

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Metod MAZEJ

**RECIKLIRANJE TERMOPLASTIČNEGA
KOMPOZITA Z DODATKOM RECIKLIRANIH
OGLJIKOVIH VLAKEN**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, junij 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

RECIKLIRANJE TERMOPLASTIČNEGA KOMPOZITA Z DODATKOM RECIKLIRANIH OGLJIKOVIH VLAKEN

Diplomsko delo

Študent:	Metod MAZEJ
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	viš. pred. Silvester BOLKA

Slovenj Gradec, junij 2024

IZJAVA

Podpisani Metod Mazej izjavljam, da:

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

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju viš. pred. Silvestru Bolku, za pomoč in vodenje pri opravljanju diplomskega dela. Zahvaljujem se tudi vsem zaposlenim v laboratoriju za predelavo polimerov na Fakulteti za tehnologijo polimerov, ker sem v času priprave diplomskega dela črpal znanje in pomoč od celotnega razpoložljivega kadra. Hvala tudi vsem, ki so mi kakorkoli pomagali v času študija.

Izjava o omejitvi odgovornosti: Ta projekt je financiral Evropski sklad za regionalni razvoj (ESRR) v okviru sporazuma o dodelitvi sredstev št. 101084037. Vendar so izražena stališča in mnenja izključno avtorjev in ne odražajo nujno stališč in mnenj Evropske unije ali Izvajalske agencije Evropskega sveta za inovacije in MSP (EISMEA). Niti Evropska unija niti organ, ki dodeljuje sredstva, zanje ne moreta biti odgovorna.



**Funded by
the European Union**

POVZETEK

Recikliranje termoplastičnega kompozita z dodatkom recikliranih ogljikovih vlaken

V tem diplomskem delu smo proučili vpliv recikliranih ogljikovih vlaken na termoplastičen kompozit. Termoplastičen kompozit smo reciklirali z mletjem in ekstruzijo v nov granulat. Ta granulat smo primerjali z granulatom, kjer smo mlevec kompozita kompavndirali v dvopolžnem ekstruderju z recikliranimi ogljikovimi vlakni ter dodatki lubrikanta ter kompatibilizatorjev. Pridobljene materiale smo vbrizgali v testne epruvete po standardih ISO 178, ISO 179 in ISO 527. Te epruvete smo testirali glede na termične (DSC, TGA, DMA, MFI) in mehanske (natezni test, upogibni test, test po Charpyju) lastnosti.

Ključne besede:

Reciklirana ogljikova vlakna, termoplastičen kompozit, ekstruzija, brizganje, kompavndiranje, recikliranje, mlevec.

SUMMARY

Recycling of thermoplastic composite with adding of recycled carbon fibers

In this thesis, we studied the influence of recycled carbon fibers on thermoplastic composite. The thermoplastic composite was recycled by grinding and extruded into a new granulate. We compared this granulate with a granulate where the composite was grinded and compounded in a twin-screw extruder with recycled carbon fibers and additives such as lubricants and compatibilizers. The obtained materials were injection moulded into test subjects according to international standards ISO 178, ISO 179 and ISO 527. These subjects were tested for thermal (DSC, TGA, DMA, MFI) and mechanical (tensile test, bending test, Charpy test) properties.

Keywords:

Recycled carbon fiber, thermoplastic composite, extrusion, injection molding, compounding, recycling, grinded material.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	PA66	3
2.1.1	Sinteza PA66	3
2.2	Steklena vlakna	5
2.2.1	Vrste stekla	5
2.2.2	Proizvodnja steklenih vlaken	5
2.3	Ogljikova vlakna	8
2.3.1	Vrste ogljikovih vlaken	9
2.3.2	Pridobivanje PAN ogljikovih vlaken	9
2.3.3	Pridobivanje bitumenskih ogljikovih vlaken	14
2.4	Proces kompavndiranja	17
2.4.1	Kompavndiranje kot metoda reciklaže	17
3	EKSPERIMENTALNI DEL	19
3.1	PA66-GF in rCF	19
3.2	Kompavndiranje PA66-GF15 in rCF	20
3.3	Brizganje PA66-GF15 in rCF	21
3.4	Mehanska analiza kompozitov	22
3.4.1	3-točkovni upogibni test	22
3.4.2	Natezni test	23
3.4.3	Test udarne žilavosti (Charpy)	23
3.5	Termična analiza kompozitov	24
3.5.1	DMA	24
3.5.2	DSC	24
3.5.3	TGA	25
3.6	Optična mikroskopija vzorcev	25
3.7	MFI	26
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	27
4.1	Primerjava meritev mehanskih analiz	27
4.1.1	3-točkovni upogibni test	27
4.1.2	Natezni test	27
4.1.3	Test udarne žilavosti (Charpy)	29
4.2	Primerjava meritev termičnih analiz	30
4.2.1	DMA	30
4.2.2	DSC	31
4.2.3	MFI	32
4.2.4	TGA	32
4.3	Pregled optične mikroskopije vzorcev	33
5	SKLEP	34
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	35

SEZNAM SLIK	38
SEZNAM TABEL	40
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	41
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	42
PRILOGE	44
Priloga 1: DMA 822_2023_0230	44
Priloga 2: DSC grafi	44
Priloga 4: Mikroskopske slike vzorcev po TGA	48

1 UVOD

V svetu je poraba plastičnih komponent narasla eksponentno v zadnjih 70 letih. Od začetka petdesetih let prejšnjega stoletja do leta 2015 je letna proizvodnja plastike narasla z 2 milijonov ton letno na 380 milijonov ton, kar pomeni 8,4 % stopnjo letne rasti. Med tem, ko smo do leta 2015 proizvedli skupno 8,3 milijard ton plastike, je stopnja reciklaže v primerjavi s konvencionalnimi materiali še vedno zelo nizka. Med tem, ko se v svetu reciklira 75 % odpadnega papirja in med 35 % in 75 % glede na vrsto jekla oziroma zlitine, ki vsebuje magnezij, baker, aluminij ali svinec, se od polimerov najbolj obširno reciklira polietilen tereftalat (PET), katerega stopnja reciklaže je le 20 %, sledi polietilen (PE) z 10 % stopnjo reciklaže, kar pa se tiče te diplomske naloge praktično 0 % svetovno proizvedenih poliamidov (PA) v vseh oblikah, pri nas specifično PA 66 se ne reciklira temveč zavrže [1, 2]. Del namena tega diplomskega dela je razširiti znanje o reciklaži PA 66 za nadaljnjo širjenje deleža recikliranih poliamidov.

Poliamidi so med najbolj vsestranskimi polimeri, zaradi vrhunskih fizikalnih in termičnih lastnosti. Pri relativno nizki ceni so zacveteli sprva v tekstilni industriji, kjer se je nov revolucionaren izdelek poimenoval po materialu, iz katerega je bil narejen. Ta izdelek so bile najlonke. Najlonke so bile tako popularne, da se jih je v prvem letu na prodajnih policah, leta 1940, prodalo kar 64 milijonov parov. Zaradi vojaških potreb po najlonu za izdelavo padal in vrečk smodnika se je izdelava najlonk začasno prekinila. Odpadni pari najlonk so se zbirali za reciklažne namene, saj je v tistem času bil ta material v visokem povpraševanju. Novi, še ne prodani pari najlonk so se na črnem trgu prodajali po kar 10-kratni ceni. Po končani 2. svetovni vojni je trajalo pol leta, da so se najlonke ponovno začele pojavljati na prodajalnih policah. Zanje je bilo tako veliko povpraševanje, da je marsikje prišlo do nemirov npr. v San Franciscu je deset tisoč glava množica prisilila manjšo prodajalno, da je predčasno zaprla vrata. V Pittsburghu je bilo zabeleženo, da se je vrsta 40.000 kupcev razpotegnila čez 16 ulic medtem, ko je bilo na voljo le 10.000 parov najlonk [3]. Dandanes se najlon še vedno uporablja v tekstilni industriji, je pa tudi obširno uporabljen za ribiške niti, vrvi, plastične zobnike, vezice, v avtomobilski in letalski industriji ter kot odlična matrica za termoplastične kompozite, ki morajo imeti odlično razmerje med vrhunskimi lastnostmi in ceno [4].

Termoplastični kompoziti so materiali, sestavljeni iz termoplastične polimerne matrice in ojačala. Tipične termoplastične matrice so polimidi (PI), polieter eterketon (PEEK), polifenilen sulfid (PPS), PET, polieterimid (PEI), polipropilen (PP), polietilen visoke (HDPE) in nizke (LDPE) gostote ter PA. Te polimerne matrice ojačamo z raznimi ojačevali, kot so steklena vlakna in ogljikova vlakna, da dosežemo vrhunske trdnosti, zmanjšane raztezke in skrčke in nižje cene izdelkov, kot jih imajo primerljivi izdelki iz klasičnih materialov, kot so kovine in keramike. Pri proizvodnji kompozitov pri procesu kompavndiranja se tudi izboljšujejo lastnosti, kot so kemična stabilnost materiala z zaviralci gorenja, UV-stabilizatorji in antioksidanti, in spreminjajo reološke lastnosti z

vsakim dodatkom, predvsem z lubrikanti, ker si želimo, da masa bolje teče pri predelavi. Znižujemo ceno materiala s polnili, kot je talk [5].

Termoplastični kompoziti so v zadnjih letih našli svojo nišo v vseh področjih našega življenja, predvsem zaradi svoje sposobnosti oblikovanja v lahko ponovljivih procesih brizganja, ekstrudiranja profilov, termoplast s stekleno mato (glass matt termoplast (GMT)) in preoblikovanje sipkih materialov (bulk moulding compound (BMC)) [5].

Pri tem diplomskem delu bomo proučili kompavndiranje kot metodo za recikliranje kompozitnega materiala poliamid 66 s 15 masnimi % steklenih vlaken (PA66-GF15) z dodajanjem vse večjih deležev recikliranih ogljikovih vlaken (rCF). Pri tem diplomskem delu želimo nadalje sprva preučiti, kakšen bo izhodni material pri različnih mešalnih razmerjih reciklatov, kako reciklata (PA66-GF15 in rCF) vplivata na končne lastnosti recikliranega materiala, in kako večji delež ogljikovih vlaken vpliva na težavnost recikliranja s kompavndiranjem.

Predvidevamo, da bo postopek kompavndiranja znatno težji pri višjem masnem odstotku dodanih recikliranih ogljikovih vlaken. Nadalje predvidevamo, da bo postopek kompavndiranja skrajšal že prisotna steklena vlakna in da bo imel recikliran kompozit brez dodanih ogljikovih vlaken izmerljivo nižje lastnosti. Predvidevamo, da bomo z dodajanjem recikliranih ogljikovih vlaken pozitivno vplivali na karakteristike končnega reciklata ter da bodo pri višji količini dodanih ogljikovih vlaken mehanske lastnosti slabše in bo trdnost termoplastičnih kompozitov pričela padati.

Takšna diplomska dela, kot je to, nam bodo pomagala na dolgi rok pridobiti znanje o različnih možnostih reciklaže in »up-cycling-u« termoplastičnih kompozitov in ogljikovih vlaken, katerih eden izmed možnih izvorov so odpadni duroplastični kompoziti ojačeni z ogljikovimi vlakni v prihodnosti razgrajeni s pomočjo procesov pirolize in solvolize, ko bo to morda bolj ekonomično izvedljivo.

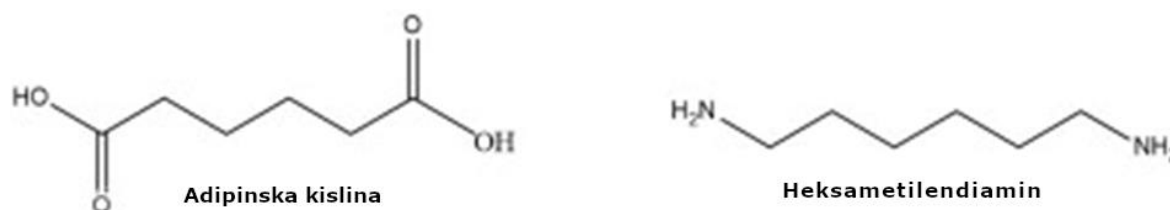
2 TEORETIČNI DEL

2.1 PA66

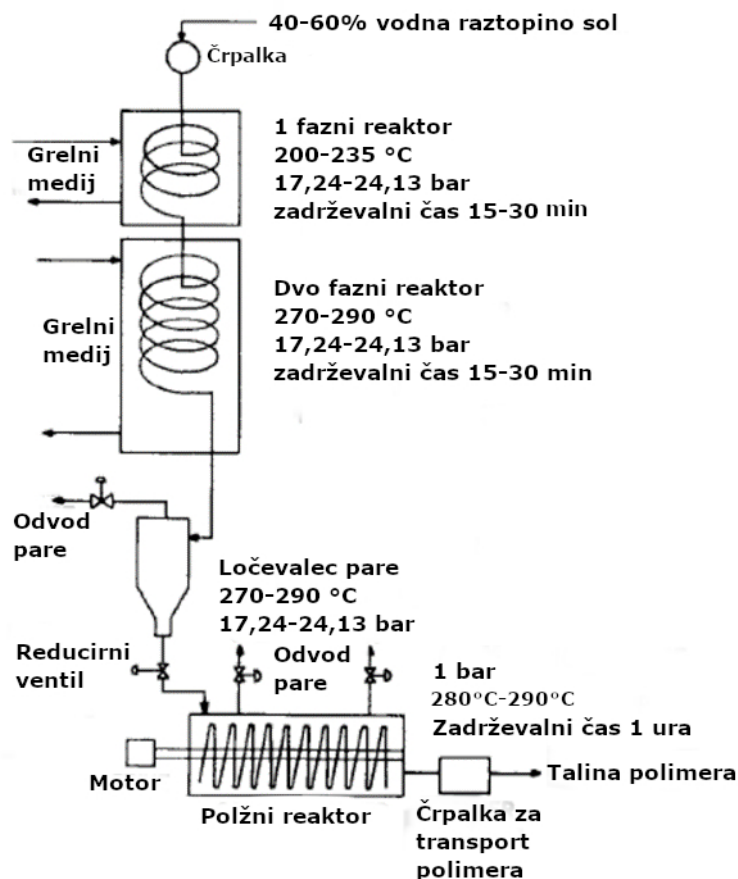
PA66 ali bolj pogosto imenovan najlon 66 je sintetičen polimer, katerega lastnosti so ga zasnovali kot nepogrešljiv del mnogih panog, kot sta avtomobilska, in športna industrija ter mnoge druge [6-8].

2.1.1 Sinteza PA66

Sinteza PA66 poteka iz heksametilen diamina in adipinske kisline, prikazana na sliki 1. Sinteza poteka prek mehanizma polikondenzacije, ki je mehanizem, pri katerem se iz reakcije združevanja monomerov v polimer izloča stranski produkt, pogosto je to produkt voda (H_2O) ali klorovodikova kislina (HCl) [9]. Stehiometrično razmerje reaktantov dobimo s pripravo koloidne zmesi (sol) v metanolu. Sol je netopna in se obori. Lahko pa tudi direktno naredimo sol v vodi: vodno raztopino soli (50–60 %) nato pod tlakom počasi segrevamo, vodo izparimo in temperaturo dvignemo do približno $275\text{ }^{\circ}\text{C}$. Molekulska masa je pri tej stopnji okoli 4000, zato začnemo postopoma zniževati tlak do atmosferskega, saj je reakcija polimerizacije ravnovesna, in s tem pripomoremo k višji končni molekuli masi polimera. Molekulska masa se dvigne na 12.000–17.000. Visoke molekulske mase dobimo z vakuumiranjem ali s sklopitvenimi reagenti. Na koncu gre polimer na ekstruder in v izdelavo vlaken ali granulata. Ta proces je prikazan na reakcijski shemi PA66 na sliki 2 [6].



Slika 1: Adipinska kislina in heksametilendiamin [10]



Slika 2: Reakcijska shema poliamida 66 [6]

Poliamid 66 ima sledeče lastnosti [6]:

- mlečno belo do rumenkasto barvo,
- visoko trdnost in togost tudi pri povišani temperaturi,
- dobra udarno žilavost,
- dobro tečenje taline,
- dobra abrazijska odpornost,
- nizek koeficient trenja,
- odlično odpornost na goriva in olja,
- dobra odpornost na utrujanje,
- dobre elektro izolacijske lastnosti,
- slaba dimenzijsko stabilnost,
- neopornost na kisline in baze,
- potrebno sušenje pred predelavo.

Te našteje lastnosti so pripomogle, da je PA postal nepogrešljiv del tekstilne industrije, ribiških niti, vrvi, plastičnih zobnikov, vezic, v avtomobilski industriji in letalski industriji ter v mnogih drugih panogah.

2.2 Steklена vlakna

Steklena vlakna niso nova iznajdba, saj njihov izvor lahko zasledimo v takšni in drugačni obliki že v času starodavnih Feničanov, Egipčanov in Grkov, ki so bili sposobni steklo staliti in raztegniti na takšne in drugačne načine v niti. Vpeljava steklenih vlaken v moderno industrijo je posledica iznajdbe masovne proizvodnje teh steklenih vlaken s pomočjo velikih plinskih peči in kompleksnih navijalnih obratov [11, 12].

Steklena vlakna se uporabljajo v sledečih tehnologijah: brizganju, navijanju na kolut, pultruziji, prepregih in procesih ročne laminacije. Najdemo jih v izdelkih od majhnih kovic iz termoplastičnega kompozita, na zaščitnih gasilskih maskah do velikih odsekov toboganov in kabin tovornjakov, zgrajenih s tehnologijo »Resin transfer moulding« (RTM) in celo kot armirno sredstvo v betonu [13].

2.2.1 Vrste stekla

Steklo, ki se uporablja za proizvodnjo steklenih vlaken, se deli na sledeče kategorije [11, 12]:

- A-steklo: je najbolj običajno steklo v uporabi za proizvodnjo steklenih vlaken, saj je njegova sestava skoraj ista kot sestava okenskega stekla.
- C-steklo: je steklo, ki kaže boljšo kemijsko odpornost.
- D-steklo: je pomembna vrsta stekla v pridelavi steklenih vlaken, saj z dodatkom borovega trioksida postane borosilikatno steklo, ki je mnogo bolj odporno na temperaturne šoke kot navadno steklo.
- E-steklo: je steklo, ki si deli karakteristike s C-steklom in je ob tem tudi dobro električno izolativno. E-steklo je najbolj pogosto uporabljeno za polimerne kompozite.
- AE-steklo: je steklo, odporno na baze.
- ECR-steklo: je elektronsko steklo. Ima dobro razmerje zadrževanja vode, visoko trdnost, je odporno na električno, bazično in kislo korozijsko. Ima boljše lastnosti kot E-steklo. Njegova prednost je, da je najbolj prijazno okolju.
- AR-steklo: je steklo, odporno na baze. Pogosta uporaba AR-stekla je za armiranje betona, saj dodatek steklenih vlaken v beton zmanjša pokanje betona in izboljša njegove natezne in kompresijske lastnosti.

2.2.2 Proizvodnja steklenih vlaken

Proizvodnja steklenih vlaken ne glede na uporabljeno tehnologijo poteka v petih osnovnih korakih:

- 1. priprava mešanice,
- 2. taljenje,
- 3. predenje,
- 4. površinska obdelava,

- 5. sušenje in pakiranje.

V prvem koraku proizvodnje kljub sposobnosti izdelave uporabnih steklenih vlaken le iz kremenčevega peska dodajamo stekleni mešanici kovinske okside, navedene v sliki 3. Ti kovinski oksidi zmanjšujejo obdelovalno temperaturo stekla, zvišujejo odpornost na jedkanje, višajo električno izolativnost ter izboljšajo natezne in upogibne lastnosti stekla [11].

