Pri merjenju indeksa tečenja taline smo se zanesli na napravo LIYI MFI LY-RP, ki je prikazana na sliki 7. Za meritev smo uporabili 3 g granulata vsakega vzorca. Granulat smo posušili v analizatorju vlage. Temperaturo na napravi smo nastavili na 190 °C, čas rezanja petih odrezkov posameznega vzorca pa na 30 sekund, da je bila dolžina odrezkov približno 20 mm. Dobljene odrezke smo po koncu preizkusa stehali in izračunali povprečno vrednost, ki smo jo vnesli v napravo. Naprava je samodejno izračunala indeks tečenja taline v enotah g/10 min. Vse meritve smo izvajali pod obremenitvijo 2,16 kg, kar je skladno s standardom ISO 1133, s čimer smo lahko zagotovili natančnost in zanesljivost meritev.



*Slika 7: Naprava za merjenje indeksa tečenja taline [37]*

### 3.3.3 Dinamična mehanska analiza

Dinamična mehanska analiza (DMA) je pomembna metoda, ki omogoča preučevanje mehanskih in viskoelastičnih lastnosti različnih materialov, vključno s polimeri, keramiko in kovinami. Deluje na način izvajanja majhnih cikličnih deformacij na vzorcu, pri čemer se izmeri odziv materiala na to obremenitev. Te deformacije so lahko upogibanje, napetost, striženje in stiskanje, hkrati pa nam naprava kontrolirano segreva vzorec, da dobimo odziv sprememb v določenem temperaturnem območju. V večini komercialno dostopnih instrumentov DMA je deformacija nadzorovan vhodni podatek, medtem ko se izmeri nastala napetost. Metoda nam omogoča določanje temperature steklastega prehoda ( $T_g$ ) in sekundarnih prehodov. Je učinkovit način za razumevanje, kako polnila, dodatki in adhezivi vplivajo na lastnosti materiala. Prav tako

pa nam omogoča vpogled v vpliv tehnoloških procesov na materiale, njihovo dimenzijsko stabilnost, lezenje in relaksacije napetosti [38–40].

Za eksperimentalno delo smo dinamično mehansko analizo izvedli na napravi Perkin Elmer, DMA 8000. Pri izvedbi DMA smo uporabili dvojno prižemo, kamor smo vpeli vzorce. Vzorci, ki smo jih vpeli v dvojno prižemo, so bili oblike po standardu ISO 527 1BA, kar nam je omogočilo natančnejše merjenje in zanesljivejše ter primerljive rezultate. Analizo smo začeli pri začetni temperaturi 25 °C, ki smo jo držali 1 minuto, nato pa smo postopno segrevali do temperature 115 °C s hitrostjo 2,00 °C/min. Za analizo smo uporabili frekvenco 1,0 Hz in amplitudo 0,02 mm. Analizo DMA smo najprej izvedli z vzorci oblike, ki ustreza standardu ISO 527 1BA, nato pa smo izvedli še analizo nateznih lastnosti na vzorcih folij s prižemo za natezne teste. Tudi ta preizkus smo izvedli na napravi Perkin Elmer, DMA 8000, z enakimi nastavitvami temperaturnega intervala, frekvence in amplitude.

### 3.3.4 Termogravimetrična analiza

Termogravimetrična analiza (TGA) je tehnika, pri kateri se masa enega polimera meri kot funkcija temperature ali časa, medtem ko je vzorec podvržen kontroliranemu temperaturnemu programu v kontrolirani atmosferi. Inertna atmosfera z dušikom, argonom ali helijem se uporablja predvsem v prvem delu analize z namenom, da se preprečijo oksidativne reakcije, ki bi lahko vplivale na rezultate. To pomeni, da vzorec ne reagira s plinom v atmosferi in se masa vzorca spreminja le zaradi termičnih sprememb, kot so izhlapevanje, sublimacija ali razpad. V kasnejši fazi se lahko atmosfera spremeni na oksidativno, na primer zrak ali kisik, z namenom popolne oksidacije organskih sestavin v vzorcu. To omogoča razgradnjo ostankov, vključno s sajami, ki morda niso popolnoma razpadle v inertni atmosferi. S pomočjo preklopa na oksidativno atmosfero lahko lažje določimo delež anorganskih komponent v vzorcu. Obstaja pa tudi redukcijska atmosfera, vendar je slednja pri polimernih materialih redko uporabljena [40].

Termogravimetrično analizo smo izvedli s pomočjo analizatorja Mettler Toledo TGA/DSC 3+, ki je prikazan na sliki 8. Metoda, ki smo jo uporabili, je potekala v dveh korakih. V prvem koraku smo vzorec segrevali od 40 °C do 550 °C s hitrostjo 10 K/min v atmosferi dušika (N<sub>2</sub>) s pretokom 20 mL/min. Po doseženi temperaturi 550 °C smo vzdrževali to temperaturo 20 minut in dušik nadomestili z atmosfero kisika (O<sub>2</sub>) z enako vrednostjo pretoka. Vse meritve smo izvedli v aluminijastih lončkih.





Slika 8: Termogravimetrični analizator s signalom DSC [41]

### 3.3.5 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Pri diferenčni dinamični kalorimetriji, v nadaljevanju DSC, gre za tehniko termične analize, ki se uporablja za preučevanje toplotnega obnašanja polimernih materialov. Potek preizkusa poteka tako, da se posoda z vzorcem in posoda z referenčnim materialom segrevata z nadzorovano linearno hitrostjo, običajno med 10 °C/min in 200 °C/min, razlika v toplotnem toku med vzorcem in referenčnim materialom pa se beleži kot funkcija temperature. Pri polimernih materialih se DSC uporablja za merjenje različnih temperaturnih prehodov [6,42].

Diferenčno dinamično kalorimetrijo smo izvedli na napravi Mettler Toledo, DSC 2, ki je prikazan na sliki 9. Za analizo smo uporabili večfazno metodo. Najprej smo vzorec ohladili na  $-50\text{ °C}$  in to temperaturo vzdrževali 15 minut v atmosferi dušika s pretokom 20 mL/min. Vzorec smo nato segrevali do  $190\text{ °C}$  s hitrostjo 10 K/min in to temperaturo vzdrževali 5 minut. Sledilo je ohlajevanje vzorca nazaj na  $-50\text{ °C}$  z enako hitrostjo, kot smo segrevali. Doseženo temperaturo smo vzdrževali 15 minut. Po tem smo vzorec z enako hitrostjo ponovno segrevali, in sicer do temperature  $300\text{ °C}$ , ter vzdrževali to temperaturo 5 minut. Na koncu smo vzorec ohladili nazaj na  $-50\text{ °C}$ . Vse faze so potekale v atmosferi dušika s pretokom 20 mL/min in s hitrostjo segrevanja ali ohlajanja 10 K/min. Po opravljenih meritvah in dobljenih rezultatih smo izračunali stopnjo kristaliničnosti glede na dobljene rezultate. Pri izračunu smo za referenčno talilno entalpijo za popolnoma kristalinični material vzeli vrednost za PE, ki znaša 293 J/g [43]. Za izračun stopnje kristaliničnosti smo uporabili enačbo 1:

$$W_{c,h} = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{lit}} \cdot 100 \% \quad (1),$$

pri čemer je:

- $W_{c,h}$  - stopnja kristaliničnosti (%),
- $\Delta H_m$  - talilna entalpija vzorca (J/g),
- $\Delta H_{lit}$  - referenčna talilna entalpija za popolnoma kristalinični material (J/g).



Slika 9: Diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo [44]

## 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 4.1 Natezni preizkus

Natezni preizkus je bil poglobljen del diplomskega dela, ki smo ga izvajali v skladu s standardom ISO 527 1BA. Analiza in interpretacija izmerjenih rezultatov omogočata boljše razumevanje in globlji vpogled v obnašanje preučevanega materiala pod različnimi pogoji ter v različnih aplikacijah. Zaradi izvedbe nateznih testov za oba tipa preizkušancev lahko izoblikujemo natančnejše zaključke in preučimo trende, ki se kažejo v rezultatih. Za popolno razumevanje vplivov dodatkov na natezno trdnost reciklatu LDPE se bomo najprej osredotočili na rezultate, pridobljene z analizo epruвет tipa 1BA, ki so predstavljeni v tabeli 9.

*Tabela 9: Natezni test po standardu ISO 527 1BA*

	$E_t$ (MPa)	$\sigma_m$ (MPa)	$\epsilon_m$ (%)	$\epsilon_{tb}$ (%)
Vzorec 00	153 ± 11	10,5 ± 0,1	62,3 ± 1,4	357 ± 14
Vzorec 01	153 ± 18	10,4 ± 0,0	59,5 ± 1,9	363 ± 11
Vzorec 02	139 ± 6	10,1 ± 0,0	60,6 ± 0,9	385 ± 14
Vzorec 03	151 ± 7	11,2 ± 0,1	56,6 ± 2,4	362 ± 8

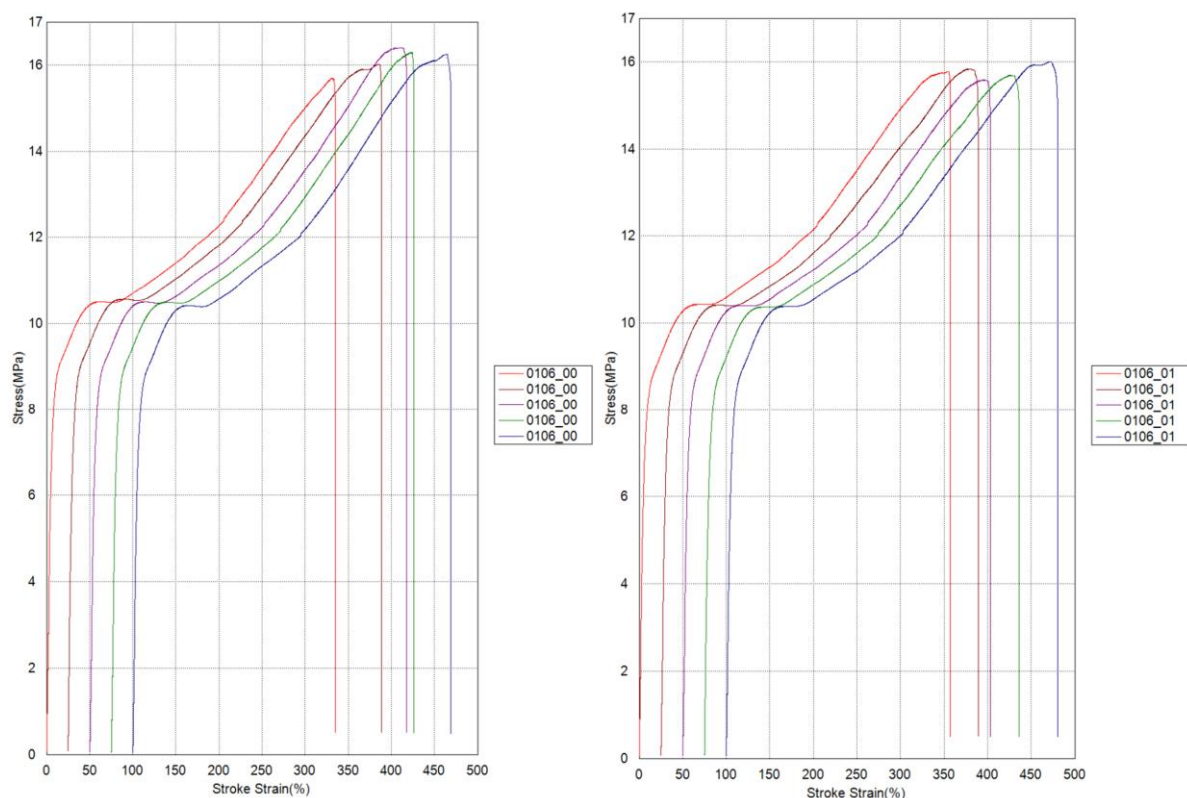
Rezultati vzorca 00, s 100 % reciklatom LDPE, predstavljajo temelj za primerjavo z ostalimi vzorci, ki vsebujejo različne dodatke. Modul elastičnosti je relativno podoben pri vseh vzorcih, le pri vzorcu 02 je nekoliko nižji. Iz tega lahko sklepamo, da dodatek Hubron DO12/223 B; Comp + AO nekoliko zmanjšuje stopnjo elastične deformacije materiala v primerjavi z drugimi dodatki ali čistim reciklatom LDPE. Najvišjo vrednost natezne trdnosti ima vzorec 03, ki je vseboval 5 % PP in 0,1 % antioksidanta, kar je pripomoglo k izboljšanju natezne trdnosti materiala. Povišanje natezne trdnosti je lahko bila posledica več dejavnikov. Možen je vpliv antioksidanta, saj preprečuje oksidativno degradacijo, ki bi lahko oslabila mehanske lastnosti materiala pri kompavndiranju in brizganju. Dodatek antioksidanta je tako ohranil lastnosti materiala med predelavo, kar je lahko rezultat višje natezne trdnosti. Poleg tega so visoki obrati kompanviranja izboljšali kompatibilnost med reciklatom LDPE in PP, kar se kaže z višjo natezno trdnostjo. Polipropilen ima namreč v primerjavi z LDPE višjo natezno trdnost, zaradi česar je rezultat višja natezna trdnost vzorca 03. V prilogi 1 so na slikah od 13 do 20 prikazani grafi za vse preizkušance, tako epruветe kot tudi rezultati nateznih testov odrezkov folij.

V tabeli 10 so prikazane vrednosti nateznih testov za odrezke folij. Analiza odrezkov folij kaže nekoliko drugačne trende v primerjavi z epruветami tipa 1BA. Odrezki folij imajo višje vrednosti natezne trdnosti za vse vzorce, z najvišjo vrednostjo (13,8 MPa) prav tako pri vzorcu 03. Hkrati pa so vrednosti raztezka pri natezni trdnosti za vse vzorce nižje kot pri epruветah, kar nakazuje na manjšo sposobnost deformacije materiala pred pretrgom, iz česar lahko sklepamo, da so odrezki folij bolj krhki.

