

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Tilen KAMPUŠ

RECIKLIRAN KOMPOZIT, OJAČEN Z ODPADOM DUROPLASTIČNIH KOMPOZITOV

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, junij 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

RECIKLIRAN KOMPOZIT, OJAČEN Z ODPADOM DUROPLASTIČNIH KOMPOZITOV

Diplomsko delo

Študent:	Tilen KAMPUŠ
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	viš. pred. Silvester BOLKA

Slovenj Gradec, junij 2024

IZJAVA

Podpisani Tilen Kampuš 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

Iskreno se zahvaljujem svojemu mentorju viš. pred. Silvestru Bolki za vso strokovno podporo, potrpežljivost in svetovanje pri pripravi diplomskega dela. Posebno se zahvaljujem tudi celotni ekipi v laboratoriju za predelavo za vso strokovno pomoč in celotni Fakulteti za tehnologijo polimerov za učinkovito in korektno izvedbo izobraževanja.

Posebna zahvala prav tako družini in prijateljem, ki so mi stali ob strani in me podpirali med študijem.

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

Recikliran kompozit, ojačen z odpadom duroplastičnih kompozitov

Razvoj in konstantna želja po izboljšanju lastnosti materialov za razne aplikacije so privedle do eksponentnega porasta polimernih kompozitov ojačenih z različnimi vlakni. Krožno gospodarstvo in uporaba teh izdelkov po njihovi primarni življenjski dobi predstavljajo izziv sodobni industriji, predvsem duroplastični kompoziti, ki imajo omejene možnosti recikliranja. V raziskovalnem delu smo se lotili reciklaže steklenih in ogljikovih vlaken, ki smo jih pridobili iz duroplastičnih kompozitov. Na FTPO smo s kompavdiranjem na ekstruderju ustvarili vrsto materialov z različnimi vsebnosti ojačeval. Najbolj razširjena in učinkovita predelava polimernih materialov je brizganje, katerega smo se poslužili pri izdelavi testnih epruvet, ki smo jih kasneje karakterizirali. V laboratoriju za karakterizacijo smo z vzorci izvedli natezne in upogibne teste, dinamično mehansko analizo (DMA), diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), udarno žilavost (Charpy), indeks tečenja (MFI) in termogravimetrično analizo (TGA). Ojačevala in vzorce smo prav tako podrobno analizirali pod digitalnim mikroskopom. Rezultati analiz so pokazali, da so ojačevala, dodana v termoplastično matrico (PA6 GF50), močno vplivala na predelovalne lastnosti na brizgalnem stroju in ekstruderju. Ojačevala, reciklirana iz duroplastičnih kompozitov, so še vsebovala ostanke poliestrskih in epoksidnih smol, kar je močno vplivalo na kompatibilizacijo z reciklirano polimerno matrico. Vzorci, katerim smo dodali večjo količino steklenih kakor ogljikovih vlaken, so se bolje obnesli in so dosegli primerljive lastnosti izhodiščnemu materialu. Nadaljevanje raziskovalnega dela bi lahko temeljilo na uporabi različnih kompatibilizatorjev za doseganje boljše adhezije recikliranih ogljikovih vlaken z osnovno matrico.

Ključne besede:

Recikliranje duroplastičnih kompozitov, kompavdiranje, brizganje, steklena vlakna, ogljikova vlakna, PA6GF50, karakterizacija.

SUMMARY

Recycled composite, reinforced with waste thermoset composites

The development and constant desire to improve the properties of materials for various applications has led to an exponential increase in fibre-reinforced polymer composites. The circular economy and the use of these products beyond their primary lifetime poses a challenge to modern industry, especially thermoset composites which have limited recyclability. In this research work, we have addressed the recycling of glass and carbon fibres extracted from thermoset composites. In our research work, we have recycled glass and carbon fibres obtained from thermoset composites. At the FTPO, a range of materials with different reinforcement contents were created by extruder compauder. The most widespread and efficient processing of polymer materials is injection moulding, which was used to produce the test tubes that were characterised. In the characterisation laboratory, the samples were analyzed to tensile and flexural tests, dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), impact toughness (Charpy), mold flow index (MFI), thermogravimetric analysis (TGA). The samples were also analysed in detail under a digital microscope. The results of the analyses showed that the reinforcements added to the thermoplastic matrix (PA6GF50) had a strong influence on the processing properties on the injection moulding machine and the extruder. The reinforcements recycled from the thermoset composites still contained residual polyester and epoxy resins, which strongly affected the compatibility with the recycled polymer matrix. Samples with the higher amount of glass fibre than carbon fibre performed better and achieved comparable properties to the virgin material. Further research work could be based on the use of different compatibilisers to achieve better adhesion of the recycled carbon fibres to the base matrix.

Keywords:

Recycling of thermoset composites, compounding, injection moulding, glass fibre, carbon fibre, PA6GF50, characterisation.

KAZALO

1	UVOD	1
1.1	Opis področja dela	1
1.2	Cilji in teze	1
1.3	Predvidene metode dela	2
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Kompoziti in reciklaža kompozitnih polimernih materialov	3
2.1.1	Uporaba polimernih kompozitov	4
2.1.2	Recikliranje polimernih kompozitnih materialov po uporabi	5
2.1.3	Mehanska reciklaža	6
2.1.4	Termična reciklaža	7
2.1.5	Kemijska reciklaža	7
2.2	Poliamid (PA)	8
2.2.1	Lastnosti poliamida 6 (PA6)	9
2.2.2	Uporaba poliamida 6	9
2.3	Steklena vlakna	10
2.3.1	Lastnosti steklenih vlaken	11
2.3.2	Uporaba steklenih vlaken	11
2.4	Ogljikova vlakna	12
2.4.1	Lastnosti ogljikovih vlaken	13
2.4.2	Uporaba ogljikovih vlaken	13
2.5	Dodatki – kompatibilizatorji	14
3	EKSPERIMENTALNI DEL	16
3.1	Uporabljeni materiali	16
3.2	Proces priprave vzorcev	16
3.2.1	Kompavndiranje vzorcev	17
3.2.2	Brizganje testnih epruvet	18
3.3	Metode karakterizacije	20
3.3.1	Merjenje nateznih lastnosti polimera	20
3.3.2	Merjenje upogibnih lastnosti polimera	21
3.3.3	Dinamična mehanska analiza (DMA)	22
3.3.4	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	23
3.3.5	Charpy metoda udarne žilavosti	24
3.3.6	Indeks tečenja taline (MFI)	25
3.3.7	Termogravimetrična analiza (TGA)	25
3.3.8	Digitalni mikroskop	26
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	27
4.1	Kompavndiranje in brizganje vzorcev	27
4.2	Natezne lastnosti	28
4.3	Upogibne lastnosti	29
4.4	Dinamična mehanska analiza (DMA)	30
4.5	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	32

4.6	Meritve udarne žilavosti (Charpy)	32
4.7	Meritve indeksa tečenja taline (MFI)	33
4.8	Termogravimetrična analiza (TGA)	34
4.9	Digitalni mikroskop	35
5	SKLEP	44
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	46
	SEZNAM SLIK	49
	SEZNAM TABEL	51
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	52
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	53
	PRILOGE	54
	Priloga 1: Natezni testi	54
	Priloga 2: Upogibni testi	59
	Priloga 3: DMA test – modul izgub	64
	Priloga 4: DSC testi	65
	Priloga 5: TGA testi	66

1 UVOD

1.1 Opis področja dela

Sodobna industrija je zaradi želje po boljših lastnostih materialov in končnih izdelkov začela v veliki meri uporabljati steklena in ogljikova vlakna pri izdelavi alternativ za kovinske komponente. Dodajanje omenjenih vlaken termoplastičnim materialom se izvaja za doseganje boljših mehanskih in kemijskih lastnosti. Polimerni kompoziti, ojačeni z različnimi vlakni, so v zadnjih desetletjih popolnoma spremenili svetovni trg, zaradi svojih kompromisnih lastnosti se danes pojavljajo v širokem spektru aplikacij. Proizvajalci predvsem v transportnih in gradbenih panogah jih uporabljajo kot nadomestilo konvencionalnim kovinam. Trg kompozitov konstantno raste, kjer pa polimerni kompoziti, ojačeni s steklenimi vlakni, prevladujejo in predstavljajo kar tretjino vseh uporabljenih materialov za potrebe transportne industrije. S porastom uporabe polimernih kompozitov se nam poraja vprašanje, kakšen je status teh materialov po njihovi končani življenjski dobi. Sodobna svetovna predelovalna industrija je postavljena pred izziv, kako pravilno in učinkovito poskrbeti za te polimerne kompozite. Potreben je celostni pristop krožnega gospodarstva, da je mogoče doseči uporabniku in okolju primerne rešitve [1].

V Sloveniji imamo veliko število podjetij, katerim glavni trg predstavlja transportna industrija. Glede na trend vse večjega povpraševanja po polimernih kompozitih v različnih aplikacijah je potrebno tudi razmisliti, kako bomo učinkovito reciklirali in pripravili kompozitne materiale za nadaljnjo predelavo. Trg sekundarnih polimernih kompozitov je trenutno precej obsežen, kar lahko v veliki meri predpisujemo vetrnicam in ostalim komponentam vetrnih elektrarn. Odločili smo se, da uporabimo odpadni duroplast in ga vnesemo v termoplastično matrico, kjer poskušamo doseči uporabne in primerljive lastnosti osnovnim kompozitom in hkrati poskrbeti za naše okolje [2].

1.2 Cilji in teze

Cilj diplomskega dela je bil določiti razmerje med termoplastično matrico, ojačevali in kombinacijo duroplastičnih odpadov za doseganje izboljšanih mehanskih lastnosti in hkrati predelati in reciklirati odpaden duroplastični material. Poiskali smo optimalno razmerje steklenih in ogljikovih vlaken za doseganje izboljšanih lastnosti recikliranega termoplastičnega kompozita s tehnološkim odpadom duroplastičnega materiala. Predpostavili smo, da bomo z vnosom recikliranega duroplastičnega kompozita, ki je odpad proizvodnje, izboljšali žilavost novonastalega termoplastičnega kompozita. Ocenili smo, da se bodo kompozitu poslabšale mehanske lastnosti pri nižji vsebnosti dodatka recikliranega duroplasta (tehnološki odpad). Prav tako smo bili mnenja, da se bo spremenila vizualna podoba izdelka (sprememba površine).

1.3 Predvidene metode dela

Določili smo razmerja za pripravo termoplastičnega kompozita z matrico PA6 GF50 na Fakulteti za tehnologijo polimerov. Nato smo jih s pomočjo opreme v laboratoriju predelali. Uporabili smo dvopolžni ekstruder Labtech – LTE 20-44, kjer smo kompavdirali naše kompozite. Nato smo dobljene kompozite granulirali z granulatorjem Scheer. Dobljen granulat smo brizgali na brizgalnem stroju KRAUSS MAFFEI CX 50-180 BLUE POWER. Oblika orodja za brizganje je bila skladna z ISO 527, ISO 178 in ISO 179. Za izvedbo raziskovalnega dela smo uporabili sodobne metode za karakterizacijo polimernih materialov, in sicer:

- natezna in upogibna merjenja (natezni test po ISO 527 in upogibni test po ISO 178),
- TGA metodo (ISO 11358),
- dinamična mehanska merjenja (ISO 6721),
- DSC metodo (ISO 11357),
- udarni preizkus po Charpyju (ISO 179),
- MFI metodo (ISO 1133) in
- mikroskopijo.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Kompoziti in reciklaža kompozitnih polimernih materialov

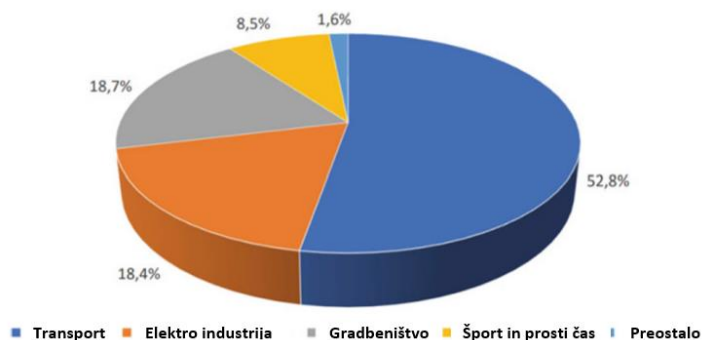
Sodobna industrija je zaradi želje po nenehnem razvoju sklopov in materialov, ki bodo zagotavljale boljše lastnosti končnih izdelkov začela v veliki meri uporabljati steklena in ogljikova vlakna. Težnja razvoja sodobnih materialov je doseči kovinam konkurenčne nadomestke, ki bi parirali konvencionalnim materialom po celotnem spektru uporabe. Dodajanje omenjenih vlaken kot dodatkov oziroma ojačeval raznim materialom je privedlo do kompozitov z bistveno boljšimi lastnostmi kot osnovni polimerni material. Kompoziti so predvsem revolucionirali transportni in gradbeni sektor, kjer so postali zaradi svoje nizke mase in izjemno dobre korozijske odpornosti v primerjavi s kovinami vodilni material. Sprva so se kompoziti, ojačeni s steklenimi in ogljikovimi vlakni, začeli uporabljati v športnih panogah, kot so MotoGP, Formula 1, SailGP ipd., kasneje pa se je razvoj prenesel na komercialne izdelke, kot so avtomobili, vetrne elektrarne, letala, plovila, elektronika ... Kompoziti, ki vsebujejo polimerno matrico, so najbolj razširjena vrsta kompozitov, ki jih najdemo v vsakdanjih aplikacijah. Zmerna zapletenost tehnološke predelave in dobra prilagodljivost polimernih matric so razlog, da so primarna izbira razvoja in industrije. Kompoziti so navadno sestavljeni iz matrice, ki je osnovno vezivo, kjer načeloma najdemo termoplastične ali duroplastične polimerne materiale. Kot ojačevala so se v praksi predvsem izkazala ogljikova in steklena vlakna, ki so tudi najbolj razširjena v vsakdanjih aplikacijah. Najdemo jih v obliki granul ali daljših vlaken, tkanin oz. prepregov. Kadar govorimo o duroplastih, so najpogostejše uporabljeni kompozitni polimeri poliester, vinil ester in fenolne smole. Teh duroplastov se poslužujemo pri nižje cenovnih aplikacijah, kjer ni potrebe po visokih aplikativnih zmogljivostih polimernega materiala. Kadar so potrebe po višjih tehnoloških zahtevah, se uporabijo kot duroplastična matrica epoksidne smole [1]. Termoplastični kompoziti kot osnovni material uporabljajo znane polimerne materiale, kot so: polipropilen (PP), polietilen (PE) ipd. za manj zahtevne aplikacije. Za višje aplikativne zahteve pa se uporabljajo inženirski termoplasti, kot so: poliamid (PA), polikarbonat (PC) in visokotemperaturno obstojni termoplasti, kot sta polieter eter keton (PEEK), polieterimid (PEI) ... Sodobne industrije in konstanten razvoj kompozitov zahtevajo vedno več materialov, ki bodo lahko parirali konvencionalnim materialom, predvsem kovinam, kar jim že v dobršni meri uspeva. Polimerni kompoziti dosegajo visoke kemijske in mehanske zahteve, vendar imajo kljub vsem dobrim lastnostim veliko pomanjkljivost. Težava kompozitov je v naravi polimerne matrice, kot vemo, se termoplastične matrice lahko enostavno ponovno predelajo in reciklirajo, kar pa ne velja za duroplaste. Omenjene polimerne matrice za svojo osnovo načeloma uporabljajo epoksidne, poliestrske in podobne smole, ki pa zaradi narave polimerizacije in zamreženja vezi ni mogoče enostavno ponovno predelati ali reciklirati. Ojačevala v duroplastičnih kompozitih dodatno otežujejo reciklažo. Zaradi večjega števila duroplastičnih kompozitov, ki predstavljajo 70 % vseh kompozitov, in porasta uporabe predstavlja ravnanje s kompoziti po uporabi enega izmed največjih izzivov sodobne predelovalne polimerne industrije [2, 3].

2.1.1 Uporaba polimernih kompozitov

Polimerni kompoziti so široka družina heterogenih materialov, ki so sestavljeni iz dveh ali več komponent, pri kateri ima vsaka svoje individualne fizikalne lastnosti. Skupek več faz različnih materialov rezultira v polimernem materialu, ki je skupno zmogljivejši od posameznih sestavnih osnov. Ojačevala se pojavljajo v različnih oblikah in dimenzijah, kot so [4]:

- kratka vlakna – dolžina ≤ 2 mm,
- dolga vlakna – dolžina 2–50 mm,
- polnila,
- granulati,
- delci.

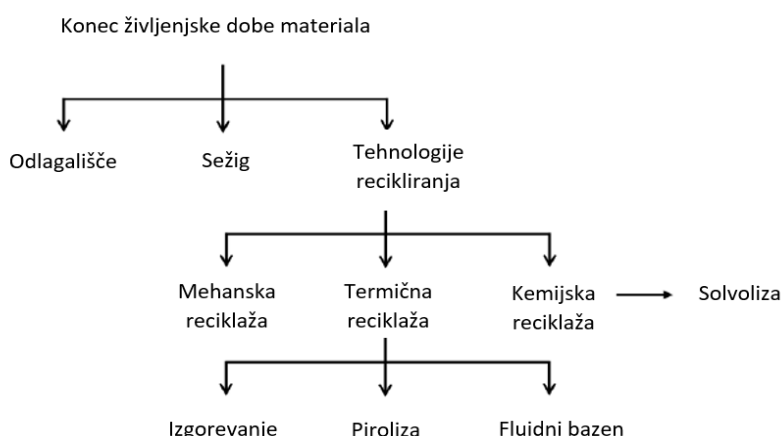
Na trgu polimernih kompozitov več kot 99 % vseh ojačeval, ki so uporabljena pri tehnološki predelavi, predstavljajo naslednja ojačevala: steklena, ogljikova, naravna in aramidna. Med predelovalci in proizvajalci kompozitnih polimerov so se zaradi svojih dobrih lastnosti in relativno dostopne cene najbolj uveljavila steklena vlakna, ki predstavljajo kar 95 % svetovnega produkcijskega volumna. Na drugem mestu po proizvodnji so polimerni kompoziti, katerih ojačevala predstavljajo ogljikova vlakna. Kompoziti, ojačeni z ogljikovimi vlakni, imajo superiorne lastnosti v primerjavi s steklenimi vlakni in se uporabljajo za visoko zahtevne aplikacije. Cenovno so 4–30 krat dražji v primerjavi s steklenimi vlakni. V Evropi je v letu 2021 proizvodnja polimernih kompozitov s kratkimi steklenimi vlakni znašala 1,51 milijonov ton, medtem ko je bilo proizvedenih 1,1 milijonov ton ostalih polimernih kompozitov, ojačenih s steklenimi vlakni, kar nakazuje na dobre fizikalne in predelovalne lastnosti steklenih vlaken krajših dimenzij v predelovalni industriji. Svetovna rast proizvodnje kompozitnih materialov je v letu 2021 znašala 8 %, v Evropi pa je ta rast dosegla kar 18,3 %, kar pa nakazuje na sunkovit razvoj kompozitne industrije tudi v prihodnje. Področje uporabe kompozitnih materialov je perspektivno in široko, v veliki meri se uporabljajo v gradbeništvu (konstrukcijski elementi, lopute za vetrne elektrarne, vodne turbine ...) in v transportni industriji (komercialni in športni avtomobili, navtika, letala, športni elementi ...). V zadnjem času pa je porast uporabe tudi v električni industriji. Na sliki 1 lahko vidimo razdeljenost trga polimernih kompozitov [1, 3].



Slika 1: Grafičen prikaz delitve trga polimernih kompozitov [1]

2.1.2 Recikliranje polimernih kompozitnih materialov po uporabi

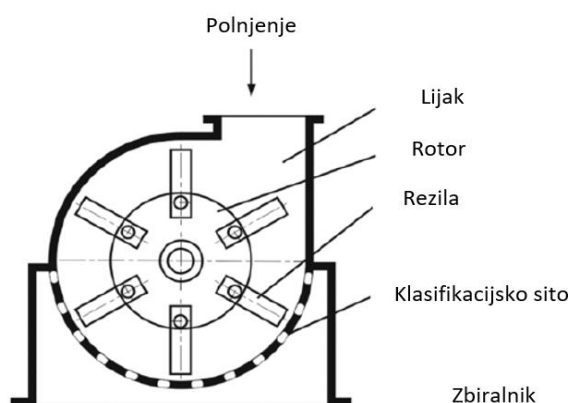
Po koncu življenjske dobe kompozitnih polimernih materialov, kjer ponovna uporaba izdelka kot takega brez posebnih modifikacij le-tega ni mogoča, delimo odpadne polimerne kompozite na tri sektorje. V prvi sektor spadajo izdelki majhnih dimenzij, ki se tretirajo kot neekonomični za reciklažo in je njihovo odlaganje odvisno od posamezne države oziroma evropskih direktiv. Drugi sektor polimernih kompozitov, ki so dosegli konec svoje življenjske dobe, so komponente večjih dimenzij (plovila, letala, vetrnice vetrnih elektrarn, komponente vozil ...). Zaradi višjega poseganja po polimernih kompozitih za našteje aplikacije se velikim predelovalcem odpadnih materialov poveča zanimanje za njihovo reciklažo. V tretji sektor odpadnih polimernih kompozitov spada odpad, ki nastane pri proizvodnji polimernih kompozitnih materialov, načeloma za to vrsto odpada poskrbijo predelovalci že kar med procesom in ga vkomponirajo v tehnološki proces predelave polimernih kompozitov. Reciklaža izdelkov po končani življenjski dobi je optimalna rešitev za upravljanje s celotnim odpadom in ne samo z odpadnimi kompoziti [2, 5]. Težnja po recikliranju ne predstavlja samo zmanjšanje negativnega vpliva na okolje in ljudi, vendar željo po čim nižjih stroških razgradnje, kar bi privedlo do manjše produkcije novega surovega materiala. Poznamo tri glavne metode reciklaže kompozitov glede na uporabljene tehnologije predelave, in sicer mehanska, termična in kemijska reciklaža. Potrošnja energije pri reciklaži polimernih kompozitov je najvišja pri termični in kemijski reciklaži, vendar ne presega potrošnje, ki nastane pri primarni predelavi kompozita. Gradbena industrija predstavlja največjo proizvajalko odpadnih polimernih kompozitov, nato sledita elektronska in električna industrija in na koncu transportna industrija. Slednja uporablja veliko polimernih kompozitnih materialov, ki za osnovno matrico uporabljajo termoplastične materiale, kateri imajo zaradi svojih molekulskih vezi sposobnost ponovnega segrevanja in predelave. Slika 2 s shematskim prikazom ponazarja možnosti reciklaže polimernih komponent po končani življenjski dobi [1, 6].



Slika 2: Prikaz možnosti reciklaže polimernih kompozitov po uporabi [3]

2.1.3 Mehanska reciklaža

Kadar govorimo o mehanski reciklaži, navadno to predstavlja redukcijo dimenzije polimernega kompozita, ki ga želimo reciklirati. Dosežemo samo redukcijo s tem, da se poslužimo raznih predelovalnih mlinov in rezalnikov, ki pri nizkih hitrostih predelujejo kompozit. Tam z enim ali več koraki v postopku dosežemo željeno dimenzijo, ki je primerna za nadaljnjo uporabo. Pri predelavi lahko s pomočjo željenih nastavitev in nadzora dosežemo, da se produkt loči v razne frakcije predelave. Vsaka frakcija reciklata, ki jo dosežemo z mehansko predelavo, vsebuje točno določeno razmerje med matrico in ojačevali. Cilj mehanske reciklaže je, da to novo frakcijo, ki smo jo dobili, takoj uporabimo v novem kompozitnem materialu. V praksi se je izkazalo, da je optimalna rešitev za predelavo reciklaže kompozitov kladivni mlin oz. kladivni granulator, ki je prikazan na sliki 3 [1]. S pomočjo tega tehnološkega procesa dobimo najprimernejšo frakcijo, ki jo je mogoče brez dodatnih postopkov uporabiti pri predelavi drugega kompozita. Dobljena frakcija z mehanskim postopkom se lahko uporabi kot polnilo ali dodatno ojačevalo. Zaradi neekonomičnosti predelave polimernih kompozitov v droben prah se ta postopek ne prakticira za izdelovanje polnila. Prednosti mehanske reciklaže so: nizka zapletenost tehnologije predelave, možnost reciklaže nižjih količin kompozita, finančno dostopni tehnološki proces, nizek vpliv na okolje in ljudi. Mehanska predelava polimernih kompozitov ima tudi nekaj slabosti, kot npr. reciklaža osnovne matrice je nemogoča, saj pride pri predelavi do fragmentacije. Pri predelavi se za približno 22 % poslabšajo mehanske lastnosti ojačeval. Novost na področju mehanske reciklaže je postopek visoko napetostne fragmentacije. Kot nam že ime pove, se polimerni kompozit vnese v dielektrično okolje, v praksi to pomeni de-ionizirana voda. S pomočjo visoke napetosti (80–200 kV), ki narašča eksponentno, se ustvari visokonapetostno električno polje, kar je povod za dielektrični razpad in nastanek plazma žarka, ki ima visoko temperaturo in tlak. S to tehnologijo je mogoče v celoti ločiti kompozitno matrico od ojačeval. Celotno ločevanje potrebuje okoli 1000 ciklov, kar pa nakazuje na negativni lastnosti, ki sta visoka cena in nizka predelovalna kapaciteta te tehnologije fragmentacije. Kljub temu da je mehanska reciklaža najbolj razširjen postopek pri predelovalcih, je potreben konstanten razvoj novih področij [7, 8, 9, 10].