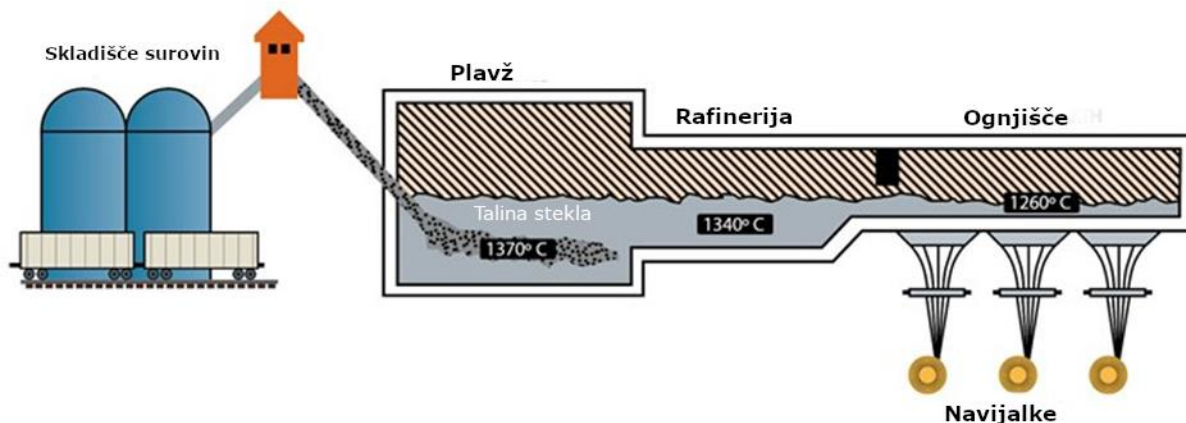
Na primer E-steklo, katerega sestava je predstavljena na sliki 3, ima poleg osnove stekla, ki je silicijev dioksid (SiO_2 /kvarc), dodane dodatke, kot so aluminijev oksid (Al_2O_3), kalcijev oksid (CaO_2) in magnezijev oksid (MgO_2) za izboljšanje odpornosti na baze. Takšno steklo je seveda dražje kot osnovna oblika komercialnega stekla. Osnovna oblika komercialnega stekla je soda-apno steklo, katerega ime izvira iz vsebnosti natrijevega oksida (Na_2O) v mešanici. E-steklu se tudi doda bor v obliki borovega oksida (Ba_2O_3) za izboljšanje predelovalnih karakteristik stekla, saj bor v steklu otežuje kristalizacijo in s tem omogoča večje tehnološko okno pri predenju [11].

Sestava izbranih vrst steklenih vlaken						
	E-Steklo z Borom	E-Steklo brez Bora	ECR- Steklo	S-2 Steklo	R-Steklo	Kvarc
SiO_2	52-56%	59%	54-62%	64-66%	60-65%	99,9999%
Al_2O_3	12-16%	12,1-13,2%	9-15%	24-26%	17-24%	-
B_2O_3	5-10%	-	-	-	-	-
CaO	16-25%	22-23%	17-25%	-	5-11%	-
MgO	0-5%	3,1-3,4%	0-5%	8-12%	6-12%	-
ZnO	-	-	2,9%	-	-	-
Na_2O	0-1%	0,6-0,9%	1,0%	0-0,1%	0-2%	-
K_2O	trace	0-0,2%	0,2%	-	0-2%	-
TiO_2	0,2-0,5%	0,5-1,5%	2,5%	-	-	-
Zr_2O_3	-	-	-	0-1%	-	-
Li_2O	-	-	-	-	-	-
Fe_2O_3	0,2-0,4%	0,2%	0,1%	0-0,1%	-	-
F_2	0,2-0,7%	0-0,1%	trace	-	-	-

Slika 3: Primer sestave glede na vrsto stekla [11]

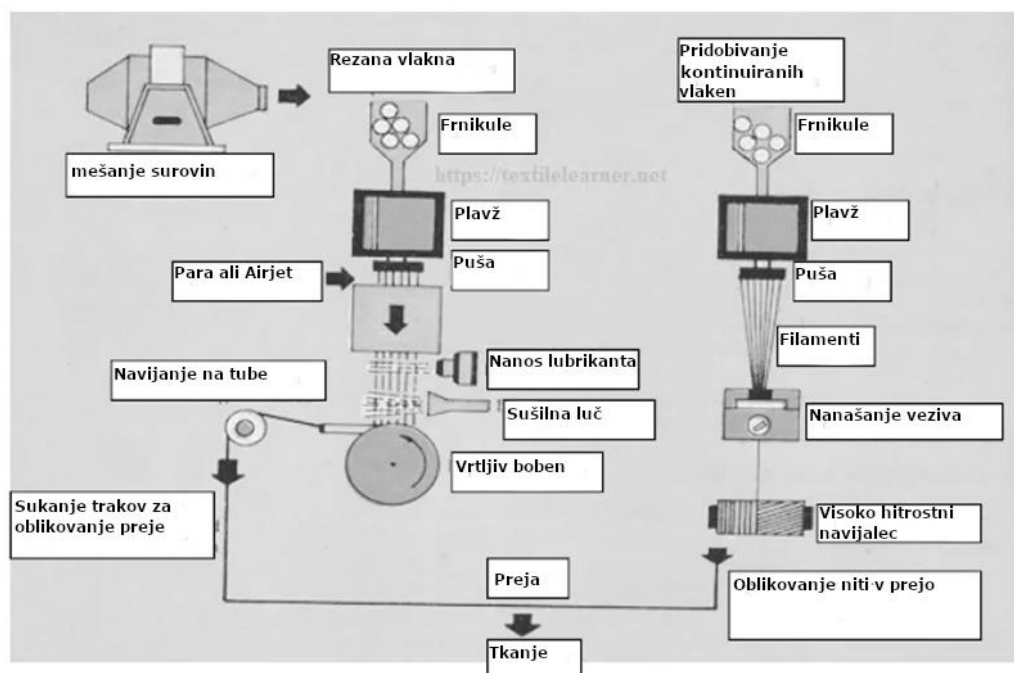
Priprava teh mešanic mora biti natančna in temeljita. Zaradi teh zahtev se komercialno uporabljajo pnevmatski transportni sistemi z integriranimi dozirnimi sistemi, ki omogočajo doziranje materialov v zelo majhnih količinah do 0,1 % natančnosti [11].

Drugi korak procesa je taljenje mešanice kremenčevega peska (SiO_2) in dodatkov kovinskih oksidov. Mešanica je preko pnevmatskega sistema dozirana v 1. prekat peči, kot je prikazano na sliki 4. Peč je izolirana s posebno keramiko in ogrevana s pomočjo plinskih gorilnikov. 1. prekat peči je segret na približno 1400 °C, saj ta temperatura omogoča popolno taljenje steklene mešanice. Potem, ko se mešanica stali, preide v 2. prekat, kjer se pri rahlo nižji temperaturi 1370 °C mešanica staljenega stekla stabilizira in iz nje odvedejo še zadnji zadržani plini. Nadalje preide staljena mešanica v zadnji 3. prekat, ki se imenuje ognjišče. Tukaj se temperatura taline še enkrat zniža, ker ta del peči ni direktno ogrevan. Pod ognjiščem so serije puš, preko katerih talina preide na naslednji korak pridelave steklenih vlaken. Takšne peči so zmožne letno predelati od 30.000 do 40.000 ton stekla [11, 12].



Slika 4: Triprekatna talilna peč [11]

Tretji korak je predenje vlaken iz taline stekla. Vlakna, ki jih proizvedemo, so glede na vrsto predenja kontinuirna ali kratka, kot je prikazano na sliki 5. Kontinuirana vlakna pridobivamo s procesom predenja, ki se imenuje »Nozzle-Drawing«. Ime izhaja iz načina pridelave vlaken. Pri tem procesu skozi pušo, na kateri je več sto specialno narejenih šob, dovedemo talino stekla, da oblikujemo vlakna. Šobe in puša so metalurško formulirane tako, da lahko obratujejo kontinuirano in so med obratovanjem električno segrete na 1200 °C za enakomerni tok steklene taline. Iz teh šob pritečejo individualna kontinuirana steklena vlakna, ki so sprva speljana skozi vodno meglico, da se ohladijo na obdelovalno temperaturo. Pri omenjeni temperaturi se filamenti raztegnejo s pomočjo valjčkov. Končni premeri teh vlaken se gibljejo med 4 in 34 μm . Preko valjčkov so vlakna speljana na naslednji korak proizvodnje steklenih vlaken, ki se imenuje površinska obdelava. Proces za pridelavo kratkih vlaken je v principu podoben, le da je način izvedbe manj nadzorovan. Enako kot pri prvem procesu »Nozzle-Drawing« priteče talina stekla skozi šobe pri procesu »Nozzle-Blowing«, le da se tokrat raztegovanje in zoženje filamentov zgodi s pomočjo pnevmatskih sil, namesto da je ta talina napeljana na valjčke za raztegovanje in zoženje filamentov. Ko curek zraka te filamente pograbi jih raztegne in zoži na premer med 6 in 10 μm . Pridobljena dolžina izhodnih steklenih vlaken se giblje med 50 in 300 mm [11, 12].



Slika 5: Diagram izhodnih vlaken odvisno od procesa predenja [12]

Četrti korak pridelave steklenih vlaken je površinska obdelava. Na pridobljena vlakna se nanesejo lubrikanti, veziva ter sredstva za spajanje npr. silani. Lubrikanti omogočajo lažje predenje vlaken brez abrazije in lomljenja vlaken. Sredstva za spajanja se kemijsko vežejo s površino stekla in delujejo kot vmesnik med steklenimi vlakni ter različnimi polimeri. Delujejo na dva principa, preko kovalentnih vezi med verigami polimerov, sredstvom za spajanje in steklom ter z izboljšanjem sposobnosti omočenja steklenih vlaken z zvišanjem medfaznih interakcij med polimeri ter steklenimi vlakni [11, 14].

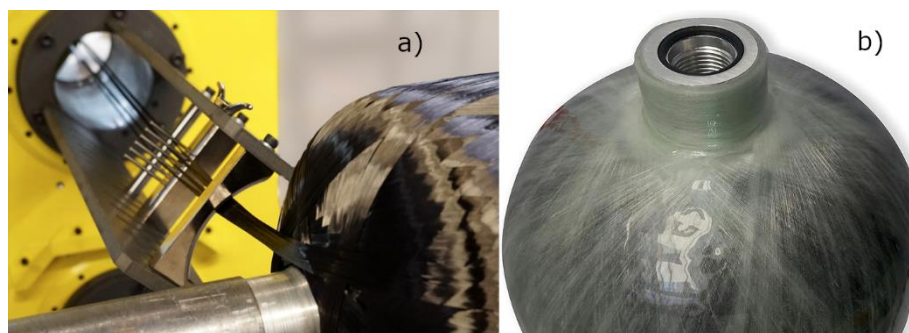
Zadnji korak pridelave steklenih vlaken je sušenje in pakiranje. Med 51 in 1624 steklenih vlaken je zgoščenih v pramena. Ta pramena so navita na kolute. Kolute so speljani skozi peč, kjer se vlakna osušijo, saj so še mokra od hlajenja in površinske obdelave. Suha pramena lahko narežemo v kratka steklena vlakna, lahko jih pa tudi spredemo v nit ali prejo, ki sta uporabni v kreaciji steklenih mat [11, 12].

2.3 Ogljikova vlakna

Ogljikova vlakna so vrhunski material zaradi svojih superiornih karakteristik. Imajo visoko specifično trdnost, nizko gostoto, minimalni temperaturni raztezek, odpornost na visoke temperature ter visoko kemijsko stabilnost. Zaradi teh lastnosti so ogljikova vlakna nepogrešljiv del podiranja rekordov, kjer so zahtevana drastična zniževanja teže izdelkov, na primer v aeronavtiki, avtomobilski industriji in športih, kot je kolesarstvo [15].

Ogljikova vlakna se v glavnem uporabljajo kot armirno sredstvo v kompozitnih materialih. Ogljikova vlakna se pojavljajo v industriji kot tkana tkanina, v prepregih in

kot kontinuirana ter kratka rezana vlakna. Glavne tehnologije izdelave izdelkov iz ogljikovih vlaken so navijanje niti na kolut, navijanje trakov na kolut (prikazano na sliki 6), pultruzija, ročno polaganje prepregov ali ogljikovih mat, impregnacija s smolo in brizganje kompozitnih materialov, kot so s kratkimi ogljikovimi vlakni ojačeni poliamidi [15].



Slika 6: a) Prikaz del procesa navijanja traku na kolut b) Kompozitna tlačna posoda, izdelana za namene gasilstva in potapljaštva, delovne kapacitete 6 L 300 bar zraka [16, 17]

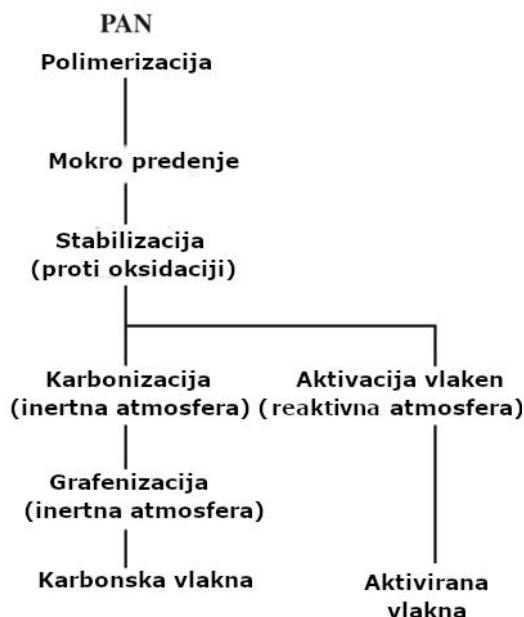
2.3.1 Vrste ogljikovih vlaken

Ogljikova vlakna v glavnem delimo na izvorni material. Glede na surovino, iz katere smo snovali ogljikova vlakna, poznamo dve glavni vrsti ogljikovih vlaken, PAN vlakna (katerih predkursor je polimer poliakrilonitril s kratico PAN) in pitch/bitumenska vlakna (katerih predkursor je bitumen po angleško pitch). PAN in bitumen sta vhodna materiala teh dveh vrst ogljikovih vlaken, pri čemer 90 % vseh svetovno proizvedenih ogljikovih vlaken je PAN, preostalih 10 % pa bitumenskih [15].

2.3.2 Pridobivanje PAN ogljikovih vlaken

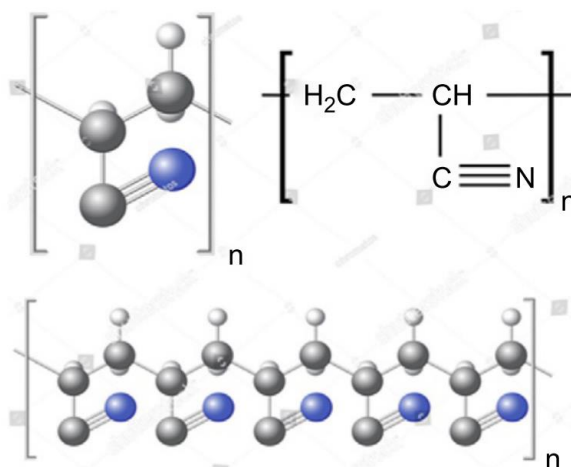
PAN proces poteka v 6 glavnih stopnjah, predstavljenih na sliki 7:

- 1. polimerizacija poliakrilonitrila,
- 2. mokro predenje vlaken,
- 3. temperaturna stabilizacija,
- 4. karbonizacija,
- 5. grafenizacija,
- 6. površinska obdelava.



Slika 7: Diagram korakov pridobivanja PAN ogljikovih vlaken [15]

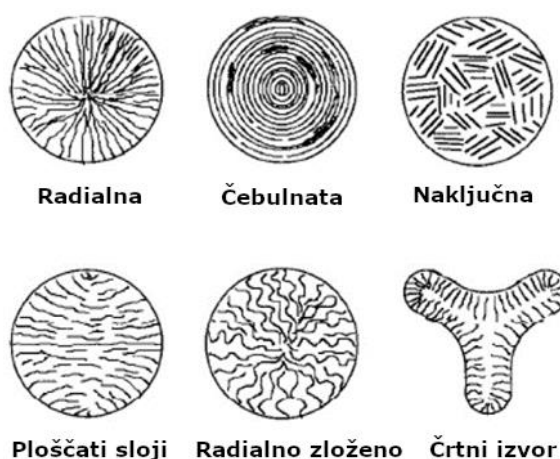
Poliakrilonitril, prikazan na sliki 8, se pridobiva iz standardne katalitske radikalske polimerizacijske reakcije akrilonitrila, metil akrilata in metil metakrilata v suspenziji.



Slika 8: Poliakrilonitril (PAN) [15]

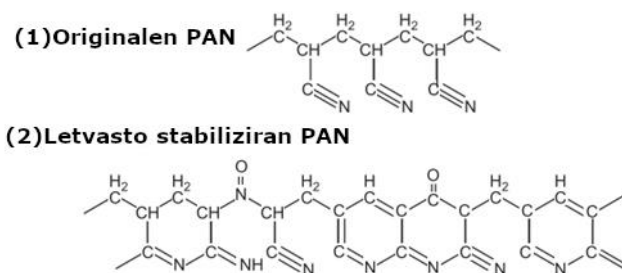
Predenje PAN se izvaja na dva načina: iz taline in s topili. Topila za PAN spadajo v dve kategoriji. Prva kategorija topil je sestavljena iz vodnih raztopin ionskih medijev, kot sta cinkov klorid (ZnCl_2) in natrijev tiocianat (NaSCN). Druga kategorija topil so polarne organske spojine, ki vsebujejo karbonilne (C=O) skupine. Najpogosteje uporabljeni so N, N-dimetil formamid (DMF) in dimetil acetamid (DMA). Ta topila se uporabljajo s koncentracijo 70–93 masnih %, ostalih 7–30 masnih % je polimera. V takšnem razmerju se zagotovi, da je temperatura obdelave polimera dovolj nizka, da ne pride do predčasnega zamreženja. Ker je za proces pređenja iz raztopine potrebno uporabljati velika razmerja topila in polimera, je proces drag. Na strošek proizvodnje

vpliva porabljena energija, da izhlapi topilo, in energija, ki je potrebna, da se topilo ujame nazaj ter ponovno uporabi. Zaradi tega je 2. proces predenja iz taline bolj ekonomičen. Pri predenju iz taline ne potrebujemo topil. Predenje iz taline pripomore k zmanjševanju zračnih vključkov, kar zniža čas temperaturne stabilizacije in karbonizacije ter posledično zniža ceno ogljikovim vlaknom. Za zniževanje temperature tališča in zagotovitev stabilne mase pri predenju iz taline sta dva pristopa. Pri prvem se implementirajo komonomeri in duroplasti, da razbijejo kristalinične strukture PAN, saj se vmešavajo v nitril-nitril interakcije; s tem se stabilna talina doseže pri nižjih temperaturah. Drugi pristop je uporaba snovi, ki ne topijo PAN, kot so voda in organski plastifikatorji, da razbijejo nitril-nitril interakcije. Po predenju se vlakna operejo in napnejo do dosežene željene debeline prekursorja ogljikovih vlaken. V tem koraku se interna struktura vlaken ustvari vnaprej. Razne vrste internih struktur so predstavljene na sliki 9 [15, 18, 19].