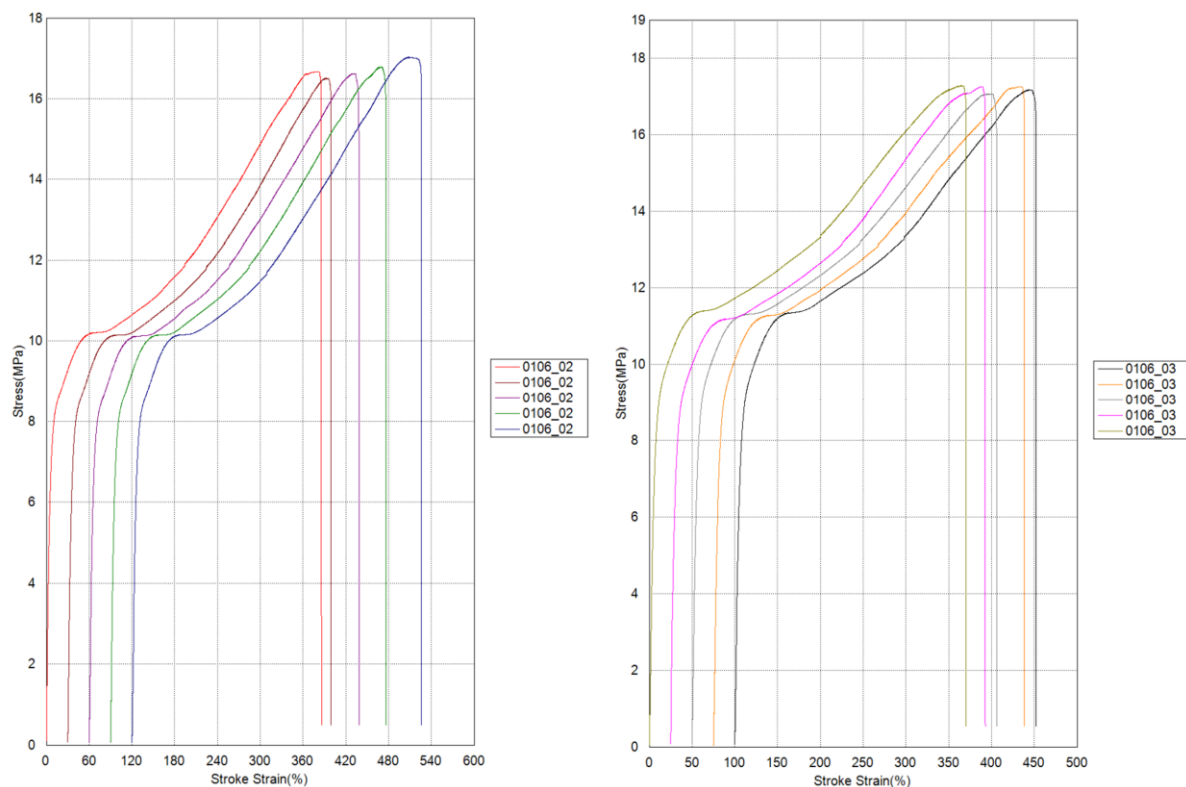
Tabela 10: Rezultati nateznega testa odrezkov folij

	$E_t$ (MPa)	$\sigma_m$ (MPa)	$\epsilon_m$ (%)	$\epsilon_{tb}$ (%)
Vzorec 00	235 ± 29	11,2 ± 0,7	18,3 ± 3,4	228 ± 140
Vzorec 01	199 ± 68	12,7 ± 1,1	21,4 ± 3,6	412 ± 197
Vzorec 02	186 ± 25	12,7 ± 1,7	20,5 ± 4,1	332 ± 136
Vzorec 03	210 ± 48	13,8 ± 0,9	18,0 ± 3,6	530 ± 63

Rezultati nateznih testov so pokazali, da dodatki, ki so bili uporabljeni v vzorcih, vplivajo na natezno trdnost recikliranega LDPE. Vzorci, ki so vsebovali PP in antioksidant, so pokazali izboljšanje natezne trdnosti tako pri epruveh tipa 1BA (+7 %) kot tudi pri odrezkih folije (+13 %). S tem lahko povzamemo, da ta kombinacija dodatkov izboljša mehanske lastnosti reciklata LDPE. Na slikah 10 in 11 so prikazani grafi nateznega preizkusa epruveh tipa 1BA za vse štiri vzorce. Na x-osi je raztezek v odstotkih, na y-osi pa napetost v MPa.



Slika 10: Grafa nateznega testa epruveh tipa 1BA vzorcev 00 in 01



Slika 11: Grafa nateznega testa epruvel tipa 1BA vzorcev 02 in 03

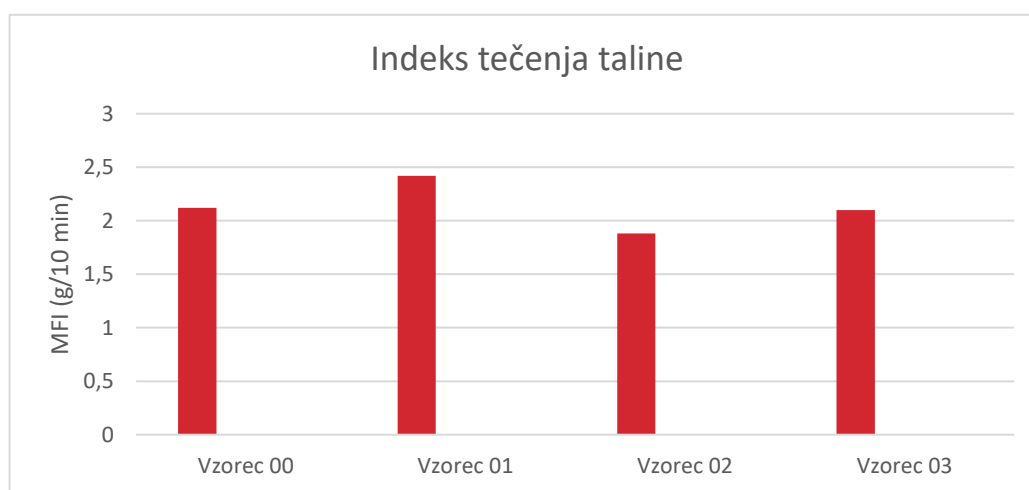
## 4.2 Indeks tečenja taline

V tabeli 11 so prikazani rezultati indeksa tečenja taline za posamezne vzorce. Na sliki 12 pa je predstavljen grafični prikaz dobljenih vrednosti. Iz rezultatov vidimo, da ima referenčni vzorec 00, ki vsebuje izključno recikliran LDPE, indeks tečenja taline 2,1 g/10 min. Ta vrednost nam pove, kako se polimer obnaša v staljenem stanju in kakšno sposobnost tečenja ima, ko je pod določenim pritiskom in pri določeni temperaturi. Izmerjena vrednost referenčnega vzorca je pričakovana, saj je za LDPE značilna nizka gostota in fleksibilna polimerna struktura s šibkimi medmolekulskimi silami, kar omogoča lažje tečenje polimernih verig. Viskoznost taline vzorca 01, ki poleg 95 % recikliranega LDPE vsebuje tudi 5 % materiala Hubron DO12/223 A; AO MB, je nekoliko nižja, kar je razvidno iz višje vrednosti indeksa tečenja taline pri 2,4 g/10 min. Nižja viskoznost pomeni, da se material manj upira tečenju, kar omogoča lažje oblikovanje in procesiranje. Sklepamo lahko, da je dodatek Hubron pri tem vzorcu pripomogel k zmanjšanju viskoznosti, kar pomeni, da ta vzorec lažje teče pri isti temperaturi in pod enako obremenitvijo v primerjavi z referenčnim vzorcem. Nasprotno pa ima vzorec 02, s 5 % dodatkom Hubrona DO12/223 B; Comp + AO, nižjo vrednost MFI (1,9 g/10 min) v primerjavi z referenčnim vzorcem. Iz rezultatov lahko ugotovimo, da dodatek v tem vzorcu povečuje viskoznost taline, kar pomeni, da je material v staljenem stanju manj tekoč. To ima vpliv na obdelovalne lastnosti, saj material z nižjim MFI zahteva več energije za obdelavo. Vzorec 03, ki vsebuje 5 % PP K850 + 0,1 % antioksidanta AT 10, ima vrednost MFI (2,1 g/10 min) enako referenčnemu vzorcem, kar kaže, da ta kombinacija dodatkov nima pomembnega vpliva na viskoznost staljenega

materiala. Pomembno je omeniti, da so vrednosti MFI lahko občutljive na pogoje testiranja, kot so temperatura in obremenitev, kar pomeni, da bi lahko različni dodatki spremenili obnašanje LDPE pri različnih temperaturah ali pod različnimi obremenitvami. Naš eksperiment je bil izveden v skladu s standardom ISO 1133 z obremenitvijo 2,16 kg in temperaturo 190 °C.

*Tabela 11: Zbrani rezultati preizkusa tečenja taline*

	Vzorec 00	Vzorec 01	Vzorec 02	Vzorec 03
MFI (g/10 min)	2,1	2,4	1,9	2,1
STD	0,0	0,0	0,0	0,0



*Slika 12: Grafični prikaz izmerjenih vrednosti MFI*

### 4.3 Dinamična mehanska analiza

V tabeli 12 so zbrani rezultati dinamičnega E modula dinamične mehanske analize pri temperaturah 40 °C, 60 °C, 80 °C in 100 °C. Opazimo lahko trend, da se vrednosti dinamičnega E modula za vse vzorce znižujejo s povečanjem temperature, kar je običajno za polimerne materiale. Višje vrednosti pomenijo večjo togost materiala. Vzorec 00, ki je 100 % recikliran LDPE, ima pri vseh merjenih temperaturah najnižje vrednosti dinamičnega E modula v primerjavi z ostalimi vzorci, razen pri temperaturi 40 °C in 60 °C, kjer je dinamični E modul vzorca 01 nekoliko nižji. Dodatek Hubron DO12/223 A; AO MB pri vzorcu 01 je lahko pri nižjih temperaturah (40 °C in 60 °C) vplival na osnovni material s plastifikatorskim učinkom, kar bi pojasnilo zmanjšano togost in povečano fleksibilnost, saj plastifikatorji delujejo tako, da se vmešajo med polimerne verige ter zmanjšajo medmolekulske privlačne sile. Posledično se poveča fleksibilnost polimernih verig, kar vodi do mehkejšega in bolj prožnega materiala. Pri višjih temperaturah (80 °C in 100 °C) pa sklepamo, da dodatek v vzorcu 01 vpliva s stabilizacijskim učinkom. Stabilizatorji namreč upočasnjujejo termično razgradnjo polimerov. Posledično je dinamični E modul vzorca 01 pri omenjenih temperaturah višji kot pri vzorcu 00. Nizek dinamični E modul vzorca 00 je pričakovan, saj je LDPE znan po svoji fleksibilnosti in nizki togosti, ki sta posledica strukture polimerne verige. Nizka

stopnja kristaliničnosti je posledica nižje togosti, medtem ko višja stopnja amorfne faze omogoča večjo fleksibilnost. Vzorec 02 z vsebnostjo 5 % Hubron DO12/223 B; Comp + AO ima višje vrednosti dinamičnega E modula pri vseh merjenih temperaturah v primerjavi z vzorcema 00 in 01. Najvišje vrednosti dinamičnega E modula ima vzorec 03, s 5 % dodatka PP in 0,1 % antioksidanta. Iz teh rezultatov lahko predpostavimo, da je vzorec 03 najbolj tog izmed vseh vzorcev. Naše zaključke lahko podpremo z dejstvom, da vzorec 03 vsebuje 5 % polipropilena, ki je znan po višji togosti v primerjavi z LDPE. Vpliv na večjo togost vzorca 03 ima tudi vsebnost antioksidanta, ki pomaga ohranjati strukturo in lastnosti polimera kljub termični obremenitvi. To podkrepi dejstvo, da je odstotek znižanja dinamičnega E modula pri vzorcu 03 ob naraščajoči temperaturi najnižji, če primerjamo rezultate pri 40 °C in 100 °C.

*Tabela 12: Rezultati DMA dinamičnega E modula pri različnih temperaturah*

Ime vzorca	Dinamični E modul pri 40 °C (MPa)	Dinamični E modul pri 60 °C (MPa)	Dinamični E modul pri 80 °C (MPa)	Dinamični E modul pri 100 °C (MPa)
Vzorec 00	147	80	37	18
Vzorec 01	143	75	40	23
Vzorec 02	162	85	44	24
Vzorec 03	189	107	64	41

V tabeli 13 so prikazane vrednosti faktorja izgub. Vzorec 00 ima najvišjo vrednost faktorja izgub (0,298) in tudi najvišjo temperaturo vrha faktorja izgub (66 °C). Najvišji vrednosti sta posledica večje prožnosti in sposobnosti absorbiranja energije. Vzorec 01, ki vsebuje 5 % Hubron DO12/223 A; AO MB, ima nekoliko nižjo vrednost faktorja izgub (0,243) in nekoliko nižjo temperaturo vrha faktorja izgub. Ta rezultat nakazuje na nekoliko nižjo fleksibilnost materiala in sposobnost absorbiranja energije kot pri vzorcu 00. Vzorec 02, ki vsebuje 5 % Hubron DO12/223 B; Comp + AO, ima še nižjo vrednost faktorja izgub (0,229) in tudi nižjo temperaturo vrha faktorja izgub (61 °C). To kaže na še večjo togost materiala in nižjo sposobnost absorbiranja energije v primerjavi z vzorcema 00 in 01. Vzorec 03, ki vsebuje 5 % PP K850 in 0,1 % antioksidanta AT 10, ima najnižjo vrednost faktorja izgub (0,184) in najnižjo temperaturo vrha faktorja izgub (60 °C). To kaže na največjo togost med vsemi vzorci in najmanjšo sposobnost absorbiranja energije. Rezultat faktorja izgub je skladen z rezultati iz tabele 12, kjer ima najvišji dinamični E modul prav vzorec 03. Zaključimo lahko, da so dodatki, ki smo jih uporabljali v vzorcih 01, 02 in 03, imeli vpliv na togost in sposobnost dušenja materiala, kar se kaže v nižjih vrednostih faktorja izgub in nižjih vrednostih vrhov faktorja izgub.

*Tabela 13: Rezultati meritve DMA tan delta*

Ime vzorca	Tan delta (°C)	Tan delta (-)
Vzorec 00	66	0,298
Vzorec 01	65	0,243
Vzorec 02	61	0,229
Vzorec 03	60	0,184

V tabeli 14 so predstavljeni rezultati dinamičnega E modula dinamične mehanske analize pri temperaturah 40 °C, 60 °C, 80 °C in 100 °C za odrezke folij. Referenčni vzorec 00 ima pri vseh temperaturah najvišji E modul. Takšen rezultat je v skladu s pričakovanji, saj ima osnovni reciklat LDPE najnižjo togost. Izmerjen rezultat za vzorec 00 se sklada s trendom vrednosti dinamičnih E modulov, ki so predstavljeni v tabeli 12. Izmerjeni rezultati ostalih vzorcev odrezkov folij se ne skladajo popolnoma z rezultati odrezkov epruвет. Najverjetneje gre za posledico razlik v procesu priprave vzorcev, oblike in debeline. Vrednosti tan delta, predstavljene v tabeli 15, so za folije nekoliko višje, kar je najverjetneje posledica večje amorfne strukture teh vzorcev. Podrobnejši grafi dinamične mehanske analize so podani v prilogi 2 na slikah od 21 do 24.