Slika 3: Kladivni mlin za mehansko reciklažo [3]

2.1.4 Termična reciklaža

Termična reciklaža, kot nam že ime pove, temelji na postopku segrevanja polimernega kompozita do te mere, da pride do ločevanja ojačeval iz osnovne polimerne matrice. Pri tehnologijah termične reciklaže prihaja do sežiganja polimerne matrice, kjer se reciklaža prav te izvede v obliki energije, medtem ko se ojačevala, ki so bodisi steklena, ogljikova ali druga, reciklirajo za ponovno uporabo. Termični procesi, ki se največ uporabljajo, so [7, 11]:

- piroliza,
- piroliza s fluidno kopeljo,
- piroliza z mikrovalovi.

Vse navedene tehnologije delujejo na temperaturnih področjih med 400–750 °C, kar je odvisno od polimerne matrice. Piroliza je dobro poznan in razširjen termični postopek, kjer temperatura med procesom preseže 450 °C, in sicer z ali brez prisotnosti kisika. Rezultati pirolize so reciklirana ojačevala, ki pa imajo poslabšane mehanske lastnosti za okoli 50 %. Postopek pirolize za recikliranje ojačeval je energetsko bolj zahteven kot proizvodnja novih, zato se tega postopka poslužujemo samo pri višje cenovnih ojačevalih, kot so ogljikova vlakna [7].

Piroliza s fluidno kopeljo poteka tako, da se s pomočjo kopeli, v kateri se nahaja silicijev pesek in katerega segrevamo s toplim zrakom, le-ta spremeni v fluidno stanje, ko doseže temperatura med 450 in 550 °C. Ojačevala se izločijo iz matrice in jih s pomočjo separacijskih ciklonov ločimo. Dobra lastnost tega termičnega postopka je to, da lahko recikliramo kompozite z več različnimi ojačevali. Z raziskavami je bilo ugotovljeno, da se natezna trdnost steklenih vlaken zniža za okoli 50 %, kar je 25 % več kot pri ogljikovih vlaknih. Dodana vrednost tega tehnološkega procesa je, da lahko poteče reciklaža polimernih kompozitov s kontaminanti in penjenimi sredicami [11].

Postopek pirolize z mikrovalovi je podoben osnovnemu postopku pirolize. Osnovna matrica se pretvori v energijo, velika razlika pri tem procesu je, da se porabi znatno manj energije za segrevanje, saj to poteka v sredini samega kompozita s pomočjo mikrovalov. Slaba lastnost tega termičnega postopka reciklaže je, da je zaradi narave mikrovalov predelovalna moč nizka [1].

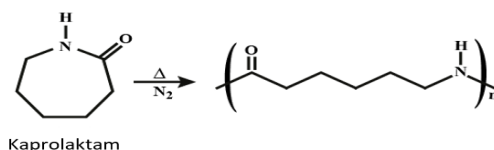
2.1.5 Kemijska reciklaža

Kemijska reciklaža, ki jo večkrat zasledimo kot raztapljanje ali depolimerizacijo polimernega kompozita, pri katerem posamično dobimo ojačevala. Do depolimerizacije pride, ko dodamo kompozitu reakcijske spojine, ki spremenijo kompozit v enostavne monomere. Dobljene monomere lahko uporabimo pri polimerizaciji novih polimerov ali kot gorivo. Za iniciacijo kemijske reakcije je potrebno doseči aktivacijsko energijo, kar dosežemo s povišanjem temperature ali dodajanjem katalizatorja. Najbolj uporabljeno topilo je voda, sledi alkohol. Kot katalizator se

uporabljajo alkilni katalizatorji ter natrijev in kalijev hidroksid. Največja prednost je, da so potrebne nižje temperature v primerjavi s termično reciklažo. Slabi lastnosti te tehnologije recikliranja polimernih kompozitov sta visoka začetna investicija v opremo in vzdrževanje tehnološkega procesa predelave [4, 12].

2.2 Poliamid (PA)

Poliamidi, poznani pod kratico PA, so termoplastični polimeri, katere se sintetizira po postopku polikondenzacije kislin in diaminov, drugi proces polimerizacije poliamidov kot takih poteka z odpiranjem cikličnih amidov. Poliamide poimenujemo na podlagi kemijske verige in postavitev monomera. Glede na konstitucijo verige so alifatski poliamidi, ki jih poimenujemo tudi najloni, močno podobni proteinom, saj v obeh zaznamo hidrogenske vezi. Lastnosti poliamidov lahko močno modificiramo in spremenimo, če zamenjamo aromatske monomere z alifatskimi monomeri. Polikaprolaktan je bil razvit leta 1938 s strani nemškega kemika Paula Schlacka za potrebe podjetja IG Farben. V enakem časovnem obdobju je znanstvenik in kemik Kohei Hoshino uspešno izvedel sintezo najlona 6. Sinteza novega materiala je rezultirala v produkciji 3.500 ton na letni ravni, dobil pa je komercialno ime Perlon. Sprva je bil polimerni material uporabljen pri proizvodnji umetnih ščetin. Zabeleženo je, da so kasneje z razvojem najlona in njegovih lastnosti začeli material uporabljati v vojaške namene kot vrvi za padala in transport. Razvoj je v času odkritja narekovala vojna, odgovor sovjetske unije je bila postavitev produkcijske izdelave najlona v letu 1948 [13]. Svetovna proizvodnja najlona, tako na industrijski kot na laboratorijski ravni, poteka s postopkom polikondenzacije iz diaminov in kislin. Aromatske kisline imajo visoko nagnjenost k produkciji nezaželenih kemijskih derivatov iz stranskih reakcij. Sposobnost diaminov je, da lahko reagirajo sami s sabo, kar rezultira v sintezi treh funkcionalnih komponent. Vse te stranske reakcije so pri sintezi zelo pomembne, kadar so večje količine prostih amidov izpostavljene visokim temperaturam med reakcijo. S podrobnim dovajanjem in spremljanjem vsebnosti in časa prisotnosti spojin se izogibamo nastajanju stranskih verig in dovedemo toliko diamida, kot ga potrebujemo za sintezo. Prisotnost vode pri sintezi je zelo nizka v želji po boljšem ravnovesju pri formiranju polimernih verig. Slika 4 prikazuje kemijski zapis sinteze poliamida 6. Na industrijski proizvodni ravni se sinteza izvaja v reaktorjih modela avtoklav. Potek reakcije je podrobno časovno nadzorovan, prav tako se spremlja temperaturo in tlak v reaktorju. Pred vstopom v reaktor se spojine zmešajo do homogene faze in s tem se izognemo nastanku oligomerov. Zadnji korak polimerizacije je, da se temperatura v reaktorju zviša, tlak se zniža in izvede se polikondenzacija [14, 15].



Slika 4: Sinteza poliamida 6 [15]

2.2.1 Lastnosti poliamida 6 (PA6)

Kemijska konstrukcija in pogoji, pod katerimi je potekala polimerizacija, so vzrok, da imajo poliamidi širok spekter mehanskih in termičnih lastnosti, kateri jih uvrščajo v sam vrh inženirskih polimernih materialov. Različne lastnosti PA6 so v dobršni meri odvisne od stopnje kristaliničnosti. Zaradi dobrih mehanskih in kemijskih lastnosti osnovnega materiala srečamo prav PA6 kot osnovno matrico pri izdelavi termoplastičnih kompozitov. Skupaj z ojačevali, navadno so to steklena ali ogljikova vlakna, lahko dosežemo konvencionalnim kovinam konkurenčne kompozitne materiale, ki pa so že prodrle v konvencionalno rabo. PA6 je inženirski material zaradi svojih dobrih lastnosti, ki so [16]:

- visoka mehanska trdnost,
- visoka trdota, togost,
- dobra obstojnost proti utrujanju,
- dobra udarna žilavost,
- dobra obstojnost proti obrabi,
- visoka električna izolativnost in
- obstojnost v stiku z gorivi, olji in kislinami.

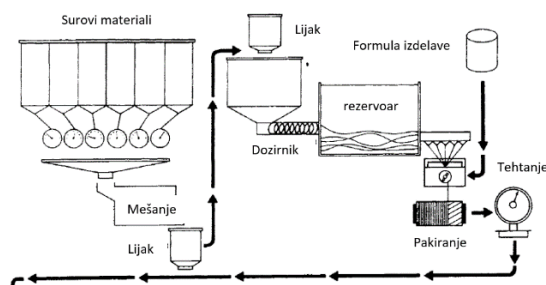
PA6 ima kljub vsem prednostim, ki ga odlikujejo kot uspešen in široko uporabljen material, veliko slabost, saj ni odporen na UV žarke. Potrebe po boljših UV lastnostih so privedle do dodajanja UV stabilizatorjev za doseganje boljše UV obstojnosti. Modifikacija PA6 z raznimi dodatki lahko spremeni in izboljša mnogo lastnosti, med drugim dobimo tudi ognje obstojen material, ki je primeren za uporabo v električni industriji [13, 17].

2.2.2 Uporaba poliamida 6

Predelovalna industrija se načeloma pri predelavi PA6 poslužuje tehnološkega postopka brizganja in ekstrudiranja. Osnovne predelovalne lastnosti polimernega materiala so odvisne od viskoznosti in indeksa tečenja. Brizganje je najpogostejši tehnološki proces predelave, kjer pa je potrebno upoštevati nekaj smernic za kontinuirano proizvodnjo. Priporočilo je, da je razmerje polža na brizgalnem stroju v razmerju 18:1 do 20:1 in s postopnimi prehodi, tako dosežemo dobro homogenost materiala in nizke strižne napetosti. Orodje za brizganje je proizvedeno iz primerne orodnega jekla glede na dizajn gravure in je temperirano na 50–90 °C. Pred predelavo je potrebno PA6 posušiti do 0,20 % vsebnosti vlage, nekje od 2 do 4 ure na 80 °C, predelovalne temperature so med 260–280 °C. Aplikacije, v katerih lahko najdemo PA6, so komponente avto industrije, kjer se pogosto pojavi kot kompozit, elektronska in električna branža, industrijske rešitve na področju vodil, kjer je visoko trenje in obraba, motoristična industrija in v zadnjem času je močan porast izdelave zaradi vse večjega povpraševanja po ročnem baterijskem orodju. Tudi v prihodnje se bo poraba tega materiala še poviševala, saj je zaradi dobrih lastnosti primeren za osnovno in kompozitno uporabo [16, 17].

2.3 Steklena vlakna

Steklo je surovina, ki nas spremlja že velik del zgodovine kot eden iz med krovnih revolucionarnih materialov. Po podatkih začetki proizvodnje stekla segajo nekje 4000 let nazaj najverjetneje na današnje območje Egipta. Ugotovljeno je bilo, da je proizvodnja stekla potekala v pečeh, ki so jih uporabljali za žganje gline pri izdelavi posod. Zametki uporabe stekla so zabeleženi kot dodatni okras, ki so ga uporabljali pri izdelavi nakita in vrčev. Inženirsko steklo kot ga poznamo danes, je bolj moderen izum (slika 5) in sega v uporabni obliki v leto 1939. Podjetji Owen-Illinois in Corning Glass Works sta združili moči in ustanovili novo podjetje Owens-Corning Fiberglas Corporation. Današnja sodobna industrija proizvodnje steklenih vlaken je večmilijonska in obsega vse vrste (tekstilna, kontinuirana ...) steklenih vlaken. Lastnost stekla, da ga lahko obdelujemo z vlečenjem, je rezultat viskoznosti le-tega. Nad temperaturo steklastega prehoda (T_g), lahko opazimo Newtonovo viskoznost, kjer je napetost linearna v primerjavi s hitrostjo deformacije, na podlagi te lastnosti so proizvedena steklena vlakna. Proizvodnja steklenih vlaken se začne s suhim mešanjem kremečevega peska (SiO_2), apnenca, borove kisline in raznih dodatkov, kot so glina, premog, fluridi ... Dobljena zmes se nato dovede v steklarske peči, kjer se pri visoki temperaturi, ki je odvisna od različne proizvodnje steklenih vlaken, stali. Temperatura predelave stekla je zelo odvisna od željenih lastnosti in uporabe končnih vlaken, vendar se načeloma giblje okoli 1250 °C. Steklasta zmes nato potuje do produkcijske linije, kjer poteka vlečenje steklenih vlaken, ki jih lahko takoj uporabimo in dovedemo v proizvodnjo kompozita ali pa proizvedejo drobno frakcijo stekla (velikosti frnikol), ki ga potem ponovno predelajo v steklena vlakna z vlečenjem. Steklena vlakna daljših dimenzij so proizvedena z gravitacijskim ekstrudiranjem, kjer skozi luknje pronica steklena masa, ki jo nato ohladimo z vodo. Zadnja stopnja produkcije zajema dodajanje zaščitne plasti in rezanje na željeno velikost ali navijanje za izdelavo kontinuiranih vlaken. Premer steklenih vlaken se giblje od 5 do 20 μm in je produkt viskoznosti stekla in premera lukenj pri gravitacijskem ekstrudiranju. Negativna lastnost produkcije steklenih vlaken je deformacija površine, kar pa povzroča poškodba orodja za gravitacijsko ekstrudiranje (luknje, kjer prehaja masa). Posledica poškodb so delci, ki niso primerno stopljeni, sprememba hitrosti, sprememba viskoznosti, abrazija ipd., zato je pomembno redno vzdrževanje in nadzor tehnološkega procesa [5, 18, 19, 20].



Slika 5: Tehnološki proces proizvodnje steklenih vlaken [20]

2.3.1 Lastnosti steklenih vlaken

Sestavine, uporabljene za proizvodnjo steklene taline, so poglavitnega pomena pri določanju in doseganju lastnosti steklenih vlaken. V primerjavi z lastnostmi ostalih anorganskih vlaken zasledimo, da imajo steklena vlakna precej nižjo gostoto. Natezna napetost je zelo visoka in je v določenih aplikacijah višja od konvencionalnih kovin. Polimerni kompoziti, ki kot ojačevala uporabljajo steklena vlakna, so primerni za ognje obstojne aplikacije, saj je steklo anorganski material in prenaša visoke temperature. Odporna so proti večini kemijskih spojin in bakterijskim obremenitvam. Pri predelavi ni potrebno sušenje, saj steklena vlakna niso hidrofozna in ohranjajo zelo dobro dimenzijsko in mehansko obstojnost tudi v vlažnih pogojih. Nizek koeficient linearnega temperaturnega raztezka in visoka toplotna prevodnost sta razloga za dobre toplotne lastnosti vlaken. Predelovalci polimernih materialov se poslužujejo uporabe steklenih vlaken v kompozitih zaradi zgoraj naštetih lastnosti. Predelovanje poteka predvsem s tehnološkim postopkom brizganja in ekstrudiranja, kjer pa je bilo ugotovljeno, da zaradi svoje trdote prihaja do večje obrabe strojnih komponent. Izkazalo se je, da pri predelavi poteka visoka abrazija na polža, šobo in orodje, kar zahteva redne preglede in vzdrževanje komponent [20].

2.3.2 Uporaba steklenih vlaken

Na trgu se pojavljajo v različnih dimenzijah in oblikah (slika 6, slika na sredini). Najbolj komercialno uporabljena in razširjena steklena vlakna so kontinuirana, prepletena, rezana in večja v obliki preproge. Za kompozitne ojačitve se uporabljajo rezana vlakna v velikosti med 3 in 50 mm. Tkanine in mate iz steklenih vlaken se uporabljajo za izdelavo kompozitov z naključno orientacijo večjih površin, kot so večje komponente v avtomobilski in letalski industriji. Uporaba je široka, saj so kompoziti s steklenimi vlakni bistveno cenovno dostopnejši v primerjavi z ogljikovimi vlakni. V avtomobilski industriji (slika 6, leva slika) se uporabljajo predvsem v termoplastičnih kompozitih za komponente, kot so karoserijske komponente, nosilci odbijačev, sistemi za dovod zraka, pokrovi motorja, ohišja svetil ... [18]. V letalski in navtični industriji se uporabljajo predvsem za krila letal, rotorje helikopterjev, trupe komercialnih, ribiških in vojaških plovil, jambore jadrnic ... Velik trg, ki se je razvil v zadnjih letih, predstavlja gradbeništvo (slika 6, desna slika), kjer se uporabljajo steklena vlakna kot ojačevalo pri izdelavi kopalniških kadi, pregradnih panelov, vrat, oken, betonskih tlakov ... [21].



Slika 6: Pokrov motorja, steklena vlakna in z vlakni ojačen beton [22, 23, 24]

2.4 Ogljikova vlakna

Začetki razvoja ogljikovih vlaken segajo v leto 1879, kjer jih je znanstvenik in izumitelj Tomas Edison uporabil pri takratnem razvijanju žarnice s tako imenovano žarilno nitko. Ogljikova vlakna so postala zanimiva velikemu spektru raziskovalcev in so se skozi leta razvila do te mere, da so danes dobro komercializirana. Polimerna industrija se poslužuje uporabe ogljikovih vlaken predvsem zaradi njihovih izjemnih mehanskih in kemijskih lastnosti. Ogljikova vlakna kot ojačevala se uporabljajo v kombinaciji več matric, in sicer [25]:

- polimerna matrica,
- kovinska matrica,
- keramična matrica,
- ogljikova matrica.

Ogljikova vlakna so zelo prilagodljiv material in ga lahko potrošnik individualno prilagodi svojim potrebam, da doseže željene lastnosti, ki ustrezajo končnemu produktu in dotičnemu tehnološkemu procesu predelave in vgradnje le-teh. Uporaba navedenih vlaken se sunkovito povečuje, kar je rezultat prodiranja na širši spekter vsakodneвне uporabe. V letu 2014 je bila ocena tega trga okoli 1,98 milijarde ameriških dolarjev, celoten trg kompozitov, ojačenih iz ogljikovih vlaken, pa je znašal 16,6 milijarde ameriških dolarjev. V letu 2022 je bila zabeležena vrednost trga ogljikovih vlaken 4,66 milijarde dolarjev. Komercialno pridobljena ogljikova vlakna so proizvedena po dveh postopkih, in sicer po postopku poliakrilonitrila (PAN) ali smole. Postopek PAN poteka na podlagi polimerizacije PAN ali njegovega kopolimera. Po polimerizaciji navedenega poteka mešanje in vlek ogljikovih vlaken. Produkt se nato stabilizira pri temperaturi 200–300 °C in kasneje poteče reakcija karbonizacije pri temperaturi 1000–1700 °C. S kontinuirano temperaturno obdelavo pri procesu dosežemo zvišanje modula in vsebnosti ogljikovih vlaken. Komercialno pridobljena ogljikova vlakna iz PAN so pridobljena po postopku suspenzijske in raztopinske polimerizacije, redkeje se uporablja emulzijska polimerizacija [25, 26].

Postopek pridobivanja ogljikovih vlaken z metodo smole je podoben zgoraj omenjenemu postopku. Za izdelavo ogljikovih vlaken je potrebno najprej zagotoviti primerna vlakna, ki jih najprej obdelamo s tehnološkim postopkom predenja vlaken, nato sledi stabilizacija pri temperaturi okoli 350 °C. Po končani stabilizaciji je naslednja obdelava vlaken karbonizacija, kjer s pomočjo plina argona ali dušika in segrevanja do okoli 2000 °C pridobimo ogljikova vlakna. Pri omenjeni metodi je ustaljena molekulska masa od 200 do 300 g/mol. Smola iz nafte in premogovega katrana je izotopna v naravi, zato sta materiala kot nalašč primerna za izdelavo ogljikovih vlaken za splošno uporabo, ki je zasnovana na osnovi smole. Za doseganje višje kakovosti ogljikovih vlaken na osnovi smole je potrebna dodatna tehnološka obdelava le-te. S to metodo predelave je prav tako mogoče doseči optimalno kakovost ogljikovih vlaken za potrebe kupcev [26].

2.4.1 Lastnosti ogljikovih vlaken

Polimerni in drugi kompoziti, ojačeni z ogljikovimi vlakni, so zelo razširjeni zaradi svojih izjemnih mehanskih lastnosti. Pri proizvodnji visoko inženirskih produktov, kjer sta velika specifična trdnost in modul potrebna, so ogljikova vlakna prava izbira. Trdnost in togost kompozita je odvisna od orientacije in vsebnosti ogljikovih vlaken. V orientaciji vzdolž ogljikovih vlaken so mehanske lastnosti precej višje v primerjavi s prečno orientacijo vlaken, kjer so znatno nižje. Vsebnost vnosa in orientacija ogljikovih vlaken sta v veliki meri odvisna od zahtev in smeri obremenitev končnega produkta. Ogljikova vlakna na osnovi smole dosegajo višjo toplotno prevodnost v primerjavi z vlakni, ki so proizvedena na osnovi PAN. Polimerni kompoziti, ojačeni z ogljikovimi vlakni, so bolj obstojni na utrujanje materiala v primerjavi z lesom, kovino, steklom ... V primerjavi z ostalimi vlakni so ogljikova vlakna s svojimi vrhunskimi lastnostmi prva izbira proizvajalcev pri iskanju visokih mehanskih in kemijskih lastnosti [27].

2.4.2 Uporaba ogljikovih vlaken

Ogljikova vlakna v polimernih kompozitih so se sprva uporabljala za ultra lahke visoko inženirske produkte (slika 7), kjer se je zagotavljala nizka gostota in visoka trdnost ter modul. Ogljikova vlakna in njeni kompoziti so se sprva uporabljali v vojaški industriji za potrebe letalstva in kot sestavni deli satelitov, vojaških vozil, tankov, konstrukcij za vesoljske solarne panele, dirkalnih avtomobilov in motociklov, športne opreme. Omejitev uporabe ogljikovih vlaken je njihova cena, vendar se kljub temu širijo na vsa področja uporabe. Danes uporabljamo omenjena vlakna in njihove kompozite tudi v navtiki, komercialni proizvodnji avtomobilov, gradbeništvu, športni opremi, energetiki, vetrnih elektrarnah in še na mnogih drugih področjih. Trg in produkcija ogljikovih vlaken in polimernih kompozitov na njihovi osnovi sta precej finančno zahtevna zaradi samega tehnološkega procesa, kjer se porabi veliko energije [28].



Slika 7: Strukturno ogrodje avtomobila v celoti izdelano iz kompozita z ogljikovimi vlakni [29]

2.5 Dodatki – kompatibilizatorji

Polimerna mešanica je skupek dveh ali več makromolekularnih substanc, ki so lahko polimerne ali kopolimerne narave. Mešanico lahko karakteriziramo kot zmožno ali nezmožno za homogeno mešanje. Kadar imamo mešanico, ki se ne zmeša, se poslužimo procesa kompatibilizacije. S pomočjo kompatibilizatorjev poteče omenjen proces, v katerem pride do modifikacije medfaznih površin polimernih mešanic. Rezultat omenjenega procesa je znižanje medfazne napetosti, sprememba formacije in morfološka stabilizacija. Razlogi, da nekateri polimerni materiali med sabo niso združljivi, so različni, a navadno se nanašajo na naslednje [16]:

- molekulska masa,
- distribucija molekulske mase,
- temperatura,
- tlak,
- kompozicija in
- notranje napetosti.