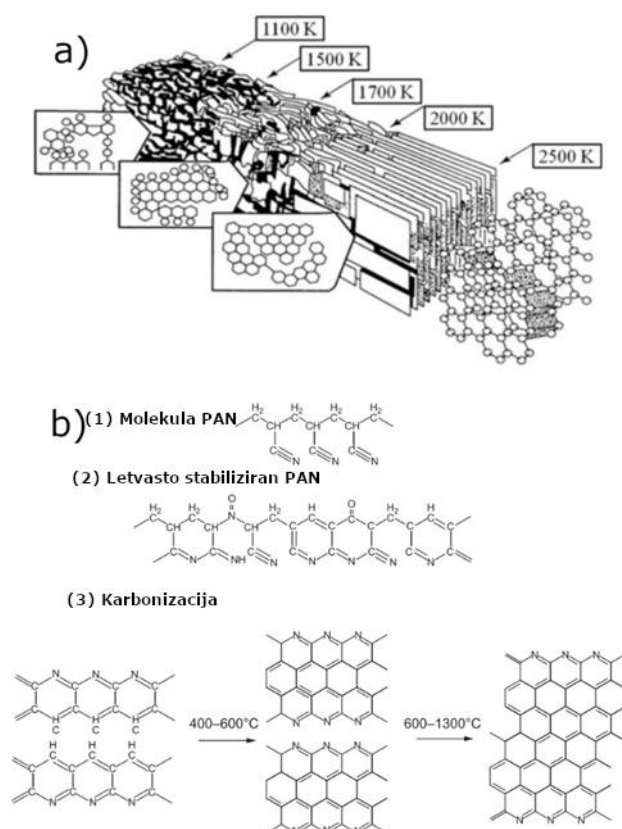
Slika 9: Interne strukture PAN ogljikovih vlaken [15]

Pred karbonizacijo je še stopnja stabilizacije, kjer se linearna struktura PAN pretvori v bolj stabilno letvasto strukturo, predstavljeno na sliki 10. Ta stabilizacijski korak se izvede v reaktivni atmosferi na temperaturi med 200–300 °C za približno 30–120 min. Pri tem koraku pride do mnogih istočasnih reakcij, kjer kisik iz verige krade atome in sili preureditev polimerne verige v temperaturno bolj stabilno. Te reakcije so eksotermne, kar pomeni, da oddajajo toploto, ki jo je treba kontrolirati, da se vlakna ne pregrejejo [15, 18].



Slika 10: Primerjava linearne strukture PAN z letvasto strukturo stabiliziranega PAN [15]

Karbonizacija poteka nekaj minut pri temperaturah do 1500 °C. Vlakna se uvedejo v peč, kjer se nahaja inertna atmosfera pod nadtlakom, da konstantno odvaja zunanji zrak iz peči. Zaradi pomankanja kisika, vlakna ne zgorijo, temveč začnejo izgubljati neogljikove in tudi nekaj ogljikovih atomov. Plini, ki se odvajajo od vlaken, vključujejo vodno paro, amonijak, ogljikov monoksid, ogljikov dioksid, vodik in dušik. Preostali ogljikovi atomi začnejo producirati tesno vezane ogljikove kristale, ki so orientirani paralelno. Na sliki 11 pod točko a je predstavljeno napredovanje karbonizacije s temperaturo in pod točko b možne reakcije vezanja polimerne verige v grafenske sloje [15, 18].



Slika 11: a) Strukturni model ogljikovih vlaken med karbonizacijskim procesom b) Možne reakcije pri karbonizaciji stabiliziranega PAN [15, 18]

5. stopnja PAN procesa se imenuje grafenizacija, ki poteka v peči takoj za karbonizacijo. Ta stopnja je mnogokrat spuščena zaradi dodatnih stroškov proizvodnje, ker grafenizacija poteka pri višjih temperaturah peči in daljšem času zadrževanja. Ta korak se preskoči, ker za večino namenov ni potrebno ustvariti najbolj vrhunskih ogljikovih vlaken. Razlika med karbonizacijo in grafenizacijo je v tem, da pri karbonizaciji končen produkt vsebuje med 93 % in 95 % čistega ogljika ter da se proces izvede pri temperaturi 1315 °C. Grafenizacija poteka pri temperaturi med 1900 °C in 2480 °C in odda produkt, ki je 99 % sestavljen iz ogljika [15].

Proizvedena ogljikova vlakna so čista, a na površini gladka in nereaktivna. Ogljikova vlakna začnejo razpadati pri temperaturi okoli 400 °C, so pa temperaturno stabilna pri temperaturi nad 2000 °C v inertni atmosferi. Če želimo zaščititi ogljikova vlakna pred oksidativnimi vplivi, jih lahko površinsko obdelamo s silicijevem karbidom, silicijevem nitridom, borovim nitridom in ali aluminijevem oksidom. Za bolj obširen namen potrebujemo, da je površina ogljikovih vlaken dobro dostopna v matrici. V ta namen ogljikova vlakna oksidiramo. Po oksidaciji se je površina ogljikovih vlaken veliko bolj sposobna vezati z matrico. Oksidacija površino ogljikovih vlaken ustvari bolj hrapavo za boljše medfazne interakcije, kar omogoča boljšo omočenost vlaken v polimerni matrici. Površino lahko oksidiramo z različnimi plini, kot so zrak, ogljikov dioksid in

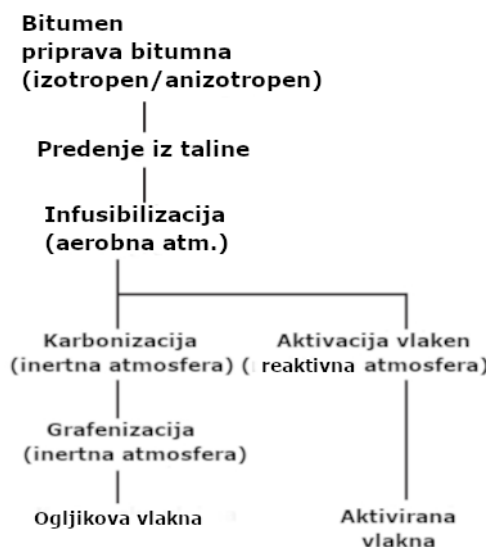
ozon, ali pa v nekaterih tekočinah, kot sta natrijev hipoklorid ali dušikova kislina. Po tem koraku so PAN ogljikova vlakna pripravljena za nadaljnjo uporabo v tkaninah, prepregih in laminacijskih procesih [15].

2.3.3 Pridobivanje bitumenskih ogljikovih vlaken

Bitumen je viskoelastičen material, v glavnem sestavljen iz višjih derivatov nafte in premoga, ki preostanejo po rafinerijskem procesu. Molekule v bitumnu so kompleksna mešanica tisočih različnih aromatskih ogljikovodikov, ki imajo spojene aromatske obročje med 3 in 8 in povprečno molekulsko maso med 300 in 400 [15, 20]. Pitch je angleška beseda za bitumen in obširno uporabljeno ime za ta vlakna.

Bitumenski proces poteka v 6 stopnjah, predstavljenih na sliki 12:

- 1. priprava bitumna,
- 2. predenje taline,
- 3. mrežne reakcije,
- 4. karbonizacija,
- 5. grafenizacija,
- 6. površinska obdelava.



Slika 12: Diagram korakov pridobivanja pitch/bitumen ogljikovih vlaken [15]

V prvem koraku bitumen očistimo, potrudimo se, da izločimo trde vmešane delce in materiale z gel teksturo. Te nečistoče znižujejo natezno trdnost proizvedenih ogljikovih vlaken. V tem koraku izločimo še preostale nižje derivate ogljikovodikov. Pred fazo predenja iz taline se moramo odločiti, ali bomo uporabili za proizvodnjo bitumnovih ogljikovih vlaken trenutni izotropen bitumen ali ga bomo še temperaturno obdelali. Izotropen bitumen temperaturno obdelamo, da iz njega proizvedemo mezofazen bitumen. Vlakna iz mezofaznega bitumna so mnogo bolj trdna kot ogljikova vlakna iz izotropnega bitumna (predstavljeno na sliki 13). Mezofazen bitumen je bitumen, v katerem se ustvarijo kristalinične faze, ki omogočajo lažjo nadaljnjo orientirano rast

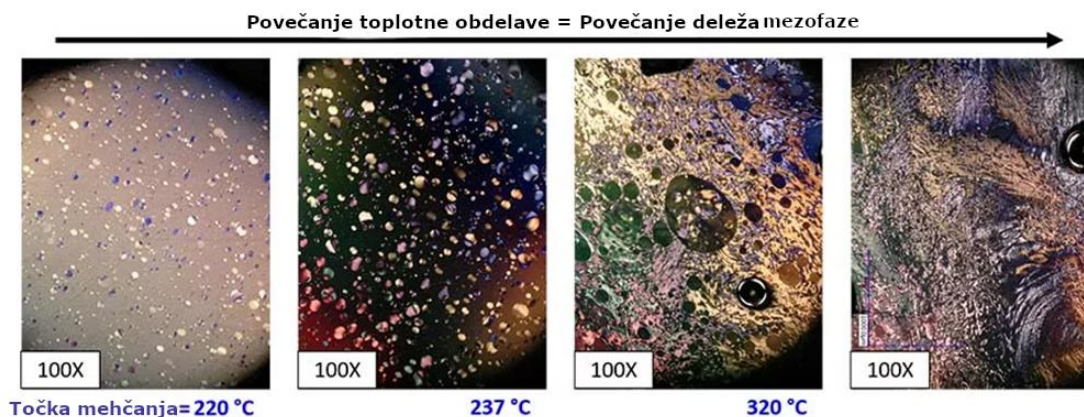
grafena v koraku karbonizacije in grafenizacije. Mezofazen bitumen se proizvede s pirolizo izotropnega bitumna pri temperaturah med 300 °C in 500 °C. Propagacija mezofaze je prikazana na sliki 14. Mezofazen bitumen ima točko mehčanja pri 300 °C, pri čemer ga je izotropen imel med 40 °C in 120 °C, kar vpliva na nadaljnji proces talilnega predenja in nadaljnje karbonizacije. Pripravljen bitumen preide na stopnjo talilnega predenja [15, 20, 21].

	Izkoristek ogljika (m %)	Natezni modul (GPa)
Rayon (sintetična celulozna vlakna)	20~25	100 ¹⁾ 390~520 ²⁾
PAN	55~60	150~500
Izotropen bitumen	80~85	30~80 ¹⁾ 400~600 ²⁾
Mezofazen bitumen	80~85	120~830

1) Brez vročega raztezanja

2) Z vročim raztezanjem nad 2500 °C

Slika 13: Primerjava nateznih modulov ogljikovih vlaken in izkoristka glede na vhodni material [20]

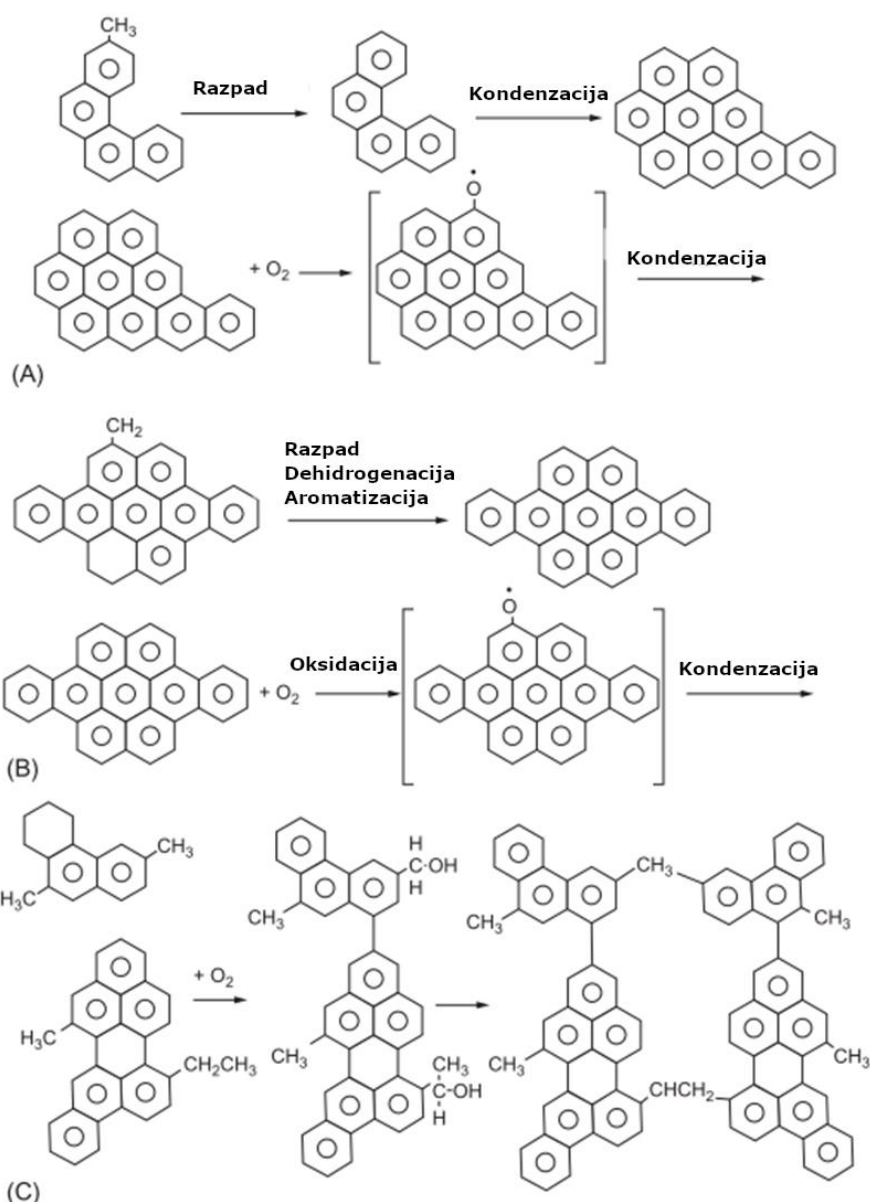


Slika 14: Propagacija mezofaze v bitumnu z višanjem temperature [21]

Mezofazen bitumen se prede pri 350 °C. Oblika šob vpliva na obliko in notranjo strukturo vlaken. Mikrostrukturo vlaken oblikujemo tudi z drugimi parametri.

Pred karbonizacijo je potrebno bitumenska vlakna stabilizirati, ker se bitumen obnaša kot termoplast, ki bi se pri povišani temperaturi karbonizacije stalil. Pri stabilizaciji se termoplastične lastnosti bitumna spremenijo v duroplastne lastnosti. Možne reakcije so prikazane na sliki 15. Čas in stopnja stabilizacije sta zelo pomembna, saj bi se brez stabilizacije bitumenska vlakna stalila pri karbonizaciji. Če vlakna predolgo stabiliziramo, jim znižujemo njihove končne lastnosti. Čas stabilizacije je opazno krajši

za mezofazni bitumen v primerjavi z izotropnim. Po stabilizaciji se bitumenska vlakna karbonizirajo in nato grafenizirajo kot pri PAN postopku. Bitumenska vlakna se površinsko obdelajo enako kot PAN vlakna.



Slika 15: Možne reakcije in mehanizmi pri stabilizaciji bitumenskih vlaken [15]

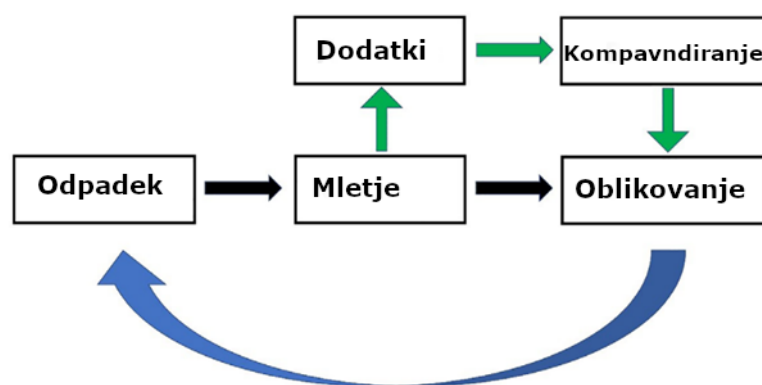
Bitumenska vlakna v primerjavi s PAN vlakni so cenejša, kar se tiče vhodnega materiala, saj je bitumen nizkocenovni material z veliko svetovno proizvodnjo. Proces proizvodnje bitumenskih vlaken ima najvišji izkoristek vhodnega materiala z ohranitvijo med 70 % in 85 % vhodnega ogljika. Grafenska struktura pri bitumenskih vlaknih je takšna, da izboljša elastičen modul materiala in prevod temperature ter elektrike v smeri poteka vlaken. Iz slike 13 je razvidno, da je možno ustvariti bitumenska ogljikova vlakna z znatno višjim nateznim modulom kot PAN vlakna.

2.4 Proces kompavndiranja

Kompavndiranje je proces, kjer v termoplastično matrico v staljenem stanju uvajamo aditive in ojačevala (vlakna). S tem prilagodimo željene karakteristike našega materiala. Polimerni kompoziti, ojačeni z vlakni, se s kratico poimenujejo FRP. Kratica izvira iz angleškega izraza »fiber reinforced polymer/s«. Lastnosti, na katere vplivamo pri procesu kompavndiranja, so sledeče: niansa materiala s specifičnimi organskimi in anorganskimi pigmenti [22], kemična stabilnost materiala z zaviralci gorenja, UV-stabilizatorji in antioksidanti, reološke lastnosti z raznimi lubrikanti, zniževanje cene kompozita s polnili, kot je talk, in izboljšanje nosilnosti z različnimi ojačevali, kot so steklena in ogljikova vlakna [23-27].

2.4.1 Kompavndiranje kot metoda reciklaže

Kompavndiranje je klasificirano kot mehanska reciklaža materiala, pri kateri se ne proizvajajo toplogredni plini za proizvodnjo deviških materialov. Proces reciklaže je zlahka razširjen na večji obseg. Te metode imajo prirojene slabosti visoke uporabe elektrike za taljenje in drobljenje materialov. Material, pridobljen s takšno reciklažo, ima slabše lastnosti zaradi samega postopka, v katerem smo mleli material in ga ponovno brizgali. Lastnosti se poslabšajo zaradi temperaturne degradacije polimerne matrice in v primerih kompavndiranja FRP je krajšanja ojačevala zaradi striga pri gnetenju polimerne taline faktor poslabšanja materiala. Mehanska reciklaža poteka po dveh principih, prikazanih na sliki 16: Možnosti mehanske reciklaže. Tipična mehanska reciklaža, prikazana na sliki s črnimi puščicami, bo vedno vodila do slabšega končnega materiala, kot pa je bil tisti, s katerim smo proces pričeli. Na dolgi rok, če nam je cilj v čim večjem obsegu zmanjšati uporabo deviškega materiala, je nesmiselna uporaba le navadne mehanske reciklaže polimerov [28].



Slika 16: Možnosti mehanske reciklaže [28]

Pri mehanski reciklaži material najprej preide skozi stopnjo zmanjševanja vhodnega materiala s pomočjo različnih drobilnikov in mlinov, ki ta material zrežejo, nasekljajo, zdrobijo ali zmeljejo. Mletje materialu posledično drastično skrajšuje vmešana

ojačevala, kot so steklena ali ogljikova vlakna. Zmleti material preide v kompavnder, ki je lahko direktno vezan na brizgalni stroj, lahko pa material kompavndiramo in granuliramo za nadaljnjo uporabo [28].

Kar se tiče reciklaže PA66 s 30 % ogljikovih vlaken (CF), je iz članka [29] razvidno, da mehanska reciklaža materialov zanemarljivo vpliva na lastnosti izhodnega materiala. Največji faktor izgub lastnosti materiala, naveden v članku, je staranje, katerega izvor je pogosto UV-svetloba in spremembe v temperaturi ter vlagi. V sledečem članku [30] se je avtor poglobil v reciklažo odpadnih, 10 in več let starih avtomobilskih delov hladilnega sistema iz PA66 s % 35,7 kratkih steklenih vlaken (GF) so spoznali, da se mehanske lastnosti z večanjem ciklov reciklaže le rahlo slabšajo, v glavnem zaradi krajšanja steklenih vlaken [28].