*Tabela 14: Rezultati DMA dinamičnega E modula za folije*

Ime vzorca	Dinamični E modul pri 40 °C (MPa)	Dinamični E modul pri 60 °C (MPa)	Dinamični E modul pri 80 °C (MPa)	Dinamični E modul pri 100 °C (MPa)
Vzorec 00	62	10	3	1
Vzorec 01	187	71	16	1
Vzorec 02	163	58	18	3
Vzorec 03	157	41	7	1

*Tabela 15: Rezultati meritve DMA folij*

Ime vzorca	Tan delta (°C)	Tan delta (-)
Vzorec 00	102	0,381
Vzorec 01	100	0,426
Vzorec 02	111	0,358
Vzorec 03	107	0,403

#### 4.4 Termogravimetrična analiza

V tabeli 16 so prikazani rezultati termogravimetrične analize, iz katerih lahko razberemo vpliv različnih dodatkov na termično stabilnost in razgradnjo polimernih materialov. Prvi razpad pri referenčnem vzorcu 00 (100 % LDPE reciklat) se je zgodil pri 478,5 °C, kjer je razpadlo 96,2 % vzorca. Drugi razpad vzorca se je zgodil po prehodu v atmosfero kisika (O<sub>2</sub>) pri temperaturi 556,0 °C in je znašal 2,3 %. Vrednost celotnega razpada je bila 98,6 % z 1,4 % vsebnostjo anorganskega ostanka. Pri vzorcu 01 se prva izguba mase zgodi pri 480,5 °C, kjer razpade 99,9 % mase vzorca. Celotna izguba mase znaša 99,9 %, anorganski ostanek znaša 0,1 % mase vzorca, kar kaže na skoraj popolno razgradnjo vzorca. Dodatek Hubrona DO12/223 A; AO MB v vzorcu 01 je nekoliko povečal temperaturo prve izgube mase na 480,5 °C, kar nakazuje na nekoliko večjo termično stabilnost v primerjavi z vzorcem 00. Izmerjeni rezultati vzorca 02, z dodatkom Hubron DO12/223 B; Comp + AO, so zelo podobni vzorcu 01, saj razpad vzorca znaša 100,0 % pri nekoliko nižji temperaturi, ki znaša 478,2 °C. Vzorec 03, z dodatkom 5 % PP in 0,1 % antioksidanta, ima nižjo temperaturo prvega razpada (476,3 °C), iz česar lahko sklepamo, da sta dodatka PP in antioksidant nekoliko zmanjšala termično obstojnost v primerjavi z drugimi vzorci. Vendar pa je



celotna izguba mase vzorca 03 (98,8 %) primerljiva z celotnim razpadom referenčnega vzorca 00 (98,6 %). Antioksidant je v vzorcu 03 lahko prispeval k nekoliko večjemu anorganskemu ostanku po razgradnji kot pri vzorcih 01 in 02, kar kaže na njegovo vlogo pri zmanjševanju oksidativne razgradnje materiala. Grafi termogravimetrične analize vseh vzorcev so podani v prilogi 3 na slikah od 25 do 28.

*Tabela 16: Rezultati TGA*

Vzorec	T <sub>d1</sub> (°C)	Razpad 1 (%)	T <sub>d2</sub> (°C)	Saje (%)	Celotni razpad (%)	Anorganski ostanek (%)
Vzorec 00	478,5	96,2	556,0	2,3	98,6	1,4
Vzorec 01	480,5	99,9	550,1	0,1	99,9	0,1
Vzorec 02	478,2	99,8	551,5	0,2	100,0	0,0
Vzorec 03	476,3	96,4	559,9	2,3	98,8	1,2

#### 4.5 Diferenčna dinamična kalorimetrija

V tabelah 17 in 18 so prikazani rezultati diferenčne dinamične kalorimetrije za vse štiri vzorce. Vzorec 00, ki vsebuje 100 % recikliranega LDPE, ima dve tališči, 122,6 °C in 159,5 °C pri prvem segrevanju ter 123,0 °C in 157,7 °C pri drugem segrevanju. Rezultat dveh različnih temperatur taljenja lahko pojasnimo z razlago, da reciklirani LDPE lahko vključuje različne vrste polietilena in morda majhne količine drugih polimerov, na primer polipropilen. Različne vrste materialov imajo različne temperature tališč, zato vsebnost različnih dodatkov vpliva na termične lastnosti vzorca in se odraža v več vrhovih taljenja v krivulji DSC. Temperatura kristalizacije vzorca je v območju 107–108 °C, kar je pričakovan rezultat za LDPE. Vzorca 01 in 02, ki vsebujeta različne vrste dodatkov v kombinaciji z recikliranim LDPE, kažeta podobno obnašanje kot referenčni vzorec 00. Tudi pri teh dveh vzorcih opazimo dve tališči, kar je posledica heterogene sestave recikliranega LDPE. Od ostalih vzorcev bistveno izstopa le vzorec 03, ki vsebuje 5 % PP in 0,1 % antioksidanta, saj je drugi vrh na krivulji DSC pri 162,2 °C veliko bolj izrazit v primerjavi z ostalimi vzorci. Izrazit vrh ustreza talilni entalpiji 4,08 J/g, kar je občutno več od drugih vzorcev, ki imajo talilne entalpije od 0,22 J/g do 0,77 J/g. Večja vrednost talilne entalpije pri drugi temperaturi tališča potrjuje, da je za taljenje vzorca 03 potrebno več energije, kar je posledica večje količine PP v tem vzorcu. Polipropilen ima namreč višje tališče kot reciklat LDPE, zaradi česar se vsebnost 5 % PP ne stali pri prvi temperaturi tališča (123,3 °C).

Vzorci 00, 01 in 02 kažejo podobne vrednosti stopnje kristaliničnosti, pri čemer se razlike med njimi gibljejo znotraj vrednosti 34,8 % in 37,1 %. Podobne vrednosti nakazujejo, da dodatka v vzorcu 01 in v vzorcu 02 nimata bistvenega vpliva na urejenost polimernih verig v primerjavi z referenčnim vzorcem 00. Kljub temu pa je pomembno upoštevati, da lahko tudi majhne razlike v kristaliničnosti vplivajo na mehanske lastnosti materiala. Višja stopnja kristaliničnosti običajno pomeni, da je material trdnjši, bolj tog, ima višje tališče in boljše mehanske lastnosti, kot so natezna trdnost, elastičnost in odpornost na razpoke. Kristalinične strukture lahko bolje

prenašajo natezne obremenitve kot amorfne strukture, saj so urejene kristalinične strukture bolj stabilne.

Zanimiv je podatek, da ima vzorec 03, ki vsebuje PP in antioksidant, najnižjo stopnjo kristaliničnosti (28,6 %) med vsemi vzorci. Pričakovali bi, da bi imel vzorec 03 najvišjo vrednost, saj je PP bolj kristaliničen in tog polimer v primerjavi z LDPE. Prav tako bi zaradi nižje stopnje kristaliničnosti lahko pričakovali, da bo imel vzorec 03 najnižjo natezno trdnost, vendar so rezultati nateznega testa, predstavljeni v poglavju 4.1, pokazali ravno nasprotno. Po dobljenih rezultatih lahko sklepamo, da stopnja kristaliničnosti ni edini dejavnik, ki vpliva na mehanske lastnosti materiala in da so poleg vrednosti stopnje kristaliničnosti pomembni tudi drugi dejavniki. Vzorec 03 ima namreč zaradi vpliva dodatkov povišano natezno trdnost kljub nižji stopnji kristaliničnosti. Torej kombinacija teh dodatkov vpliva na mehanske lastnosti materiala na način, ki ni neposredno povezan s stopnjo kristaliničnosti.

Povzamemo lahko zaključke, da so vse vrednosti stopnje kristaliničnosti relativno nizke, kar kaže na to, da imajo vzorci pretežno amorfno strukturo z manjšim deležem urejene kristalinične strukture. Vzorec 02 ima najvišjo stopnjo kristaliničnosti (37,1 %), kar nam pove, da vsebuje največji delež urejene kristalinične strukture. Iz rezultatov lahko izvedemo, da je možno doseči višjo natezno trdnost tudi pri nižji kristaliničnosti, kar je lahko pomembna ugotovitev pri iskanju trajnostnih rešitev za izboljšanje mehanskih lastnosti recikliranega LDPE in posledično njegovo povečano uporabo v zahtevnejših aplikacijah. Grafi diferenčne dinamične kalorimetrije vseh vzorcev so podani v prilogi 4 na slikah od 29 do 32.

*Tabela 17: Rezultati analize DSC*

Ime vzorca	1. SEGREVANJE					
	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_{m1}$ (J/g)	$\Delta H_{m2}$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)
Vzorec 00	122,6	159,5	107,7	102,2	0,3	76,3
Vzorec 01	122,8	157,6	107,5	104,9	0,8	79,2
Vzorec 02	122,8	157,5	107,9	108,9	0,3	107,1
Vzorec 03	123,3	162,2	109,2	83,9	4,1	99,4

*Tabela 18: Rezultati analize DSC*

Ime vzorca	2. SEGREVANJE						
	$T_{m1}$ (°C)	$T_{m2}$ (°C)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_{m1}$ (J/g)	$\Delta H_{m2}$ (J/g)	$\Delta H_c$ (J/g)	$W_{c,h}$ (%)
Vzorec 00	123,0	157,7	108,2	109,0	0,2	93,8	34,8
Vzorec 01	123,0	163,4	107,5	110,6	0,2	86,3	35,7
Vzorec 02	121,8	158,0	107,8	113,2	0,3	104,6	37,1
Vzorec 03	123,2	162,7	109,1	105,9	3,7	99,3	28,6

## 5 SKLEP

Namen tega diplomskega dela je bil izboljšati natezno trdnost materialu LDPE z uporabo različnih dodatkov in ugotoviti, kateri dodatek najbolj vpliva na natezno trdnost. Iz rezultatov preizkusa natezne trdnosti smo ugotovili, da vsebnosti dodatkov vplivajo na mehanske lastnosti čistega reciklata LDPE. Natezna trdnost je pokazala najvišjo vrednost pri vzorcu 03, ki je vseboval 5 % PP in 0,1 % antioksidanta, tako pri epruveh kot tudi pri odrezkih folij. Ugotovili smo, da vsebnosti polipropilena in antioksidanta najbolj povečata natezno trdnost referenčnemu materialu (od +7 % do +13 %). Modul elastičnosti je bil pri vseh vzorcih relativno podoben z izjemo vzorca 02, kjer je bil nekoliko nižji.

Vrednosti indeksa tečenja taline vzorcev nam povedo, da dodatek Hubron DO12/223 A; AO MB zviša vrednost MFI (2,4 g/10 min) v primerjavi z referenčnim vzorcem (2,1 g/10 min), medtem ko jo dodatek Hubron DO12/223; Comp + AO zniža (1,9 g/10 min). Vzorec 03 z dodatkom PP K850 in antioksidantom AT 10 ima vrednost indeksa tečenja taline (2,1 g/10 min) podobno vzorcu 00, kar nam pove, da ti dodatki nimajo posebnega vpliva na reološke lastnosti recikliranega LDPE.

Iz obojnih analiz DMA lahko povzamemo zaključke, da se pri vseh vzorcih zmanjšuje dinamični E modul z naraščajočo temperaturo. Polimeri namreč postanejo mehkejši in manj togi s povišanjem temperature. Prav tako obojni rezultati nakazujejo na povišanje dinamičnega E modula z dodatkom polipropilena v primerjavi z referenčnim vzorcem. To je posledica višje togosti polipropilena. Rezultati analize DMA folij kažejo v večini nižje vrednosti dinamičnega E modula kot pri rezultatih brizganih epruveh.

Iz analize TGA lahko povzamemo, da so razlike v termični stabilnosti in razpadu med vzorci posledica različnih dodatkov v materialu. Najvišjo izgubo celotne mase sta imela vzorec 01 (99,9 %) in vzorec 02 (100,0 %), medtem ko sta imela vzorec 00 (1,4 %) in vzorec 03 (1,2 %) višji ostanek vsebnosti anorganskih sestavin. Vsi vzorci so imeli prvi razpad pri podobni temperaturi.

Analiza diferenčne dinamične kalorimetrije dodatno potrjuje, da dodatka PP in antioksidant v vzorcu 03 vplivata na termične lastnosti, kar se kaže v višji temperaturi drugega tališča pri 162 °C in večji drugi talilni entalpiji v primerjavi z ostalimi vzorci. Vsi vzorci pri segrevanju kažejo dve temperaturi tališč ( $T_{m1}$  in  $T_{m2}$ ), kar je značilno za reciklate polimerov, saj imajo reciklirani materiali lahko nizke vsebnosti drugih polimerov z drugačnimi temperaturami taljenja. Rezultati stopnje kristaliničnosti po metodi DSC so pokazali, da imajo vzorci 00, 01 in 02 podobne vrednosti, kar nakazuje na podobno urejenost polimernih verig. Vsi vzorci namreč kažejo na pretežno amorfnost strukturo z manjšim deležem urejene kristalinične strukture. Vzorec 03 je pokazal najnižjo stopnjo kristaliničnosti (28,6 %), kljub temu da ima vzorec 03 najvišjo vrednost natezne trdnosti. Rezultati preiskave so tako pokazali, da je možno doseči višjo natezno trdnost tudi pri nižji stopnji kristaliničnosti.

Na splošno lahko zaključimo, da rezultati potrjujejo, da je mogoče z dodajanjem različnih dodatkov prilagoditi in izboljšati lastnosti recikliranega LDPE, s čimer potrjujemo svoje predpostavke. Ta pristop ne le izboljšuje uporabnosti recikliranega LDPE za namene zahtevnejših aplikacij, ampak posledično tudi prispeva k trajnostni uporabi plastike, zmanjšuje količino odpadkov in spodbuja krožno gospodarstvo. V nadaljnjih raziskavah bi bilo zanimivo preučiti, kakšen vpliv bi imeli ti dodatki, če bi jih uporabili v različnih razmerjih. Na ta način bi lahko optimizirali lastnosti, ki smo jih preučevali, za prav določene aplikacije. Upamo, da bomo z raziskavo spodbudili nadaljnji razvoj na področju izboljševanja mehanskih in termičnih lastnosti recikliranemu LDPE z dodajanjem različnih dodatkov.