Pri procesu dodajanja kompatibilizatorja pri predelavi polimernih mešanic imajo dodatki tri glavne naloge. Pomembna je uravnava medfaznih napetosti, da doseže določeno raven disperznosti. Zagotoviti je potrebno morfologijo med procesom proizvodnje zlitine, ki bo zagotovila optimalno strukturo med procesom formacije polimera. Izboljšane lastnosti so odvisne tudi od adhezije med fazami v trdnem stanju mešanice. Tehnološki proces predelave in vnosa kompatibilizatorjev načeloma poteče z dvema metodama. Z dodajanjem, kjer dodamo tretji element, ki ga lahko mešamo in je združljiv s primarnima komponentama. Dodatek je lahko sestavljen tako, da zajema dve različni fazi, kjer je vsaka združljiva v našem primeru z enim polimernim materialom. Druga metoda predelave dodatkov poteka z reakcijsko kompatibilizacijo, kjer se uporabijo trans, graft, blok in zamrežene formacije kopolimera in kemijsko mehanične reakcije, pri katerih prihaja do odpiranja in preureditve verig. Različno dodajanje rezultira v unikatne lastnosti. Sodobni kompatibilizatorji, ki so komercialno v uporabi, imajo v svoji sestavi do kar šest polimernih komponent. Z višjim številom polimernih komponent dosežemo višjo medfazno interakcijo. Priljubljen polimerni material, ki ga uporabljamo za kompozite in posledično vnašamo vanj kompatibilizatorje, je PA6. Obstaja več potencialnih reakcij, ki lahko potečejo med termično obdelavo, ko dodamo kompatibilizator PA6. Reakcija poteče, kadar je prisoten PA6 in funkcionalen anhidrid, kjer je reakcija med anhidridom in končnim delom verige PA6, ki vsebuje amid. Reakcija poteče zelo burno in rezultat je formacija amida. Dokazano je bilo, da lahko poteče kondenzacija med kislino in amidnim koncem verige PA6 po koncu reakcije, rezultat tega so daljše poliamidne verige. Kot dodatek pogosto zasledimo, da se pri polimernih kompozitih dodaja antioksidant, ki izboljša in naredi bolj obstojno barvo, v kolikor je izpostavljena svetlobi in toploti. Antioksidanti so kompatibilni s termoplasti, duroplasti, elastomeri ...[16, 30].

Kompatibilizator, kot je stiren melaninski anhidrid (SMA), se uporablja, da inženirskim polimerom izboljša termično in dimenzijsko obstojnost in zagotovi dobro površinsko adhezijo. Degradaciji končnega produkta se izognemo, če uporabimo temperaturo predelave pod 280 °C in se izognemo visokim strižnim napetostim. Stiren etilen butilen stiren (SEBS) vsebuje veliko funkcionalnih skupin in je prav tako uporabljen v inženirskih polimerih, saj ima dobro adhezijo s polarnimi substancami. Nekaj zgoraj naštetih kompatibilizatorjev se v sodobni predelovalni industriji vsakodnevno uporablja, saj je dodajanje in mešanje kompatibilizatorjev del vsakega komercialnega tehnološkega postopka, da dobimo polimerne kompozite za visoko zahtevne aplikacije [16, 31].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

Za namen diplomskega dela smo uporabili spodaj navedene materiale pri izvedbi testov:

- recikliran poliamid 6, ojačen s 50 % steklenih vlaken (PA6 GF50, Durethan BKV50H3.0 donacija podjetja Turnaplast, Slovenija, proizvajalec Lanxess, Nemčija),
- steklena vlakna iz recikliranega nenasičenega poliestra (donacija podjetja Technol, Slovenija),
- ogljikova vlakna, pridobljena iz recikliranega duroplasta, sestavni deli vetrnih elektrarn (donacija podjetja Carbon Clean Up, Avstrija),
- kompatibilizator stiren maleinski anhidrid (SMA Xiran SZ 15170, proizvajalec Polyscope, Nizozemska).

Iz zgoraj navedenih surovin smo v različnih razmerjih z dvopolžnim ekstruderjem (Labtech) pripravili pet različnih vzorcev, ki so prikazani v spodnji tabeli 1.

Tabela 1: Prikaz sestave posameznih materialov v vzorcu

Vzorec	Polimer PA6 GF50 (%)	Reciklirana steklena vlakna rGF (%)	Reciklirana ogljikova vlakna rCF (%)	Kompatibilizator Xiran SZ 15170 (%)
822_2023_0164_00	100	0	0	0
822_2023_0164_01	90	8	0	2
822_2023_0164_02	83	0	15	2
822_2023_0164_03	89	5	4	2
822_2023_0164_04	87	10	1	2

3.2 Proces priprave vzorcev

Vzorec smo pripravili tako, da smo s pomočjo precizne tehtnice (Kern ew) stehali zgoraj določene ustrezne vrednosti za posamezni vzorec. Reciklirana ogljikova in steklena vlakna smo zmešali skupaj, enako smo pripravili recikliran poliamid (PA6), ki že vsebuje 50 % steklenih vlaken in kompatibilizator SMA (Xiran SZ 15170). Mešanje vlaken in matrice je potekalo posebej, kar je tudi razvidno s spodnje slike 8, zaradi kasnejšega tehnološkega postopka ekstrudiranja.



Slika 8: Priprava mešanice vlaken in matrice

3.2.1 Kompavndiranje vzorcev

Kompavndiranje je potekalo tako, da smo s pomočjo dvopolžnega korotirajočega ekstruderja znamke Labtech-LTE, ki ima polž premera 20 mm in L/D razmerje 44, ustvarili filament, ki smo ga nato vodili skozi kopel, kjer je potekalo ohlajanje do granulotorja. Doziranje materiala na ekstruderju je potekalo s pomočjo gravimetričnih dozirnikov, kjer smo nastavili ustrezne parametre za vsak vzorec posebej. Reciklirana ogljikova in steklena vlakna smo pri procesu predelave dodajali kasneje s pomočjo stranskega dovoda v ekstruder. Pogoji predelave so bili postavljeni pri vseh vzorcih enako in so predstavljeni spodaj v tabeli 2:

Tabela 2: Temperaturni profil ekstrudiranja

Temperaturni profil ekstrudiranja										
T _{šoba} (°C)	T ₁₀ (°C)	T ₉ (°C)	T ₈ (°C)	T ₇ (°C)	T ₆ (°C)	T ₅ (°C)	T ₄ (°C)	T ₃ (°C)	T ₂ (°C)	T ₁ (°C)
270	270	270	270	265	265	265	260	255	250	240

- Obrati ekstrudiranja: 200 min⁻¹.
- Gravimetrično doziranje: 5 kg.

Filament smo po ekstrudiranju vodili skozi vodno kopel do granulotorja (Scheer), kar je prikazano na spodnji sliki 9, kjer smo s pomočjo hitrosti rotorja in noža nastavili rezanje filameta in dobili granulat. Velikost dobljenih granul je znašala dolžine okoli 4 mm in premera 3 mm.



Slika 9: Proces kompavdiranja vzorcev na ekstruderju

3.2.2 Brizganje testnih epruvet

Po končanem kompavndiranju vseh vzorcev in pridobitvi granulata je sledilo sušenje. Vzorce smo vstavili v sušilno komoro (Memmert), kjer smo sušili granulata na temperaturi 90 °C. Sušenje je potekalo do doseganja 0,1 % vlažnosti vzorcev. Brizganje testnih epruvet po standardu ISO 527 in 178 je potekalo na stroju Krauss Maffei CX 50-180. Omenjen brizgalni stroj dosega 490 kN zapiralne sile in premer polža 30 mm. Brizgali smo 80 paralelek za vsak vzorec posebej, od tega je bilo 15 testnih epruvet z zarezo po standardu (ISO 179) za izvedbo preizkusa udarne žilavosti. Na spodnji sliki 10 sta prikazani testni epruveti – leva po standardu ISO 178 dimenzij 80 x 10 x 4 mm in desna po standardu ISO 527 širine 5 mm in debeline 2 mm.



Slika 10: Testni epruveti skupaj z dolivkom

Na brizgalnem stroju smo nastavili enake izhodiščne parametre in temperature brizganja za vse vzorce, ki so predstavljeni spodaj v tabeli 3 in tabeli 4.

Tabela 3: Temperaturni profil brizganja

Temperaturni profil brizganja					
T _{orodje} (°C)	T _{šoba} (°C)	T ₄ (°C)	T ₃ (°C)	T ₂ (°C)	T ₁ (°C)
80	270	270	265	260	255

Tabela 4: Parametri brizganja

Parametri brizganja	Vrednosti
Pot plastificiranja (mm)	18
Dekompresija (mm)	1
Obrati plastificiranja (min ⁻¹)	50
Protitlak plastificiranja (bar)	25
Točka preklopa (mm)	4
Naknadni tlak (bar)	500/1200/100
Čas trajanja naknadnega tlaka (s)	1/10/1
Hitrost brizganja (mm/s)	50; zadnja 2mm 20
Čas hlajenja (s)	10

Nabrizgane testne epruvete smo nato odstranili iz dolivkov in jih ustrezno označili ter shranili za nadaljnjo analizo v laboratoriju za karakterizacijo, enako smo storili za vseh pet vzorcev. Slika 11 predstavlja postopek izmeta testne epruvete iz orodja stroja.

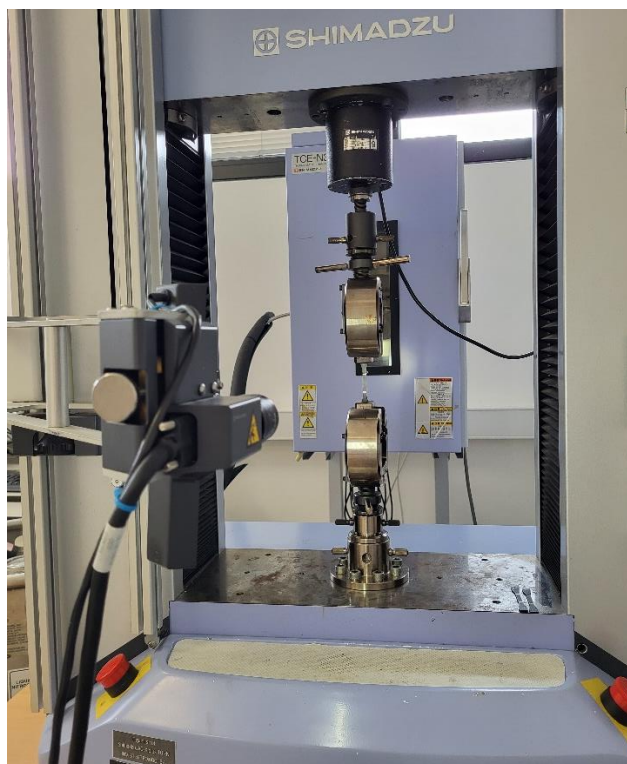


Slika 11: Brizganje testnih epruvet

3.3 Metode karakterizacije

3.3.1 Merjenje nateznih lastnosti polimera

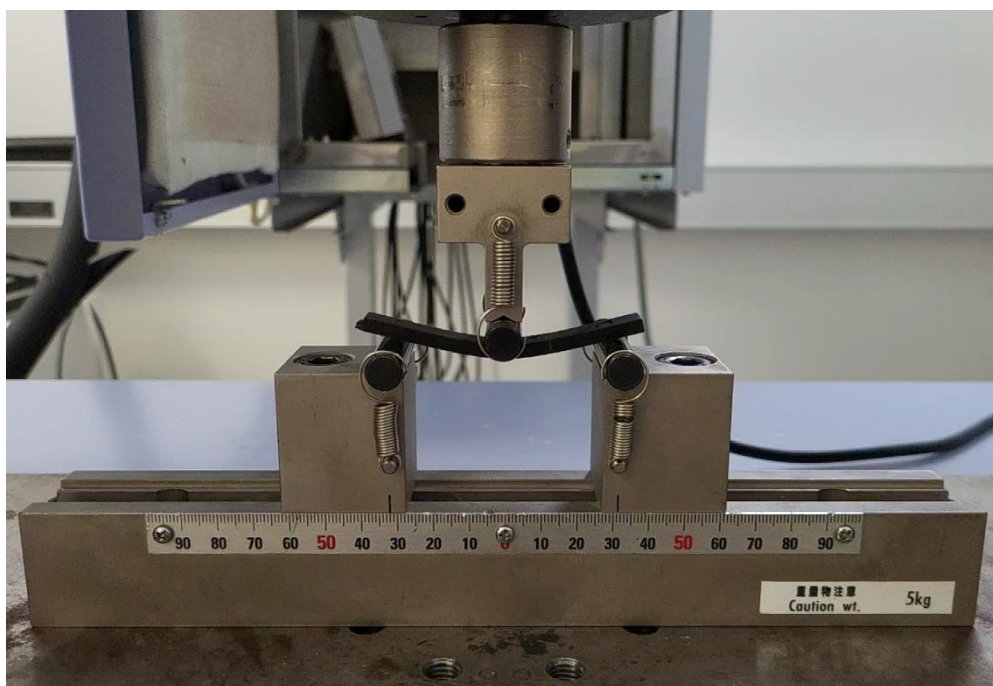
Natezni test je osnovni mehanski preizkus polimernega materiala, kjer lahko opazujemo in določamo trdnost, togost, deformacijo, duktilnost in absorpcijo energije, ki pa je odvisna od hitrosti raztezka pri testiranju. Postopek preizkušanja natezne trdnosti je v celoti standardiziran in se pri konvencionalni meritvi izvaja na podlagi standarda ISO 527. V primeru, da meritev poteka z večnamenskim preizkušancem, se poslužimo standardu ISO 3167. Testno epruveto vzorca vpnemo v pritrdilne čeljusti na dveh točkah, ki sta med sabo oddaljeni 50 mm. Preizkušanca obremenimo po z-osi s konstantno hitrostjo do njegove porušitve. Pogoji meritve so 23 °C in relativna vlažnost okoli 50 %. Med potekom preizkusa se vseskozi meri sila (F), s katero sta obremenjena preizkušane in raztezek (ΔL), ki se spremlja do porušitve. Rezultat dobimo načeloma podan kot napetost (σ – sila na enoto površine) in deformacijo (ϵ – sprememba dolžine v odstotkih). Za vsak posamezni vzorec smo preizkušali pet paralelek, in sicer po standardu ISO 527, epruvete so bile v skladu s pogojem 1BA, tako da smo razpon čeljusti nastavili na 50 mm. Te meritve smo izvedli na tako imenovanem trgalnem stroju znamke Shimadzu, AG-X, plus 10 kN, ki ima območje merjenja od 10 N do 10 kN. S pomočjo kamere in označb na testni epruveti smo spremljali deformacijo. Nastavili smo hitrost nateznega testa na 2 mm/min do raztezka 0,4 % in nadaljnjih 50 mm/min do porušitve. Na spodnji sliki 12 je prikazan trgalni stroj med meritvijo, kjer je vidna tudi kamera.



Slika 12: Trgalni stroj Shimadzu AG-X

3.3.2 Merjenje upogibnih lastnosti polimera

Metoda merjenja upogibnih lastnosti se uporablja za determinacijo upogibnih lastnosti materiala. Pri poteku meritve na preizkušanca vpliva zunanja sila, ki povzroča tlak in točkovno obremenitev do dosega skrajšanja testne epruvete vzorca. Preizkušanec, ki ga testiramo, lahko ima obliko pravokotne prizme, valja ali cevi. Upogibni test se izvaja pri določanju lastnosti v gradbeništvu, tornih ležajih, tesnilih in polimerih. Metoda določanja upogibnih lastnosti je standardizirana in se uporablja ISO 178 za polimerne materiale. Metoda poteka tako, da se preizkušanca položi med dve podporni točki, nato se obremenjuje z vrha na površino preizkušanca. Obremenitev z vrha poteka z ene ali dveh točk do porušitve vzorca. Rezultat poteka metode prikazuje maksimalno upogibno trdnost, upogibni E modul ter upogibni raztezek pri porušitvi. Te meritve smo izvedli prav tako na trgalnem stroju Shimadzu AG-X, uporabili smo tritočkovno metodo. Uporabili smo vzorčno epruveto dimenzij 80 x 10 x 4 mm, kjer smo nastavili podporni točki na 32 mm na vsako stran od sredine preizkušanca. Vzorec smo vstavili na podlogo tako, da je izmetna stran gledala navzgor, prav tako smo ga enakomerno poravnali. Nastavili smo točko obremenitve 2 mm nad vstavljenim vzorcem pred začetkom meritve. Za posamezni vzorec smo izvedli 5 paralelek, kar je razvidno s spodnje slike 13, ki prikazuje preizkušanec med testom.



Slika 13: Metoda upogibnega preizkusa

3.3.3 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Dinamična mehanska analiza je metoda analize, ki sodi v skupino termomehanike. Kot nam že ime pove, se na podlagi te analize merijo mehanske lastnosti. Metoda uporablja funkcijo časa in temperature ter vnos mehanske obremenitve na preizkušanca za doseganje rezultata mehanskih lastnosti materiala. Z metodo DMA smo preučevali viskoelastične in mehanske lastnosti v odvisnosti od vzbujene deformacije. Metoda poteka tako, da željeni preizkušanec obremenimo s sinusoidno obremenitvijo s frekvenco do 10 Hz, kjer je amplituda 0,02 mm, in nato spremljamo in merimo odziv vpetega vzorca. Rezultati meritev se prikažejo kot funkcija časa in temperature. Dinamična mehanska analiza se uporablja za določanje togosti in dušenja polimernega materiala. Pomembni analitični podatki te metode analize, ki jih merimo in dobimo, so:

- dinamični E modul (E'),
- modul izgub (E''),
- faktor izgub ($\tan \delta$),
- vpliv polnil,
- temperatura steklastega prehoda in sekundarne prehode,
- vpliv frekvence,
- lezenje,
- in stabilnost dimenzij.

Dinamični E modul predstavlja elastični odziv pri deformaciji, modul izgub predstavlja plastični ali viskozni odziv prav tako pri deformaciji. Faktor izgub, ki poteka med napetostjo in deformacijo, nam predstavlja sposobnost materiala na dušenje vibracij pri obremenitvi. Meritev je potekala na dinamičnem mehanskem analizatorju znamke Perkin Elemer, (DMA 8000) tako, da smo uporabili vzorčno epruveto (ISO 527), ki je bila vpeta tritočkovno v prižemo. Pri vpetju je potrebno preizkušanec poravnati po višini in širini precizno na sredino. Po kalibraciji naprave se z moment ključem privijačijo prižeme, kjer je potrebna posebna pozornost na sredinsko merilno prižemo. Preizkušanec smo segrevali pri 2 °C/min od 25 °C do 220 °C v zračni atmosferi. Za posamezni vzorec smo analizirali eno paralelko, na spodnji sliki 14 je prikazan uporabljen dinamični mehanski analizator.



Slika 14: Dinamični mehanski analizator Perkin Elemer

3.3.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Diferenčna dinamična kalorimetrija je metoda analize, kjer določimo količino energije, ki se med potekom analize sprosti ali porabi pri kemijski ali fizikalni pretvorbi materiala. Merjenje zajema spremljanje toplotnih prehodov, kjer prihaja do spremembe lastnosti preizkušanca v odvisnosti od časa ali temperature. DSC analiza poteka po naprej določeni temperaturni metodi, kjer lahko na podlagi znane baze podatkov in meritve toplotnega pretoka določimo in primerjamo materiale. Na podlagi DSC metode lahko določamo naslednje:

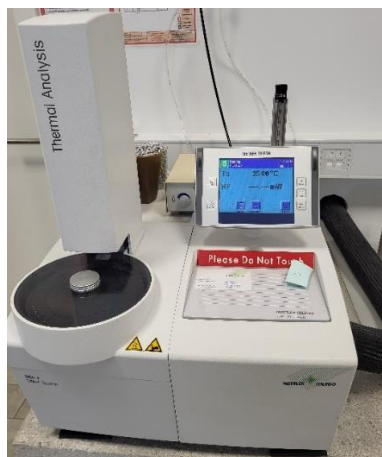
- temperatura tališča (°C),
- temperaturo kristalizacije (°C),
- temperaturo steklastega prehoda (°C),
- talilna entalpija (J/g),
- entalpijo kristalizacije (J/g),
- toplotno kapaciteto,
- stopnjo kristaliničnosti (%).

Analizna metoda DSC je primerna za študije polimernih materialov, kot so: termoplasti, duroplasti, elastomeri, lepila, zdravila, kompoziti. Meritev smo izvedli na DSC-ju (Mettler Toledo, DSC2), ki je prikazan spodaj na sliki 15. Testni vzorec smo najprej pripravili, kar smo storili tako, da smo majhen kos vzorca vstavili v aluminijast lonček in ga stehali. Aluminijasti lonček je referenca za izvedbo meritev. Stehtan vzorec smo zaprli in nato s pomočjo pokrova in stiskalnice zatesnili in vstavili v napravo DSC. Metoda je bila nastavljena v atmosferi dušika (N₂ 20,0 ml/min), temperaturo smo postopoma zviševali, in sicer od -50 °C do 280 °C. Hitrost segrevanja in ohlajanja je potekala z 10,00 K/min. Na temperaturi 280 °C smo vzorec ohranjali 5 min in ga nato ponovno ohladili do -50 °C. Za posamezen vzorec smo s to metodo analizirali eno paralelko. S pomočjo spodaj prikazane enačbe smo izračunali stopnjo kristaliničnosti ($W_{h,c}$ (%)). Uporabili smo talilno entalpijo za 100 % kristaliničen PA6, ki je znašala 290 J/g, prav tako smo uporabili iz TGA meritev delež PA6, kjer smo odšteli količino kompatibilizatorja in dodanih vlaken.

$$W_{h,c} = \Delta H_m / \Delta H_{m100\%PA6} / xPA6 \times 100 \text{ [%]} \quad (1),$$

pri čemer je:

- ΔH_m - talilna entalpija (J/g),
- $\Delta H_{m100\%PA6}$ - talilna entalpija za 100 % kristaliničen PA6 (J/g),
- $xPA6$ - delež PA6 brez kompatibilizatorjev in vlaken.



Slika 15: Diferenčni dinamični kalorimeter Metter Toledo

3.3.5 Charpy metoda udarne žilavosti

Metoda za določanje udarne žilavosti ali tako imenovanega Charpy testa deluje na podlagi merjenja energije, potrebne, da pride do porušitve preizkuševalnega vzorca. Energija, ki povzroči prelom, se označuje kot joule (džul) na kvadratni meter (**J/m²**), na podlagi tega rezultata se ovrednoti in določi žilavost materiala. Višjo deformacijo kot lahko preizkušane prenese brez preloma zaradi krhkosti, višja je duktilnost materiala. Metoda analize poteka po standardu ISO 179, kjer je lahko preizkuševalna epruveta z ali brez zareze in se zaradi padajoče uteži lahko karakterizira kot simulacija trka. Vzorci so lahko v konfiguraciji z v-zarezo, u-zarezo, zarezo s ključavnico ali brez zareze. Meritev smo izvedli na napravi za merjenje udarne žilavosti (LY-XJJDS), ki ima nihalo, na katerega se fiksira utež, da dosežemo prelom vzorca. Udarne žilavost se določi s porabljeno energijo, ki se zabeleži med meritvijo. V kolikor ni preloma vzorca, meritve ni in potrebna je korekcija uteži nihala. Analizno epruveto vpnemo dvotočkovno na razdaljo 60 mm in na podlagi vrste (z ali brez zareze) določimo orientacijo le-te. Pri vzorcih z v-zarezo smo uporabili utež na nihalu 1 J, pri vzorcih brez zareze pa 5 J. Izvedli smo 10 paralelek za vsak vzorec po standardu ISO 179. Na spodnji sliki 16 je prikazana naprava za določanje udarne žilavosti.



Slika 16: Naprava za merjenje udarne žilavosti (Charpy)

3.3.6 Indeks tečenja taline (MFI)

Metoda določanja indeksa tečenja taline (MFI – Melt mass flow rate) nam podaja masni ali volumski pretok skozi kapilaro oz. reološke lastnosti v staljenem stanju. Meritev je bistvenega pomena za predelavo polimernih materialov in je standardizirana z ISO 1133. Meritev poteka v odvisnosti od temperature in obremenitve na preizkušanca in se poda v enoti g/10 min. Za meritev indeksa tečenja taline smo uporabili napravo (LYI MFI LY-RP), prikazano na sliki 17. Granulatu vzorca smo najprej izmerili vsebnost vlage in ga nato dodali v cilinder na vrhu naprave, ki je bil predhodno segret na 275 °C ali 290 °C, odvisno od vzorca. Napravo smo nato obremenili z batnico in ustrezno utežjo, ki je bila 5 kg ali 10 kg, prav tako odvisno od vzorca. Po segrevanju je poteklo ekstrudiranje vzorca. Za vsak vzorec posebej smo izvedli pet paralelk, ki smo jih nato stehali in na podlagi tega določili povprečno maso dobljenega vzorca in jo podali v g/10 min.