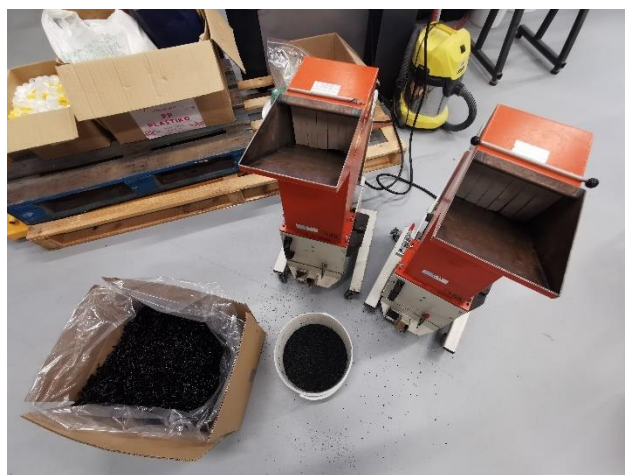
3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 PA66-GF in rCF

Kot osnovni material kompavndiranja smo uporabili industrijske odpadke, dolivke brizganja PA66-GF15, prikazane na sliki 17. Odpadne dolivke smo pred kompavndiranjem s pomočjo mlinov za mletje termoplastov Wanner (slika 18) zmleli v mlevec, primerne za vstop v dvopolžni ekstruder (LABTECH – LTE 20-44). Dvopolžni ekstruder smo v naslednjem koraku pridelave naših vzorcev uporabili kot kompavnder. Reciklirana ogljikova vlakna (rCF), ki smo jih uporabili v procesu kompavndiranja, so bila pridobljena s procesom mletja duroplastičnega kompozita. Pridobljena in uporabljena vlakna so imela dolžino med 1 cm in nekaj mikronov. Vlaken nismo sami mleli in čistili.



Slika 17: Dolivki PA66-GF15



Slika 18: Mletje dolivkov PA66-GF15

3.2 Kompavndiranje PA66-GF15 in rCF

Za kompavndiranje smo uporabili dvopolžni ekstruder (LABTECH – LTE 20-44), na katerega smo namestili gravimetrične dozirnike (MDS 6 Balance). Naš reciklat smo najprej posušili do zahtevane vlažnosti PA66, nato smo suh reciklat zmešali z dodatki pred kompavndiranjem kot je navedeno v tabeli 1. Mešanico materiala smo v kompavnder dozirali s pomočjo gravimetričnega dozirnika (MDS 6 Balance). Na sredini kompavnderja smo imeli nameščen še en gravimetričen dozirnik (MDS 6 Balance), preko katerega smo v kompavnder uvajali rCF za vse paralelke, razen 822_2023_0230_04. Pri paralelki 822_2023_0230_04 smo ugotovili, da po vsej verjetnosti gravimetričen dozirnik (MDS 6 Balance) ni primeren za doziranje večjih količin rCF in smo naš reciklat predhodno pomešali z rCF, kot kaže slika 19. Kompavnder smo nastavili, kot je navedeno v tabeli 2. Material smo pri 200 obratih polžev na minuto s temperaturnim gradientom grelnih enot od 250 °C na vhodu v kompavnder do 280 °C na šobi kompavnderja, kompavndirali. Talino smo iz kompavnderja uvedli v vodno kopel, iz vodne kopeli pa v granulator (SCHEER). Granulat smo označili in posušili v sušilni komori (Mettler).

Za proizvodnjo kompozita smo uporabili mlevec dolivkov PA66 GF15. Ta material je poliamid 66 z dodatkom 15 % steklenih vlaken. Ostali dodatki so bili rCF, ki so reciklirana ogljikova vlakna, Cesa slip 6103, ki je lubrikant in lahko deluje kot plastifikator. Njegova glavna vloga je bila izboljšati reološke karakteristike našega kompozita ter omogočati proučevanje vpliva lubrikanta na naš kompozit. Dodali smo še Xiran IZ1018M in TU S 5265 kot kompatibilizatorja za izboljšanje medfaznih interakcij med površino rCF in PA66 matrico.

Tabela 1: Mešalna razmerja vzorcev

vzorec	Skupna količina (g)	% rCF (CCU7)	% Cesa slip 6103	% Xiran IZ1018M	% TU S 5265	% Mlevca
822_2023_0230_00	1200	0	0	0,0	0,0	100,00
822_2023_0230_01	1200	15	0	2,0	0,5	82,50
822_2023_0230_02	1200	15	1	2,0	0,5	81,50
822_2023_0230_03	1200	30	0	3,8	0,5	65,67
822_2023_0230_04	1200	30	1	3,8	0,5	64,67

Tabela 2: Temperature kompavnderja

Šoba (°C)	Cona 10 (°C)	Cona 9 (°C)	Cona 8 (°C)	Cona 7 (°C)	Cona 6 (°C)	Cona 5 (°C)	Cona 4 (°C)	Cona 3 (°C)	Cona 2 (°C)	Cona 1 (°C)	Obrati (1/min)
280	280	280	280	275	275	275	270	265	260	250	200



Slika 19: V naprej zmešan mlevec PA66-GF15 in rCF

3.3 Brizganje PA66-GF15 in rCF

Pridobljen granulati, ki smo ga naredili s kompavderjem, smo najprej posušili na 0,036 % vlažnosti. Suh material smo s parametri, navedenimi v tabeli 3, brizgali v testne epruvete v orodje za brizganje (oblika skladna z ISO 527, ISO 178 in ISO 179) na stroju za brizganje (Krauss Maffei, CX 50-180, 50 t zapiralne sile). Med brizganjem smo označili vsak nabrizgan kos po vrsti, da smo lahko pri testiranju imeli vzorce, kjer se je proces brizganja že uravnovesil.

Tabela 3: Parametri brizganja

parametri brizganja	822_2023_ 0230_00	822_2023_ 0230_01	822_2023_ 0230_02	822_2023_ 0230_03	822_2023_ 0230_04
Tlak brizganja izmerjen (bar)	849	835	825	1626	1217
Naknadni tlak (bar)	669	653	707	1539	1080
Trajanje naknadnega tlaka (s)	11	11	11	11	11
Temperatura cilindra (°C)	265-280	265-280	265-280	265-280	265-280
Protitlak plastificiranja (bar)	5	5	5	5	5
Hod plastificiranja (mm)	18	18	18	23	23
Obrati plastificiranja (1/min)	50	50	50	50	50
Točka preklopa (mm)	5	5	5	5	5
Dekompresija (mm)	3	3	3	3	3
Hitrost brizganja (mm/s)	50/20	50/20	50/20	50/20	50/20
Temperatura orodja (°C)	80	80	80	80	80
Čas hlajenja (s)	15	15	15	15	15
Število paralelk (kos)	80	70	70	60	70

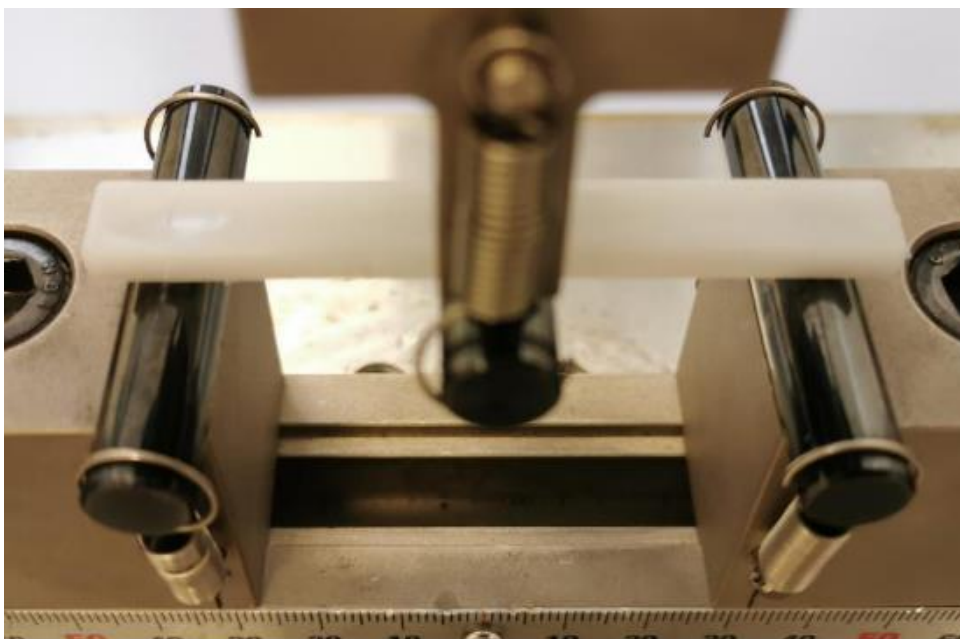
3.4 Mehanska analiza kompozitov

3.4.1 3-točkovni upogibni test

3-točkovni upogibni test smo izvajali, da smo ugotovili upogibne lastnosti naših vzorcev. Za izvajanje upogibnega testa smo potrebovali vzorce skladne z ISO 178. Vzorce smo s pomočjo ustrezne metode, ki je tudi skladna z ISO 178, testirali. Metoda, ki smo jo uporabili, določa razmik med podporami vzorca, hitrost pomika upogibnega elementa stroja. Glede na metodo in željene testne pogoje je možno testne pogoje prilagoditi na željene temperaturne razmere, ki so lahko negativne, sobne ali povišane.

Upogibni test smo izvedli, ker smo želeli izmeriti in karakterizirati sledeče veličine: E_f (GPa) – upogibni E modul, σ_{fM} (MPa) – maksimalno upogibno trdnost, ϵ_{fM} (%) – upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti in ϵ_{fB} (%) – upogibni raztezek pri porušitvi.

Vzorci smo izmerili na trgalnem stroju (Shimadzu, AG-X plus 10 kN) s standardno testno metodo ISO 178, kot je prikazano na sliki 20, kjer je razmik med podpornimi čeljustmi spodnje podpore 64 mm ter hitrost pomika čeljusti 2 mm/min [31].



Slika 20: Primer 3-točkovnega upogibnega testa [31]

3.4.2 Natezni test

Natezni test smo izvedli na vzorcih, katerih natezne lastnosti smo želeli izvedeti. Za izvedbo nateznega testa smo potrebovali vzorce skladne z ISO 527. Vzorce smo s pomočjo ustrezne metode, ki je skladna z ISO 527, testirali. Ta metoda določa razmik med čeljustmi stroja, hitrosti pomika čeljusti in obliko vpetja vzorca.

Natezni test smo izvedli, ker smo želeli izmeriti in karakterizirati sledeče veličine: E_t (GPa) - natezni E modul, σ_m (MPa) - natezno trdnost, ε_m (%) - raztezek pri natezni trdnosti in ε_{tb} (%) - raztezek pri pretrgu.

Vzorci smo izmerili na trgalnem stroju (Shimadzu, AG-X plus 10 kN) s standardno testno metodo ISO 527, kjer je razmik med čeljustmi 50 mm ter hitrost pomika čeljusti 1 mm/min v območju zaznavanja E modula, ki je do 0,4 % raztezka ter s hitrostjo 50 mm/min izven tega območja do preloma preizkušanca [31].

3.4.3 Test udarne žilavosti (Charpy)

Pri testu udarne žilavosti po Charpyju merimo, koliko energije naš vzorec vsrka pri porušitvi. Vsrkano energijo merimo z enoto (kJ/m²), ki nam pove koliko energije bo material vsrkal glede na presečno površino ob porušitvi vzorca. Merimo ga po standardu ISO 179. Standard določa razdaljo med podporam vzorca in maso kladiva.

Merili smo udarno žilavost naših vzorcev z 2 J utežjo, skladno s standardom ISO 179 na napravi za merjenje udarne žilavosti (CHARPY LY-XJJD5).

3.5 Termična analiza kompozitov

Pri termični analizi kompozitov iščemo, kakšen odziv ima material na spremembo temperature. S pomočjo testnih metod in inštrumentov izvemo, pri kateri temperaturi se notranja struktura polimernih materialov spremeni, kje lahko pričakujemo drastične izgube nosilnosti materialov, pri katerih temperaturah preidejo materiali iz nosilnih na krhke, pri katerih temperaturah materiali razpadejo in z destruktivnimi metodami, kot je TGA, ugotovimo, iz kakšnih deležev polnil je naš material bil sestavljen.

3.5.1 DMA

Dinamična mehanska analiza (DMA) nam prikaže spremembe mehanskih lastnosti materiala v odvisnosti z naraščajočo temperaturo. Iz rezultatov meritev razberemo dinamični E modul (E'), modul izgub (E'') in faktor izgub oz. dušenje, ki ga označimo z $\tan \delta$ (E''/E'). Dušenje je pojav, pri katerem se delež energije, uvedene v deformacijo, porabi v neodbojnih pojavih, kot sta trenje in hladna kristalizacija [6, 31].

Naše vzorce smo merili z dvojno prižemo. Segrevali smo jih od 25 °C do 250 °C s hitrostjo segrevanja 2 K/min, amplitudo 20 μm in pri frekvenci 1 Hz.

3.5.2 DSC

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) je princip merjenja, kjer s konstantnim naraščanjem temperature in z merjenjem potrebnega toplotnega toka za vzdrževanje konstantne rasti temperature vzorca pridobimo termogram, ki je graf odvisnosti toplotnega toka v vzorec z naraščajočo temperaturo. Odzivi vzorcev nam prikažejo termične pojave polimerov, kot so steklast prehod, hladna kristalizacija, taljenje in posledično kristalizacija pri ohlajevalnem delu cikla merjenja vzorca. DSC meritve se tipično izvajajo v dveh ciklih segrevanja in ohlajanja, ker 1. cikel segrevanja in ohlajanja zbriše vplive predelave materiala in nam normalizira izhodne podatke, ki si jih želimo pridobiti iz vzorcev.

Željene veličine, ki jih pridobimo z DSC metodo, so T_m (°C) – temperatura tališča, T_c (°C) - temperatura kristalizacije, T_g (°C) - temperatura steklastega prehoda, ΔH_m (J/g) - talilna entalpija, ΔH_c (J/g) - entalpija kristalizacije, ΔC_p (J/gK) - sprememba specifične toplote pri konstantnem tlaku in $W_{c,h}$ (%) - stopnja kristaliničnosti (%) [6, 31].

Stopnja kristaliničnosti kompozita se izračuna tako, da pridobljeno talilno entalpijo materiala delimo s teoretično talilno entalpijo 100 % kristaliničnega polimera. Ker pa naš kompozit ni 100 % polimer, moramo pridobljeno vrednost še deliti z deležem polimerne matrice v kompozitu. Delež polimerne matrice pridobimo tako, da od deleža 1. razpada pri TGA odštejemo deleže nepolimernih dodatkov v matrici.

Vzorci smo testirali z metodo DSC 0-290 °C 2x, ki je potekala sledeče. Z vzorcem v dušikovi atmosferi N₂ 20ml/min se je temperatura umirila pri 0 °C za 1 min. Od 0 °C s hitrostjo segrevanja 10 K/min se je temperatura povzpela do 290 °C, kjer smo jo zadržali za 5 min. S hitrostjo ohlajanja -10 K/min smo temperaturo spustili nazaj na 0 °C. Metoda se ponovi za isti vzorec enako, le da se v 2. krogu testiranja pri 0 °C zadrži za 5 min, ostalo poteka enako kot v prvem krogu segrevanja in ohlajevanja.

3.5.3 TGA

Termogravimetrična analiza (TGA) je destruktivna metoda pridobivanja količin polnil v materialu ter deležev v temperaturno različno stabilnih polimernih mešanicah. Pri tej metodi testiranja imamo vzorec najprej v inertni atmosferi, v N₂. Vzorec segrejemo na zelo precizni tehcnici, ki nam beleži izgube mas skozi čas med segrevanjem materiala, od sobne temperature do 600 °C. Ob koncu testne metode kos zadržimo za nekaj minut pri dani temperaturi. Po zadrževanju mu dovedemo O₂, da odžgemo saje, ki so nastale pri predhodni pirolizi našega materiala. Zgorijo še nekatera gorljiva polnila, ki so temperaturno dovolj stabilna, da v inertni atmosferi ne razpadejo, v oksidativni pa. Tako je mogoče ogljikova vlakna ločiti od vsebnosti negorljivih polnil in armirnih sredstev, kot sta npr. steklena vlakna (GF) in talk.

Pri TGA merimo razpade, ki nastopijo pri konstantnem segrevanju vzorca v inertni in oksidativni atmosferi. Beležimo delež vsakega razpada in pri kateri temperaturi je razpad dosegel vrhunec. S predznanjem predvidevamo, kateri material je razpadel na vsaki stopnički TGA grafa.

Naše vzorce smo testirali z metodo TGA 40–600 °C N₂ (20ml/min) + 600–700 °C + 30 min O₂ 50 ml/min 10 K/min, kar pomeni, da smo s hitrostjo segrevanja 10 K/min v dušikovi atmosferi naše vzorce segreli od 40 °C do 600 °C, kjer je metoda preklpila na O₂ atmosfero do 700 °C. Pri 700 °C se je temperatura ustalila in obdržala za dodatnih 30 min še vedno v O₂ atmosferi.

Pri našem vzorcu smo konkretno merili, kolikšen delež polimerne matrice ima naš kompozit in koliko ogljikovih in steklenih vlaken vsebujejo vzorci. S temi podatki smo dobili vpogled na uspešnost naše pridelave kompozitov.

3.6 Optična mikroskopija vzorcev

Optična mikroskopija je zelo uporabna in odgovorna za veliko spoznanj v znanostih, kot sta medicina in biologija. V naši panogi se pogosto mikroskopija uporablja kot komplementaren element pri pripravi vzorcev in analiz površin naših izdelkov.

Pri diplomskem delu smo si z mikroskopijo ogledali dolžine steklenih vlaken v naših kompozitih po TGA.

3.7 MFI

MFI oz. indeks tečenja taline se uporablja za primerjavo materialov glede na to, kako viskozni so pri dani temperaturi in težni obremenitvi, ker so te meritve točkovne in odvisne od pogojev testiranja. V diplomski nalogi je MFI zanimiv podatek, ki ga izvemo, saj z višanjem deleža polnila MFI drastično pade.

Naše vzorce smo izmerili po ISO 1133 pri 280 °C z 5 kg utežjo. Čas med odrezki smo morali prilagoditi za vsak vzorec, ker so PA na splošno zelo nizko viskozne taline, katerih viskoznost smo drastično zvišali z dodatkom 30 % rCF.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Primerjava meritev mehanskih analiz

4.1.1 3-točkovni upogibni test

Iz tabele 4 smo razbrali, da dodatek rCF zvišuje upogibni E modul materiala, ki ga pri zadnjem vzorcu več kot podvoji v primerjavi z referenčnim. Ta težje upogljiv material je tudi bolj krhek, ker pride do porušitve pri manjši deformaciji.