**SEZNAM LITERATURE IN VIROV**

- [1] S. Ronca, Polyethylene, Elsevier Ltd, 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00010-4>.
- [2] Effects of Recycling Cycle on Used Thermoplastic Polymer and Thermoplastic Elastomer Polymer, (n.d.).
- [3] B. Intan Suraya Murat, M. Syarifuddin Kamalruzaman, M. Hafiz Nor Azman, M. Fazlee Misroh, Assessment of Mechanical Properties of Recycled HDPE and LDPE Plastic Wastes You may also like Assessment of Mechanical Properties of Recycled HDPE and LDPE Plastic Wastes, (n.d.). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/957/1/012046>.
- [4] J.L. Jordan, D.T. Casem, J.M. Bradley, A.K. Dwivedi, E.N. Brown, C.W. Jordan, Mechanical Properties of Low Density Polyethylene, *J. Dyn. Behav. Mater.* 2 (2016) 411–420. <https://doi.org/10.1007/s40870-016-0076-0>.
- [5] U. Bruder, User's Guide to Plastic, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, 2015. <https://doi.org/10.3139/9781569905739>.
- [6] R.M. Patel, Polyethylene, *Multilayer Flex. Packag.* Second Ed. (2016) 17–34. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37100-1.00002-8>.
- [7] C.M. Mählmann, L.M. Kipper, A.A. De Lawisch, D.A.R. López, Study and characterization of virgin and recycled PE/PP blends, *REWAS'04 - Glob. Symp. Recycl. Waste Treat. Clean Technol.* 38 (2005) 1769–1777.
- [8] H. v. Pechmann, Ueber Diazomethan und Nitrosoacylamine, *Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft.* 31 (1898) 2640–2646. <https://doi.org/10.1002/cber.18980310314>.
- [9] A.J. Peacock, Handbook of polyethylene: Structures, Properties and Applications, MARCEL DEKKER, INC., Baytown, Texas, 2000.
- [10] T.E. Nowlin, Business and Technology of the Global Polyethylene Industry, (2014).
- [11] C. Vasile, M. Pascu, Practical Guide to Polyethylene, 2005. <http://doi.wiley.com/10.1002/9783527680856>.
- [12] M. Gilbert, Plastics Materials: Introduction and Historical Development, in: *Brydson's Plast. Mater.*, 2017: p. 859.
- [13] All About Plastics - Polyethylenes, (n.d.). <https://www.tudosobreplasticos.com/en/materiais/polietileno.asp> (accessed May 2, 2023).
- [14] T.J.A. Brydson, Dedication Brydson 's Plastics Materials, n.d.
- [15] J. Maris, S. Bourdon, J.M. Brossard, L. Cauret, L. Fontaine, V. Montembault, Mechanical recycling: Compatibilization of mixed thermoplastic wastes, *Polym. Degrad. Stab.* 147 (2018) 245–266. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2017.11.001>.
- [16] V. Goodship, Plastic recycling, *Sci. Prog.* 90 (2007) 245–268. <https://doi.org/10.3184/003685007X228748>.
- [17] Plastics: Important Terms, Symbols And The Types That Can Be Recycled,

- (n.d.). <https://www.cookist.com/plastics-important-terms-symbols-and-the-types-that-can-be-recycled/> (accessed May 7, 2023).
- [18] I.A. Ignatyev, W. Thielemans, B. Vander Beke, Recycling of polymers: A review, *ChemSusChem*. 7 (2014) 1579–1593. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300898>.
- [19] Muralisrinivasan N S, Introduction to Polymer Compounding: Machinery and Technology, Volume 2, 2015. [books.google.com/books?hl=zh-CN&lr=&id=3f9MDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR3&dq=Muralisrinivasan,+Natamai+Subramanian.+Introduction+to+Polymer+Compounding:+Machinery+and+Technology.+Vol.+2.+Smithers+Rapra,+2015.&ots=eahoExdJwq&sig=HVRoDWgidAgsVBgl\\_eGYYIq6s\\_8](https://books.google.com/books?hl=zh-CN&lr=&id=3f9MDwAAQBAJ&oi=fnd&pg=PR3&dq=Muralisrinivasan,+Natamai+Subramanian.+Introduction+to+Polymer+Compounding:+Machinery+and+Technology.+Vol.+2.+Smithers+Rapra,+2015.&ots=eahoExdJwq&sig=HVRoDWgidAgsVBgl_eGYYIq6s_8).
- [20] Oxidative Degradation - an overview | ScienceDirect Topics, (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/oxidative-degradation> (accessed March 9, 2023).
- [21] S. Mitra, M. Jørgensen, W.B. Pedersen, K. Almdal, D. Banerjee, Structural determination of ethylene-propylene-diene rubber (EPDM) containing high degree of controlled long-chain branching, *J. Appl. Polym. Sci.* 113 (2009) 2962–2972. <https://doi.org/10.1002/APP.30402>.
- [22] V. Musil, Razvoj novih poliolefinskih materialov na podlagi metalocenskih katalizatorjev Development of New Polyolefinic Materials Based on Metallocene Catalysts, (2000) 1–4.
- [23] P. Gupta, G.L. Wilkes, A.M. Sukhadia, R.K. Krishnaswamy, M.J. Lamborn, S.M. Wharry, C.C. Tso, P.J. Deslauriers, T. Mansfield, F.L. Beyer, Does the length of the short chain branch affect the mechanical properties of linear low density polyethylenes? An investigation based on films of copolymers of ethylene/1-butene, ethylene/1-hexene and ethylene/1-octene synthesized by a single site metal, *Polymer (Guildf)*. 46 (2005) 8819–8837. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.137>.
- [24] S. Garci, J. Lo, C. Ramı, Effects of a Mixture of Stabilizers on the Structure and Mechanical Properties of Polyethylene During Reprocessing, (2003).
- [25] K.A. Iyer, L. Zhang, J.M. Torkelson, Direct Use of Natural Antioxidant-rich Agro-wastes as Thermal Stabilizer for Polymer: Processing and Recycling, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 4 (2016) 881–889. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00945>.
- [26] S. Ovalı, E. Sancak, Investigating the effect of the aging process on LDPE composites with UV protective additives, *J. Thermoplast. Compos. Mater.* 35 (2022) 1921–1939. <https://doi.org/10.1177/0892705720941908>.
- [27] D. Datta, G. Halder, Enhancing degradability of plastic waste by dispersing starch into low density polyethylene matrix, *Institution of Chemical Engineers*, 2018. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.12.017>.
- [28] J. Li, C. Zhou, S. Xu, L. Shen, Investigation of hindered phenol antioxidant effects on the aging performance of cross-linked LDPE in the presence of copper, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-67131-1>.
- [29] Raziskovalna oprema | FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov, (n.d.). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema> (accessed June 22, 2023).

- [30] Brizgalni stroj (ARBURG, Allrounder 320 C500-100 Golden Edition), (n.d.). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema/brizgalni-stroj-arburg-allrounder-320-c500-100-golden-edition> (accessed June 22, 2023).
- [31] Laboratorijska stiskalnica (BAOPIN BP-8170-B), (n.d.). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema/laboratorijska-stiskalnica-baopin-bp-8170-b> (accessed June 27, 2023).
- [32] What is a Tensile Strength? - Definition from Corrosionpedia, (n.d.). <https://www.corrosionpedia.com/definition/1072/tensile-strength> (accessed February 13, 2023).
- [33] P.N. Khanam, M.A.A. AlMaadeed, Processing and characterization of polyethylene-based composites, *Adv. Manuf. Polym. Compos. Sci.* 1 (2015) 63–79. <https://doi.org/10.1179/2055035915Y.0000000002>.
- [34] Test specimens according ISO 527-2 2012E, type 1BA, [22, 23]. | Download Scientific Diagram, (n.d.). [https://www.researchgate.net/figure/Test-specimens-according-ISO-527-2-2012E-type-1BA-22-23\\_fig1\\_335171010](https://www.researchgate.net/figure/Test-specimens-according-ISO-527-2-2012E-type-1BA-22-23_fig1_335171010) (accessed July 6, 2023).
- [35] I.B. Durowoju, K.S. Bhandal, J. Hu, B. Carpick, M. Kirkitadze, Differential Scanning Calorimetry — A Method for Assessing the Thermal Stability and Conformation of Protein Antigen, *J. Vis. Exp.* 2017 (2017) 55262. <https://doi.org/10.3791/55262>.
- [36] H.U. of Berlin, Investigation of Polymers with Differential Scanning Calorimetry, *Adv. Lab DSC Investig. Polym.* (2009) 1–17.
- [37] Naprava za merjenje indeksa tečenja taline (LIYI MFI LY-RP), (n.d.). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema/Naprava-za-merjenje-indeksa-tečenja-taline-LIYI-MFI-LY-RP> (accessed July 20, 2023).
- [38] Dinamična mehanska termalna analiza (DMA) - METTLER TOLEDO, (n.d.). [https://www.mt.com/si/sl/home/products/Laboratory\\_Analytics\\_Browse/TA\\_Family\\_Browse/DMA.html](https://www.mt.com/si/sl/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/DMA.html) (accessed June 10, 2021).
- [39] Dinamični mehanski analizator (Perkin Elmer, DMA 8000), (n.d.). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema/dinamicni-mehanski-analizator-perkin-elmer-dma-8000> (accessed July 3, 2023).
- [40] J.; R.B.P. MENCZEL D., THERMAL ANALYSIS OF POLYMERS Fundamentals and Applications, WILEY, 2009.
- [41] Termogravimetrični analizator z DSC signalom (Mettler Toledo, TGA/DSC 3+), (n.d.). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema/Termogravimetrični-analizator-z-DSC-signalom-Mettler-Toledo-TGADSC-3> (accessed July 20, 2023).
- [42] Melt Flow Index - an overview | ScienceDirect Topics, (n.d.). <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/melt-flow-index> (accessed February 13, 2023).
- [43] Crystallinity / Degree of Crystallinity - NETZSCH Analyzing & Testing, (n.d.). [https://analyzing-testing.netzsch.com/en/training-know-how/glossary/crystallinity-degree-of-crystallinity?fbclid=IwAR2jM3U4wS7H-JNomrpLukz9qMmN8\\_BTONalCnl2fG4I85UQznzrJ2K\\_82g](https://analyzing-testing.netzsch.com/en/training-know-how/glossary/crystallinity-degree-of-crystallinity?fbclid=IwAR2jM3U4wS7H-JNomrpLukz9qMmN8_BTONalCnl2fG4I85UQznzrJ2K_82g) (accessed July 21, 2023).

- 
- [44] Diferenčni dinamični kalorimeter (Mettler Toledo, DSC 2), (n.d.). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema/diferenčni-dinamični-kalorimeter-mettler-toledo-dsc-2> (accessed July 26, 2023).



**SEZNAM SLIK**

Slika 1: Monomer etilen [6]	3
Slika 2: Molekulska struktura LDPE [13]	5
Slika 3: Simbol za recikliranje LDPE [17]	7
Slika 4: Laboratorijska stiskalnica Baopin [31]	15
Slika 5: Trgalni stroj	17
Slika 6: Epruveta tipa 1BA [34]	17
Slika 7: Naprava za merjenje indeksa tečenja taline [37]	18
Slika 8: Termogravimetrični analizator s signalom DSC [41]	20
Slika 9: Diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo [44]	21
Slika 10: Grafa nateznega testa epruvet tipa 1BA vzorcev 00 in 01	23
Slika 11: Grafa nateznega testa epruvet tipa 1BA vzorcev 02 in 03	24
Slika 12: Grafični prikaz izmerjenih vrednosti MFI	25
Slika 13: Graf nateznega testa epruvet tipa 1BA za vzorec 00	40
Slika 14: Graf nateznega testa epruvet tipa 1BA za vzorec 01	41
Slika 15: Graf nateznega testa epruvet tipa 1BA za vzorec 02	42
Slika 16: Graf nateznega testa epruvet tipa 1BA za vzorec 03	43
Slika 17: Graf nateznega testa odrezkov folij za vzorec 00	44
Slika 18: Graf nateznega testa odrezkov folij za vzorec 01	45
Slika 19: Graf nateznega testa odrezkov folij za vzorec 02	46
Slika 20: Graf nateznega testa odrezkov folij za vzorec 03	47
Slika 21: Graf dinamične mehanske analize za epruvete tipa 1BA	48
Slika 22: Graf dinamične mehanske analize krivulj faktorjev izgub za epruvete tipa 1BA	48
Slika 23: Graf dinamične mehanske analize za odrezke folij	49
Slika 24: Graf dinamične mehanske analize faktorjev izgub za odrezke folij	49
Slika 25: Graf TGA za vzorec 00	50
Slika 26: Graf TGA za vzorec 01	50
Slika 27: Graf TGA za vzorec 02	51
Slika 28: Graf TGA za vzorec 03	51
Slika 29: Graf DSC za vzorec 00	52
Slika 30: Graf DSC za vzorec 01	52
Slika 31: Graf DSC za vzorec 02	53
Slika 32: Graf DSC za vzorec 03	53

**SEZNAM TABEL**

Tabela 1: Uporaba LDPE glede na vrsto aplikacije [11]	6
Tabela 2: Pregled načinov recikliranja polimernih materialov [15]	6
Tabela 3: Splošni dodatki za doseg določenih lastnosti polietilena [11]	10
Tabela 4: Receptura za kompavndiranje	13
Tabela 5: Parametri ekstrudiranja	14
Tabela 6: Specifikacije brizgalnega stroja Arburg [30]	14
Tabela 7: Tabela nastavitvenih parametrov brizganja	14
Tabela 8: Specifikacije uporabljene laboratorijske stiskalnice [31]	15
Tabela 9: Natezni test po standardu ISO 527 1BA	22
Tabela 10: Rezultati nateznega testa odrezkov folij	23
Tabela 11: Zbrani rezultati preizkusa tečenja taline	25
Tabela 12: Rezultati DMA dinamičnega E modula pri različnih temperaturah	26
Tabela 13: Rezultati meritve DMA tan delta	26
Tabela 14: Rezultati DMA dinamičnega E modula za folije	27
Tabela 15: Rezultati meritve DMA folij	27
Tabela 16: Rezultati TGA	28
Tabela 17: Rezultati analize DSC	29
Tabela 18: Rezultati analize DSC	29

---

**SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV**

- $\rho$  - gostota (kg/m<sup>3</sup>)  
 $m$  - masa (kg)  
 $E_t$  - natezni E modul (GPa)  
 $\sigma_m$  - natezna trdnost (MPa)  
 $\varepsilon_m$  - raztezek pri natezni trdnosti (%)  
 $\sigma_{tb}$  - pretržna trdnost (MPa)  
 $\varepsilon_{tb}$  - raztezek pri pretrgu (%)  
 $E'$  - dinamični E modul (GPa)  
 $E''$  - modul izgub (MPa)  
 $\tan \delta$  - faktor izgub (-)  
 $T_d$  (°C) - temperatura degradacije  
 $T_m$  (°C) - temperatura tališča  
 $T_c$  (°C) - temperatura kristalizacije  
 $\Delta H_m$  (J/g) - talilna entalpija  
 $\Delta H_c$  (J/g) - entalpija kristalizacije  
 $W_{c,h}$  (%) - stopnja kristaliničnosti (%)