Slika 17: Naprava za MFI – indeks tečenja taline

3.3.7 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrična analiza je testna metoda, s katero spremljamo maso, ki se spreminja med analizo. Masa preizkušanca se spremlja v odvisnosti od temperature in časa, kjer poteka konstantno segrevanje ali ohlajanje. Sprememba temperaturnega profila je že vnaprej določena, prav tako se določi atmosfera (kisik, dušik ...), v kateri poteka meritev. Naprava je sestavljena iz pečice z merilno celico, v katero dodamo vzorec in je med meritvijo prepihujemo s plinom. Prav tako vsebuje naprava izjemno natančno tehtnico, ki ves čas spremlja maso vzorca. S to metodo določamo toplotno odpornost, kemijski pojav, izgube mase, termograf vzorca, spremembo mase v odvisnosti od temperature in časa, izhlapevanje, vsebnosti anorganskih polnil, mešanico polimera, kvaliteto polimera, degradacijo, toplotno stabilnost, oksidacijsko

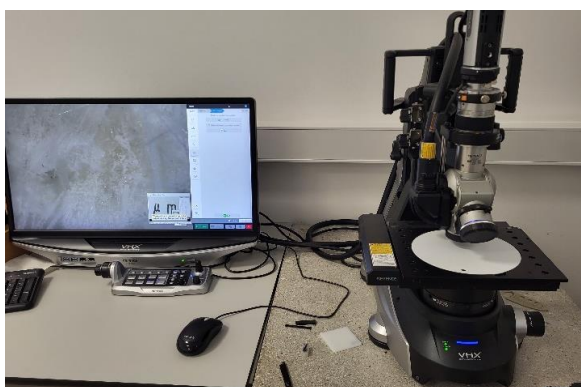
stabilnost ... Za potrebe meritev smo uporabili na sliki 18 prikazano napravo za TGA (Mettler Toledo TGA/DSC 3+), kjer smo uporabili keramični lonček za vstavitve vzorca. Metoda je bila določena na segrevanje od 40 °C do 600 °C v dušikovi atmosferi (N₂, 20 ml/min), nato smo segrevali od 600 °C do 700 °C v kisikovi atmosferi (O₂, 50 ml/min). Na temperaturi 700 °C smo preizkušane ohranjali 30 min. Opravili smo analizo za vsak vzorec in dodana vlakna posebej.



Slika 18: Termogravimetrični analizator TGA (Mettler Toledo)

3.3.8 Digitalni mikroskop

Mikroskop Keyence (VHX 7000) je digitalni mikroskop, ki omogoča povečave od 20 x do 2000 x. Mikroskop zajema tudi programsko opremo za krmiljenje in urejanje slik posameznih površin polimernih in drugih materialov. Mikroskop ima v celoti avtomatizirano krmiljenje po x, z in y osi, omogoča tudi razne ostale funkcije, kot so nagibi leč, različne osvetlitve, 2D in 3D posnetki, meritev dimenzij, meritev hrapavosti, določanje velikosti delcev in drugo. Digitalni mikroskop za doseganje visoke kvalitete posnetkov vsebuje VH-ZST leče. S pomočjo mikroskopa smo preverili interakcijo ogljikovih in steklenih vlaken z osnovno matrico. Vlakna v matrici smo tudi dimenzijsko ovrednotili. Povečava posnetkov je bila nastavljena na 200 μ m. Izvedli smo tudi posnetke ostanka testnega vzorca po meritvi TGA. Posnetke smo izvedli za vsak vzorec posebej, na spodnji sliki 19 je prikazan digitalni mikroskop.



Slika 19: Digitalni mikroskop Keyence (VHX 7000)

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Kompavndiranje in brizganje vzorcev

Pri kompavndiranju vzorcev smo izhajali iz parametrov, navedenih v tabeli 2. Ugotovili smo, da so bili ti parametri primerni za večino na novo kompavndiranih polimernih kompozitov. Pri vzorcu 822_2023_0164_02, ki vsebuje 15 % ogljikovih vlaken, je bil ugotovljen visok tlak na šobi in višja obremenitev pogona ekstruderja. Spremembo lastnostim predelave omenjenega vzorca lahko pripišemo ogljikovim vlaknom, ki smo jih dodajali v polimerno matrico, ki je že v osnovi vsebovala steklena vlakna. Glede na lastnosti ogljikovih vlaken, smo naredili korekcijo na gravimetričnem dozirniku, kjer smo zmanjšali hitrost dovajanja materiala. Pri ostalih štirih vzorcih smo pri predelavi uporabili doziranje materiala 5 kg/uro, medtem smo pri dodajanju ogljikovih vlaken znižali doziranje na 2 kg/uro in tako smo dosegli primeren tlak na šobi naprave za kompavndiranje. Pri vzorcih 822_2023_0164_03 in 822_2023_0164_04, kjer smo dozirali mešanico steklenih in ogljikovih vlaken, smo opazili nekaj težav z doseganjem homogenega doziranja obeh vrst vlaken. Ta težava je nastala zaradi različnih dimenzij recikliranih ogljikovih in steklenih vlaken, kjer so bila ogljikova vlakna krajša in manjših premerov, medtem ko so bila steklena vlakna daljša in večjih premerov. Večja homogenost doziranja bi lahko bila dosežena, če bi uporabili za obe vrsti vlaken posamezne dozirne sisteme ali pa uskladili velikost recikliranih steklenih in ogljikovih vlaken. Dobljen filament smo skozi vodno kopel napeljali do granulatorja, kjer smo večkrat korigirali vlek in hitrost granuliranja, saj so dobljeni filamenti vsebovali različne vsebnosti vlaken. Vsebnost vlaken je močno vplivala na vlek filameta, saj je s prehitrim oz. prepočasnim vlekem prišlo do preloma le-tega. Sušenje smo izvedli na 80 °C, vendar smo 2 uri pred izvedbo brizganja vzorčnega granulata povišali temperaturo na 90 °C, tako smo zagotovili vzorčni granulata z vsebnostjo vlage manj kot 0,1 %. Brizganje vzorčnih epruvet smo izvedli z nastavljenimi izhodiščnimi parametri, prikazanimi v tabeli 3 in tabeli 4. Prav tako kot pri ekstrudiranju smo pri vzorcu s samo dodanimi ogljikovimi vlakni (822_2023_0164_02) spremenili parametre predelave. Naknadni tlak smo nastavili po profilu 1250/1400/100 bar, čas delovanja naknadnega tlaka pa po profilu 1/10/1 s. Pri vzorcu, kjer so dodana samo ogljikova vlakna, je prišlo do hitrejše kristalizacije, posledica tega je bila nepopolna zapolnitev zaradi prahu, ki je del recikliranih ogljikovih vlaken. Tanjša ogljikova vlakna in prah le-teh so rezultirala v povišanju naknadnega tlaka pri predelavi. Med brizganjem testnih epruvet iz vseh pet vzorcev smo bili posebej pozorni na parametre brizganja, in sicer brizgalni tlak in blazinico taline, kar je prikazano v tabeli 5.

Tabela 5: Tlak in blazinica taline pri brizganju

Vzorec	Tlak brizganja (bar)	Blazinica taline (mm)
822_2023_0164_00	~ 750	4,0
822_2023_0164_01	~1190	3,3
822_2023_0164_02	~1750	2,2
822_2023_0164_03	~1450	4,0
822_2023_0164_04	~1240	2,2

Rezultati, ki so prikazani v tabeli 5, kažejo odstopanje vzorca 822_2023_0164_02, kjer je bilo potrebno enako kot pri kompavndiranju tega vzorca izvesti korekcije nastavljenih parametrov, da smo nabrizgali popolnoma zapolnjeno testno epruveto. Iz tabele 5 je razvidno, da se nam spreminjata brizgalni tlak in blazinica taline v odvisnosti od vsebnosti dodanih vlaken. Vzorec 822_2023_0164_00, ki je sestavljen samo iz recikliranega PA6 s 50 % steklenih vlaken, je imel najnižji brizgalni tlak, medtem kot že omenjeno, je vzorec, ki je vseboval poleg PA6 GF50 še 15 % ogljikovih vlaken, dosegel najvišji brizgalni tlak.

4.2 Natezne lastnosti

V tabeli 6 so predstavljeni zbrani podatki, ki smo jih dobili z izvedbo nateznega preizkusa. Pri nateznem testu smo spremljali naslednje spremenljivke: natezni E modul (E_t), natezna trdnost (σ_m) ter raztezek pri natezni trdnosti (ϵ_m) in pretrgu (ϵ_{tb}). Vzorec 822_2023_0164_00, ki ga sestavlja samo recikliran poliamid 6, ojačen s 50 % steklenih vlaken, je imel najvišjo natezno trdnost, in sicer 169,5 MPa. Pri ostalih vzorcih z dodatnimi ojačevali lahko opazimo sunkovito poslabšanje lastnosti. Pri vzorcih 822_2023_0164_02 in 822_2023_0164_04 lahko zasledimo, da je natezna trdnost podobna in znaša okoli 158 MPa, kar je vidno nižje v primerjavi s čisto polimerno matrico (PA6 GF50). Najvišji natezni E modul smo zabeležili pri vzorcu 822_2023_0164_02, ki je sestavljen iz reciklirane polimerne matrice (PA6 GF50), ojačene s 15 % ogljikovih vlaken in znaša 14,6 GPa. Primerljivo vrednost smo zabeležili pri meritvi vzorca 822_2023_0164_00, ki je bila 14,1 GPa. Vzorec 822_2023_0164_04, ki je imel visoko natezno trdnost, je prav tako dosegel visok natezni E modul, in sicer 13,7 GPa. Vzorec 822_2023_0164_04 je sestavljen iz reciklirane matrice (PA6 GF50) z vsebnostjo 10 % recikliranih steklenih vlaken in 1 % ogljikovih vlaken. Raztezek pri natezni trdnosti in pretrgu je dosegal superiorne vrednosti pri osnovnem vzorcu 822_2023_0164_00, pri ostalih vzorcih smo opazili znižanje. Meritve nateznih lastnosti so pokazale, da se lastnostim izhodiščne osnovne matrice 822_2023_0164_00 (PA6 GF50) v najvišjem odstotku skozi celoten spekter spremenljivk približa vzorec 822_2023_0164_04, ki ima v osnovno matrico dodanih 10 % recikliranih steklenih in 1 % ogljikovih vlaken. Vzorec 822_2023_0164_02, ki ima v osnovno matrico dodanih 15 % recikliranih ogljikovih vlaken, je dosegel najvišjo vrednost pri nateznem E modulu in visoko natezno trdnost, vendar sta bila raztezka nižja v primerjavi z vzorcem 822_2023_0164_04. Grafi meritev nateznih lastnosti so v prilogi 1.

Tabela 6: Rezultati nateznega testa

Vzorec	E_t (GPa)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_{tb} (%)
822_2023_0164_00	14,1 $\pm$ 0,5	169,6 $\pm$ 3,2	6,77 $\pm$ 1,21	7,12 $\pm$ 1,19
822_2023_0164_01	12,1 $\pm$ 3,2	152,1 $\pm$ 2,5	5,83 $\pm$ 0,31	6,08 $\pm$ 0,35
822_2023_0164_02	14,6 $\pm$ 3,6	158,8 $\pm$ 1,5	5,62 $\pm$ 0,21	5,79 $\pm$ 0,16
822_2023_0164_03	12,0 $\pm$ 1,4	150,0 $\pm$ 1,4	5,76 $\pm$ 0,25	6,19 $\pm$ 0,37
822_2023_0164_04	13,8 $\pm$ 0,5	158,4 $\pm$ 1,6	5,95 $\pm$ 0,76	6,30 $\pm$ 0,65

4.3 Upogibne lastnosti

Zbrani rezultati izvedenega upogibnega testa so prikazani v tabeli 7. Izvedli smo sledeče meritve: upogibni E modul (E_f), maksimalna upogibna trdnost (σ_{fm}), upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti (ϵ_{fm}) in upogibni raztezek pri poružitvi (ϵ_{fb}). Pri meritvi upogibnih lastnosti smo opazili v veliki meri podobne rezultate preizkušancev v primerjavi z nateznimi lastnostmi. Vzorec 822_2023_0164_02 z vsebnostjo 15 % ogljikovih vlaken se je znova najbolj obnesel pri meritvi upogibnega E modula, kjer je dosegel 13,1 GPa. Meritve maksimalne upogibne trdnosti so pokazale, da je osnovni vzorec 822_2023_0164_00, ki vsebuje samo reciklirano polimerno matrico (PA6 GF50), dosegel najvišjo vrednost 269,6 MPa. Pri preostalih vzorcih nismo zabeležili velikega odstopanja, vendar so imeli nižje izmerjene vrednosti za približno 50 MPa. Upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti smo zabeležili najvišji pri izhodiščnem vzorcu 822_2023_0164_00 (3,74 %), vendar sta se vzorca 822_2023_0164_03 (3,58 %) in 822_2023_0164_04 (3,33 %) precej približala izhodiščnemu vzorcu. Vzorec 822_2023_0164_03 je sestavljen iz reciklirane polimerne matrice (PA6 GF50), ki je ojačena s 5 % recikliranih steklenih in 4 % ogljikovih vlaken. Meritve upogibnega raztezka pri poružitvi so primerljive upogibnemu raztezu pri maksimalni upogibni trdnosti, prav tako se meritvam vzorca 822_2023_0164_00 najbolj približata vzorca 822_2023_0164_03 in 822_2023_0164_04. Vzorec 822_2023_0164_04 se prav tako kot pri nateznih lastnostih tudi pri upogibnih skozi celoten spekter meritev približa izhodiščnemu vzorcu 822_2023_0164_00. V prilogi 2 so priloženi grafi meritev.

Tabela 7: Rezultati upogibnega testa

Vzorec	E_f (GPa)	σ_{fm} (MPa)	ϵ_{fm} (%)	ϵ_{fb} (%)
822_2023_0164_00	12,5 $\pm$ 0,1	269,6 $\pm$ 1,9	3,74 $\pm$ 0,08	3,81 $\pm$ 0,09
822_2023_0164_01	11,1 $\pm$ 0,2	227,8 $\pm$ 1,4	3,21 $\pm$ 0,08	3,26 $\pm$ 0,10
822_2023_0164_02	13,2 $\pm$ 0,3	219,0 $\pm$ 1,5	2,96 $\pm$ 0,09	3,02 $\pm$ 0,10
822_2023_0164_03	11,1 $\pm$ 0,2	216,2 $\pm$ 1,5	3,58 $\pm$ 0,08	3,69 $\pm$ 0,12
822_2023_0164_04	11,5 $\pm$ 0,3	226,4 $\pm$ 4,5	3,33 $\pm$ 0,07	3,38 $\pm$ 0,08

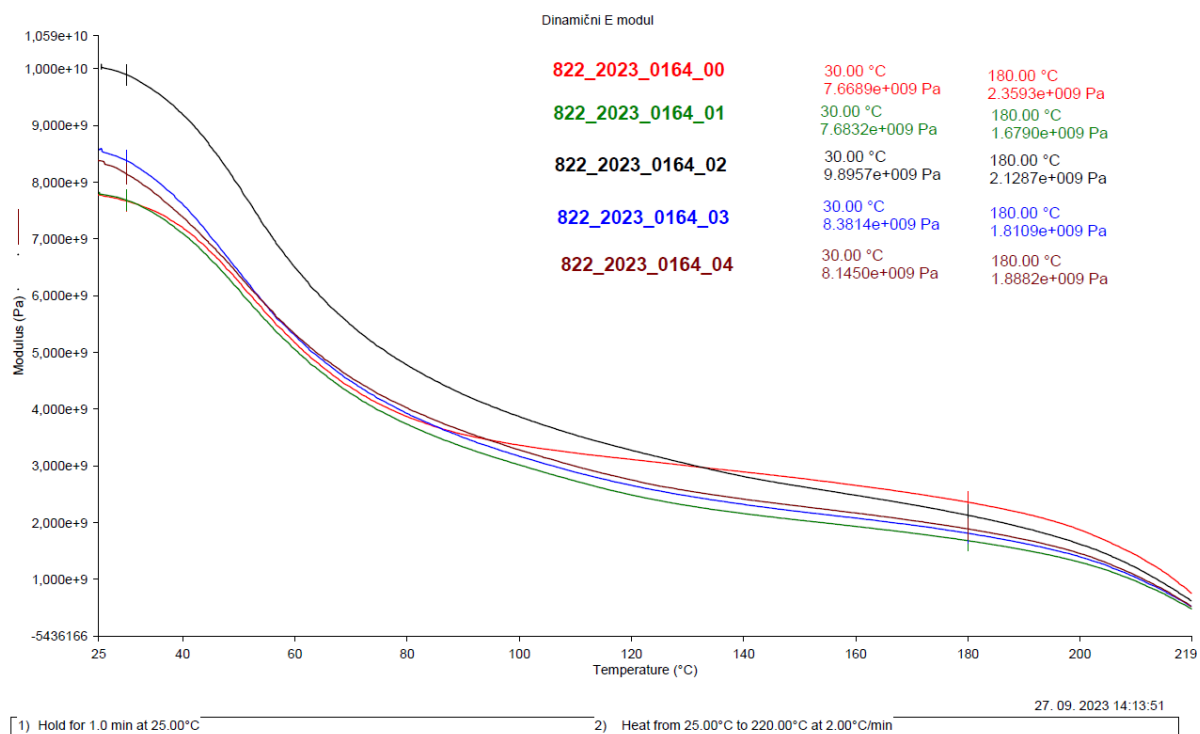
4.4 Dinamična mehanska analiza (DMA)

V tabeli 8 imamo zbrane podatke meritev naših vzorcev, izmerjenih z metodo DMA. Rezultati meritev na sliki 20 prikazujejo, da je dosegel najvišji dinamični E modul pri 30 °C vzorec 822_2023_0164_02, ki je znašal 9,89 GPa. Razlog za takšen rezultat lahko pripišemo vsebnosti vlaken, predvsem ogljikovih, kar nam tudi potrjuje podatek, da se je vzorec 822_2023_0164_03, ki vsebuje 5 % recikliranih steklenih in 4 % ogljikovih vlaken dosegel drugi najvišji rezultat. Vzorec 822_2023_0164_04 je nato sledil na tretjem mestu, ki pa vsebuje 10 % recikliranih steklenih in 1 % ogljikovih vlaken. Pri testiranju dinamičnega E modula pri 180 °C smo opazili spremembo trenda, in sicer izhodiščni vzorec 822_2023_0164_00 je dosegel najvišji dinamični E modul (2,35 GPa), sledil je kot pri 30 °C vzorec 822_2023_0164_02 zaradi vsebnosti 15 % ogljikovih vlaken.

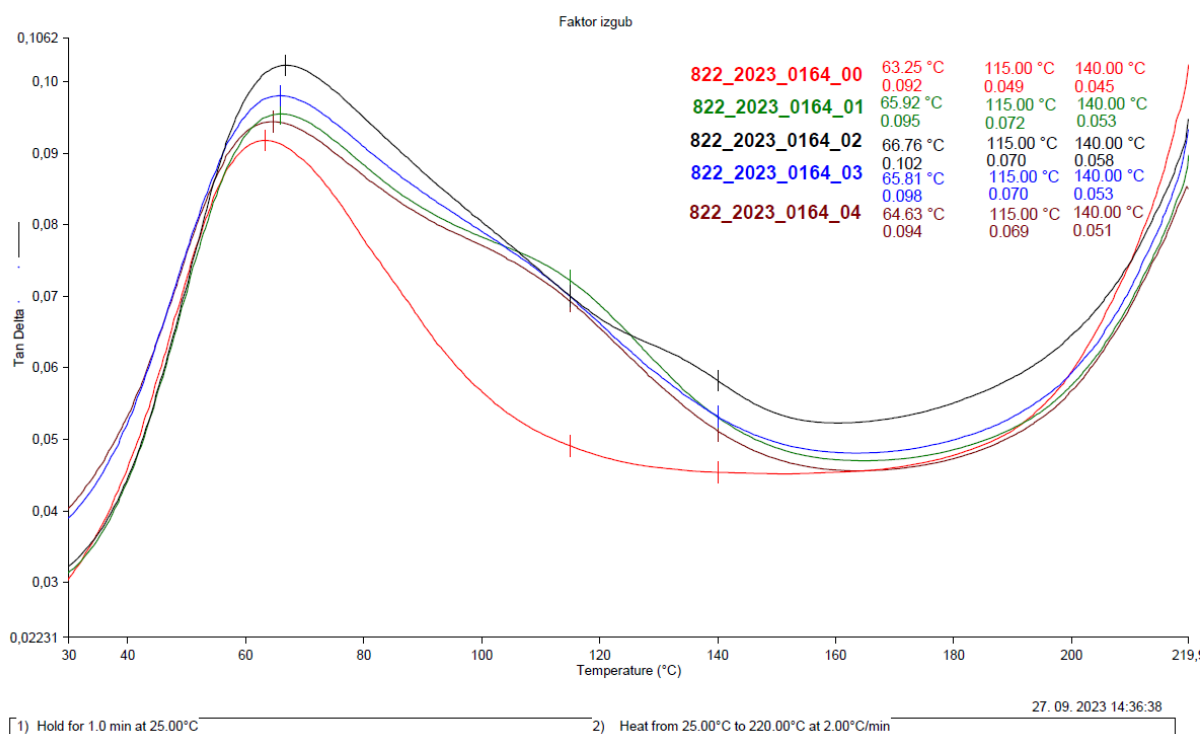
Tabela 8: Dinamična mehanska analiza – zbrani podatki

Vzorec	Dinamični E modul pri 30°C (GPa)	Dinamični E modul pri 180°C (GPa)	T _g pri tan delta (°C)	Faktor izgub tan δ (-)	Faktor izgub pri 140 °C tan δ (-)
822_2023_0164_00	7,66	2,35	63,3	0,092	0,045
822_2023_0164_01	7,68	1,67	65,9	0,095	0,053
822_2023_0164_02	9,89	2,12	66,8	0,102	0,058
822_2023_0164_03	8,38	1,81	65,8	0,098	0,053
822_2023_0164_04	8,14	1,88	64,6	0,094	0,051

Med testiranimi preizkušanci pri meritvi faktorja izgub (tan δ) ne opazimo bistvene razlike med posameznimi vzorci (slika 21) pri steklastem prehodu, je pa pri vzorcih kompozitov temperatura steklastega prehoda rahlo pomaknjen k višjim temperaturam. Razlika je lepo vidna v višini vrha faktorja izgub. Najnižji vrh je pri vzorcih 822_2023_0164_01 in 822_2023_0164_00, najvišji pri vzorcu 822_2023_0164_04. Razlog za znižanje dinamičnega E modula vzorcev kompozitov v primerjavi z izhodiščnim vzorcem od 80 °C naprej je v vsebnosti duroplastične matrice v vzorcih kompozitov, ki imajo pričetek območja steklastega prehoda pri tej temperaturi in je viden kot dodaten prevoj pri faktorju izgub (slika 21). Priloga 3 zajema grafični prikaz meritev DMA.



Slika 20: Dinamični E modul vseh vzorcev



Slika 21: Faktor izgub vseh vzorcev

4.5 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Rezultati meritev so zbrani v tabeli 9, kjer je razvidno, da smo izvedli meritve temperature steklastega prehoda (T_g), spremembo specifične toplotne pri konstantnem tlaku (ΔC_p), talilne entalpije (ΔH_m), temperatura tališča vzorcev (T_m), entalpije kristalizacije (ΔH_c) in temperature kristalizacije (T_c). Najvišjo temperaturo steklastega prehoda je imel pri drugem segrevanju vzorec 822_2023_0164_04, ki je znašala 53,6 °C. Med preostalimi preizkušenimi vzorci ni bilo opaznega odstopanja, vzorec 822_2023_0164_00 je imel temperaturo steklastega prehoda 49,5 °C. Meritev temperature tališča je pokazala, da med ovrednotenimi vzorci ne prihaja do trenda sprememb in je vrednost $T_m \sim 217$ °C, kar nakazuje na to, da kompatibilizator (SMA Xiran SZ 15170) ne vpliva na spremembo lastnosti tališča. Vzorec 822_2023_0164_00 ne vsebuje zgoraj omenjenega kompatibilizatorja, medtem ko imajo preostali vzorci vsebnost 2 %. Grafični prikazi meritev DSC so na voljo v prilogi 4.