Kakor smo predvidevali, so vzorci z višjim delež vmešanih rCF bili mnogo bolj togi in trdni, a manj žilavi. Vzorec, ki je najbolj odstopal od referenčnega, je bil vzorec 822_2023_0230_04, katerega upogibna trdnost je v primerjavi z referenčnim narasla za 154 %. Poleg tega je ta kompozit zabeležil najnižji upogibni raztezek pri porušitvi, ker se je ta vzorec za 49 % manj upognil pred zlomom kot referenčni vzorec. Nadalje smo ugotovili, da sta vzorca 822_2023_0230_01 in 822_2023_0230_02 ob 15 % dodatku rCF zabeležila pričakovano višjo upogibno trdnost. Vzorca sta zabeležila še med 3 % in 4 % višji upogibni raztezek pri porušitvi kot referenčni vzorec. Predvidevamo, da dodatek rCF v takšni količini omogoča vlaknom zadostno omočenost v polimerni matrici, da pripomorejo k upogibnem raztezk pred porušitvijo kompozita. Vpliv lubrikanta na upogibni E modul je zanemarljiv, saj sta rezultata znotraj svojih standardnih odstopanj.

Tabela 4: Tabela za upogibni test

vzorec	E_f (GPa)	% odstop od 00	σ_m (Mpa)	% odstop od 00	ε_m (%)	% odstop od 00
822_2023_0230_00	$4,1 \pm 0,0$	0,0	$145,1 \pm 1,5$	0,0	$5,3 \pm 0,3$	0,0
822_2023_0230_01	$6,0 \pm 0,1$	46,3	$172,5 \pm 0,5$	18,9	$5,5 \pm 0,1$	3,8
822_2023_0230_02	$5,9 \pm 0,1$	43,9	$165,7 \pm 0,6$	14,2	$5,4 \pm 0,0$	2,7
822_2023_0230_03	$6,2 \pm 0,6$	51,2	$167,3 \pm 0,7$	15,3	$4,2 \pm 0,0$	-19,6
822_2023_0230_04	$10,4 \pm 0,1$	153,7	$182,9 \pm 0,6$	26,0	$2,7 \pm 0,0$	-48,6

4.1.2 Natezni test

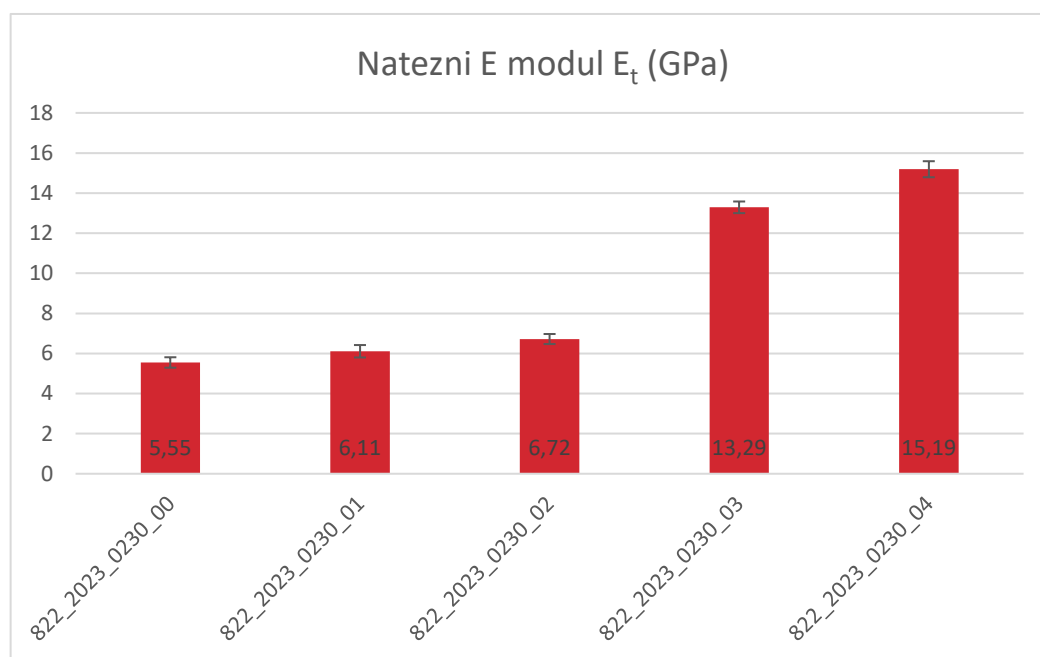
Iz tabele 5 smo razbrali, da dodatek rCF pozitivno vpliva na natezni E modul, prikazano na sliki 21. Dodatek rCF pripomore k raztezk pri pretrgu do neke mere. Pri zadnjem vzorcu se že opazi trend nazaj v bolj tog material pri višji količini dodanih rCF (30 %), prikazano na sliki 22.

Skladno s pričakovanji je natezni E modul kompozitov drastično narastel z dodatkom rCF. Največji vpliv rCF se pozna na vzorcu 822_2023_0230_04, pri katerem se je natezni E modul zvišal za 173,7 % v primerjavi z referenčnim vzorcem. Vsi vzorci so maksimalen raztezek in napetost zabeležili pri točki preloma, kar pomeni, da so vsi naši vzorci imeli krhek lom. Med vzorcema 822_2023_0230_01 in 822_2023_0230_02

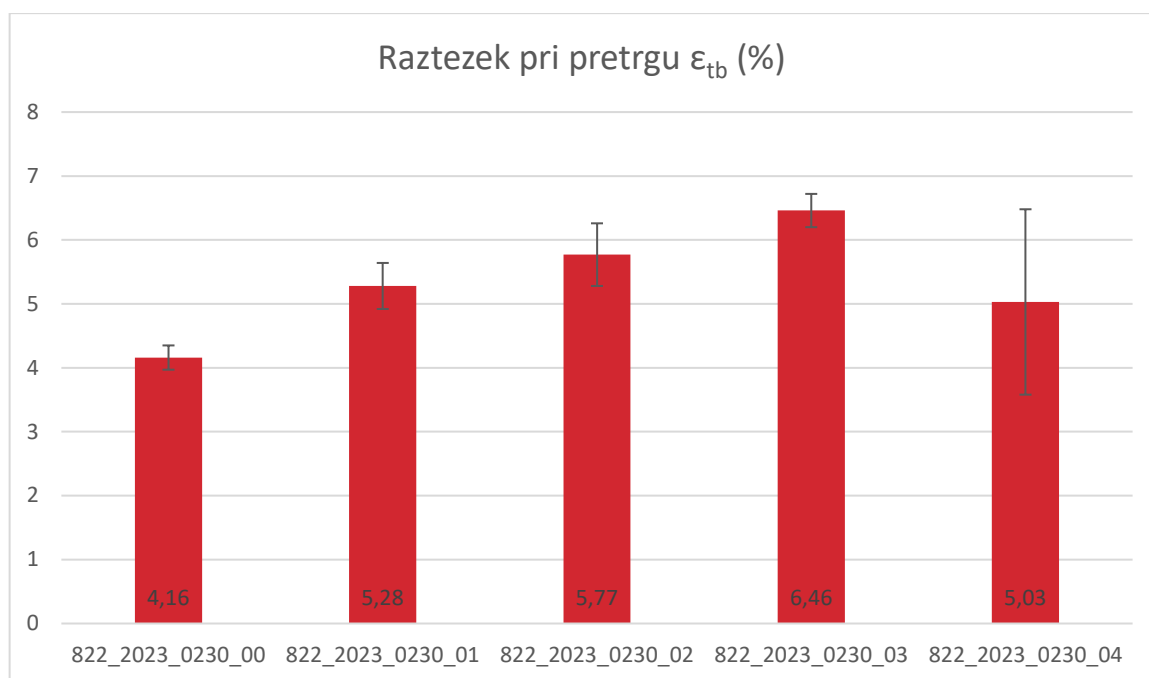
smo našli vpliv lubrikanta. Vzorec z dodanim lubrikantom je dosegel v povprečju 11 % višjo relativno natezno togost pri 4,4 % manjši natezni trdnosti in 11,8 % večjem relativnem raztezku vzorca v primerjavi z referenco.

Tabela 5: Tabela za natezni test

Vzorec	E_t (GPa)	% odstop od 00	σ_m (MPa)	% odstop od 00	ε_m (%)	% odstop od 00	ε_{tb} (%)	% odstop od 00
822_2023_0230_00	5,55 ± 0,26	0,0	106,3 ± 3,3	0,0	4,16 ± 0,19	0,0	4,16 ± 0,19	0,0
822_2023_0230_01	6,11 ± 0,31	10,1	125,5 ± 1,6	18,1	5,28 ± 0,36	26,9	5,28 ± 0,36	26,9
822_2023_0230_02	6,72 ± 0,25	21,1	120,8 ± 0,5	13,6	5,77 ± 0,49	38,7	5,77 ± 0,49	38,7
822_2023_0230_03	13,29 ± 0,29	139,5	126,3 ± 0,8	18,8	6,46 ± 0,26	55,3	6,46 ± 0,26	55,3
822_2023_0230_04	15,19 ± 0,40	173,7	138,7 ± 2,5	30,5	5,03 ± 1,45	20,9	5,03 ± 1,45	20,9



Slika 21: Graf naraščanja nateznega E modula po vzorcih



Slika 22: Graf raztezkov pri pretrgu vzorcev nateznega testa

4.1.3 Test udarne žilavosti (Charpy)

Iz tabele 6 smo razbrali, da udarna žilavost preizkušancev do neke mere naraste z dodatkom ogljikovih vlaken, pri 30 % vsebnosti rCF pa se pri vzorcu 822_2023_0230_04 opazi konkreten padec tako v udarni žilavosti materiala kot zarezni udarni žilavosti.

Predvidevali smo, da bo z dodatkom rCF žilavost materiala padla, ker smo mislili, da je polimerna matrica glavni faktor absorpcije udarne sile pri porušitvi sistema. Pri testiranju smo ugotovili, da manjši 15 % dodatek rCF pozitivno vpliva na udarno žilavost kompozita, ker jo poviša za 16,9 % pri vzorcu 822_2023_0230_02, testiranem brez zareze. Nadalje predvidevamo, da rCF pri 15 m % se še ne sterično ovirajo v polimerni matrici in zaradi tega so se sposobne dobro omočiti ter služiti pozitivno pri absorpciji kinetične energije testnega kladiva. Pri večji količini dodanih rCF pri vzorcu 822_2023_0230_04 smo opazili predvideno zmanjšanje udarne žilavosti materiala za 16,7 %. Predvidevamo, da je pri dodatku 30 % rCF v sistemu preveliko vlaken, ki se ne omočijo v polimerni matrici do željene mere in posledično ne vsrkajo toliko energije pri testu udarne žilavosti kot ista vlakna v manjši količini.

Tabela 6: Charpy test – udarna žilavost – zbrani rezultati

Vzorec	Udarna žilavost (kJ/m ²)	Standardni odklik (kJ/m ²)	% odstop od 00	Zarezna udarna žilavost (kJ/m ²)	Standardni odklik (kJ/m ²)	% odstop od 00
822_2023_0230_00	28,5	1,8	0,0	6,6	1,1	0,0
822_2023_0230_01	30,4	3,7	6,8	5,6	0,7	-15,3
822_2023_0230_02	33,3	2,9	16,9	6,7	0,8	0,6
822_2023_0230_03	29,3	6,1	2,7	6,6	0,3	0,0
822_2023_0230_04	23,7	2,1	-16,7	5,3	0,2	-20,9

4.2 Primerjava meritev termičnih analiz

4.2.1 DMA

Iz tabele 7 je razvidno, da dodatek rCF v PA66 GF15 vpliva na dvig dinamičnega E modula vzorcev. Pri DMA meritvi razberemo iz DMA grafa (sliki 23 pod prilogo 1), da imajo naši kompoziti 2 unikatna vrha na grafih tan delta. Vrhovi grafa tan delta so točke steklastega prehoda. Predvidevamo, da je ostanek epoksi smole na rCF vplival na kreacijo tega drugega unikatnega vrha v DMA grafu. Ker je steklast prehod lastnost, ki jo lahko določimo z različnimi metodami, včasih dobimo različne rezultate. Rezultati T_g izmerjeni na DMA so za približno 10 °C višji od T_g izmerjenega na DSC med tem, ko so enako razporejeni. Pri prvem T_g se očitno vidi najprej vpliv večje količine dodanih rCF, ki zvišujejo T_g kompozita v primerjavi z referenco in istočasno nižja tan delta pri prvem steklastem prehodu ter viša tan delta pri drugem steklastem prehodu. Predvidevamo, da rCF negativno vpliva na faktor dušenja pri prvem T_g saj so rCF bolj toga in absorbirajo manj uvedenih sil kot PA matrica pri tisti temperaturi. Predvidevamo, da pri 2. T_g večji delež rCF veča faktor dušenja, ker je izmerjen faktor dušenja pri nižjem T_g kot pri vzorcih z manj rCF, pri tej nižji temperaturi pa lahko PA matrica bolje duši uvedene sile. Opazili smo vpliv lubrikanta na T_g med vzorcema 822_2023_0230_01 in 822_2023_0230_02, kjer lubrikant zviša T_g za 1,7 °C in tudi zviša tan delta za 0,003. Ugotovili smo, da lubrikant zamakne 2. vrh med tema dvema vzorcema za 9 °C brez očitnega vpliva na tan delta. Referenčni vzorec nima drugega steklastega prehoda, ker ne vsebuje rCF z ostanki epoksi matrice na vlaknih.

Tabela 7: DMA

DMA	Dinamični E modul pri 30°C (GPa)	Vrh tan delta 1 (°C)	Vrh tan delta 1 (-)	Vrh tan delta 2 (°C)	Vrh tan delta 2 (-)
822_2023_0230_00	3,53	72,7	0,113	/	/
822_2023_0230_01	4,43	71,0	0,102	133,7	0,055
822_2023_0230_02	4,35	72,7	0,105	142,7	0,054
822_2023_0230_03	4,94	72,5	0,101	125,3	0,072
822_2023_0230_04	7,33	76,0	0,094	123,3	0,075

4.2.2 DSC

Iz DSC grafov (tabela 8 in slik 24-25 v prilogi 2) smo razbrali, da dodatek rCF znižuje temperaturo tališča kompozita, zniža stopnjo kristaliničnosti PA in znižuje vrednosti taličnih ter kristalizacijskih entalpij. Predvidevamo, da velik delež rCF daje več nukleacijskih mest, katerih kristalinične faze težje propagirajo zaradi večje količine rCF, ki tako istočasno daje mesta za nukleacijo kristalne faze PA matrice ter sterično ovira širjenje teh faz med njihovo propagacijo.

Glede na referenco je tališče vzorcev padalo, predvidevamo, da zaradi večje količine ogljikovih vlaken, ki so pripomogla, da prihaja do steričnih ovir pri kristalizaciji in nastajajo manjši kristali, ki imajo posledično nižje tališče. Opazili smo, da z dodatkom rCF tako talična entalpija kot entalpija kristalizacije padata z večanjem količine dodanih rCF. Za kristalizacijsko entalpijo predvidevamo, da je padla, ker rCF znižujejo potrebno začetno energijo kristalizacije, saj delujejo kot nukleacijsko mesto. Vpliv lubrikanta na stopnjo kristaliničnosti je viden pri primerjavi vzorcev 822_2023_0230_01 in 822_2023_0230_02, ker je kljub pričakovani nižji stopnji kristaliničnosti v primerjavi z referenčnim materialom vzorec z lubrikantom dosegel višjo stopnjo kristaliničnosti polimerne matrice za 1 % v primerjavi z vzorcem, ki ni imel lubrikanta, pri katerem se je zabeležila 3 % nižja stopnja kristaliničnosti materiala.

Tabela 8: Tabela za DSC

DSC	2. Segrevanje				2. Ohlajevanje	
	T_g (°C)	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)	$W_{c,h}$ (%)	T_c (°C)	ΔH_c (J/g)
822_2023_0230_00	55,2	261,9	61,8	28	233,6	44,8
822_2023_0230_01	56,0	260,0	48,1	25	234,7	41,1
822_2023_0230_02	57,0	260,4	54,1	29	234,3	42,0
822_2023_0230_03	58,8	259,6	40,0	22	233,5	39,0
822_2023_0230_04	59,4	258,5	40,9	26	233,0	29,1

4.2.3 MFI

Pri merjenju MFI smo ugotovili, kako velik vpliv imajo polnila in ojačevala na viskoznost taline polimera. Dodatek rCF (tabela 9) je drastično znižal indeks tečenja kompozita do takšne mere, da je bilo težko izmeriti vrednost.

Skladno z našimi pričakovanji je MFI vzorcem drastično padal z dodatkom rCF. Predvidevamo, da se je slednje zgodilo, ker ima PA zelo nizko viskoznost v talini in pri 280 °C je kljub 15 % steklenih vlaken v referenčnem kompozitu bil PA66 popolno staljen, saj je njegovo tališče 269 °C, tališče referenčnega kompozita pa je bilo 261,9 °C izmerjeno na DSC. Tako, da pri temperaturi 18,1 °C višji, kot je tališče našega referenčnega materiala, predvidevamo, da je PA66 v kompozitu bil popolnoma staljen. Zaradi relativno majhnega deleža vlaken je posledično naš referenčni material bil zelo nizkoviskozen in je zlahka tekel pod maso 5 kg. Med vzorcema 822_2023_0230_01 in 822_2023_0230_02 lahko opazimo očiten efekt lubrikanta Cesa slip 6103, ki je očitno izboljšal karakteristike tečenja vzorca 822_2023_0230_02 že pri 1 % dodatka v kompozit. Vpliv lubrikanta je med vzorcema 822_2023_0230_01 in 822_2023_0230_02 očiten, saj je pripomogel k 8,69 % manjši izgubi karakteristik tečenja vzorca z lubrikantom v primerjavi z referenco vzorca brez lubrikanta. Predvidevamo, da je drastičen padec MFI povzročil večji delež ogljikovih in steklenih vlaken v kompozitu, saj predvidevamo, da večji kot je delež vlaken v kompozitu, eksponentno večja je možnost prepletanja teh vlaken med tečenjem. To prepletanje pa znižuje MFI kompozita. Ta efekt si lahko predstavljamo kot naravno sestavljen jez iz padlih dreves, kadar jih veliko pade v reko ob večjem neurju. Večje reke so drevesa sposobne odplakniti, kadar pa jih je veliko, se pa prepletajo in tok ovirajo.

Tabela 9: Vrednosti MFI

vzorec	MFI (g/10 min) 280 °C /5 kg	% odstop od 00
822_2023_0230_00	67,7	0,0
822_2023_0230_01	10,2	-84,9
822_2023_0230_02	16,1	-76,2
822_2023_0230_03	14,8	-78,2
822_2023_0230_04	0,2	-99,8

4.2.4 TGA

Naše vzorce smo izmerili po testni metodi TGA. Iz testne metode TGA smo s pomočjo grafov na slikah 26-30 v prilogi 3 izdelali tabelo 10. Iz nje smo razbrali delež naše polimerne matrice z dodatki pri 1. razpadu ter delež vmešanih ogljikovih vlaken pri 2. razpadu. Iz deleža vmešanih rCF smo razbrali, da gravimetričen dozirnik ni dohajal z doziranjem 15 % in 30 % rCF na maso reciklata. Iz tabele pri vzorcu 822_2023_0230_00 razberemo, da naš reciklat ni vseboval 15 % GF, temveč 13,5 %. Iz tabele smo opazili, da naša polimerna matrica reciklata ne razpade 100 % pri inertni atmosferi, temveč pusti za seboj 2,7 % začetne mase kompozita v obliki saj.

Tabela 10: Tabela za TGA

TGA	T_{d1} (°C)	Razpad ₁ PA66 (%)	Razpad ₂ CF (%)	Saje (%)	GF (%)
822_2023_0230_00	435,5	83,8	0,0	2,7	13,5
822_2023_0230_01	427,1	77,2	10,2	-	12,6
822_2023_0230_02	446,9	76,9	10,7	-	12,4
822_2023_0230_03	441,3	75,2	12,7	-	12,1
822_2023_0230_04	446,4	67,5	21,8	-	10,7

4.3 Pregled optične mikroskopije vzorcev

Ostanke naših vzorcev po izvedeni TGA smo si s pomočjo mikroskopa (Keyence VHX 7000) podrobneje ogledali in primerjali ostanke. Slike ostankov po TGA so v prilogi 4. Predvidevamo, da je glavni faktor degradacije rCF bil TGA, saj so ogljikova vlakna reaktivna ob prisotnosti kisika pri 500 °C. Iz tabele 11 smo razbrali, da so ostanki rCF na splošno krajši od GF, ki niso degradirala po izvedeni TGA.