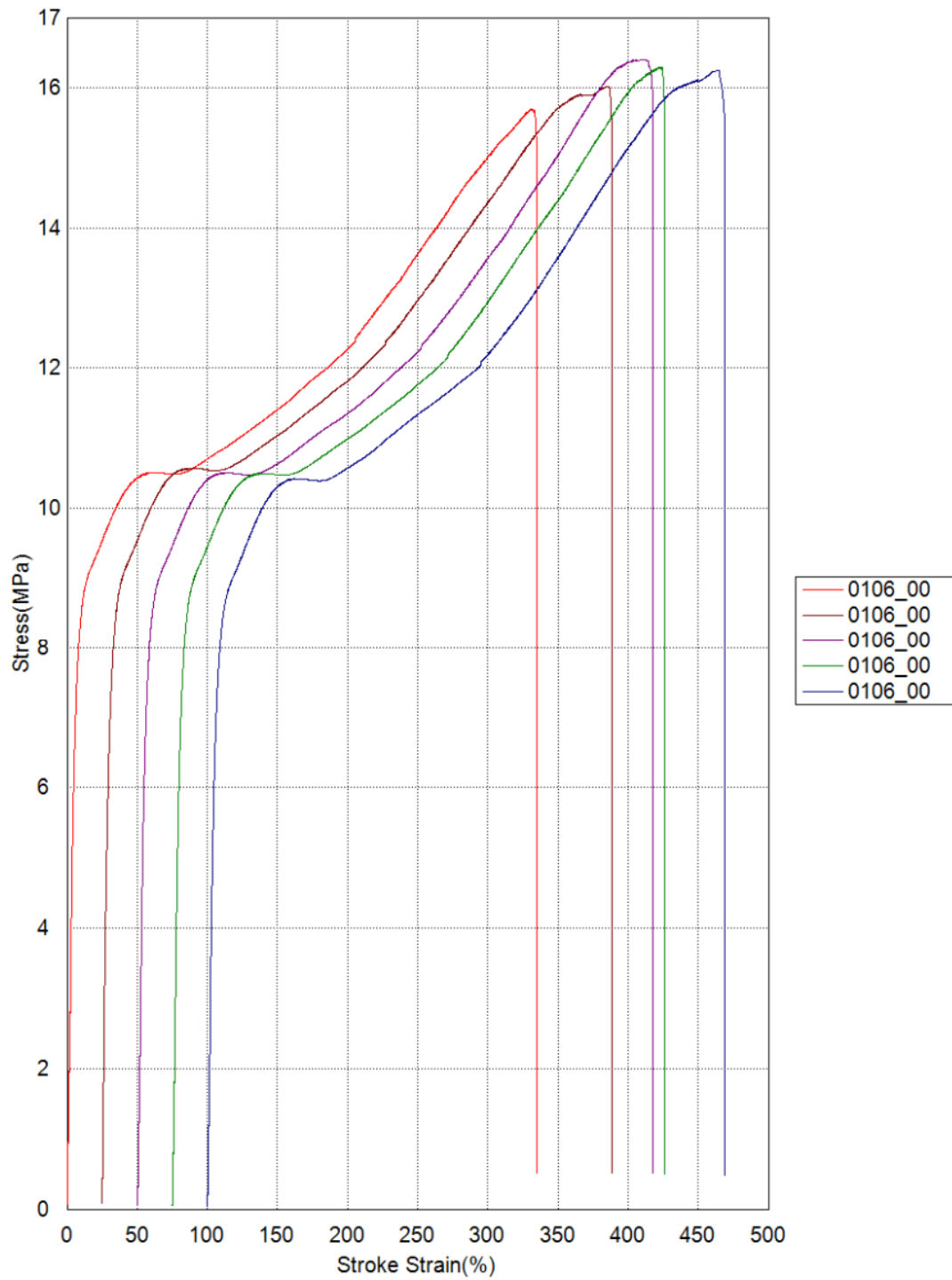
---

**SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC**

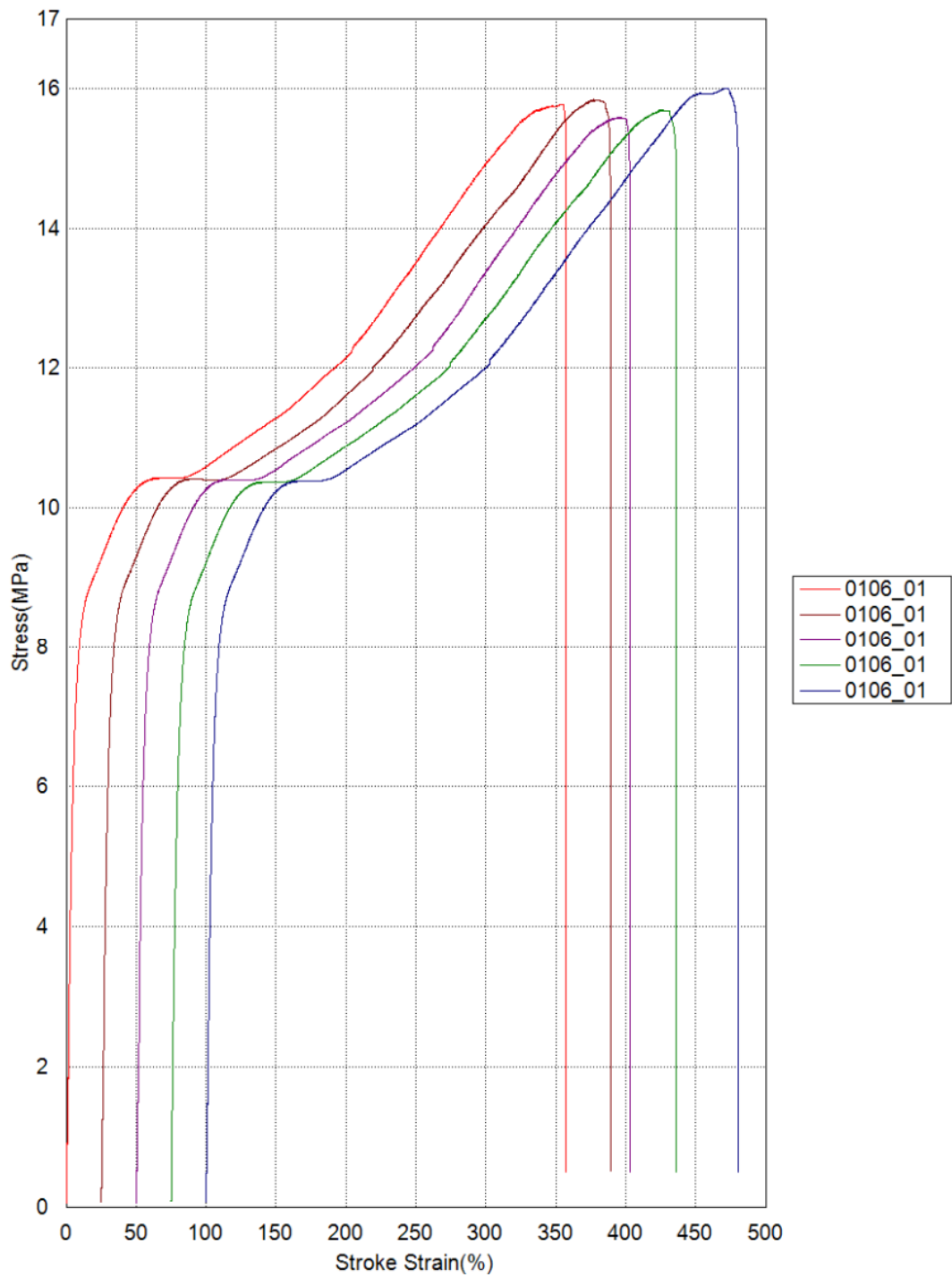
ISO - International Standard Organisation  
FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov  
LDPE - polietilen nizke gostote  
HDPE - polietilen visoke gostote  
LLDPE - linearni polietilen nizke gostote  
PP - polipropilen  
mLDPE - metalocensko kataliziran linearni polietilen nizke gostote  
EPDM - etilen-propilen-dien monomer  
MDPE - polietilen srednje gostote  
UHMWPE - polietilen z ultra visoko molekulsko maso  
PEX - zamrežen polietilen  
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija  
DMA - dinamična mehanska analiza  
TGA - termogravimetrična analiza  
MFI - indeks tečenja taline  
PE - polietilen

## PRILOGE

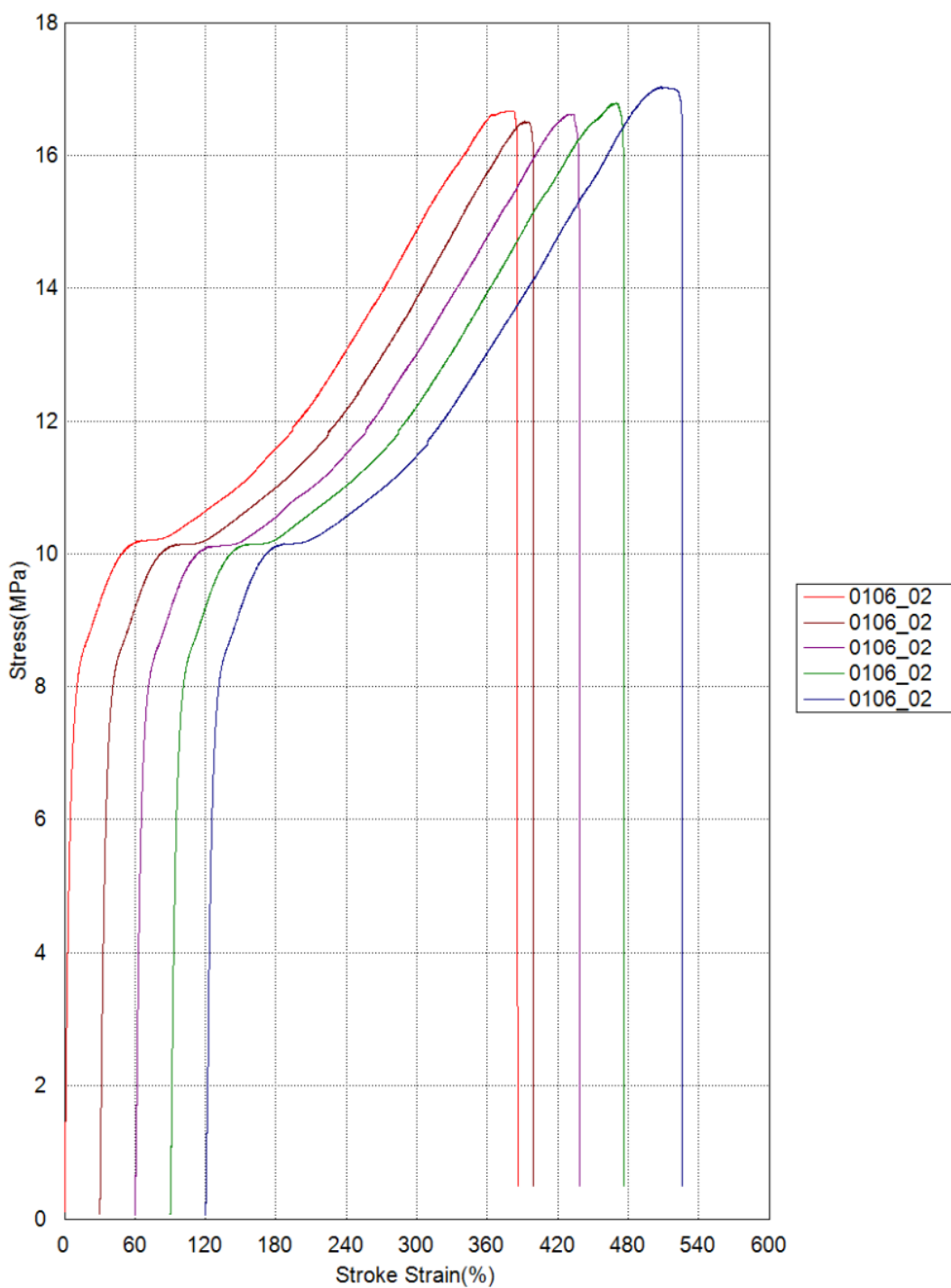
## Priloga 1: Grafi nateznih testov epruvel tipa 1BA



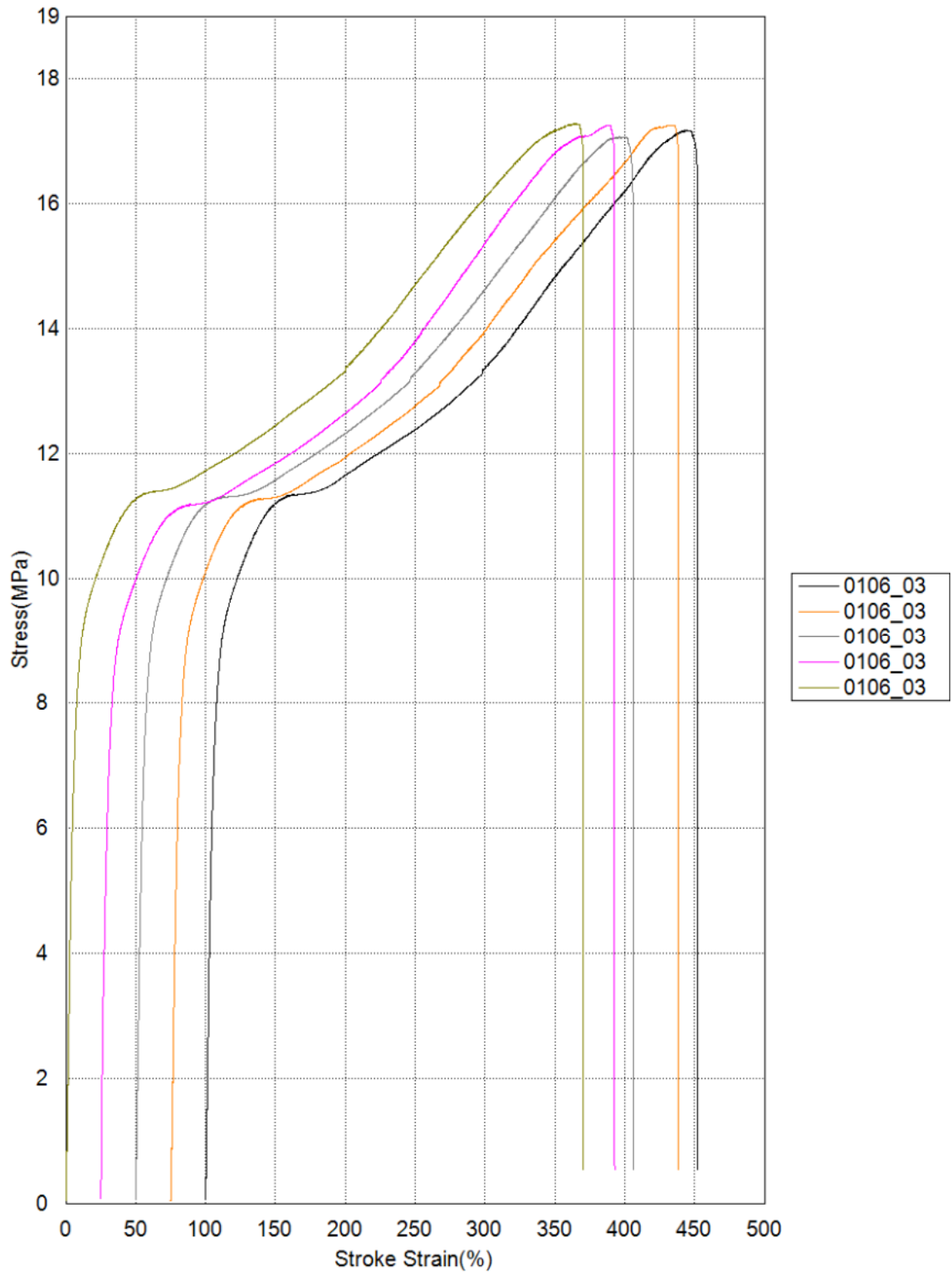
Slika 13: Graf nateznega testa epruvel tipa 1BA za vzorec 00