Tabela 9: Rezultati meritev diferenčne dinamične kalorimetrije – zbrani podatki

VZOREC	2 SEGREVANJE					OHLAJANJE	
	T_g (°C)	ΔC_p (J/gK)	ΔH_m (J/g)	T_m (°C)	$W_{h,c}$ (%)	ΔH_c (J/g)	T_c (°C)
822_2023_0164_00	49,6	0,022	-40,6	217,0	34,5	35,1	191,1
822_2023_0164_01	52,1	0,029	-35,2	217,2	30,3	30,7	189,5
822_2023_0164_02	51,4	0,026	-32,9	216,1	30,8	28,5	188,6
822_2023_0164_03	52,4	0,034	-34,9	217,2	30,4	30,8	188,9
822_2023_0164_04	53,7	0,045	-35,2	216,9	30,5	31,0	189,1

4.6 Meritve udarne žilavosti (Charpy)

Meritve udarne žilavosti, bolj poznano kot Charpy test, smo izvedli s preizkušanci brez zareze in po metodi z zarezo. V tabeli 10 so predstavljeni zbrani podatki skupaj s standardno deviacijo, ki smo jo pridobili z izračunom iz vseh dobljenih podatkov pri poteku meritve. Vzorec 822_2023_0164_00, ki je sestavljen iz samo polimerne matrice, ki zajema samo recikliran poliamid 6, ojačen s 50 % recikliranih steklenih vlaken, se je obnesel najbolje tako pri metodi meritve brez zareze na testni epruveti kot tudi z zarezo. Referenčni vzorec 822_2023_0164_00 je dosegel udarno žilavost (brez zareze) 66,6 kJ/m² in z zarezo 11,8 kJ/m². Vzorec 822_2023_0164_02, ki vsebuje 15 % ogljikovih vlaken, je dosegel najnižje rezultate meritev, in sicer 39,7 kJ/m² (brez zareze) in 7,2 kJ/m² (z zarezo). Meritve so nas še posebej presenetile predvsem zaradi znanih dobrih lastnosti ogljikovih vlaken pri izboljšanju udarne žilavosti. Razlog za bistveno poslabšanje lastnosti vzorca 822_2023_0164_02 lahko pripišemo slabi kompatibilizaciji ogljikovih vlaken oz. epoksi matrice s polimerno matrico, kar nakazuje, da kompatibilizator SMA Xiran (SZ 15170) ni bil optimalen predvsem za epoksi matrico. Pri ostalih vzorcih smo prav tako opazili vidno poslabšanje žilavosti. Vzorec 822_2023_0164_04, ki vsebuje 10 % recikliranih

steklenih in 1 % ogljikovih vlaken, je pri testu dosegel udarno žilavost (brez zareze) 47,3 kJ/m² in (z zarezo) 8,43 kJ/m². Pri preostalih testiranih vzorcih se trend lastnosti ni bistveno spremenil.

Tabela 10: Udarna žilavost (Charpy test) – zbrani podatki

Vzorec	Udarna žilavost (kJ/m ²)	Standardna deviacija (kJ/m ²)	Zarezna udarna žilavost (kJ/m ²)	Standardna deviacija (kJ/m ²)
822_2023_0164_00	66,7	3,2	11,9	0,8
822_2023_0164_01	44,3	2,6	8,4	0,8
822_2023_0164_02	39,7	1,7	7,3	0,6
822_2023_0164_03	44,5	3,8	8,1	0,6
822_2023_0164_04	47,3	3,1	8,4	0,7

4.7 Meritve indeksa tečenja taline (MFI)

Izmerjene meritve indeksa tečenja taline (MFI) so zbrane in prikazane v tabeli 11. Pri referenčnem vzorcu 822_2023_0164_00 smo uporabili metodo meritve indeksa tečenja z obremenitvijo vzorca 5 kg in ugotovili, da reciklirana polimerna matrica s poliamidom 6 in steklenimi vlakni (50 %) doseže indeks tečenja 39 g/10 min. Na podlagi tehničnega lista osnovnega materiala PA66 GF50 smo ugotovili, da se je indeks tečenja taline pri recikliranem polimeru zmanjšal za 21 g/10 min, naveden MFI je znašal 60 g/10 min. Pri preostalih vzorcih, katerim smo pri kompavdiranju dodali ojačevala (steklena ali ogljikova vlakna), pri testu z obremenitvijo 5 kg nismo dobili reprezentativnih rezultatov, zato smo po standardu ISO 1133 uporabili obremenitev 10 kg. Kot smo predvidevali, je dodaten vnos ojačeval močno spremenil parametre predelave, čemur smo bili že priča pri ekstudiranju in brizganju vzorcev. Vzorec 822_2023_0164_04 se je pri meritvi MFI najbolj obnesel, in sicer je dosegel 12,5 g/10 min z obremenitvijo 10 kg. Vzorec 822_2023_0164_02, ki je vseboval samo 15 % ogljikovih vlaken, dodanih k osnovni matrici (PA66 GF50), je bil pri meritvi neuspešen, saj z obremenitvijo 10 kg ni bilo mogoče izvesti meritve indeksa tečenja taline. Ogljikova vlakna so tudi v ostalih vzorcih vidno zniževala MFI, primer je vzorec 822_2023_0164_03, ki je vseboval 4 % ogljikovih vlaken in 5 % steklenih vlaken in je dosegel zgolj 0,82 g/10 min pri obremenitvi 10 kg. Omejitev naprave za meritev indeksa tečenja taline nam je onemogočila pridobitev meritve vzorca 822_2023_0164_02 (15 % ogljikovih vlaken), potrebovali bi višjo obremenitev po standardu ISO 1133, kar pa na dani napravi ni bilo izvedljivo. Opazili smo prav tako, da je bila meritev MFI pri vzorcih z dodatnimi ojačevali otežena zaradi večje temperature, ki je pri meritvi lahko rezultirala v degradacijo vzorca v cilindru naprave.

Tabela 11: MFI test – zbrani podatki

Vzorec	822_2023_0164_00	822_2023_0164_01	822_2023_0164_02	822_2023_0164_03	822_2023_0164_04
Metoda (masa kg)	5	10	10	10	10
MFI (g/10 min)	39,00	1,90	/	0,82	12,50
STD (g/10 min)	0,01	0,02	/	0,02	0,01

4.8 Termogravimetrična analiza (TGA)

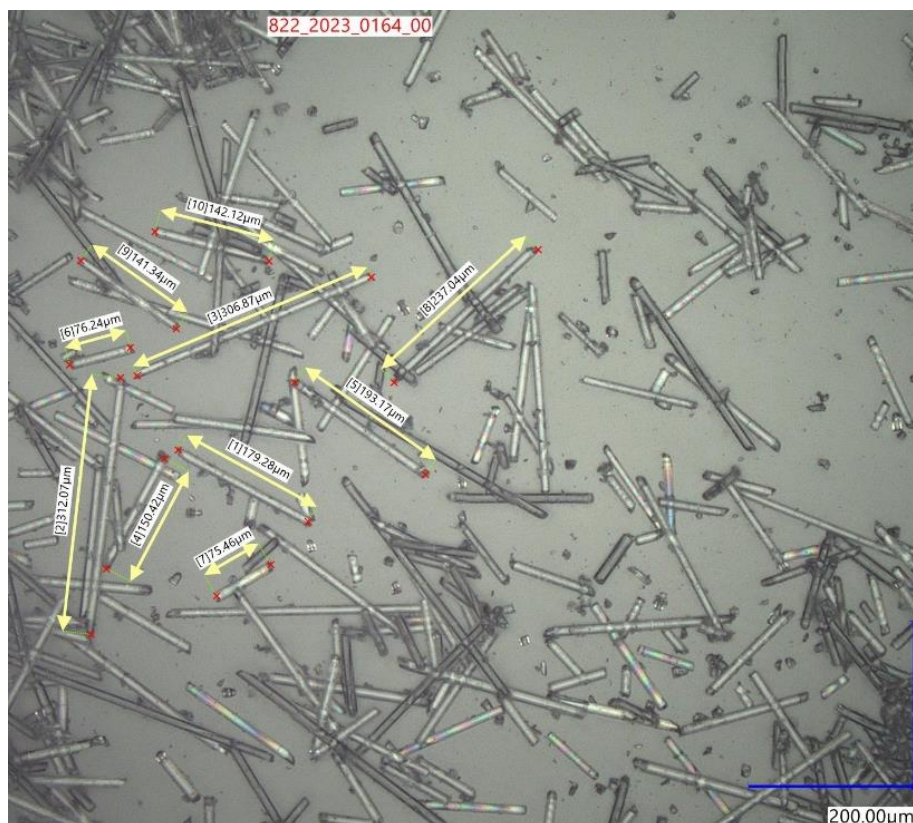
Zbrani rezultati TGA analize so predstavljeni v tabeli 12. Testni vzorec 822_2023_0164_00, ki je predstavljen kot izhodiščni vzorec, ki je sestavljen samo iz recikliranega poliamida 66 in steklenih vlaken (50 %), je temperaturno degradiral pri 457,3 °C. Ostanek vzorca 822_2023_0164_00 je znašal 48,9 %, kar predstavljajo ostanki steklenih vlaken, kar smo prikazali tudi z digitalnim mikroskopom. Vzorec 822_2023_0164_01, ki vsebuje hkrati z osnovno matrico (PA66 GF50) tudi 8 % steklenih vlaken, je temperaturno degradiral prav tako pri 450,9 °C. Trend razgradnje je ostal ekvivalenten in ostanek znaša 47,5 %, kar predstavljajo dodana in že v matrico dodana steklena vlakna. Pri meritvi vzorcev, ki vsebujejo reciklirana ogljikova vlakna, smo opazili, da se pri višjih vsebnostih vlaken pojavi dvojni vrh temperaturne degradacije. Tako smo zabeležili pri vzorcu 822_2023_0164_02 in 822_2023_0164_03, ki vsebujeta 15 % steklenih in 4 % ogljikovih vlaken, prvo temperaturo degradacije ~ 450 °C. Druga temperatura degradacije pa je znašala za vzorec 822_2023_0164_02 676,7 °C in za vzorec 822_2023_0164_03 696 °C. Ostanek vzorca 822_2023_0164_02 (42,8 %) in 822_2023_0164_03 (46,6 %) predstavljajo dodana reciklirana ogljikova in steklena vlakna kot tudi steklena vlakna, ki so že zajeta v osnovni polimerni matrici. Razlog za dva vrha degradacije lahko povežemo z epoksidno smolo, ki je še pri reciklaži prisotna na površini ogljikovih vlaken in zaradi narave duroplasta potrebuje višje temperature za degradacijo. Rezultat termogravimetrične analize ogljikovih vlaken nam prikazuje izjemno majhen ostanek le-teh, ki znaša 2,1 %. Temperaturna degradacija je najprej potekla pri 367,5 °C, kjer je razpadlo 38,2 % vzorca, nato pa pri temperaturi 698,7 °C, kjer je še razpadlo 56,2 %. Ostanke vzorca ogljikovih vlaken ni bilo mogoče karakterizirati z digitalnim mikroskopom. V prilogi 5 je grafično prikazana meritev TGA za posamezne vzorce.

Tabela 12: Termograviometrična analiza (TGA) – zbrani podatki

Vzorec	T _{d1} (°C)	Razpad 1 (%)	T _{d2} (°C)	Razpad 2 (%)	Steklena vlakna (%)
822_2023_0164_00	457,3	50,8	/	0,3	48,9
822_2023_0164_01	451,0	51,8	/	0,6	47,5
822_2023_0164_02	450,4	47,7	676,8	8,6	42,9
822_2023_0164_03	448,9	51,1	696,1	1,5	46,6
822_2023_0164_04	446,7	52,2	/	0,9	46,9
822_2023_0164_GF	222,5	2,4	394,2	27,9	68,5
822_2023_0164_CF	367,6	38,2	698,8	56,2	2,1

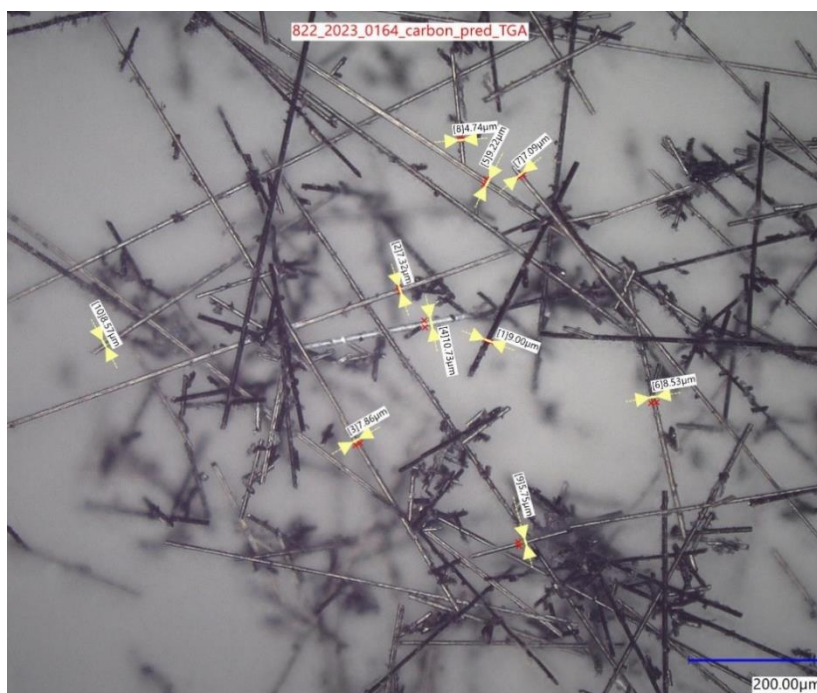
4.9 Digitalni mikroskop

Z digitalnim mikroskopom smo analizirali dolžino recikliranih steklenih in ogljikovih vlaken, ki smo jih vnesli s kompavndiranjem v osnovno polimerno matrico. Prav tako smo analizirali kompatibilnost recikliranih in steklenih vlaken z osnovno polimerno matrico PA66. Na sliki 22 je prikazan vzorec 822_2023_0164_00, kjer ni dodanih dodatnih vlaken, ampak samo 50 % obstoječih steklenih vlaken. Analizirali smo pod povečavo 200 x, kjer smo ugotovili, da je povprečna dolžina recikliranih vlaken v osnovni matrici znaša 181 μm .



Slika 22: Dolžina vlaken vzorca 822_2023_0164_00

Analiza recikliranih ogljikovih vlaken, prikazanih na sliki 23, je pokazala vsebnost ostanka epoksidne smole na vlaknih, povečava na digitalnem mikroskopu je bila 200 x. V primerjavi z recikliranimi steklenimi vlakni lahko opazimo, da so ogljikova vlakna opazno tanjša in merijo $\sim 7,8 \mu\text{m}$. Reciklirana steklena vlakna, ki smo jih dodali pri izdelavi vzorcev, so prikazana na sliki 24, kjer je razviden ostanek poliestrske smole na vlaknih. Povprečni premer recikliranih steklenih vlaken znaša $\sim 13,7 \mu\text{m}$.

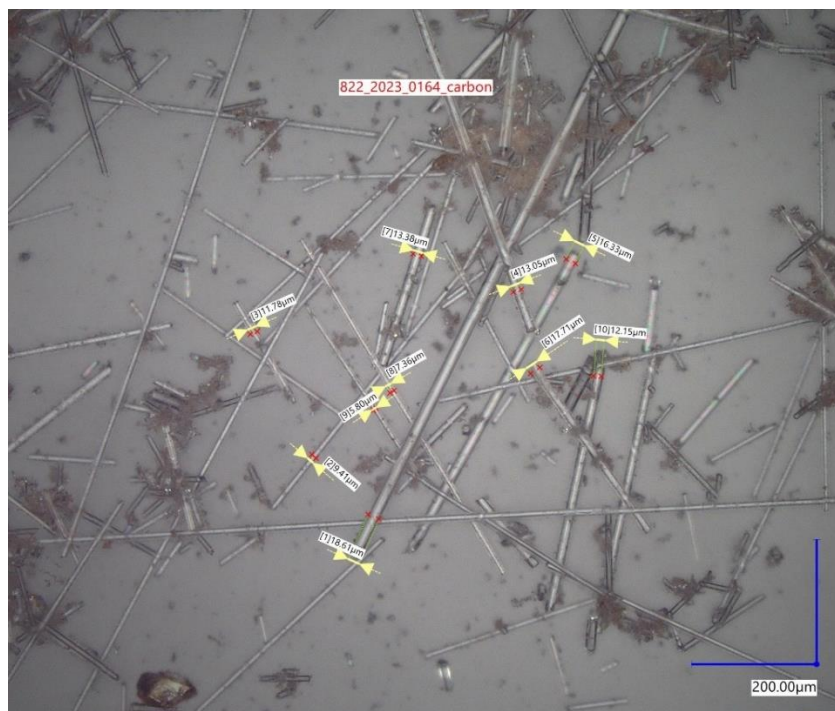


Slika 23: Reciklirana ogljikova vlakna

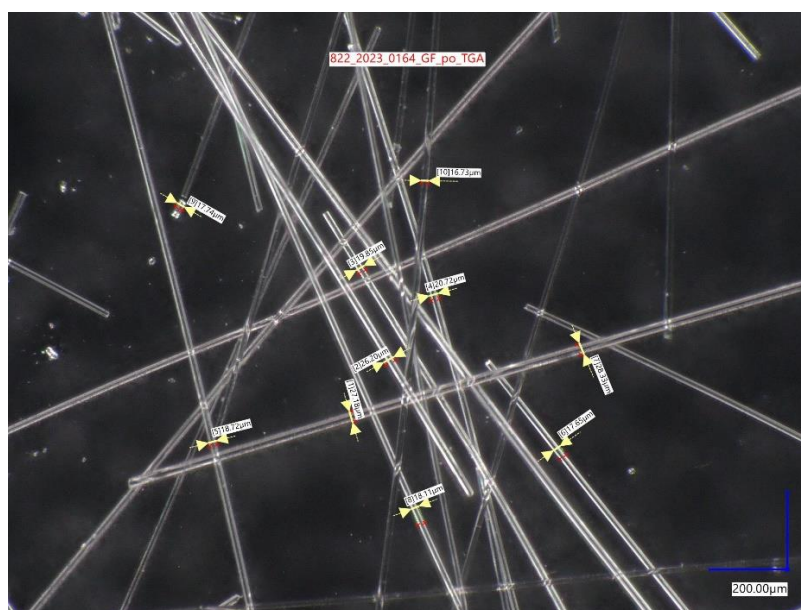


Slika 24: Reciklirana steklena vlakna

Po izvedbi termogravimetrične analize (TGA) smo ostanek vzorcev analizirali z digitalnim mikroskopom, z namenom, da ocenimo ostanek prisotnosti duroplastov na površini steklenih in ogljikovih vlaken. Ostanek epoksidne smole na ogljikovih vlaknih je prisoten tudi po analizi TGA, kar je razvidno s slike 25, kar pa ne velja za steklena vlakna, ki po analizi TGA ne vsebujejo poliestrske smole, kot je prikazano na sliki 26.

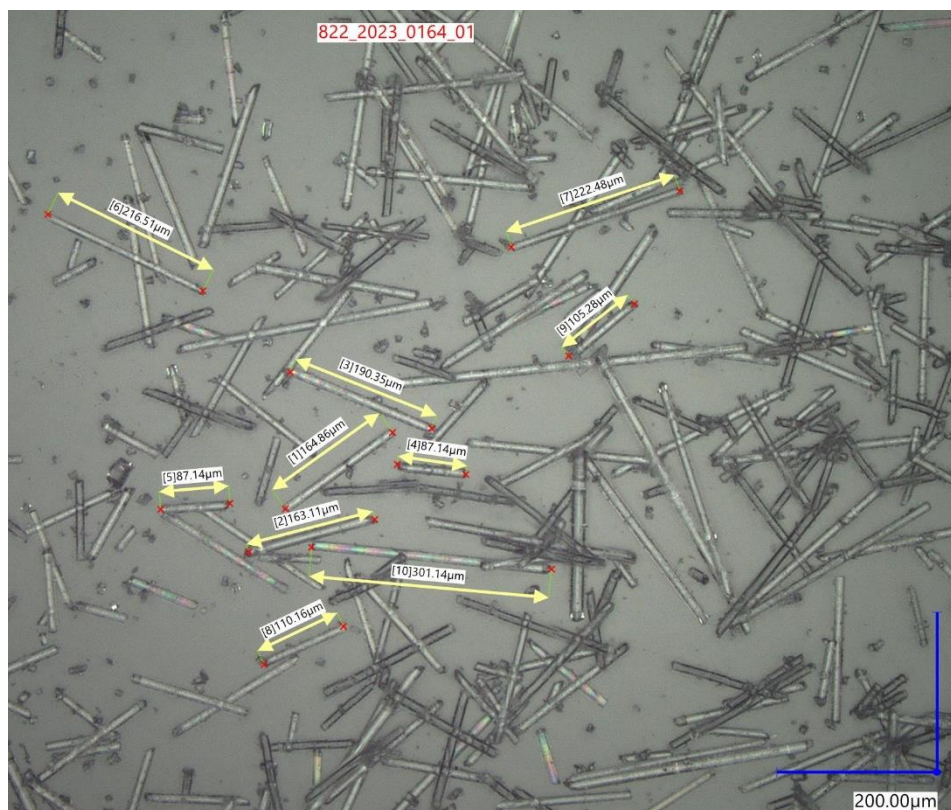


Slika 25: Ogljikova vlakna po analizi TGA



Slika 26: Steklена vlakna po analizi TGA

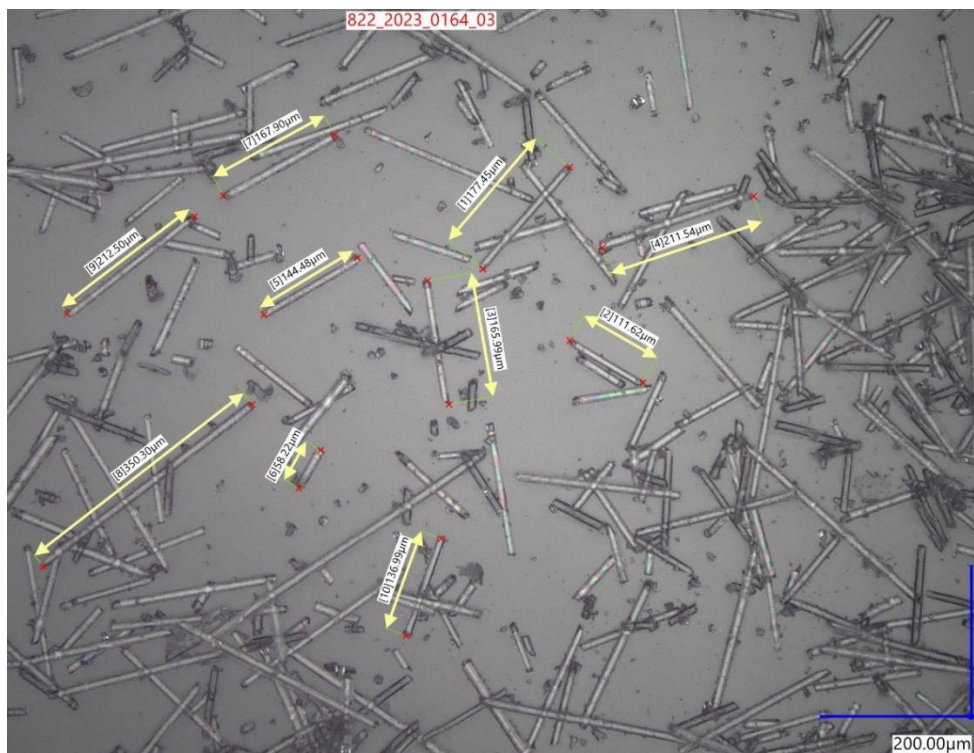
Slike 27, 28, 29 in 30 prikazujejo dolžino vlaken pri različnih koncentracijah steklenih in ogljikovih vlaken. Rezultat meritev prikazuje, da so dodana steklena vlakna bistveno večjega premera kot že obstoječa v polimerni matrici (PA66 GF50). Dolžina vlaken se kljub dodajanju dodatnih steklenih in ogljikovih vlaken s stranskim doziranjem pri tehnologiji ekstrudiranja ni bistveno spremenila, saj smo ugotovili, da je dolžina vlaken konstantna in zanaša od 150 do 190 μm . Primerljiva dolžina vlaken skozi celotni spekter proizvedenih vzorcev nam nakazuje na konstantne parametre pri predelavi polimerne mešanice na ekstruderju.