Tabela 11: Povprečne dolžine vlaken po TGA

Vzorec	CF (μm)
822_2023_0230_00	0
822_2023_0230_01	94
822_2023_0230_02	117
822_2023_0230_03	132
822_2023_0230_04	133
	GF (μm)
822_2023_0230_00	173
822_2023_0230_01	259
822_2023_0230_02	129
822_2023_0230_03	183
822_2023_0230_04	185

5 SKLEP

Namen našega diplomskega dela je bil proučiti vpliv rCF na lastnosti kompozita PA66-GF15, da pripomoremo k večjemu deležu reciklaže PA/GF kompozitov, ter dodati k znanju o možnostih reciklaže tako rCF kot PA/GF kompozitov, ki sodijo med težjo plastiko za reciklažo.

V diplomskem delu smo sistematično preučili vpliv recikliranih ogljikovih vlaken na mehanske lastnosti PA66-GF15 kompozita in rezultate primerjali s predhodno postavljenimi hipotezami. Hkrati smo proučevali vpliv lubrikanta na predelovalne, mehanske in toplotne lastnosti kompozitov.

Na podlagi izvedenih testov in analiz rezultatov smo ugotovili, da vključitev rCF v poliamidni kompozit bistveno vpliva na izboljšanje njegovih mehanskih lastnosti, predvsem natezne in upogibne trdnosti z drastičnim zvišanjem tako E_f in E_t , kar je skladno s predhodno postavljeno hipotezo. rCF so negativno vplivala na udarno žilavost kompozita, česar ob začetku pisanja diplomskega dela nismo pričakovali. Nižja količina dodanih rCF v PA/GF kompozit zviša temperaturo kristalizacije, kar pomeni, da delujejo rCF vlakna kot nukleacijska jedra za kompozit. Potrdili smo hipotezo, da bodo nastali kompoziti bolj togi in bodo pri manjšem raztezku popustili na trgalnem stroju. Ugotovili smo, da lubrikant zviša MFI kompozita, zviša tako talilno kot kristalizacijsko entalpijo, zviša natezno togost in raztezek pri pretrgu in zniža natezno in upogibno trdnost ter pripomore k višji udarni in zarezni udarni žilavosti materiala.

Na osnovi teh ugotovitev smo potrdili hipotezo, da lahko reciklirana ogljikova vlakna pozitivno vplivajo na mehanske lastnosti poliamidnih kompozitov, kar predstavlja pomemben korak k trajnostni uporabi teh materialov.

Kvalitativno smo potrdili hipotezo, da je težje delati s kompozitom ob dodatku večjega deleža rCF.

Proizvedli smo uporaben material za konstrukcijsko zahtevne aplikacije. Za nadaljevanje raziskav bi predlagali preučitev, kako parametri kompavndiranja in parametri brizganja vplivajo na proizvedene kompozite.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] K. Chijina, T.S. Annam, P. Bharath, R.S. Kumar, S. Saram, V. Konkala, N. Narasimha, J.A. Nehal, S. Shivam, Agriculture & food E-Newsletter, Agriculture & Food E-Newsletter 5 (2023) 196–197. www.agrifoodmagazine.co.in.
- [2] D.I. Collias, M.I. James, J.M. Layman, Introduction - Circular Economy of Polymers and Recycling Technologies, in: ACS Symposium Series, American Chemical Society, 2021: pp. 1–21. <https://doi.org/10.1021/bk-2021-1391.ch001>.
- [3] W. Laura, WWII and the Nylon Riots! | Rosie the Riveter, American Rosie The Riveter Association (2021) 1–1. <https://rosietheriveter.net/wwii-and-the-nylon-riots/> (accessed October 25, 2023).
- [4] Nylon Market Size, Share & Growth Analysis Report, 2030, Grand View Research (2018). <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/nylon-6-6-market> (accessed January 31, 2024).
- [5] S. Chris, Thermoplastic Composites - An Introduction, Azo Materials (2001) 1–1. <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=85> (accessed January 31, 2024).
- [6] M. Huskić, B. Likozar, Polimerno inženirstvo, 2021.
- [7] Get to Know Nylon Injection Molding: The Basics in Ten Minutes, Fow Mould (2023). <https://www.immould.com/nylon-injection-molding/> (accessed October 16, 2023).
- [8] I.K. Mazharul, Nylon 66 Fiber: Preparation, Properties and Applications, TextileLearner (2013). <https://textilelearner.net/nylon-66-fiber-applications/> (accessed October 16, 2023).
- [9] V. V Korshak, Polycondensation - an overview | ScienceDirect Topics, ScienceDirect (2023). <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/polycondensation> (accessed October 25, 2023).
- [10] What is a polymer formed by hexamethylenediamine and hexanedioic acid (adipic acid) that was made, (2020). <https://homework.study.com/explanation/what-is-a-polymer-formed-by-hexamethylenediamine-and-hexanedioic-acid-adipic-acid-that-was-made-famous-during-world-war-ii.html> (accessed May 7, 2024).
- [11] G. Ginger, The making of glass fiber | CompositesWorld, CompositeWrold (2020). <https://www.compositesworld.com/articles/the-making-of-glass-fiber> (accessed October 8, 2023).
- [12] I.K. Mazharul, Glass Fiber: Types, Properties, Manufacturing Process and Uses, TextileLearner (2012). <https://textilelearner.net/glass-fiber-types-properties/> (accessed October 8, 2023).

-
- [13] J.P.J.G. Ferreira, F.A.B. Branco, The use of glass fiber–reinforced concrete as a structural material, *Exp Tech* 31 (2007) 64–73. <https://doi.org/10.1111/J.1747-1567.2007.00153.X>.
- [14] Silane, Britannica (2012). <https://www.britannica.com/science/silane> (accessed October 15, 2023).
- [15] B. Pratima, Carbon fiber, 2nd ed., Elsevier, 2021.
- [16] Engineering Technology Corporation, Zoltek Toray Group (2023). <https://zoltek.com/company/engineering-technology-corporation/> (accessed October 26, 2023).
- [17] Acecare Firefighter 6.8L DOT Approved 4500Psi Scuba Carbon Fiber Air Tank PCP Bottle Thread M181.5, Amazon (2023). <https://www.amazon.ca/Firefighter-Carbon-Bottle-Thread-M181-5/dp/B07X2Q98M4> (accessed October 26, 2023).
- [18] Carbon Fibers - Soo-Jin Park - Google Books, Springer Science+Business Media Dordrecht (2015). https://books.google.si/books?id=GfBdDwAAQBAJ&printsec=frontcover&dq=carbon+laminates+production&hl=en&sa=X&redir_esc=y#v=onepage&q=carbon%20laminates%20production&f=false (accessed September 20, 2023).
- [19] S.J. Park, Manufacture of carbon fiber composites, Springer Series in Materials Science 210 (2018) 185–240. https://doi.org/10.1007/978-981-13-0538-2_6.
- [20] T. Matsumoto, Mesophase pitch and its carbon fibers, 1985.
- [21] A. Jeramie, Mesophase Pitch, Western Research (2022). <https://www.westernresearch.org/advanced-carbon-materials/science-technology-development/mesophase-pitch/> (accessed October 27, 2023).
- [22] Inorganic vs. Organic Pigments | Differences & Uses | Brenntag, Brenntag (2023). <https://www.brenntag.com/en-us/industries/case-and-construction/inorganic-vs-organic-pigments/> (accessed September 19, 2023).
- [23] Plastics Compounding 101: The Art & Science of Custom Plastic Compounding - Star Plastics, Star Plastic (2023). <https://www.starplastics.com/plastic-compounding-101/> (accessed September 19, 2023).
- [24] Compounding: An introduction | Plastics News, Plastic News (2020). <https://www.plasticsnews.com/compounding/compounding-introduction> (accessed September 19, 2023).
- [25] What is Plastic Compounding? (with pictures), About Mechanics (2023). https://www.aboutmechanics.com/what-is-plastic-compounding.htm?expand_article=1 (accessed September 19, 2023).
- [26] Basics of Plastic Compounding, Thomas (2022). <https://www.thomasnet.com/articles/custom-manufacturing-fabricating/plastic-compounding/> (accessed September 19, 2023).

-
- [27] Y.S. Kim, J.K. Kim, E.S. Jeon, Effect of the Compounding Conditions of Polyamide 6, Carbon Fiber, and Al₂O₃ on the Mechanical and Thermal Properties of the Composite Polymer, *Materials* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/MA12183047>.
- [28] V. Hirschberg, D. Rodrigue, Recycling of polyamides: Processes and conditions, *Journal of Polymer Science* 61 (2023) 1937–1958. <https://doi.org/10.1002/pol.20230154>.
- [29] G. Colucci, O. Ostrovskaya, A. Frache, B. Martorana, C. Badini, The effect of mechanical recycling on the microstructure and properties of PA66 composites reinforced with carbon fibers, *J Appl Polym Sci* 132 (2015). <https://doi.org/10.1002/APP.42275>.
- [30] M. Pietroluongo, E. Padovano, A. Frache, C. Badini, Mechanical recycling of an end-of-life automotive composite component, *Sustainable Materials and Technologies* 23 (2020) e00143. <https://doi.org/10.1016/J.SUSMAT.2019.E00143>.
- [31] T. Pešl, PKPMZK-Karakterizacija, Slovenj Gradec, 2021.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Adipinska kislina in heksametilendiamin [10]	3
Slika 2: Reakcijska shema poliamida 66 [6]	4
Slika 3: Primer sestave glede na vrsto stekla [11]	6
Slika 4: Triprekatna talilna peč [11]	7
Slika 5: Diagram izhodnih vlaken odvisno od procesa pređenja [12]	8
Slika 6: a) Prikaz del procesa navijanja traku na kolot b) Kompozitna tlačna posoda, izdelana za namene gasilstva in potapljaštva, delovne kapacitete 6 L 300 bar zraka [16, 17]	9
Slika 7: Diagram korakov pridobivanja PAN ogljikovih vlaken [15]	10
Slika 8: Poliakrilonitril (PAN) [15]	10
Slika 9: Interne strukture PAN ogljikovih vlaken [15]	11
Slika 10: Primerjava linearne strukture PAN z letvasto strukturo stabiliziranega PAN [15]	12
Slika 11: a) Strukturni model ogljikovih vlaken med karbonizacijskim procesom b) Možne reakcije pri karbonizaciji stabiliziranega PAN [15, 18]	13
Slika 12: Diagram korakov pridobivanja pitch/bitumen ogljikovih vlaken [15]	14
Slika 13: Primerjava nateznih modulov ogljikovih vlaken in izkoristka glede na vhodni material [20]	15
Slika 14: Propagacija mezofaze v bitumnu z višanjem temperature [21]	15
Slika 15: Možne reakcije in mehanizmi pri stabilizaciji bitumenskih vlaken [15]	16
Slika 16: Možnosti mehanske reciklaže [28]	17
Slika 17: Dolivki PA66-GF15	19
Slika 18: Mletje dolivkov PA66-GF15	19
Slika 19: V naprej zmešan mlevec PA66-GF15 in rCF	21
Slika 20: Primer 3-točkovnega upogibnega testa [31]	23
Slika 21: Graf naraščanja nateznega E modula po vzorcih	28
Slika 22: Graf raztezkov pri pretrgu vzorcev nateznega testa	29
Slika 23: DMA 822_2023_0230	44
Slika 24: DSC 822_2023_0230_SEGREVANJE (METTLER)	44
Slika 25: DSC 822_2023_0230_OHLAJANJE (METTLER)	45
Slika 26: TGA graf 822_2023_0230_00	45
Slika 27: TGA graf 822_2023_0230_01	46
Slika 28: TGA graf 822_2023_0230_02	46
Slika 29: TGA graf 822_2023_0230_03	47
Slika 30: TGA graf 822_2023_0230_04	47
Slika 31: Ostanek vzorca 822_2023_0230_00 po TGA meritvi, kotirana steklena vlakna	48
Slika 32: Ostanek vzorca 822_2023_0230_00 po TGA meritvi temno ozadje	48
Slika 33: Ostanek vzorca 822_2023_0230_01 po TGA meritvi, kotirana steklena vlakna	49
Slika 34: Ostanek vzorca 822_2023_0230_01 po TGA meritvi, kotirana ogljikova vlakna	49
Slika 35: Ostanek vzorca 822_2023_0230_02 po TGA meritvi, temno ozadje	50
Slika 36: Ostanek vzorca 822_2023_0230_02 po TGA meritvi, temno ozadje, kotirana ogljikova vlakna	50
Slika 37: Ostanek vzorca 822_2023_0230_02 po TGA meritvi, temno ozadje, kotirana steklena vlakna	51
Slika 38: Ostanek vzorca 822_2023_0230_03 po TGA meritvi, temno ozadje	51

Slika 39: Ostanek vzorca 822_2023_0230_03 po TGA meritvi, temno ozadje, kotirana ogljikova vlakna	52
Slika 40: Ostanek vzorca 822_2023_0230_03 po TGA meritvi, temno ozadje, kotirana steklena vlakna	52
Slika 41: Ostanek vzorca 822_2023_0230_04 po TGA meritvi, belo ozadje	53
Slika 42: Ostanek vzorca 822_2023_0230_04 po TGA meritvi, belo ozadje, kotirana steklena vlakna	53
Slika 43: Ostanek vzorca 822_2023_0230_04 po TGA meritvi, belo ozadje, kotirana ogljikova vlakna	54
Slika 44: Ostanek vzorca 822_2023_0230_04 po TGA meritvi, temno ozadje, kotirana steklena vlakna	54

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Mešalna razmerja vzorcev	20
Tabela 2: Temperature kompavnderja	20
Tabela 3: Parametri brizganja	22
Tabela 4: Tabela za upogibni test	27
Tabela 5: Tabela za natezni test	28
Tabela 6: Charpy test – udarna žilavost – zbrani rezultati	30
Tabela 7: DMA	31
Tabela 8: Tabela za DSC	31
Tabela 9: Vrednosti MFI	32
Tabela 10: Tabela za TGA	33
Tabela 11: Povprečne dolžine vlaken po TGA	33

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

E_f - upogibni E modul (GPa)

σ_{fM} - maksimalna upogibna trdnost (MPa)

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

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

E_t - natezni E modul (GPa)

σ_m - natezna trdnost (MPa)

ε_m - raztezek pri natezni trdnosti (%)

σ_{tb} - pretržna trdnost (MPa)

ε_{tb} - raztezek pri pretrgu (%)

E' - dinamični E modul (GPa)

E'' - modul izgub (MPa)

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

T_d - temperatura degradacije (°C)

T_m - temperatura tališča (°C)

T_c - temperatura kristalizacije (°C)

T_g - temperatura steklastega prehoda (°C)

ΔH_m - talilna entalpija (J/g)

ΔH_c - entalpija kristalizacije (J/g)

ΔC_p - sprememba specifične toplote pri konstantnem tlaku (J/gK)

$W_{c,h}$ - stopnja kristaliničnosti (%)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

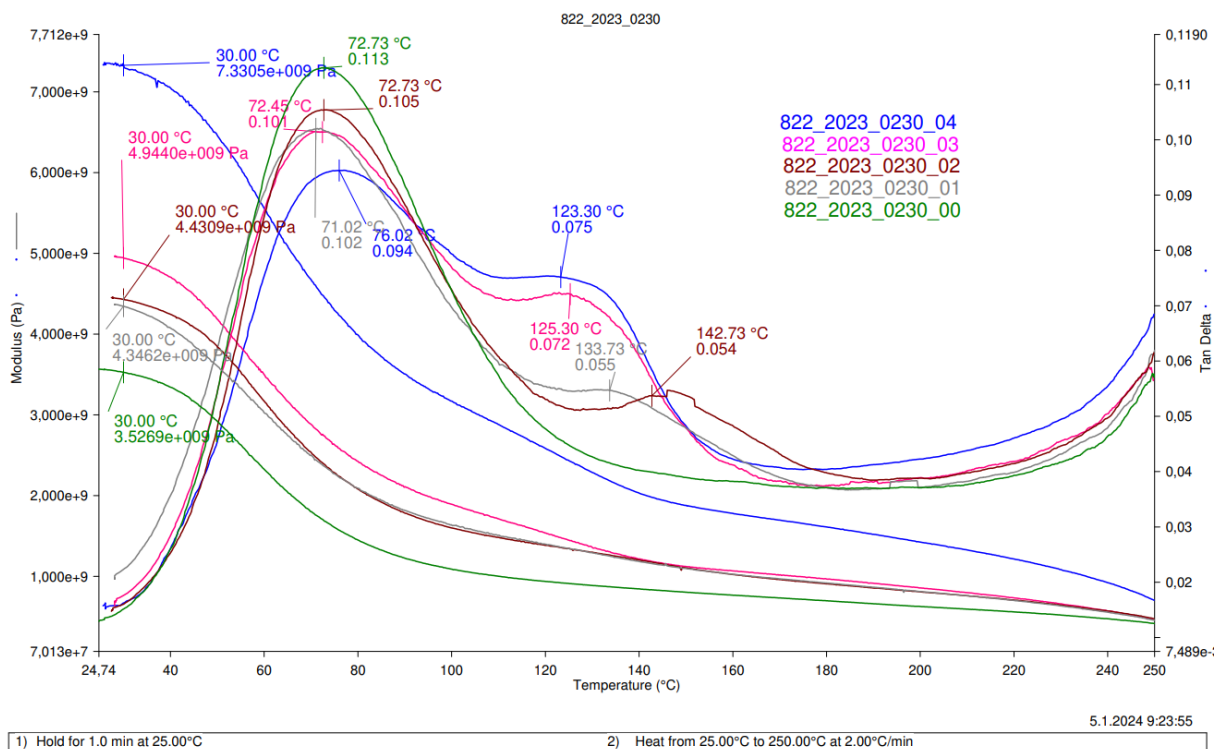
ISO - International Standard Organisation
FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov
TGA - termogravimetrična analiza
DMA - dinamična mehanska analiza
MFI - indeks tečenja taline
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija
PA - poliamid
rCF - recikliran ogljikova vlakna
CF - ogljikova vlakna
GF - steklena vlakna
PET - polietilen tereftalat
PE - polietilen
PA 66 - poliamid 66
PI - polimid
PEEK - polieter eterketon
PPS - polifenilen sulfid
PEI - polieterimid
PP - polipropilen
HDPE - polietile visoke gostote
LDPE - polietilen nizke gostote
GMT - termoplast s stekleno mato
BMC - preoblikovanje sipkih materialov
°C - stopinja celzija
PAN - poliakrilonitril
DMA - dimetil acetamid
DMF - N, N-dimetil formamid
MPa - megapascal
GPa - gigapascal
UV - ultraviolična svetloba
FRP - polimeri ojačeni z vlakni
PA66-GF15 - poliamid 66 ojačan s 15 % steklenih vlaken
cm - centimeter
mm - milimeter
g - gram
kg - kilogram
s - sekunda
bar - bar
mm/s - milimetri na sekundo
mm/min - milimetri na minuto
1/min - obrati na minuto
kJ/m² - kilojoule na kvadratni meter
J - Joule