Slika 14: Graf nateznega testa epruвет tipa 1BA za vzorec 01

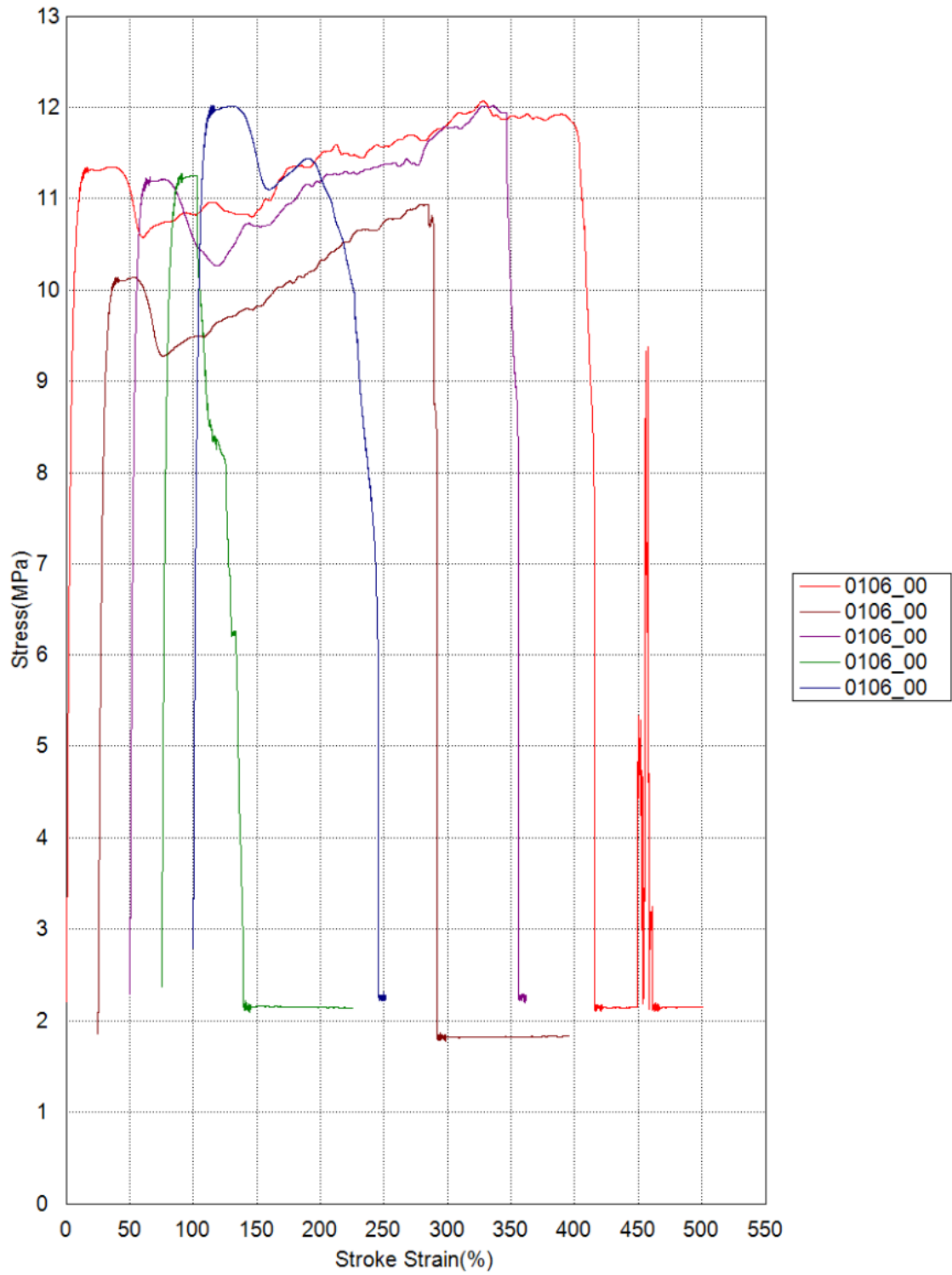


Slika 15: Graf nateznega testa epruvel tipa 1BA za vzorec 02

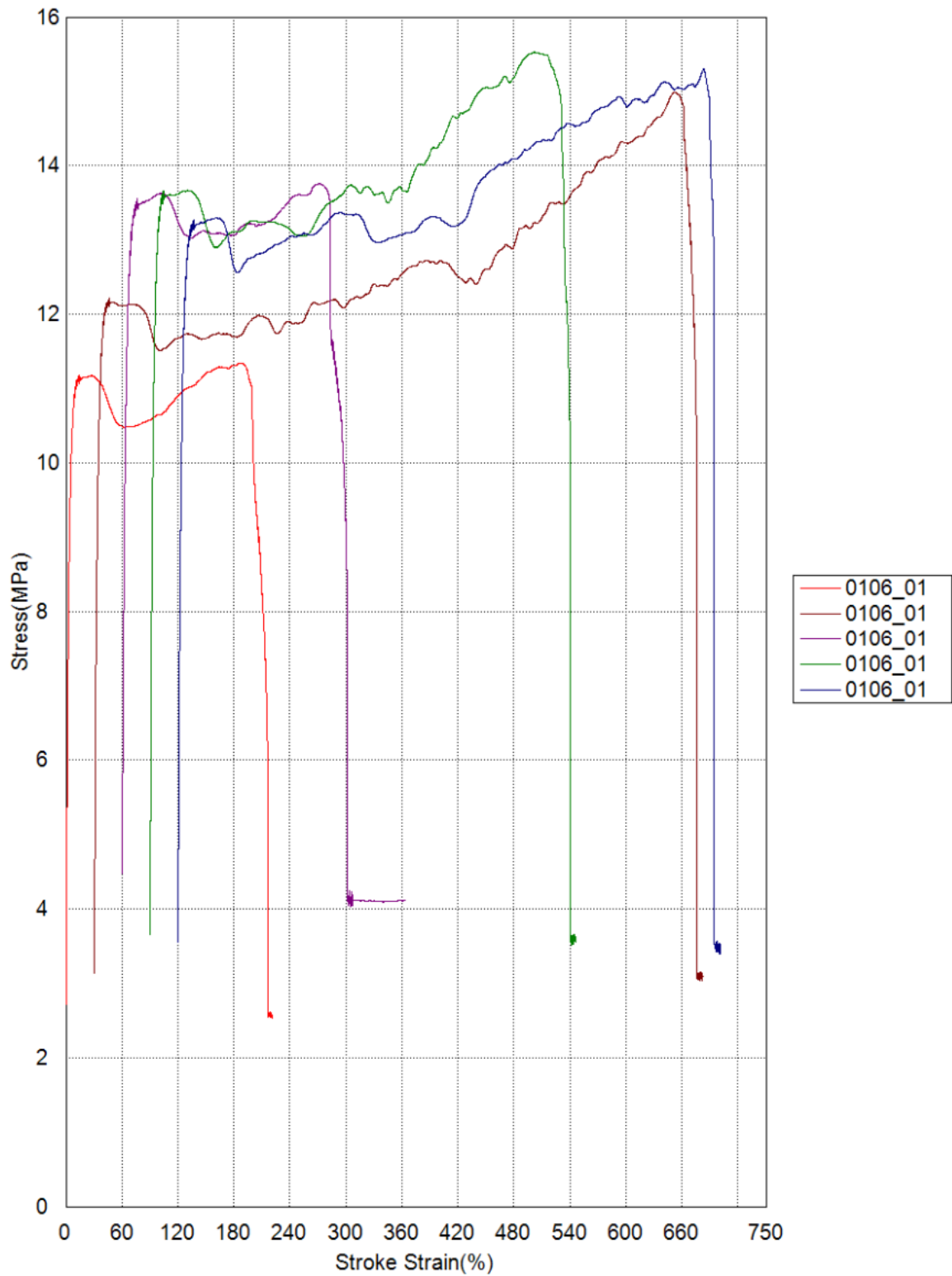


Slika 16: Graf nateznega testa epruвет tipa 1BA za vzorec 03

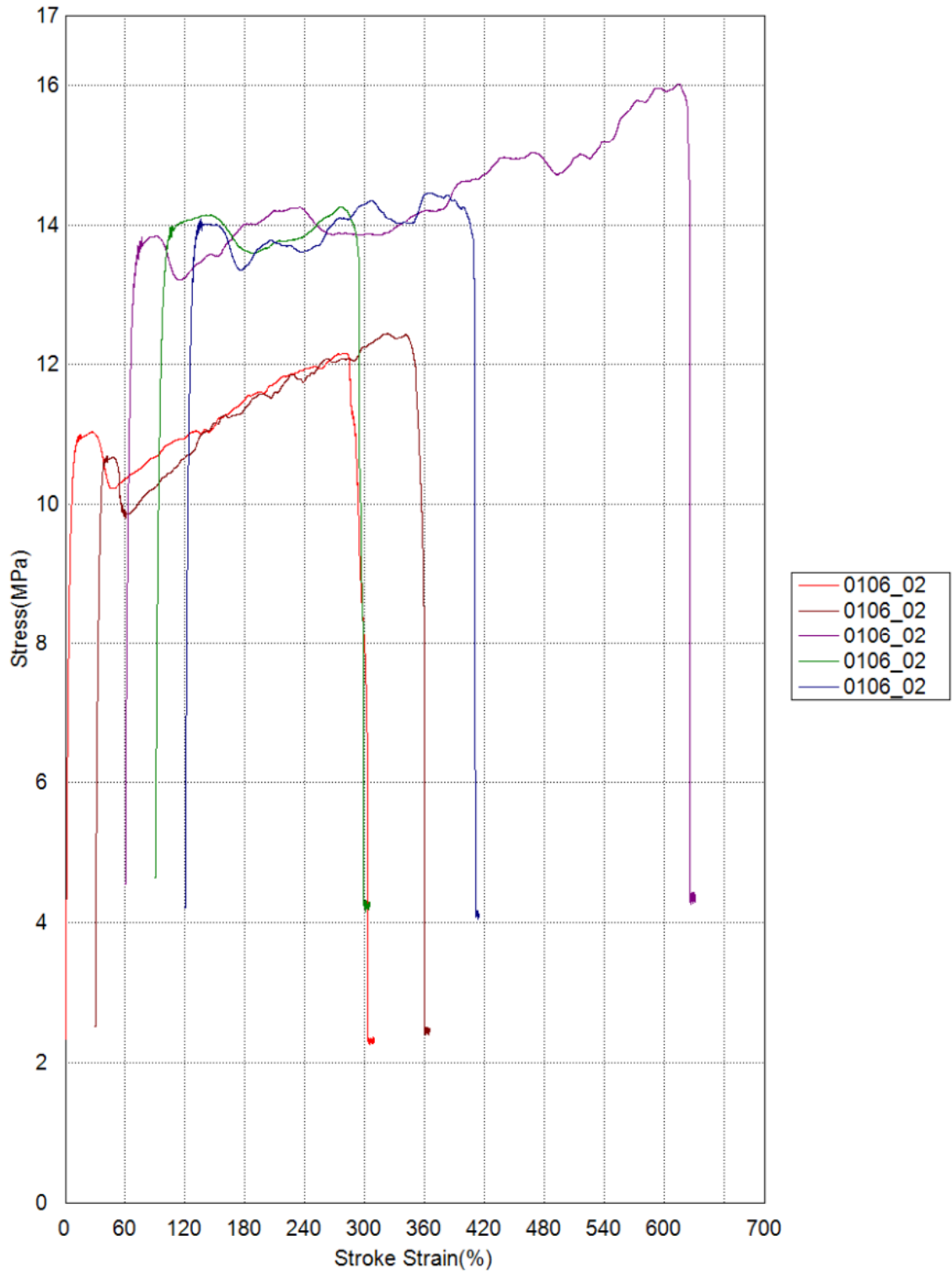




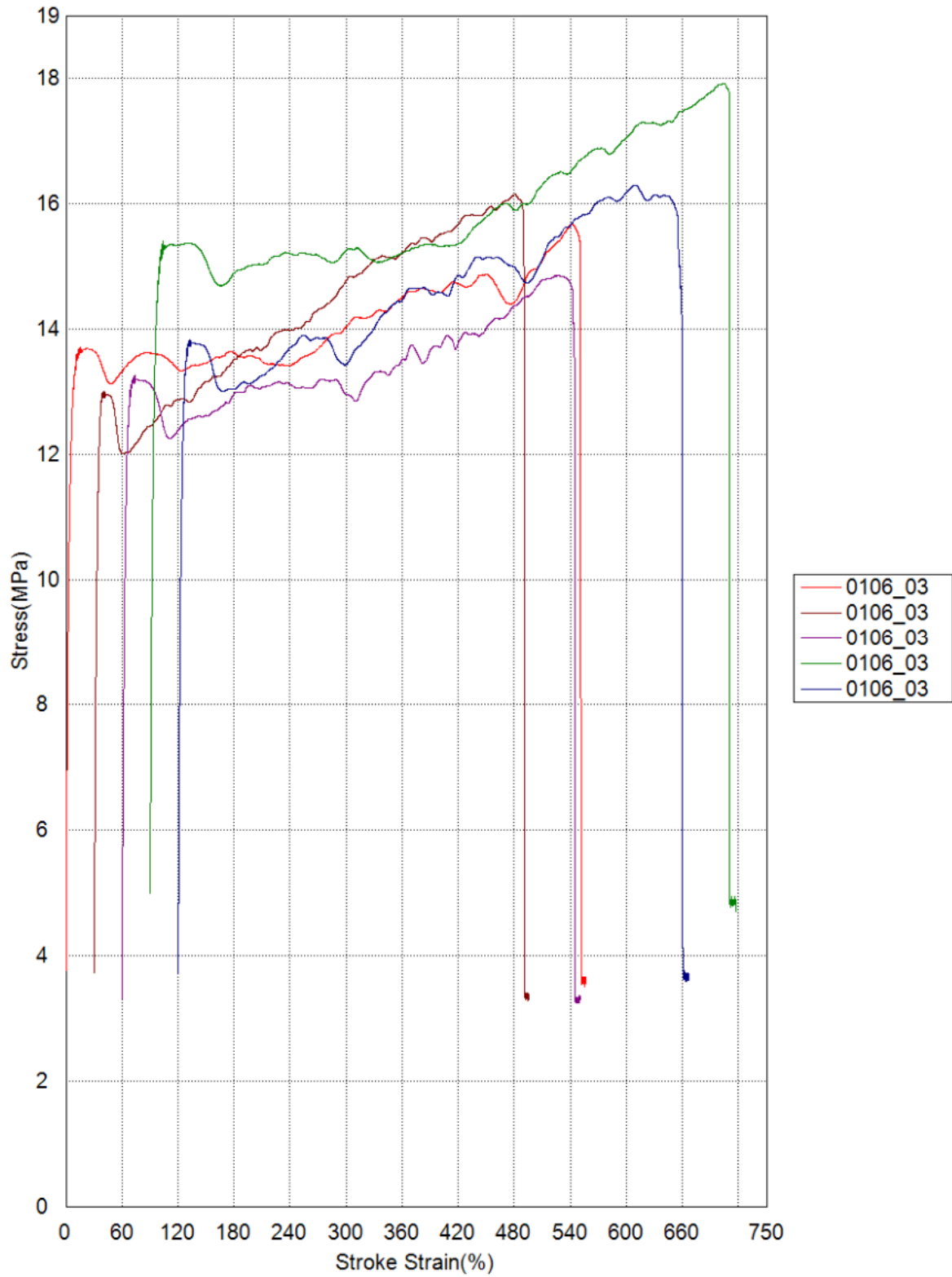
Slika 17: Graf nateznega testa odrezkov folij za vzorec 00



Slika 18: Graf nateznega testa odrezkov folij za vzorec 01