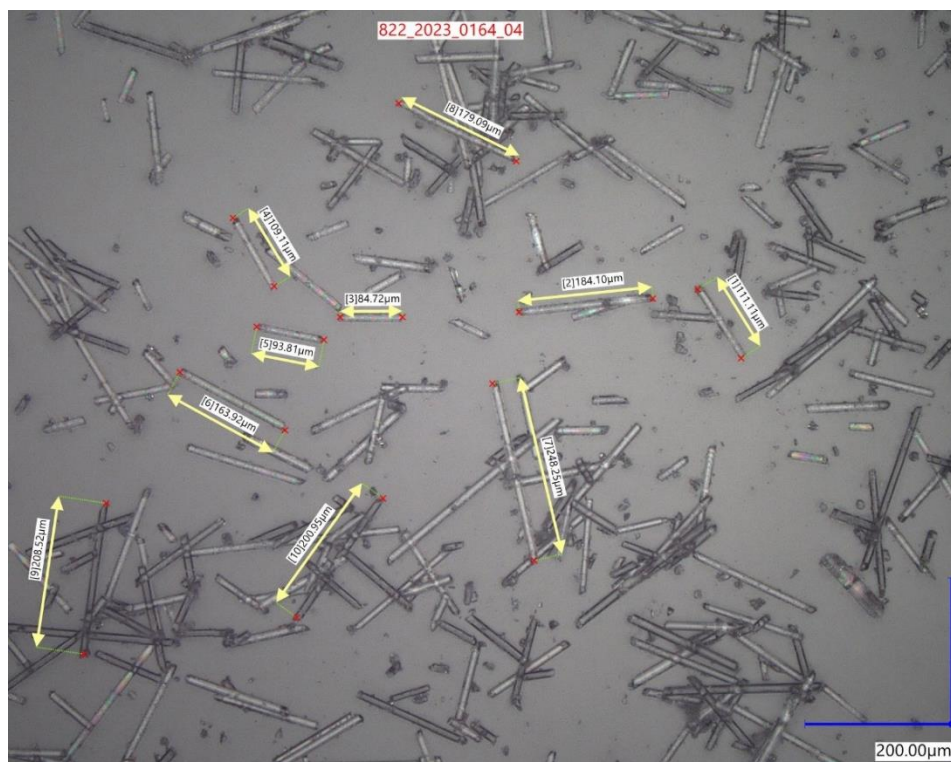
Slika 27: Dolžina steklenih vlaken vzorca 822_2023_0164_01



Slika 28: Dolžina steklenih vlaken vzorca 822_2023_0164_02

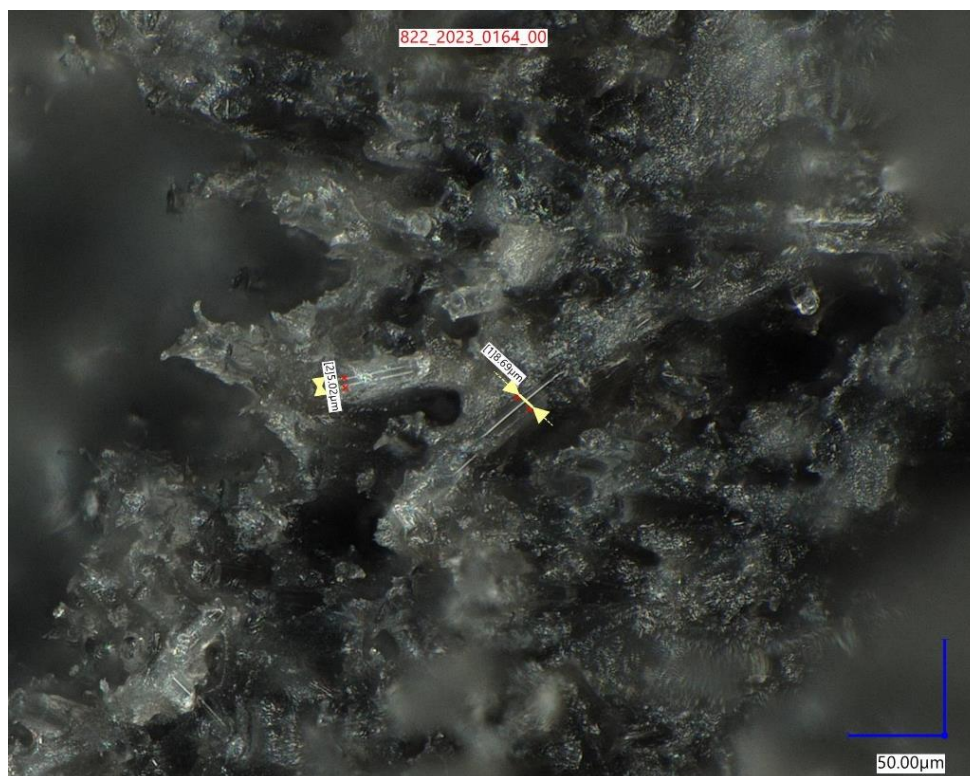


Slika 29: Dolžina steklenih vlaken vzorca 822_2023_0164_03

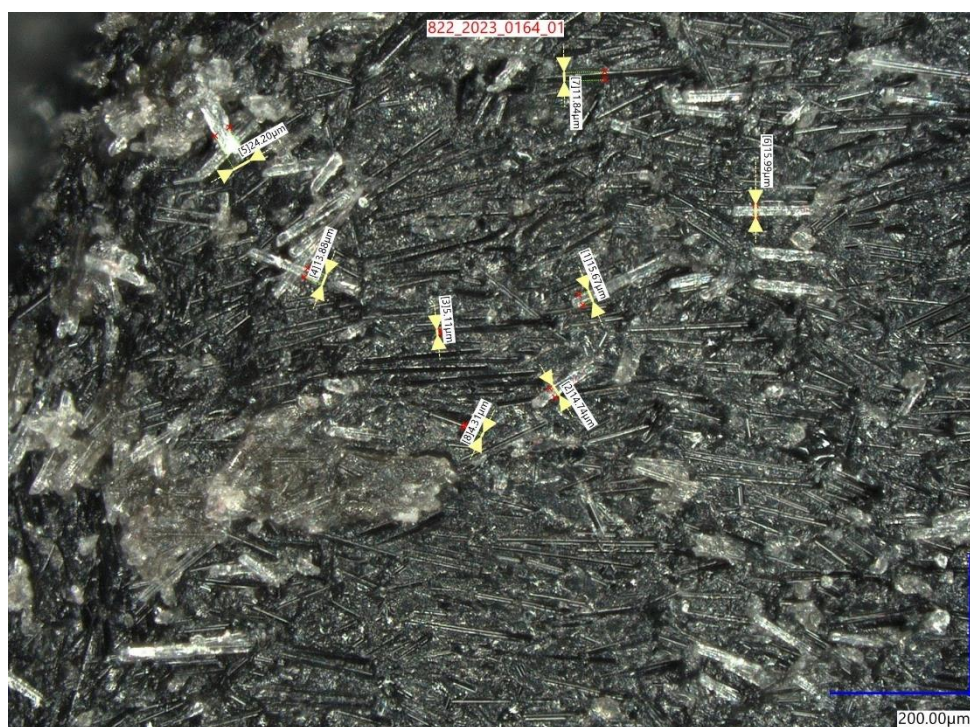


Slika 30: Dolžina steklenih vlaken vzorca 822_2023_0164_04

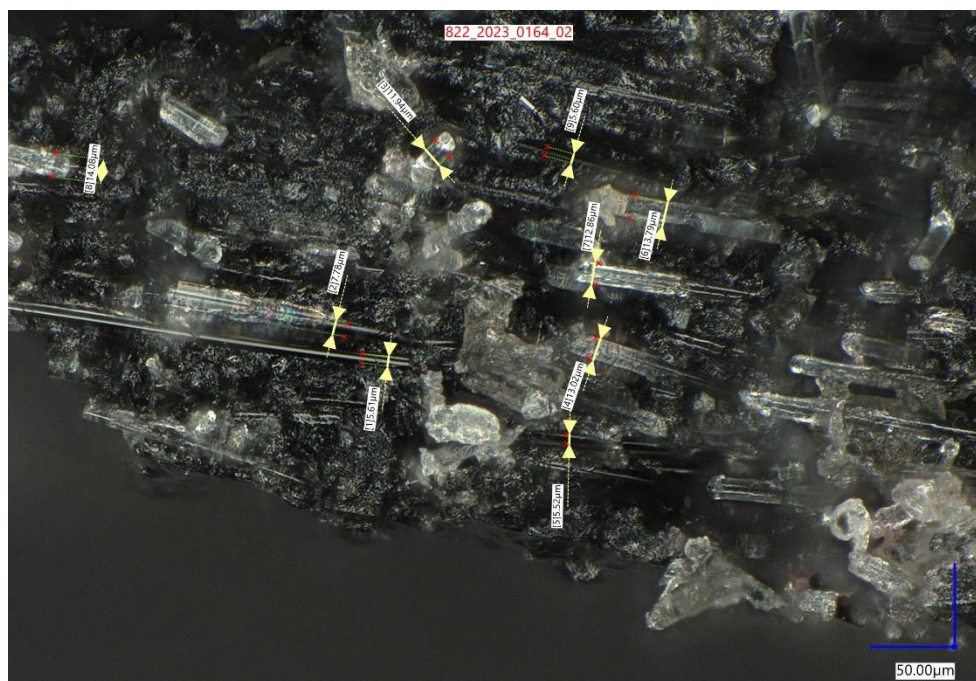
Analizo kompatibilnosti vlaken z osnovno matrico smo izvedli tako, da smo si podrobneje ogledali testne epruvete, ki smo jih uporabili za meritev nateznih lastnosti. Epruvete vzorcev smo opazovali pod kotom z osvetlitvijo, kjer so bila vlakna, ki so nastala ob pretrgu, lepo vidna. Vzorec 822_2023_0164_00, ki predstavlja izhodiščni recikliran material in je sestavljen iz matrice poliamida 66, ojačen z 50 % steklenih vlaken premera ~ 6 μm, ima, kakor je razvidno s slike 31, dobro adhezijo PA66 matrice na površino steklenih vlaken. Steklenska vlakna so po celotni površini omočena s polimerom. Slika 32 prikazuje analize vzorca 822_2023_0164_01, kjer smo dodali 8 % steklenih vlaken, ki pa niso po celotni površini omočena s polimerno matrico (PA66). Osnovna steklena vlakna in dodana lahko ločimo, saj je premer recikliranih steklenih vlaken večji, prav tako so vidne sledi ostankov duroplasta na površini dodanih recikliranih steklenih vlaken. Ogljikova vlakna, ki smo jih dodali 15 % v vzorec 822_2023_0164_02, so pri analizi pod mikroskopom pokazala še nižjo kompatibilizacijo med vlakni in polimerno matrico, kot je razvidno s slike 33. Nekatera vlakna so bila popolnoma brez adhezije s polimerno matrico. Podoben trend se nadaljuje pri vzorcih 822_2023_0164_03 in 822_2023_0164_04, kot je razvidno s slik 34 in 35, kjer so v osnovno polimerno matrico dodane različne koncentracije steklenih in ogljikovih vlaken. Kompatibilizacija med polimerno matrico in ogljikovimi vlakni je še nekoliko nižja kot v primerjavi z dodanimi steklenimi vlakni. Na dodanih vlaknih so prav tako razvidni ostanki epoksidnih in poliestrskih smol. Glede na dane rezultate smo ugotovili, da uporabljen kompatibilizator stiren maleinski anhidrid (SMA Xiran SZ 15170) ni bil najustreznejši za doseganje optimalne adhezije med vlakni in PA6 matrico.



Slika 31: Kompatibilizacija vlaken vzorec 822_2023_0164_00



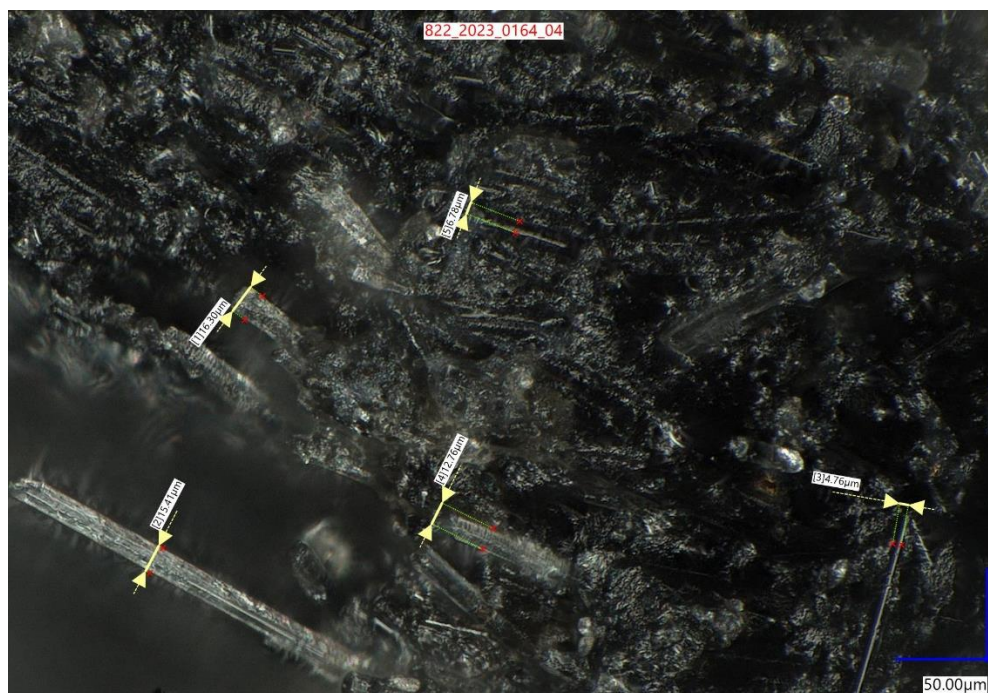
Slika 32: Kompatibilizacija vlaken vzorec 822_2023_0164_01



Slika 33: Kompatibilizacija vlaken vzorec 822_2023_0164_02



Slika 34: Kompatibilizacija vlaken vzorec 822_2023_0164_03



Slika 35: Kompatibilizacija vlaken vzorca 822_2023_0164_04

5 SKLEP

Pri eksperimentalnem delu za diplomsko delo nam je uspelo reciklirati in ponovno uporabiti dva različna duroplastična materiala in ju uvesti v reciklirano termoplastično matrico v različnih razmerjih. S tem smo dokazali, da so polimerni kompoziti uporabni tudi po končani primarni življenjski dobi. Reciklirana vlakna, steklena kot tudi ogljikova, so bila zaradi procesa predelave različnih dimenzij in vsebnosti ostankov duroplastičnih smol. Pripravili smo, kot smo navedli v tabeli 1, pet različnih vzorcev, kjer smo opazili pri procesu kompavndiranja izziv doseganja homogenega doziranja ojačeval v ekstruder. Vzorec 822_2023_0164_02, ki vsebuje 15 % ogljikovih vlaken, dodanih v PA6 GF50 matrico, je dosegel najvišji tlak na šobi in posledično visoko obremenitev ekstruderja, kar smo tudi potrdili pri brizganju tega vzorca z enakimi rezultati. Brizganje vzorcev smo izvedli z izhodiščnimi parametri in ugotovili, da ne prihaja do večjih odstopanj z izjemo vzorca 822_2023_0164_02. Opazili smo, da pri omenjenem vzorcu prihaja do nepopolne zapolnitve zaradi prahu, ki je ostanek recikliranja vlaken iz matrice duroplasta. Meritve nateznih lastnosti so pokazale, da ima najboljše lastnosti vzorec 822_2023_0164_00, ki pa je reciklirana osnovna matrica PA6 GF50. Vzorec 822_2023_0164_04 se je najbolj celostno približal osnovnemu materialu kljub višjemu nateznemu E modulu in natezni trdnosti vzorca 822_2023_0164_02. Meritve maksimalne upogibne trdnosti so ponovno pokazale najboljše lastnosti izhodiščnega vzorca, ostali vzorci so precej odstopali, in sicer kar do 50 MPa, kar znaša 20 %. Vzorca 822_2023_0164_03 in 822_2023_0164_04 sta se najbolj približala izhodiščnemu vzorcu pri meritvi upogibnega raztezka pri maksimalni upogibni trdnosti, vendar je slednji zabeležil najboljše rezultate čez celotne upogibne lastnosti. Meritve DMA so pokazale, da vzorci, ki vsebujejo ogljikova vlakna, dosegajo najvišji dinamični E modul, zato je imel vzorec 822_2023_0164_02 najvišji dinamični E modul, nato so sledili ostali vzorci po vsebnosti ogljikovih vlaken. Opazili smo znižanje dinamičnega E modula vzorcev kompozitov v primerjavi z izhodiščnim vzorcem od 80 °C naprej. Vzrok za to je vsebnost ostankov duroplastične matrice v vzorcih kompozitov in je na grafu viden kot dodaten prevoj pri faktorju izgub. Kompatibilizator (SMA Xiran SZ 15170) ne vpliva na spremembo lastnosti tališča PA66, kar je razvidno v primerjavi z izhodiščnim vzorcem 822_2023_0164_00. Meritve udarne žilavosti so bile posebej zanimive, saj smo glede na znane lastnosti ogljikovih vlaken pričakovali superiorne lastnosti vzorca 822_2023_0164_02, ki vsebuje 15 % CF. Razlog za bistveno slabše rezultate meritev lahko pripišemo slabi kompatibilizaciji ogljikovih vlaken s polimerno matrico, kar smo kasneje tudi potrdili z analizo na mikroskopu. Vnos dodatnih vlaken v že ojačeno polimerno matrico je privedlo do slabših MFI lastnosti. Ta pojav smo omenili že zgoraj pri predelavi vzorca, najslabše se je odrezal vzorec 822_2023_0164_02, ki ga zaradi omejitev naprave ni bilo mogoče karakterizirati. Ugotovitve meritve TGA so pokazale, da imajo vzorci, ki imajo dodana samo steklena vlakna v osnovno polimerno matrico, podobne lastnosti kot izhodiščni vzorec polimerne matrice (PA66 GF50). Pri vzorcih 822_2023_0164_02 in 822_2023_0164_03, ki vsebujeta višjo koncentracijo ogljikovih vlaken, smo opazili dvojni vrh degradacije, kar lahko pripišemo ostanku epoksidnih smol. Epoksidne smole

so ostale prisotne ob reciklaži duroplastičnih kompozitov in potrebujejo višjo temperaturo za degradacijo. Analiza pod mikroskopom je pokazala, da se dolžina ojačeval ni bistveno spremenila, vendar smo opazili, da je premer dodanih steklenih vlaken iz odpada duroplasta veliko večji v primerjavi s steklenimi vlakni v reciklirani termoplastični matrici. Pregled kompatibilnosti je pokazal, da so odpadna steklena vlakna delno omočena s polimerno matrico PA66 GF50, medtem ko je kompatibilnost z ogljikovimi vlakni zelo nizka. Nadaljevanje tega raziskovalnega dela predlagamo v smeri izbire in testiranja različnih kompatibilizatorjev za doseganje boljših medfaznih interakcij med PA6 matrico in odpadnimi ogljikovimi vlakni. Vzorec 822_2023_0164_04, ki vsebuje 10 % steklenih in 1 % ogljikovih vlaken, se je skozi celotno raziskavo najbolj približal osnovni polimerni matrici. Visoke vsebnosti ojačeval v polimernih kompozitih lahko prinesejo izzive in spremembe pri predelavi le-teh, kar je bistvenega pomena pri izbiri ustreznega recikliranega polimernega kompozita za željeno aplikacijo.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] M. Colledani, S. Turri, eds., *Systemic Circular Economy Solutions for Fiber Reinforced Composites*, Springer International Publishing, Cham, 2022. <https://doi.org/10.1007/978-3-031-22352-5>.
- [2] S.J. Pickering, *RECYCLING THERMOSET COMPOSITE MATERIALS*, 2012.
- [3] R.M. Gonçalves, A. Martinho, J.P. Oliveira, Recycling of Reinforced Glass Fibers Waste: Current Status, *Materials* 15 (2022). <https://doi.org/10.3390/ma15041596>.
- [4] S.J. Pickering, *RECYCLING THERMOSET COMPOSITE MATERIALS*, 2012.
- [5] S.J. Pickering, R.M. Kelly, J.R. Kennerley, C.D. Rudd, N.J. Fenwick, A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites, n.d.
- [6] J. Palmer, O.R. Ghita, L. Savage, K.E. Evans, Successful closed-loop recycling of thermoset composites, *Compos Part A Appl Sci Manuf* 40 (2009) 490–498. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2009.02.002>.
- [7] G. Oliveux, L.O. Dandy, G.A. Leeke, Current status of recycling of fibre reinforced polymers: Review of technologies, reuse and resulting properties, *Prog Mater Sci* 72 (2015) 61–99. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.004>.
- [8] V. Vladimirov, I. Bica, *MECHANICAL RECYCLING: SOLUTIONS FOR GLASS FIBRE REINFORCED COMPOSITES*, in: SIMI 2017, National Research and Development Institute for Industrial Ecology, 2017: pp. 159–165. <https://doi.org/10.21698/simi.2017.0020>.
- [9] N.A. Shuaib, P.T. Mativenga, Effect of Process Parameters on Mechanical Recycling of Glass Fibre Thermoset Composites, in: *Procedia CIRP*, Elsevier B.V., 2016: pp. 134–139. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2016.03.206>.
- [10] T. Leißner, D. Hamann, L. Wuschke, H.G. Jäckel, U.A. Peuker, High voltage fragmentation of composites from secondary raw materials – Potential and limitations, *Waste Management* 74 (2018) 123–134. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.12.031>.
- [11] S.J. Pickering, T.A. Turner, F. Meng, C.N. Morris, J.P. Heil, K.H. Wong, S. Melendi, *DEVELOPMENTS IN THE FLUIDISED BED PROCESS FOR FIBRE RECOVERY FROM THERMOSET COMPOSITES*, 2014.
- [12] S.J. Pickering, Recycling technologies for thermoset composite materials-current status, *Compos Part A Appl Sci Manuf* 37 (2006) 1206–1215. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.030>.
- [13] M. Palabiyik, S. Bahadur, Mechanical and tribological properties of polyamide 6 and high density polyethylene polyblends with and without compatibilizer, 2000.

-
- [14] Y. Gong, G. Yang, Manufacturing and physical properties of all-polyamide composites, *J Mater Sci* 44 (2009) 4639–4644. <https://doi.org/10.1007/s10853-009-3708-0>.
- [15] Handbook of Engineering and Specialty Thermoplastics, USA, 2012.
- [16] R.A. Kudva, H. Keskkula, D.R. Paul, Properties of compatibilized nylon 6/ABS blends Part II. Effects of compatibilizer type and processing history, Austin, USA, 1999.
- [17] W.J. D Shaw, Effects of Processing Parameters on Material Properties of Mechanically Processed Polyamide, Canada, 1995.
- [18] Hopper, Glass Fibers, 2001.
- [19] Meltem Altin Karataş, Hasan Gökkaya, A review on machinability of carbon fiber reinforced polymer, Turkey, 2017.
- [20] George. Lubin, S.T. (Stanley T.) Peters, Handbook of composites, Chapman & Hall, 1998.
- [21] S.J. Pickering, R.M. Kelly, J.R. Kennerley, C.D. Rudd, N.J. Fenwick, A fluidised-bed process for the recovery of glass fibres from scrap thermoset composites, Canada 2002.
- [22] Autocomposites Update: Engine oil pans | CompositesWorld, (2019.). <https://www.compositesworld.com/articles/autocomposites-update-engine-oil-pans> (accessed June 27, 2023).
- [23] Glass Fiber: Types, Properties, Manufacturing Process and Uses, (2020.). <https://textilelearner.net/glass-fiber-types-properties/> (accessed June 27, 2023).
- [24] GFRC | What is Glass Fiber Reinforced Concrete?, (2018). <https://www.housesumo.com/gfr-what-glass-fiber-reinforced-concrete/> (accessed June 27, 2023).
- [25] D.D.L. Chung, Processing-structure-property relationships of continuous carbon fiber polymer-matrix composites, *Materials Science and Engineering R: Reports* 113 (2017) 1–29. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2017.01.002>.
- [26] B.A. Newcomb, Processing, structure, and properties of carbon fibers, *Compos Part A Appl Sci Manuf* 91 (2016) 262–282. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2016.10.018>.
- [27] W. Qin, F. Vautard, L.T. Drzal, J. Yu, Mechanical and electrical properties of carbon fiber composites with incorporation of graphene nanoplatelets at the fiber-matrix interphase, *Compos B Eng* 69 (2015) 335–341. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2014.10.014>.

-
- [28] T.K. Das, P. Ghosh, N.C. Das, Preparation, development, outcomes, and application versatility of carbon fiber-based polymer composites: a review, *Adv Compos Hybrid Mater* 2 (2019) 214–233. <https://doi.org/10.1007/s42114-018-0072-z>.
- [29] McLaren Will Start Building its Own Carbon Fiber Tubs, (2015). <https://www.roadandtrack.com/new-cars/car-technology/news/a32587/mclaren-brings-carbon-tub-production-home/> (accessed October 18, 2023).
- [30] L.A. Utracki, *Compatibilization of Polymer Blends*, 2002.
- [31] TDS Xiran SZ08250, (2023.).