K/min - kelvin na minuto

PA/GF - mešanica poliamida in steklenih vlaken

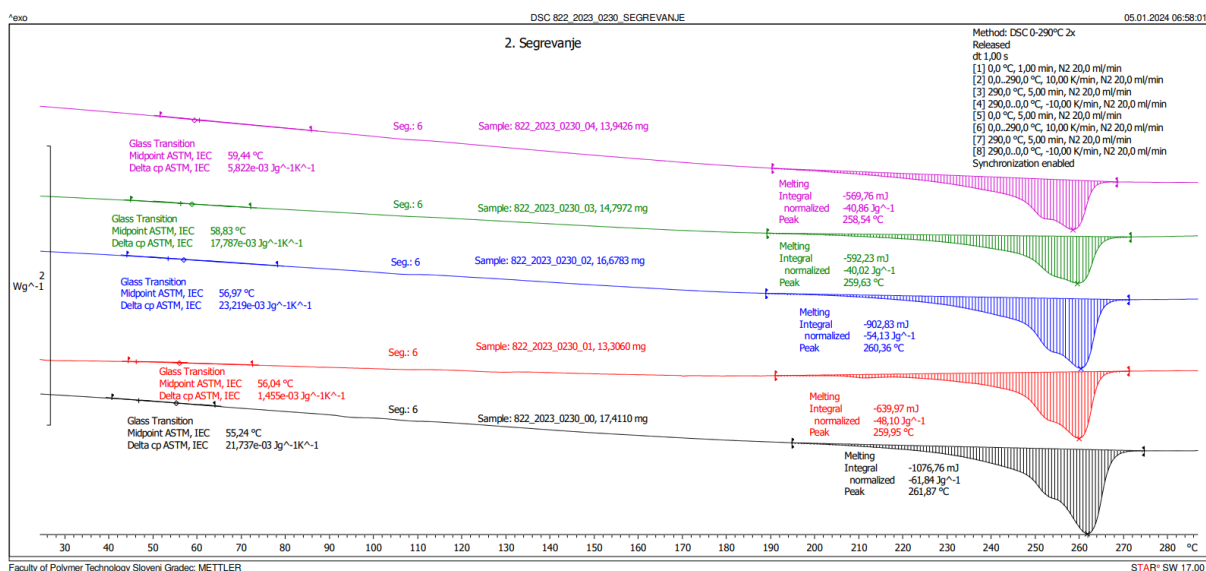
PRILOGE

Priloga 1: DMA 822_2023_0230

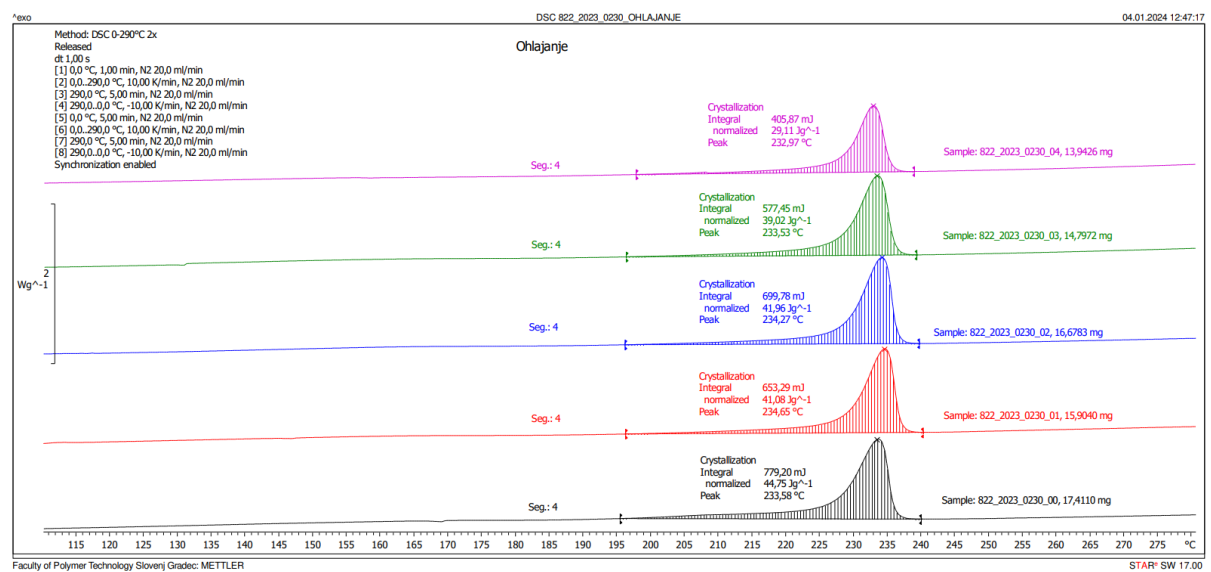


Slika 23: DMA 822_2023_0230

Priloga 2: DSC grafi

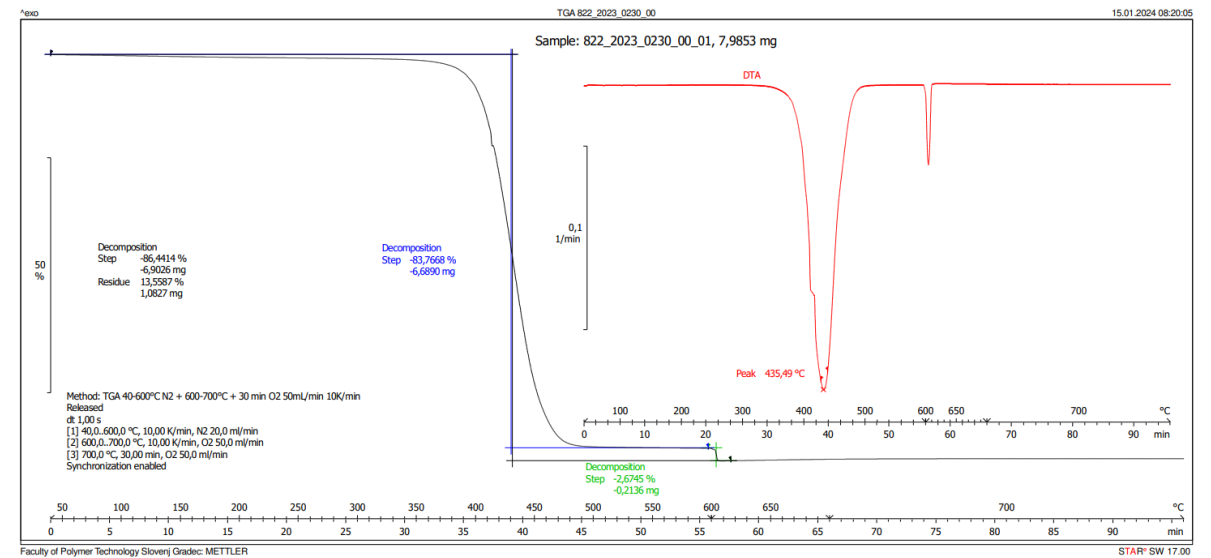


Slika 24: DSC 822_2023_0230_SEGREVANJE (METTLER)

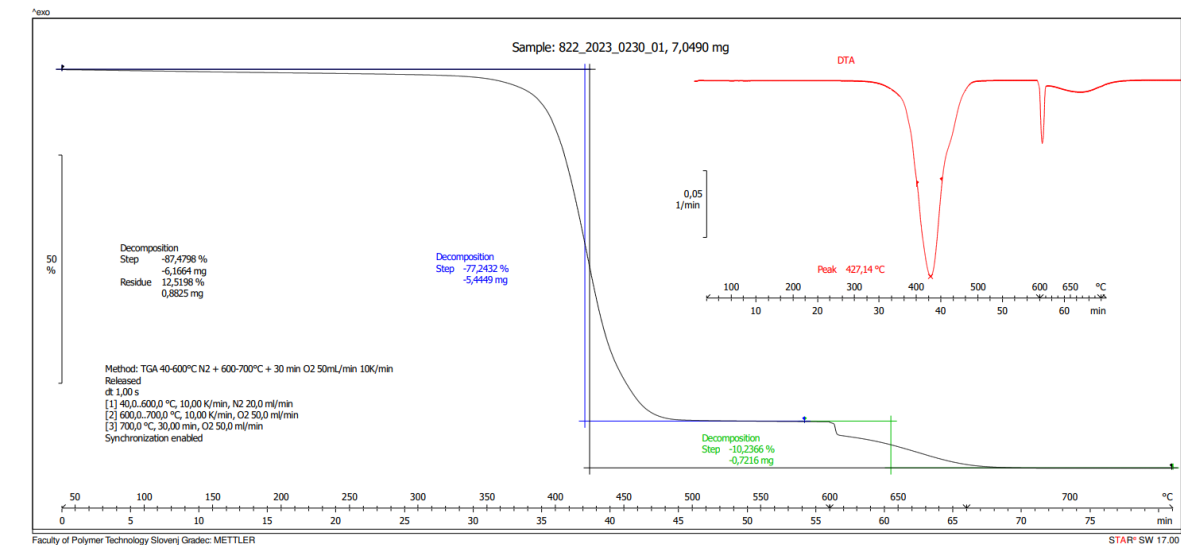


Slika 25: DSC 822_2023_0230_OHLAJANJE (METTLER)

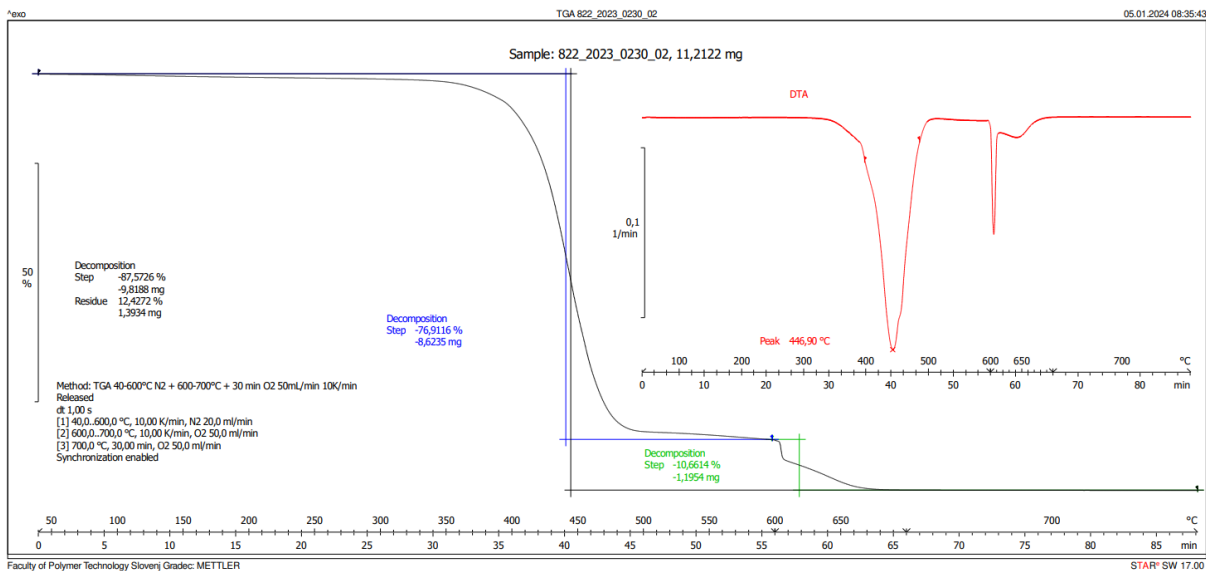
Priloga 3: TGA grafi



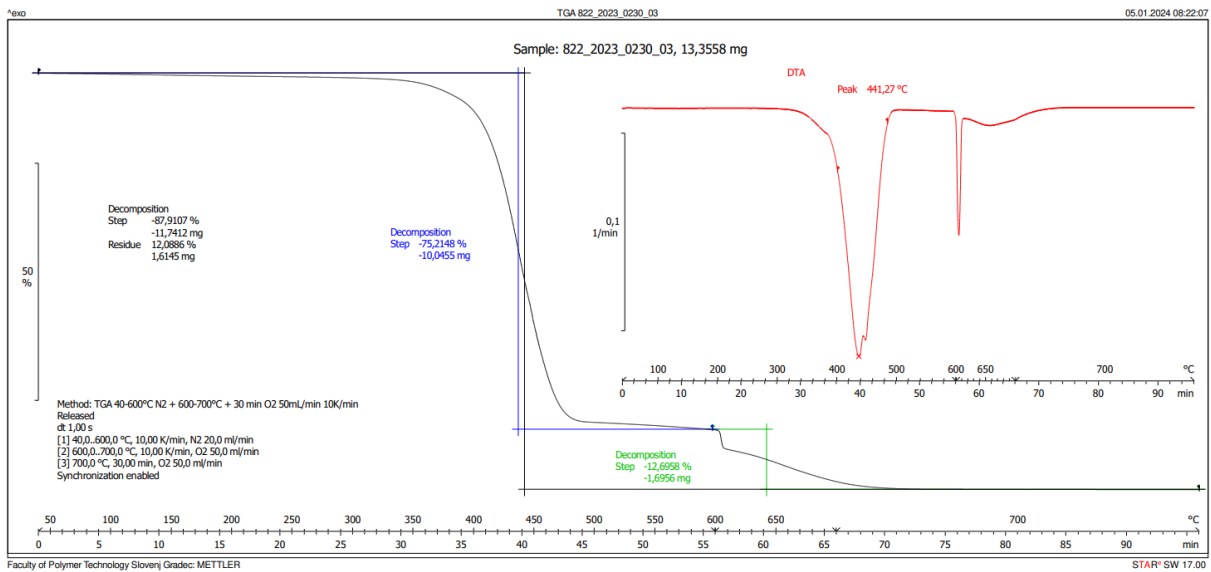
Slika 26: TGA graf 822_2023_0230_00



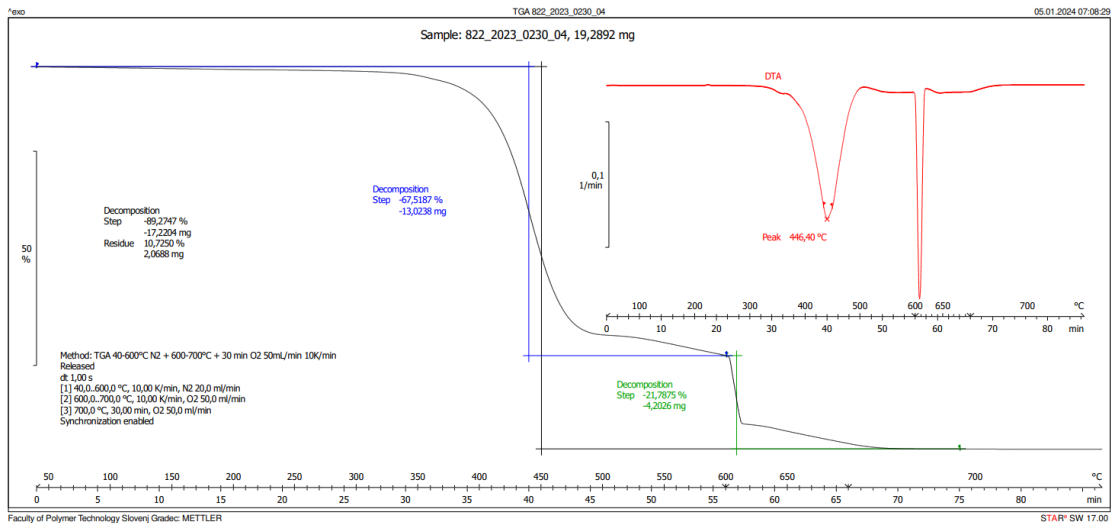
Slika 27: TGA graf 822_2023_0230_01



Slika 28: TGA graf 822_2023_0230_02

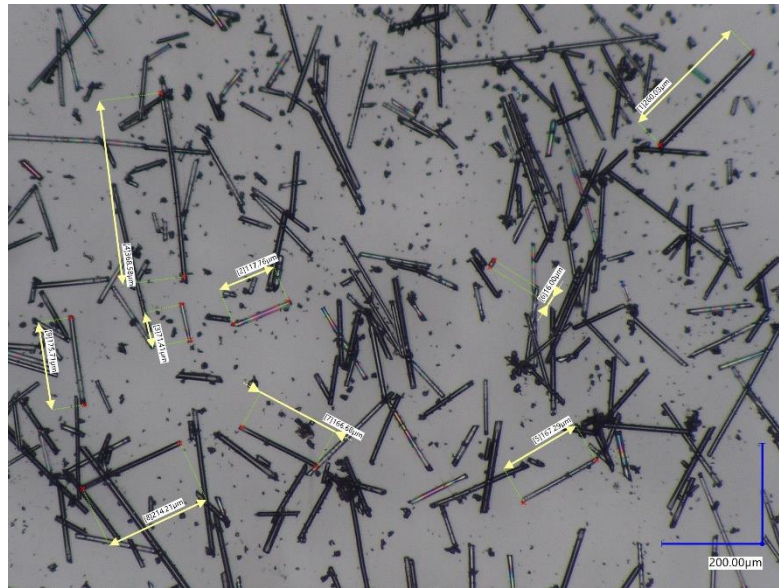


Slika 29: TGA graf 822_2023_0230_03

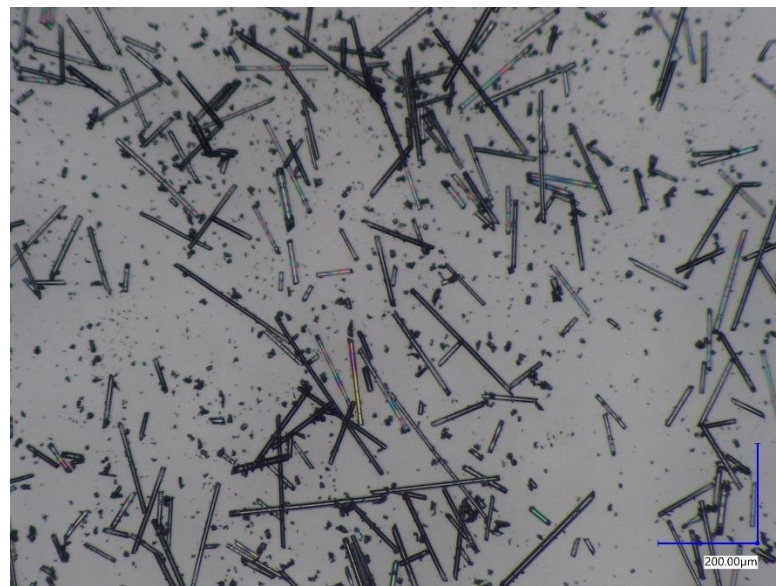


Slika 30: TGA graf 822_2023_0230_04

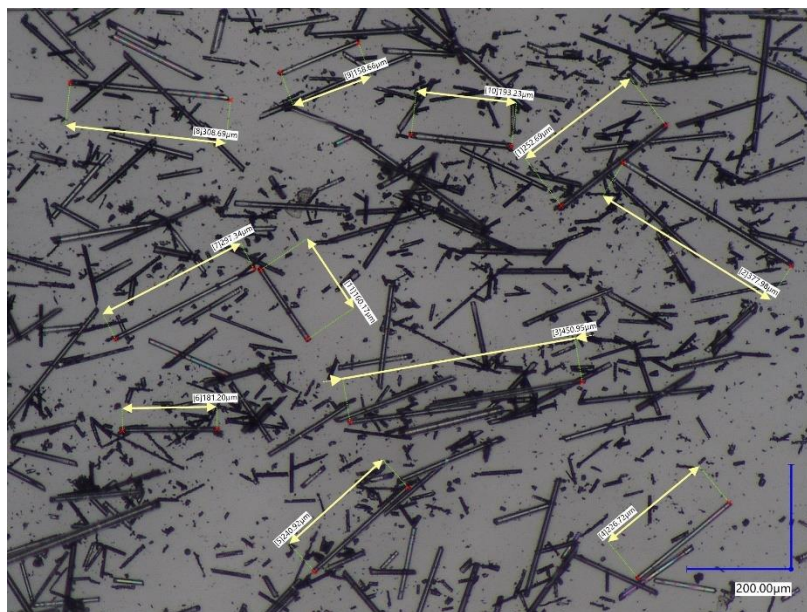
Priloga 4: Mikroskopske slike vzorcev po TGA