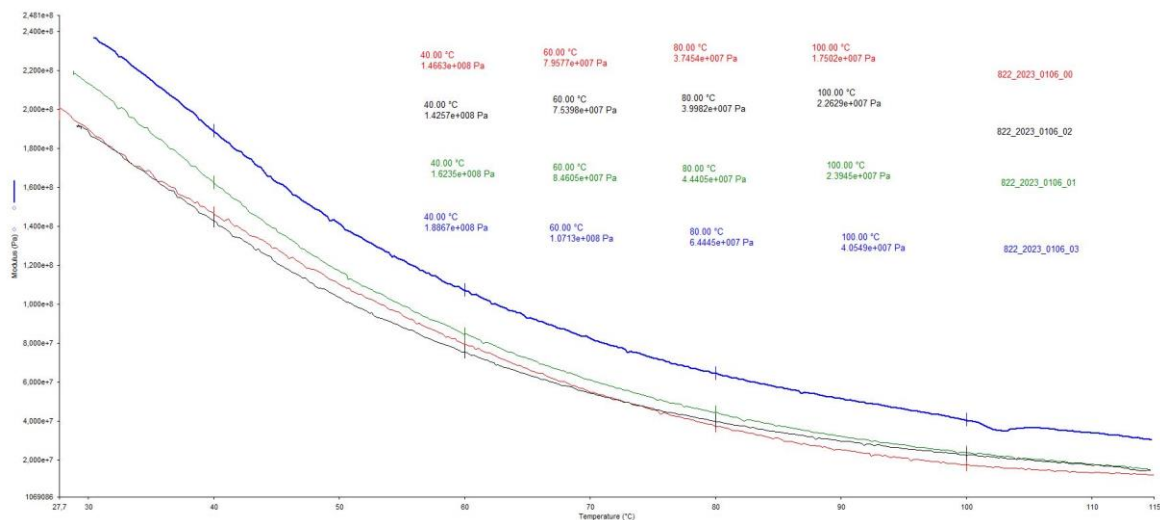


Slika 19: Graf nateznega testa odrezkov folij za vzorec 02

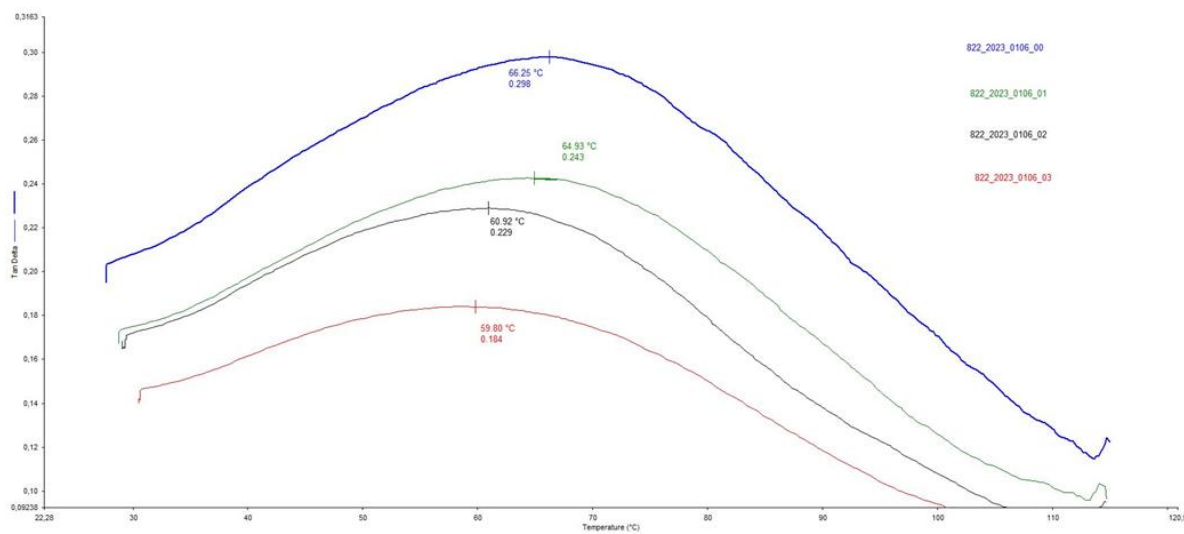


Slika 20: Graf nateznega testa odrezkov folij za vzorec 03

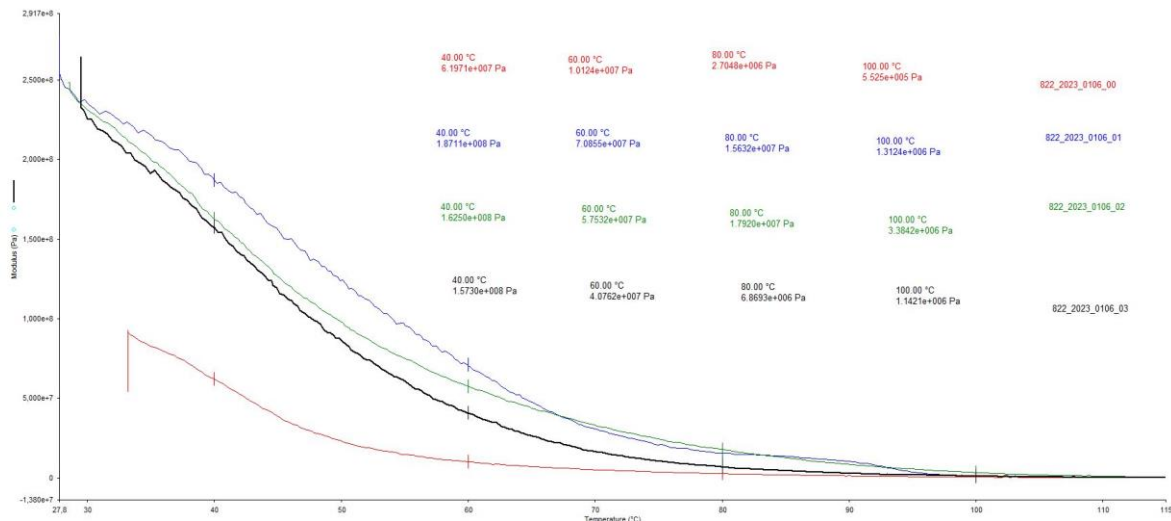
## Priloga 2: Grafi rezultatov dinamične mehanske analize



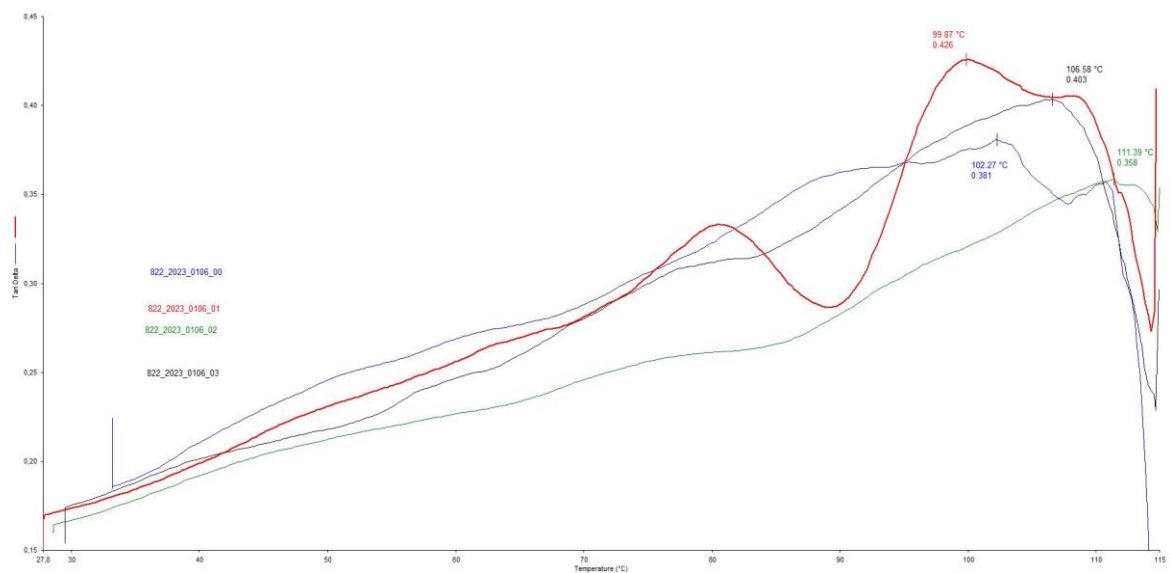
Slika 21: Graf dinamične mehanske analize za epruvete tipa 1BA



Slika 22: Graf dinamične mehanske analize krivulj faktorjev izgub za epruvete tipa 1BA