SEZNAM SLIK

Slika 1: Grafičen prikaz delitve trga polimernih kompozitov [1]	4
Slika 2: Prikaz možnosti reciklaže polimernih kompozitov po uporabi [3]	5
Slika 3: Kladični mlin za mehansko reciklažo [3]	6
Slika 4: Sinteza poliamida 6 [15]	8
Slika 5: Tehnološki proces proizvodnje steklenih vlaken [20]	10
Slika 6: Pokrov motorja, steklena vlakna in z vlakni ojačen beton [22, 23, 24]	11
Slika 7: Strukturno ogrodje avtomobila v celoti izdelano iz kompozita z ogljikovimi vlakni [29]	13
Slika 8: Priprava mešanice vlaken in matrice	17
Slika 9: Proces kompavdiranja vzorcev na ekstruderju	18
Slika 10: Testni epruveti skupaj z dolivkom	18
Slika 11: Brizganje testnih epruvet	19
Slika 12: Trgalni stroj Shimadzu AG-X	20
Slika 13: Metoda upogibnega preizkusa	21
Slika 14: Dinamični mehanski analizator Perkin Elemer	22
Slika 15: Diferenčni dinamični kalorimeter Metter Toledo	24
Slika 16: Naprava za merjenje udarne žilavosti (Charpy)	24
Slika 17: Naprava za MFI – indeks tečenja taline	25
Slika 18: Termogravimetrični analizator TGA (Metter Toledo)	26
Slika 19: Digitalni mikroskop Keyence (VHX 7000)	26
Slika 20: Dinamični E modul vseh vzorcev	31
Slika 21: Faktor izgub vseh vzorcev	31
Slika 22: Dolžina vlaken vzorca 822_2023_0164_00	35
Slika 23: Reciklirana ogljikova vlakna	36
Slika 24: Reciklirana steklena vlakna	36
Slika 25: Ogljikova vlakna po analizi TGA	37
Slika 26: Steklena vlakna po analizi TGA	37
Slika 27: Dolžina steklenih vlaken vzorca 822_2023_0164_01	38
Slika 28: Dolžina steklenih vlaken vzorca 822_2023_0164_02	39
Slika 29: Dolžina steklenih vlaken vzorca 822_2023_0164_03	39
Slika 30: Dolžina steklenih vlaken vzorca 822_2023_0164_04	40
Slika 31: Kompatibilizacija vlaken vzorec 822_2023_0164_00	41
Slika 32: Kompatibilizacija vlaken vzorec 822_2023_0164_01	41
Slika 33: Kompatibilizacija vlaken vzorec 822_2023_0164_02	42
Slika 34: Kompatibilizacija vlaken vzorec 822_2023_0164_03	42
Slika 35: Kompatibilizacija vlaken vzorca 822_2023_0164_04	43
Slika 36: Natezni test vzorca 822_2023_0164_00	54
Slika 37: Natezni test vzorca 822_2023_0164_01	55
Slika 38: Natezni test vzorca 822_2023_0164_02	56
Slika 39: Natezni test vzorca 822_2023_0164_03	57
Slika 40: Natezni test vzorca 822_2023_0164_04	58
Slika 41: Upogibni test vzorca 822_2023_0164_00	59

Slika 42: Upogibni test vzorca 822_2023_0164_01	60
Slika 43: Upogibni test vzorca 822_2023_0164_02	61
Slika 44: Upogibni test vzorca 822_2023_0164_03	62
Slika 45: Upogibni test vzorca 822_2023_0164_04	63
Slika 46: DMA test modul izgub vseh vzorcev	64
Slika 47: DSC test 2. segrevanja vseh vzorcev	65
Slika 48: DSC test ohlajanja vseh vzorcev	65
Slika 49: TGA test vzorca 822_2023_0164_00	66
Slika 50: TGA test vzorca 822_2023_0164_01	66
Slika 51: TGA test vzorca 822_2023_0164_02	67
Slika 52: TGA test vzorca 822_2023_0164_03	67
Slika 53: TGA test vzorca 822_2023_0164_04	68
Slika 54: TGA test vzorca 822_2023_0164_ogljikova vlakna	68
Slika 55: TGA test vzorca 822_2023_0164_steklena vlakna	69

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Prikaz sestave posameznih materialov v vzorcu	16
Tabela 2: Temperaturni profil ekstrudiranja	17
Tabela 3: Temperaturni profil brizganja	19
Tabela 4: Parametri brizganja	19
Tabela 5: Tlak in masna blazinica brizganja	28
Tabela 6: Rezultati nateznega testa	29
Tabela 7: Rezultati upogibnega testa	29
Tabela 8: Dinamična mehanska analiza – zbrani podatki	30
Tabela 9: Rezultati meritev diferenčne dinamične kalorimetrije – zbrani podatki	32
Tabela 10: Udarna žilavost (Charpy test) – zbrani podatki	33
Tabela 11: MFI test – zbrani podatki	34
Tabela 12: Termograviometrična analiza (TGA) – zbrani podatki	35

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

% - odstotek

m - masa

M_w - molekulska masa

F - sila

ΔL - raztezek

σ - napetost

ε - deformacija

E' - dinamični E modul

E_t - Youngov modul (natezni E modul)

$^{\circ}\text{C}$ - stopinj Celzija

K - stopinj Kelvin

T_m - temperatura tališča

T_g - temperatura steklastega prehoda

L - dolžina

A - površina

E_f - upogibni E modul

w - višina vzorčne epruvete

h - širina vzorčne epruvete

d - upogib pri obremenitvi

ΔC_p - specifična toplota

T_d - temperatura razpada

ΔH_m - entalpija taljenja

ΔH_c - entalpija kristalizacije

mm - milimeter

Kg - kilogram

g/mol - gram na mol

min^{-1} - vrtljaji na minuto

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov

PP - polipropilen

PE - polietilen

PA - poliamid

PC - polikarbonat

PEEK - polieten eter keton

PEI - polietilenimin

PA6 - poliamid 6

UV - ultravijolično valovanje

USA - Združene države Amerike

PAN - poliakrilonitril

SMA - stiren maleinski anhidrid

SEBS - stiren etilen butadien stiren polimer

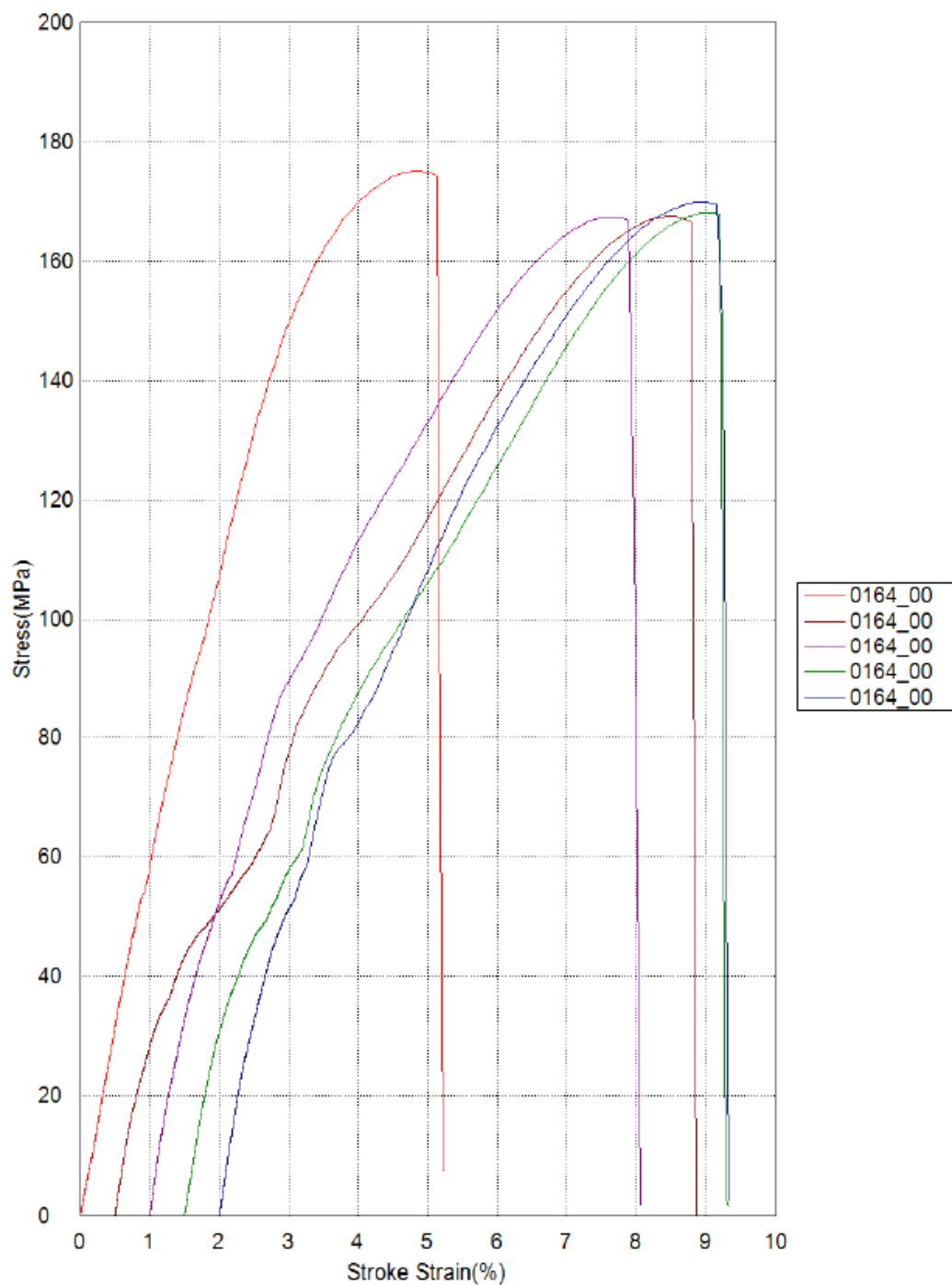
DMA - dinamična mehanska analiza

DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija

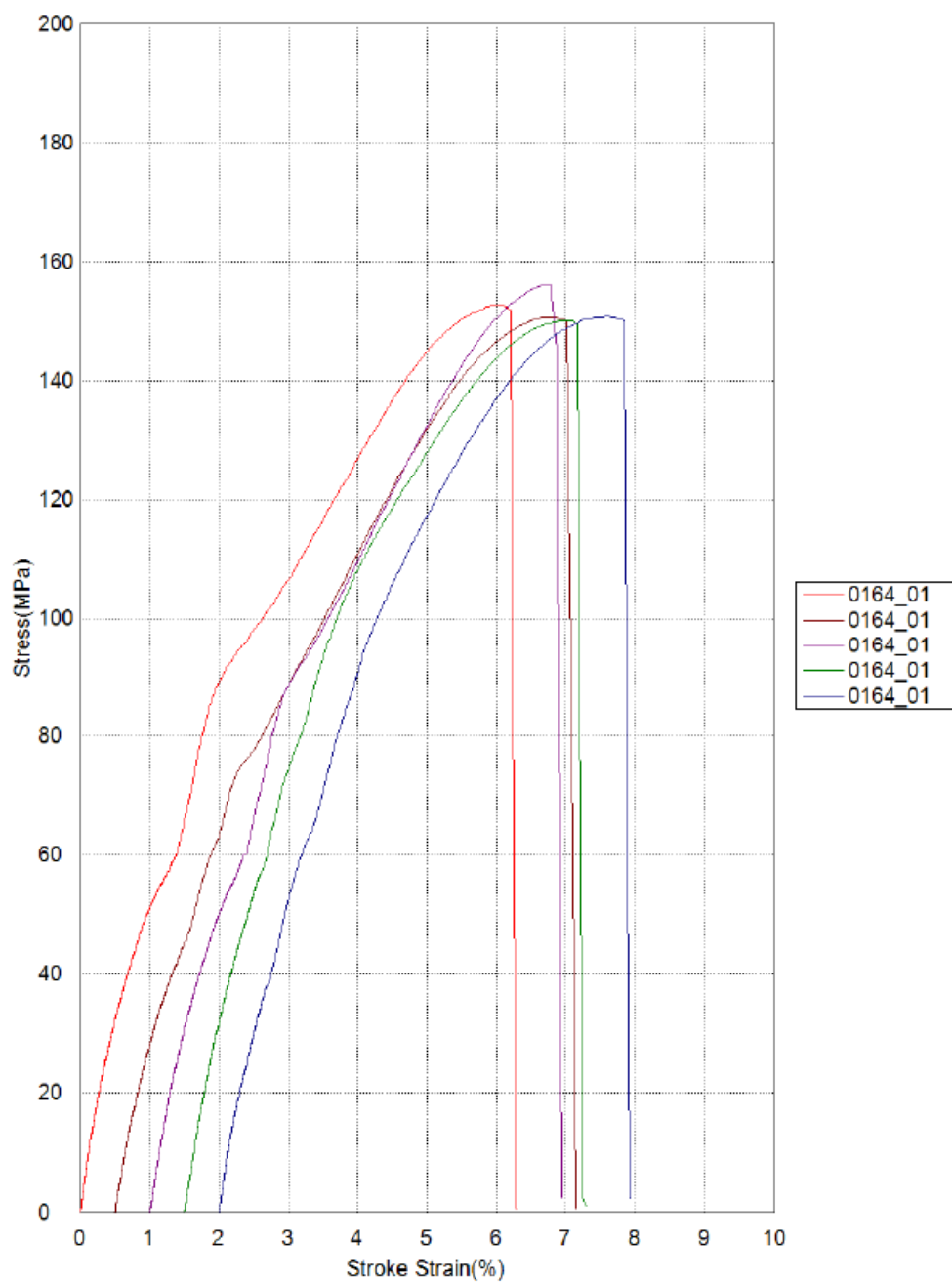
TGA - termograviometrična analiza

MFI - indeks tečenja taline

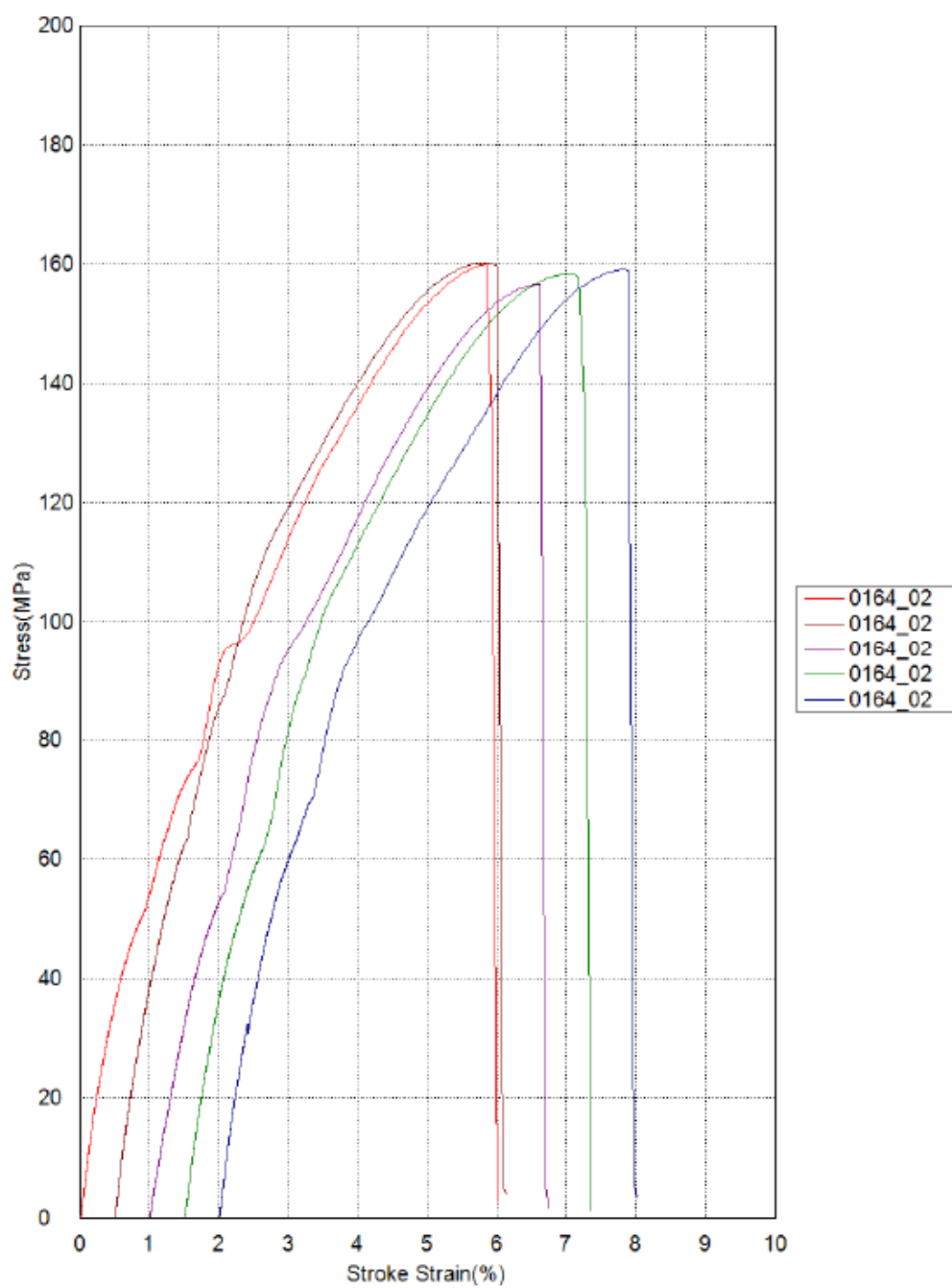
PA6 GF50 - poliamid 6 z vsebnostjo 50 % steklenih vlaken

PRILOGE**Priloga 1: Natezni testi**

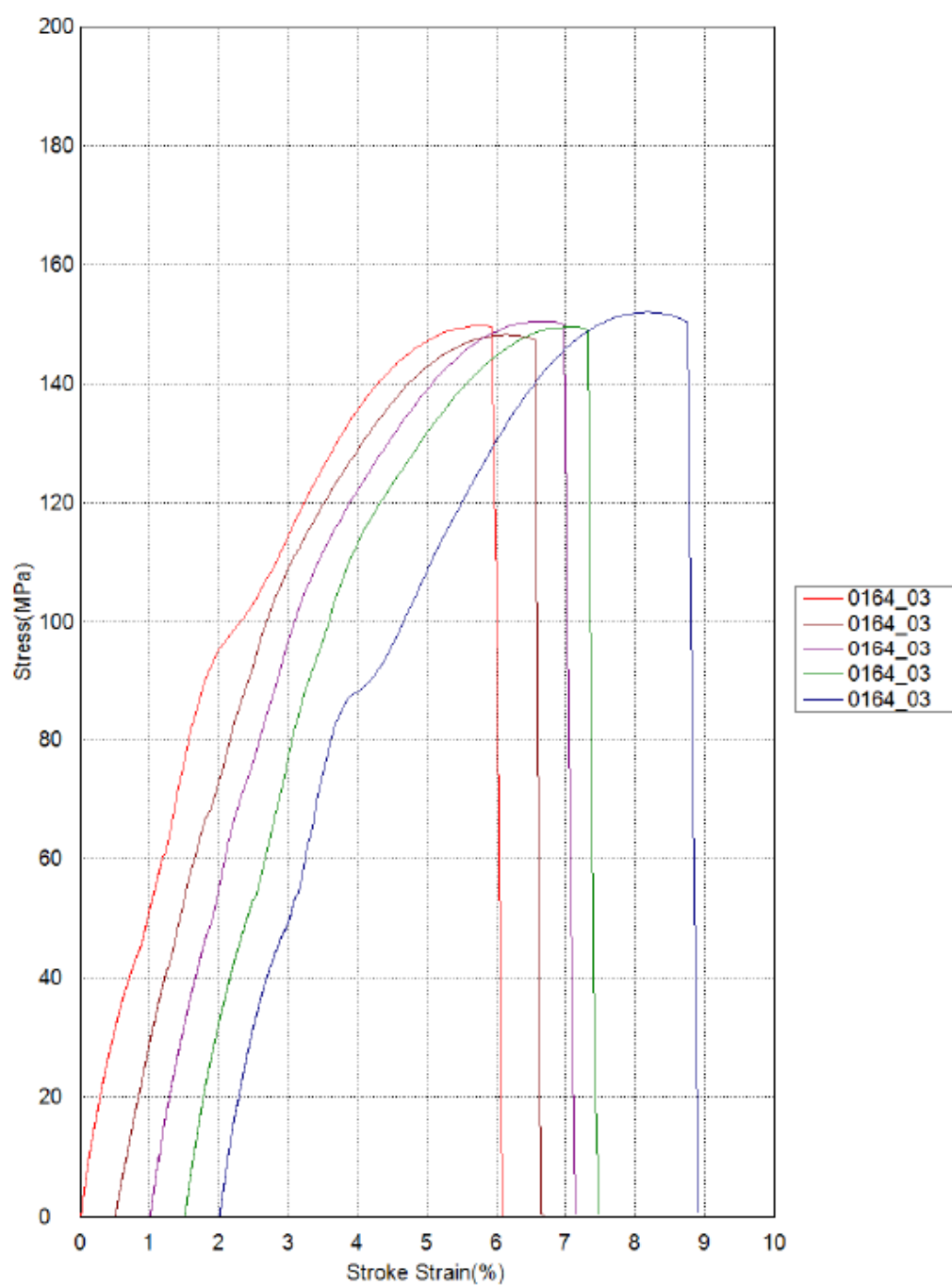
Slika 36: Natezni test vzorca 822_2023_0164_00



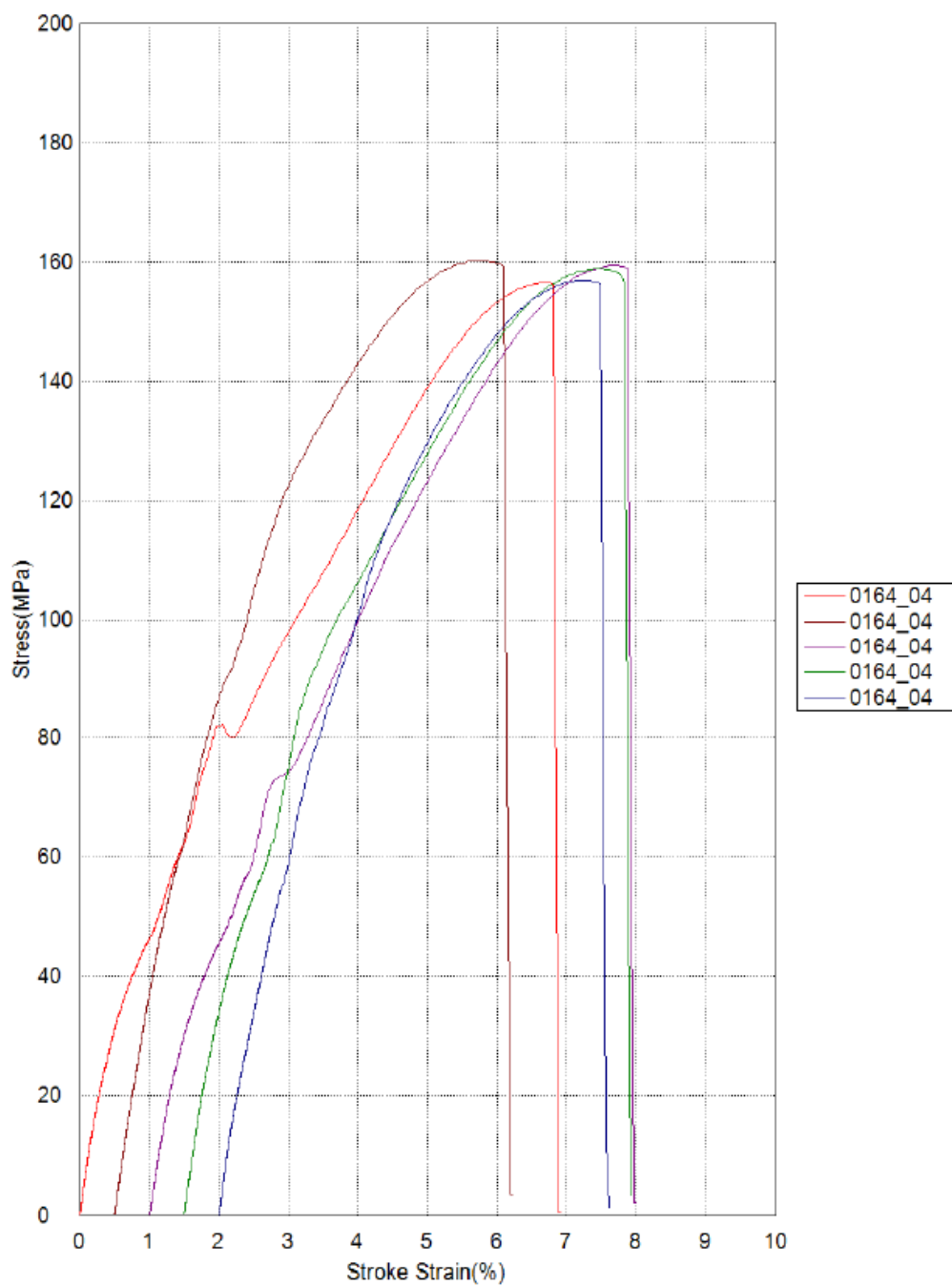
Slika 37: Natezni test vzorca 822_2023_0164_01