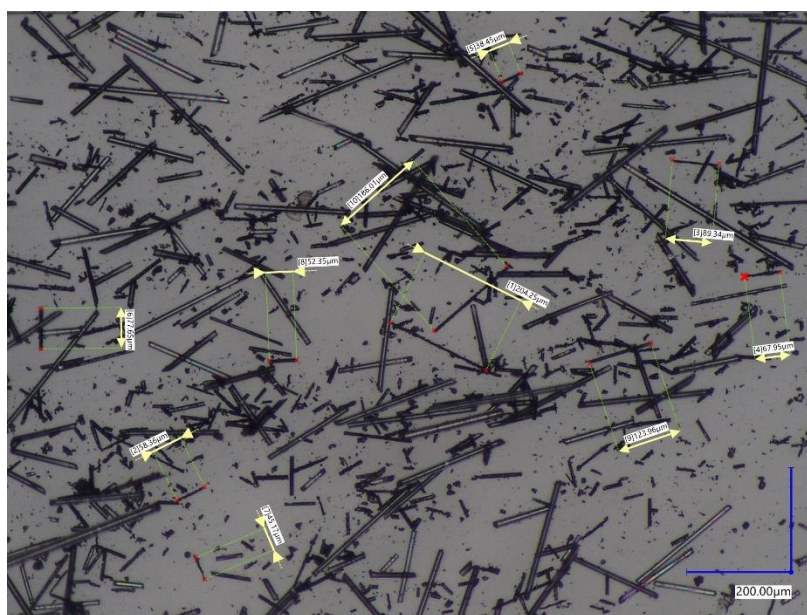
Slika 31: Ostanek vzorca 822_2023_0230_00 po TGA meritvi, kotirana steklena vlakna



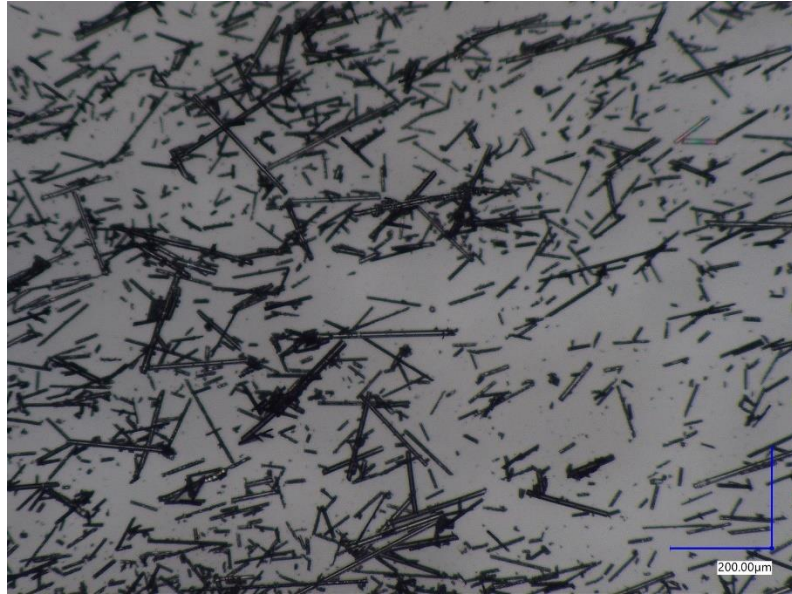
Slika 32: Ostanek vzorca 822_2023_0230_00 po TGA meritvi temno ozadje



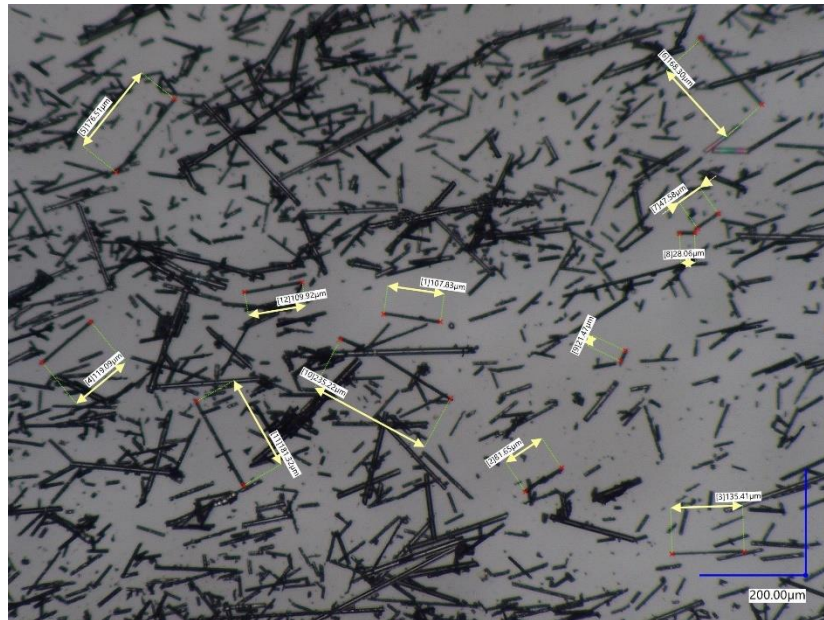
Slika 33: Ostanek vzorca 822_2023_0230_01 po TGA meritvi, kotirana steklena vlakna



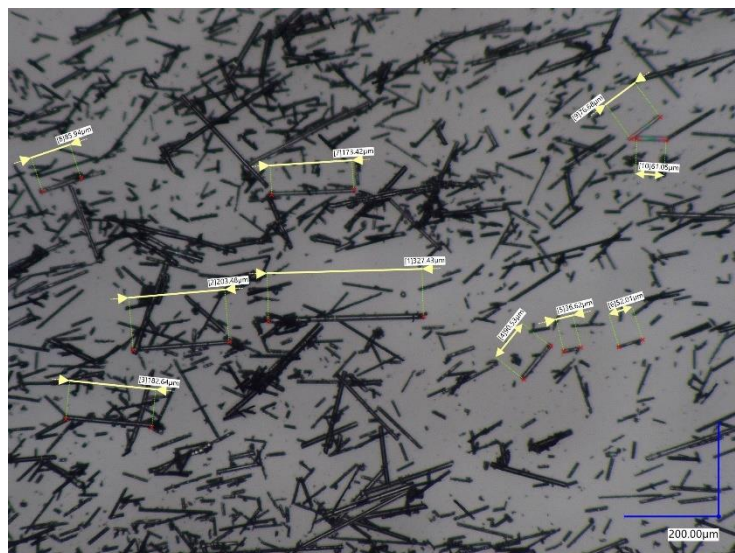
Slika 34: Ostanek vzorca 822_2023_0230_01 po TGA meritvi, kotirana ogljikova vlakna



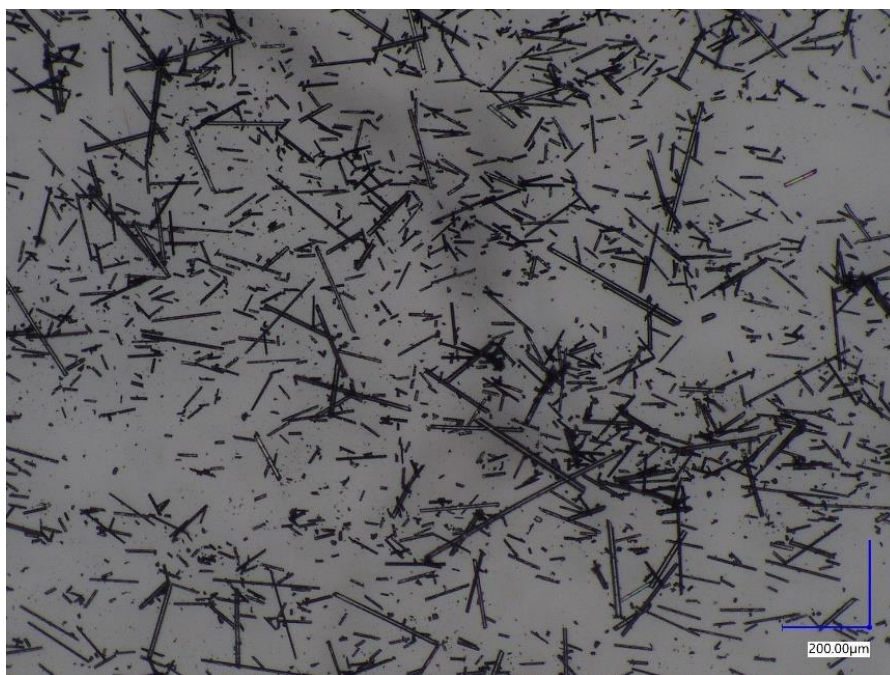
Slika 35: Ostanek vzorca 822_2023_0230_02 po TGA meritvi, temno ozadje



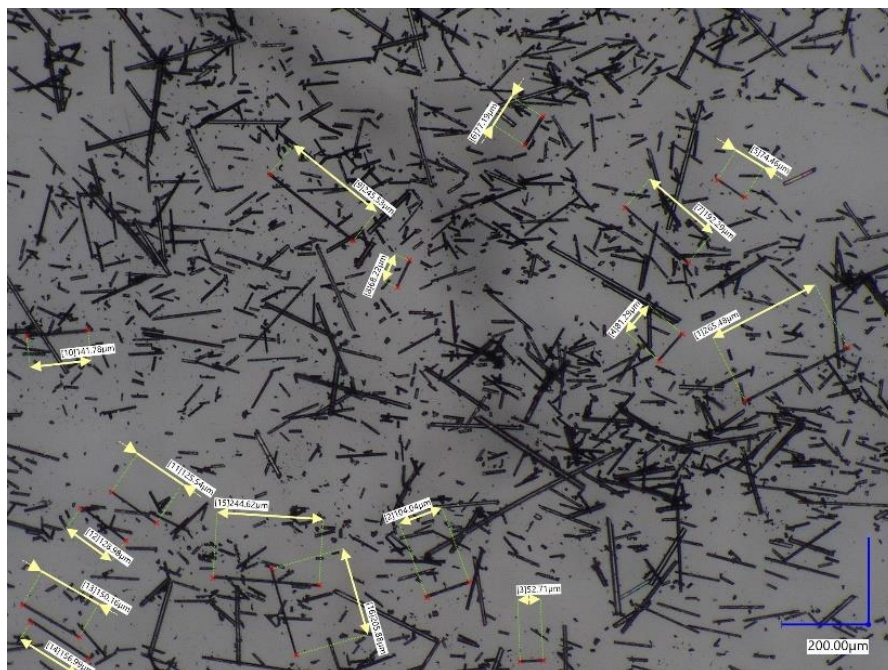
Slika 36: Ostanek vzorca 822_2023_0230_02 po TGA meritvi, temno ozadje, kotirana ogljikova vlakna



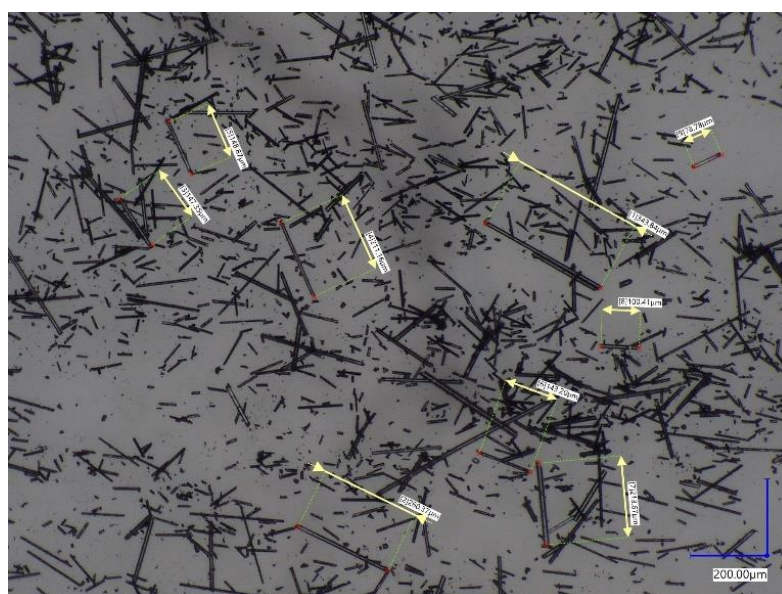
Slika 37: Ostanek vzorca 822_2023_0230_02 po TGA meritvi, temno ozadje, kotirana steklena vlakna



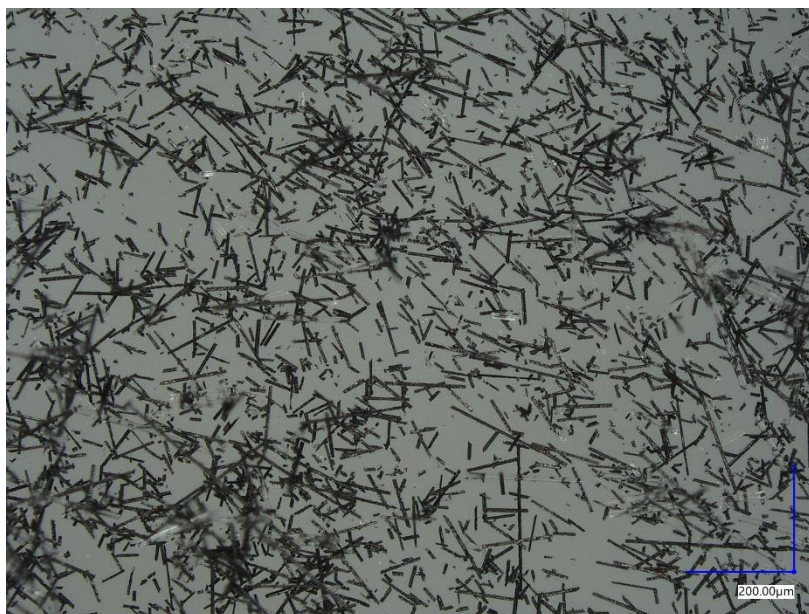
Slika 38: Ostanek vzorca 822_2023_0230_03 po TGA meritvi, temno ozadje



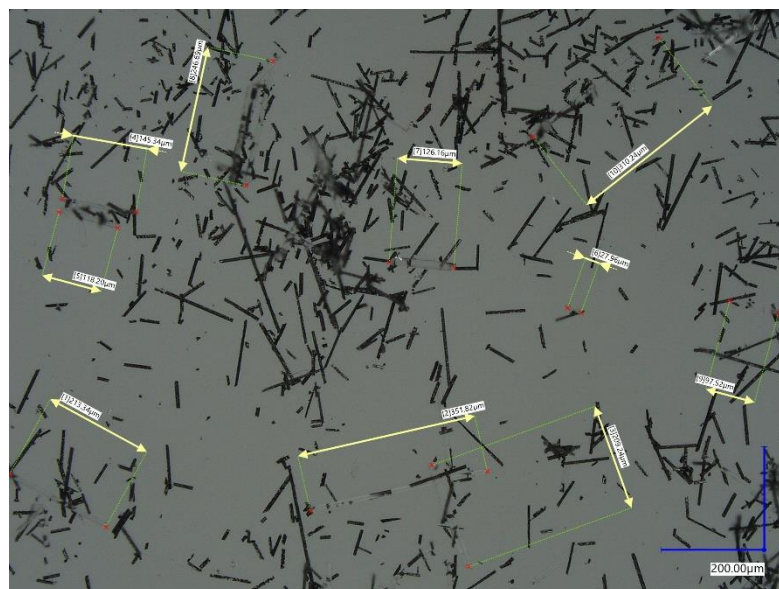
Slika 39: Ostanek vzorca 822_2023_0230_03 po TGA meritvi, temno ozadje, kotirana ogljikova vlakna



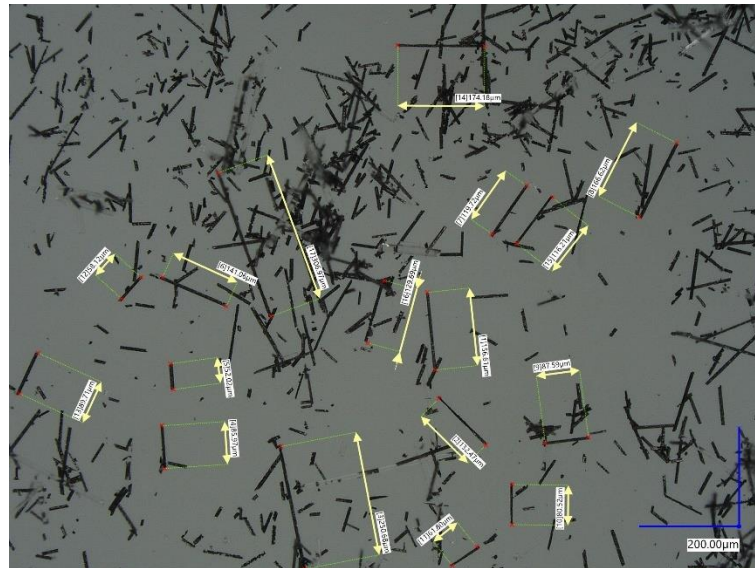
Slika 40: Ostanek vzorca 822_2023_0230_03 po TGA meritvi, temno ozadje, kotirana steklena vlakna



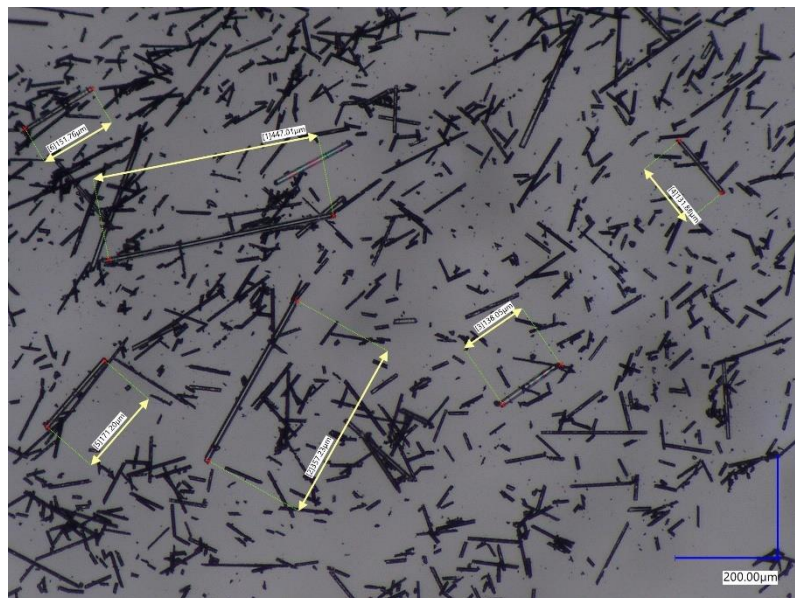
Slika 41: Ostanek vzorca 822_2023_0230_04 po TGA meritvi, belo ozadje



Slika 42: Ostanek vzorca 822_2023_0230_04 po TGA meritvi, belo ozadje, kotirana steklena vlakna



Slika 43: Ostanek vzorca 822_2023_0230_04 po TGA meritvi, belo ozadje, kotirana ogljikova vlakna



Slika 44: Ostanek vzorca 822_2023_0230_04 po TGA meritvi, temno ozadje, kotirana steklena vlakna