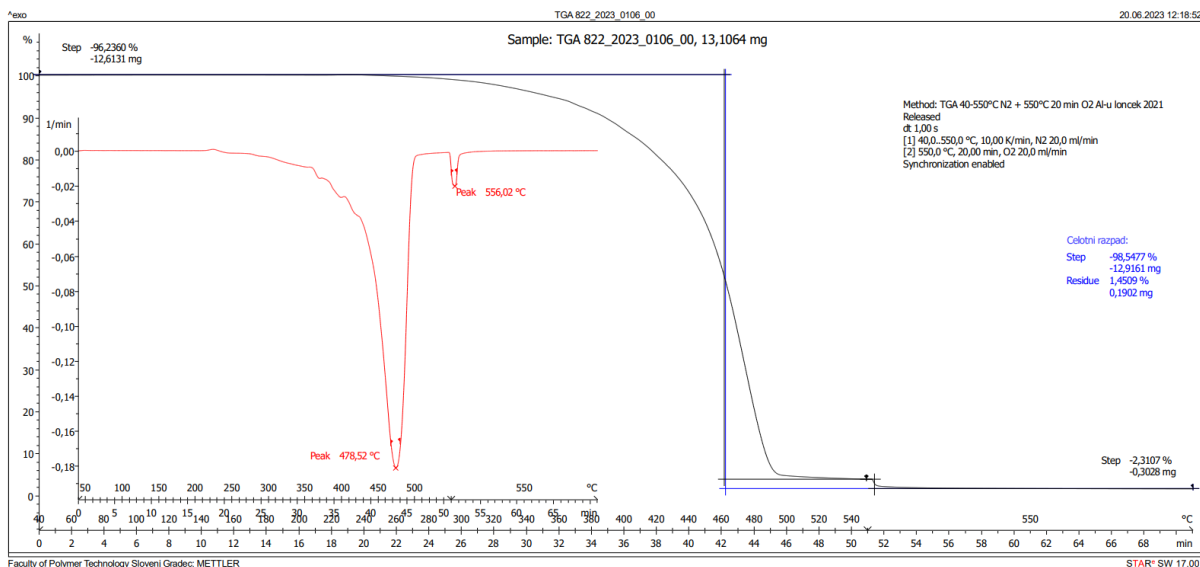


Slika 23: Graf dinamične mehanske analize za odrezke folij

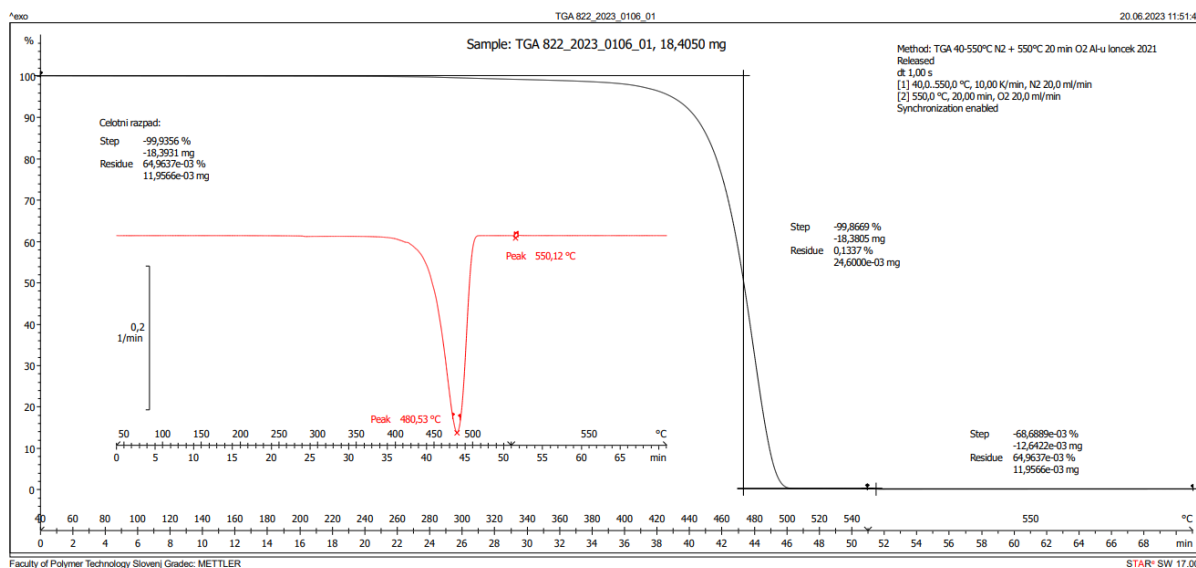


Slika 24: Graf dinamične mehanske analize faktorjev izgub za odrezke folij

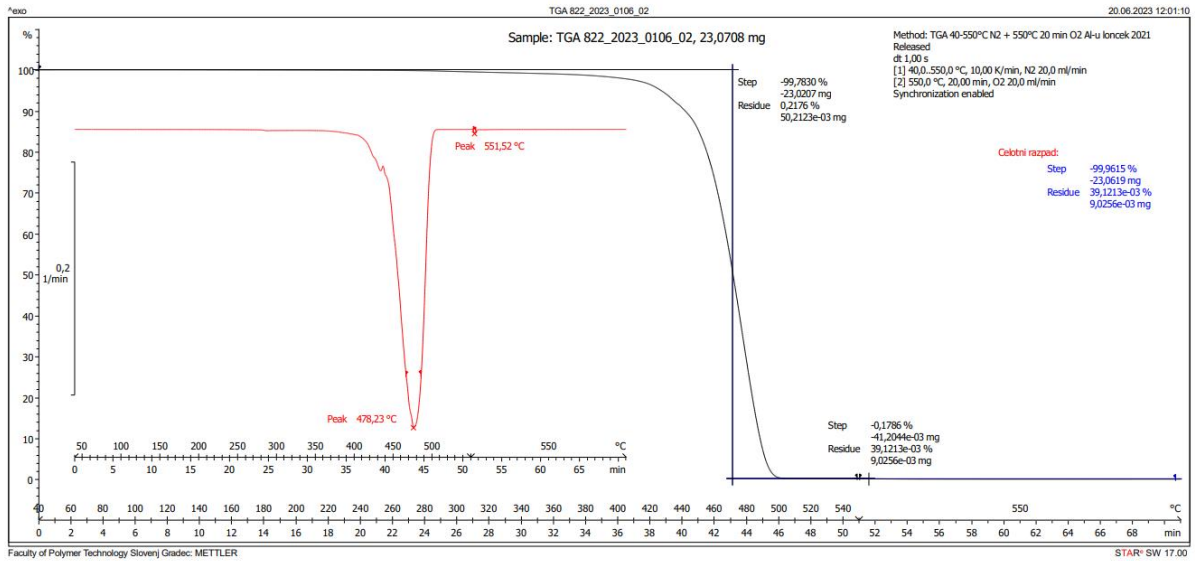
### Priloga 3: Grafi termogravimetrične analize



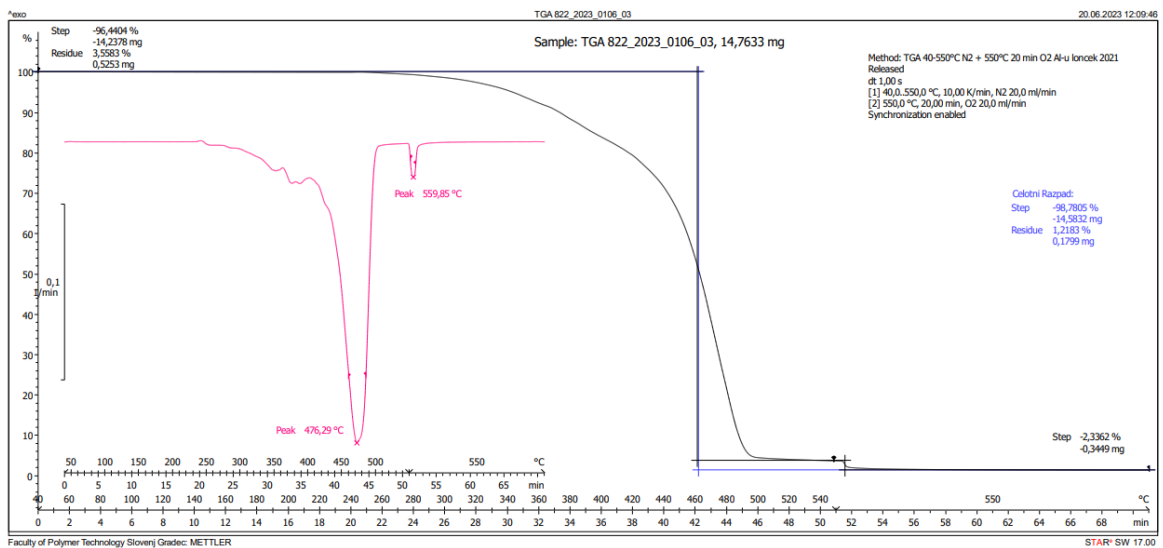
Slika 25: Graf TGA za vzorec 00



Slika 26: Graf TGA za vzorec 01



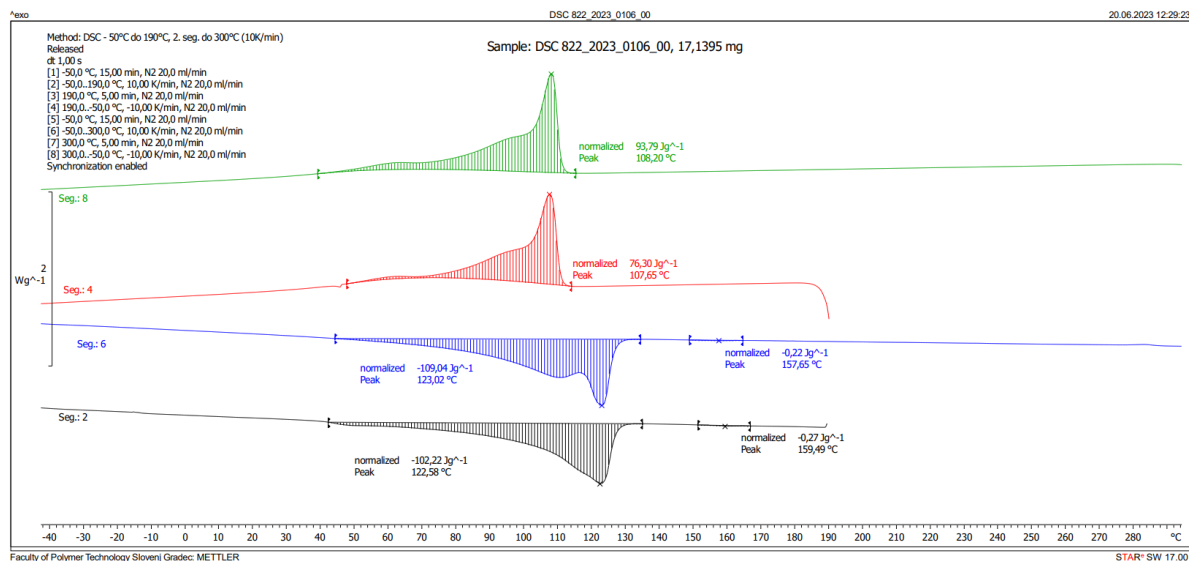
Slika 27: Graf TGA za vzorec 02



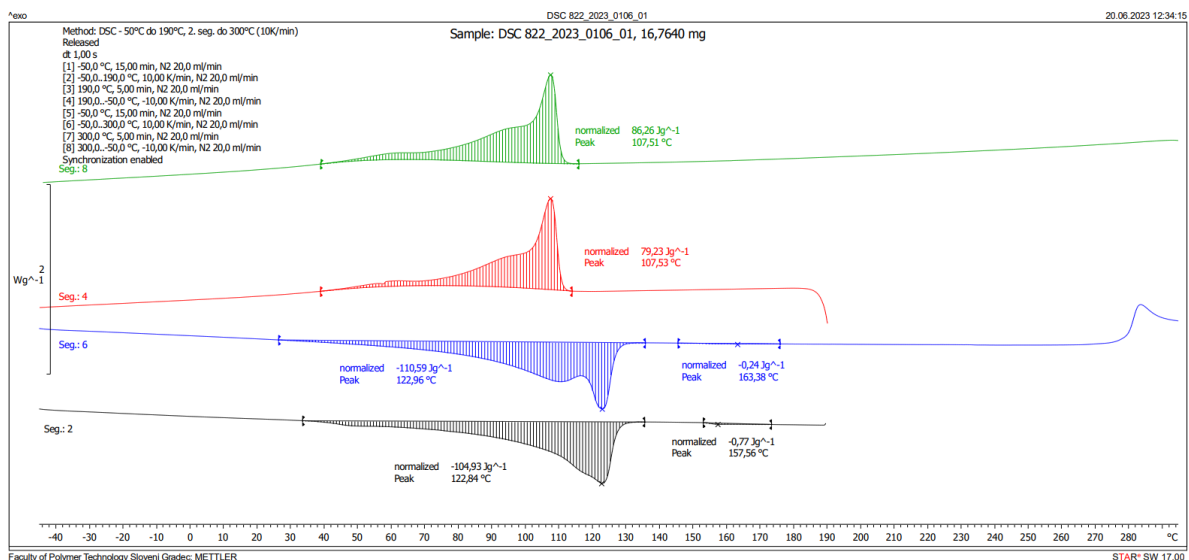
Slika 28: Graf TGA za vzorec 03



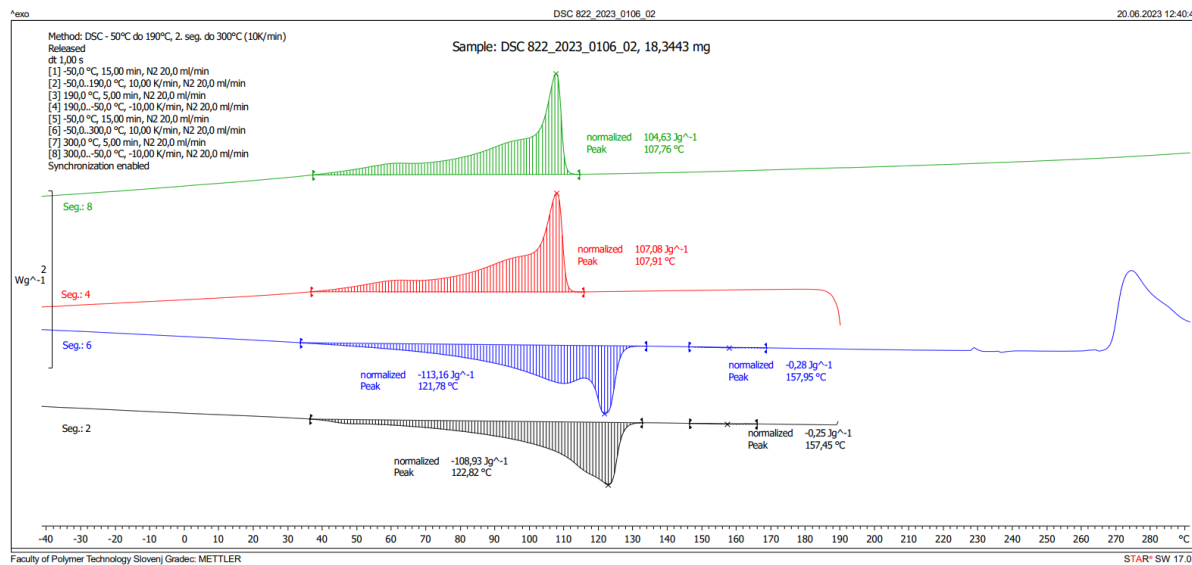
### Priloga 4: Graf dinamične diferenčne kalorimetrije



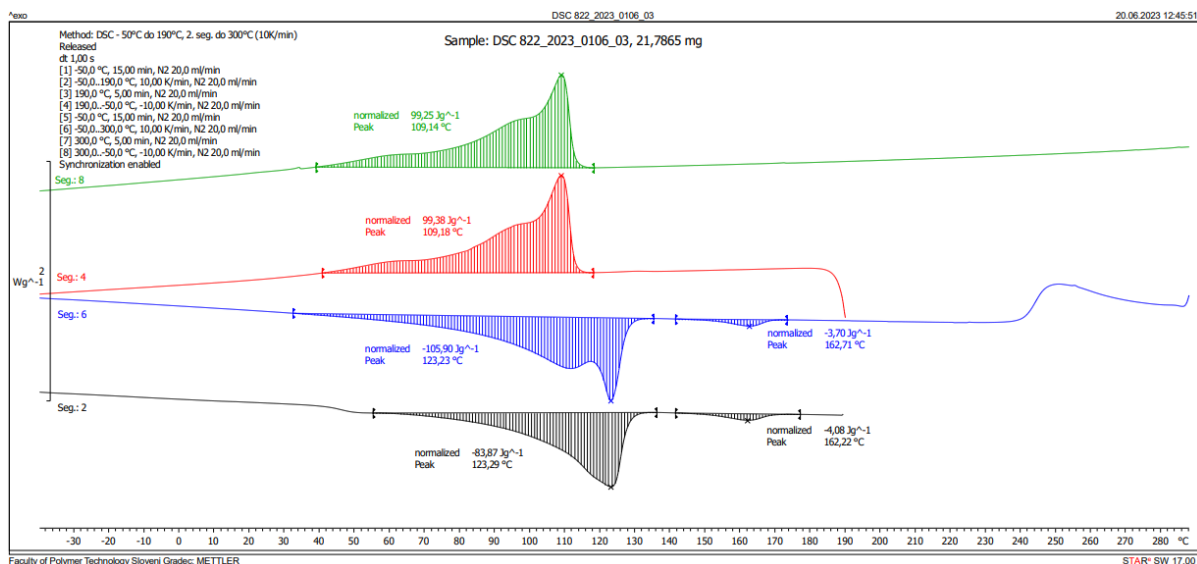
Slika 29: Graf DSC za vzorec 00



Slika 30: Graf DSC za vzorec 01



Slika 31: Graf DSC za vzorec 02



Slika 32: Graf DSC za vzorec 03