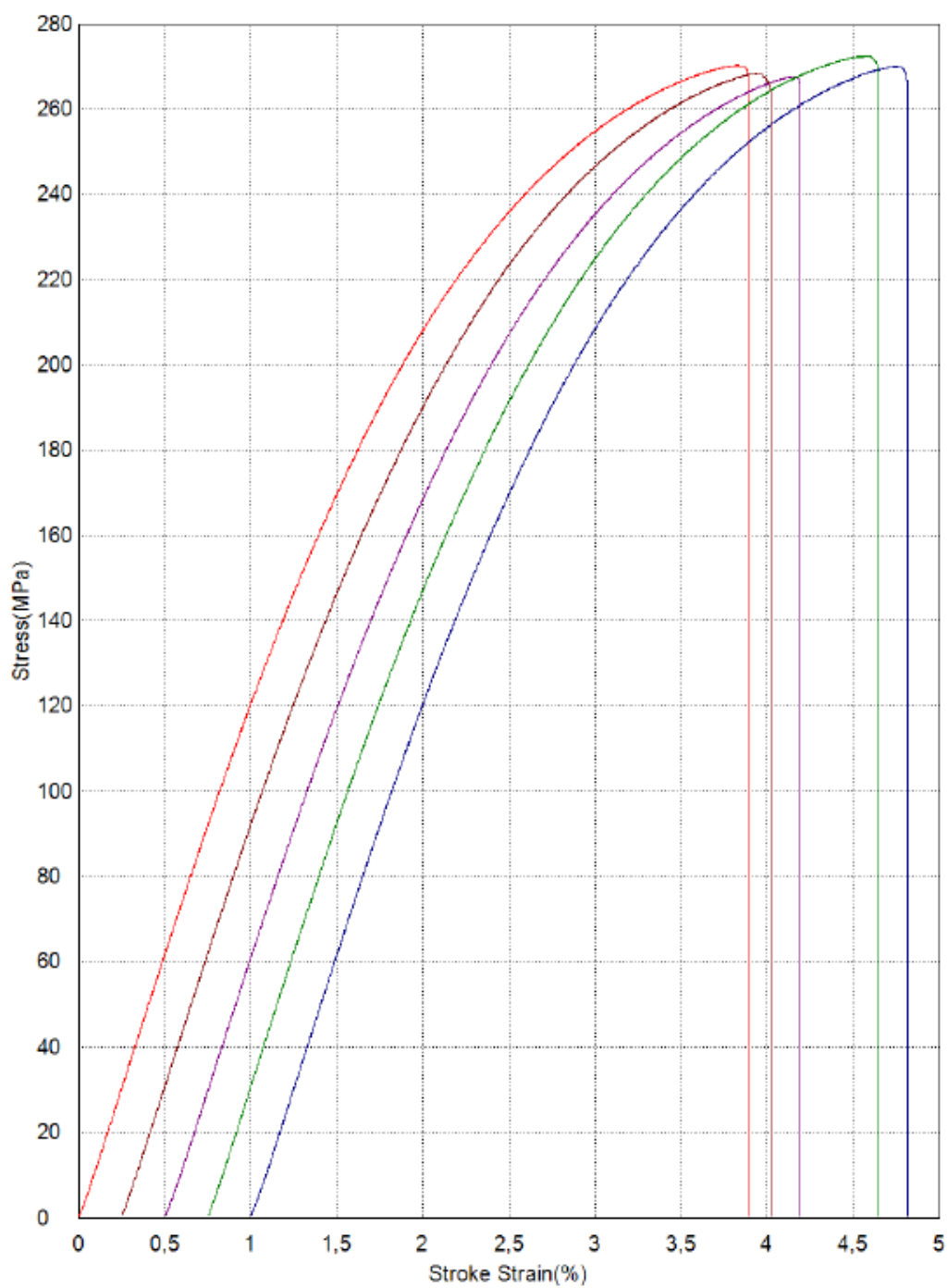
Slika 38: Natezni test vzorca 822_2023_0164_02



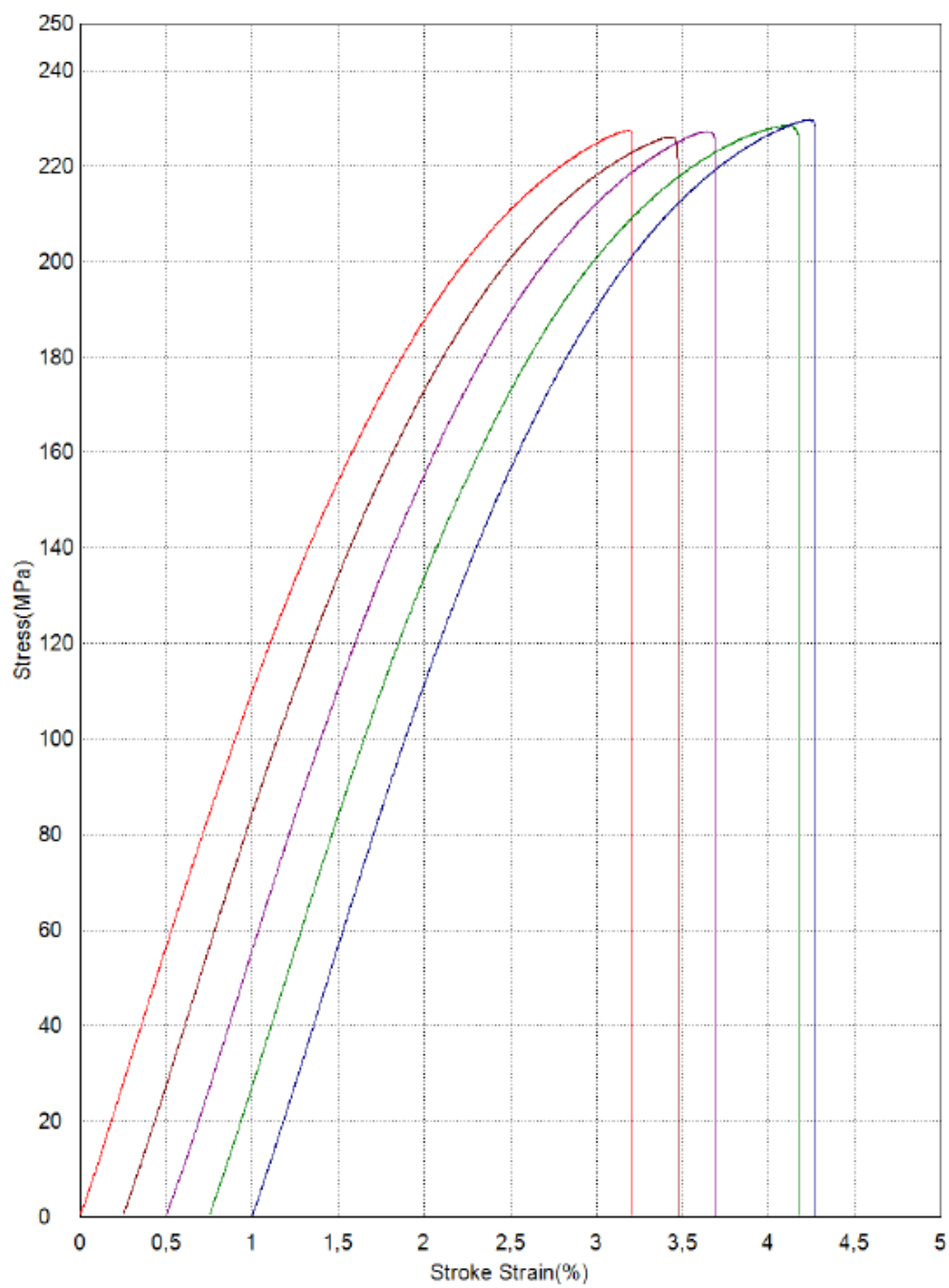
Slika 39: Natezni test vzorca 822_2023_0164_03



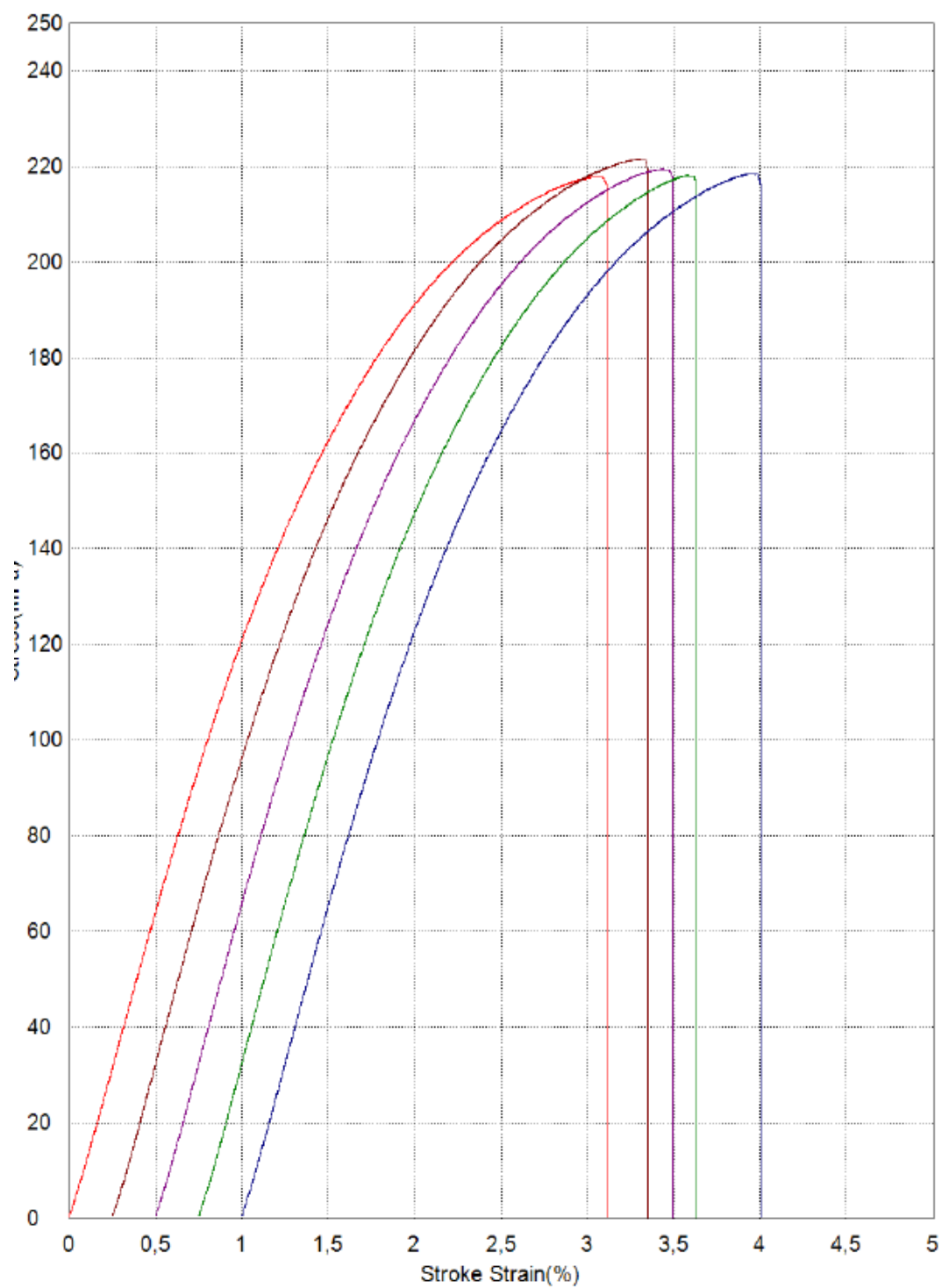
Slika 40: Natezni test vzorca 822_2023_0164_04

Priloga 2: Upogibni testi

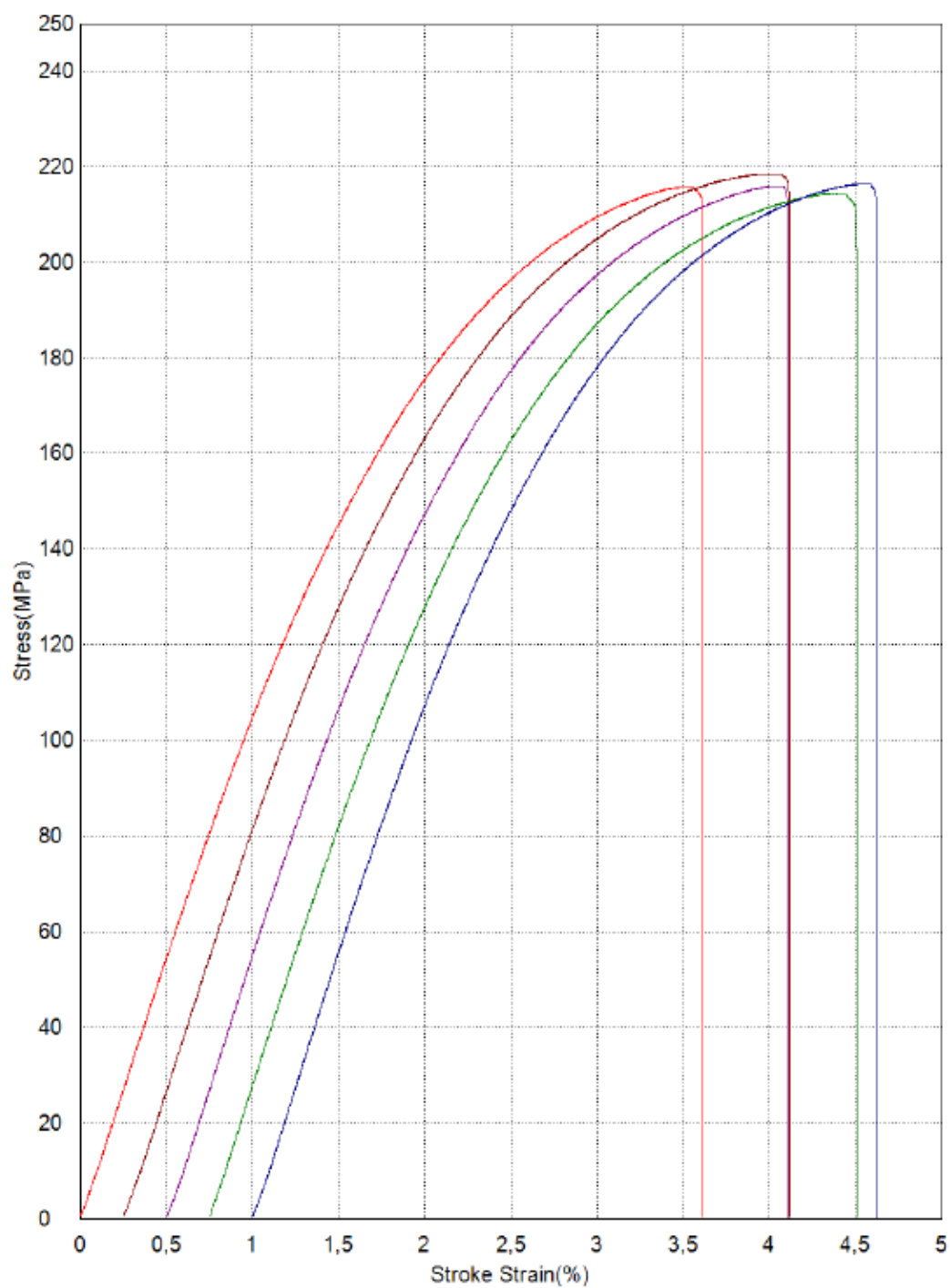
Slika 41: Upogibni test vzorca 822_2023_0164_00



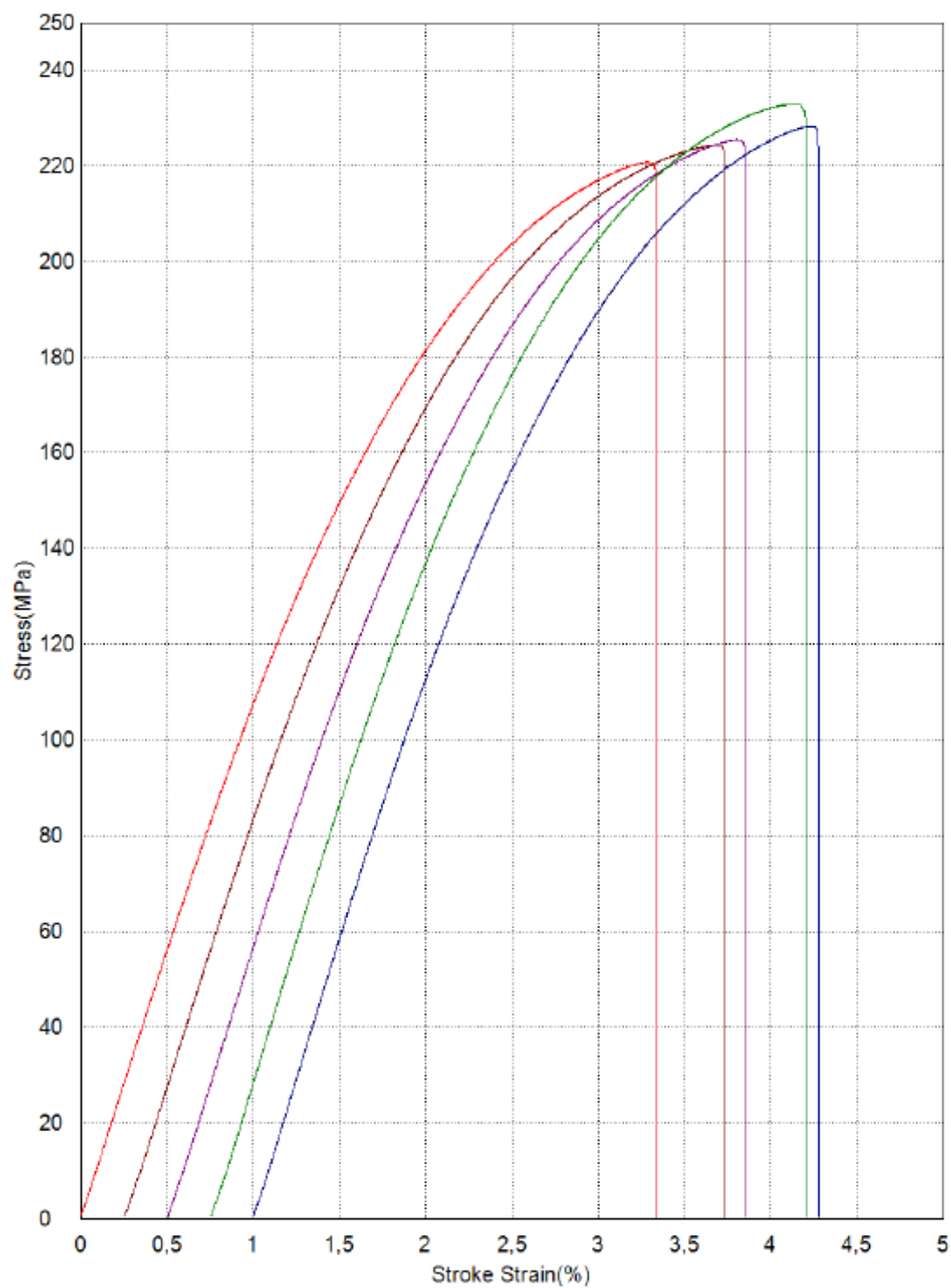
Slika 42: Upogibni test vzorca 822_2023_0164_01



Slika 43: Upogibni test vzorca 822_2023_0164_02

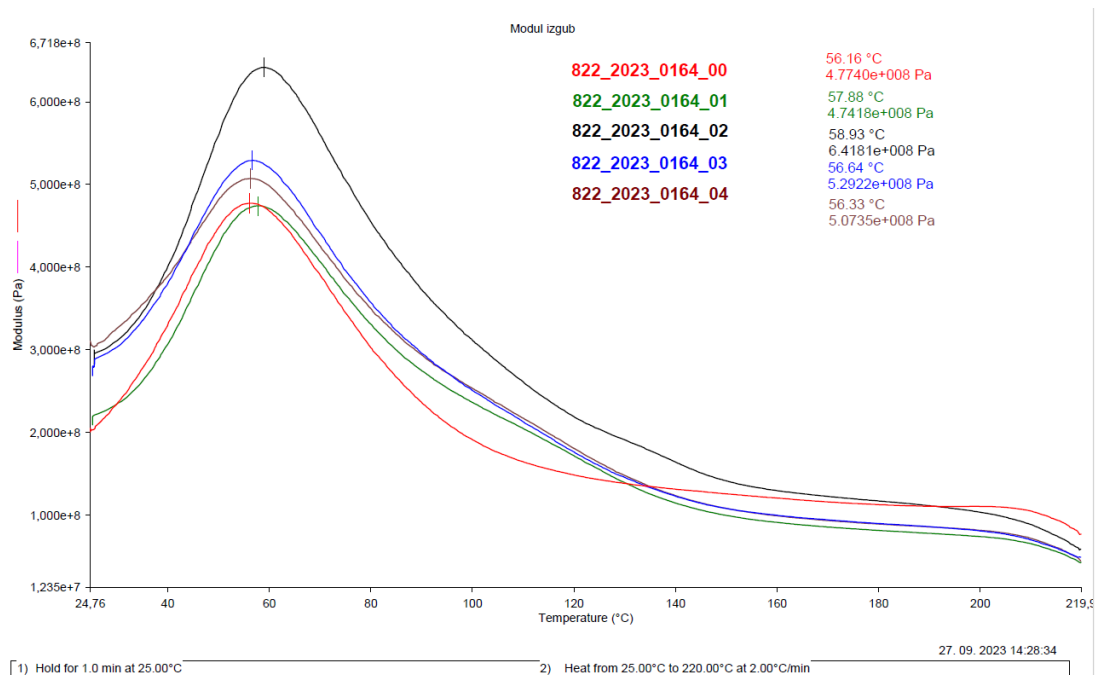


Slika 44: Upogibni test vzorca 822_2023_0164_03



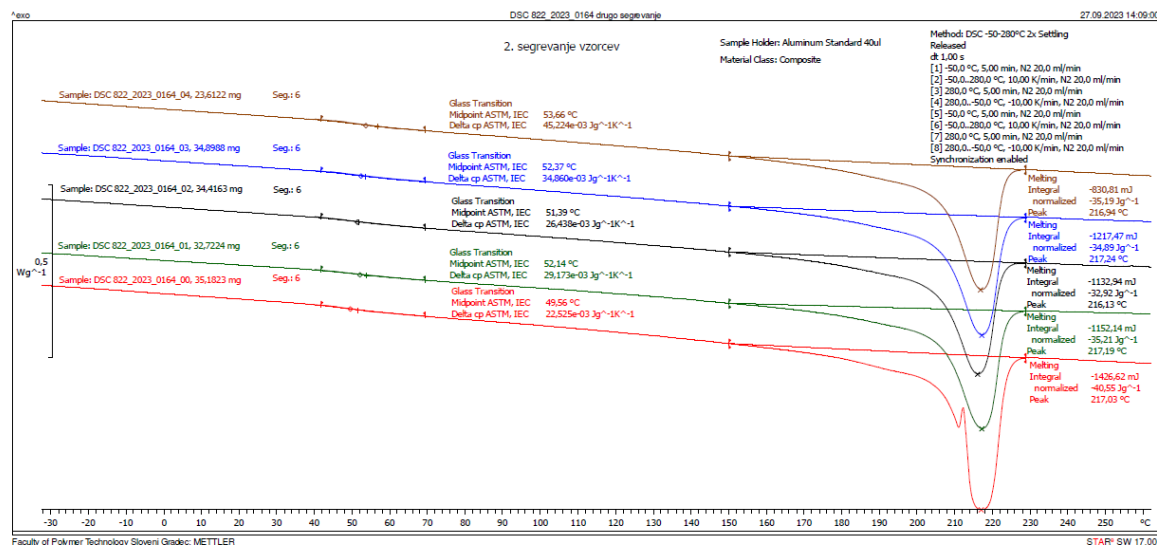
Slika 45: Upogibni test vzorca 822_2023_0164_04

Priloga 3: DMA test – modul izgub

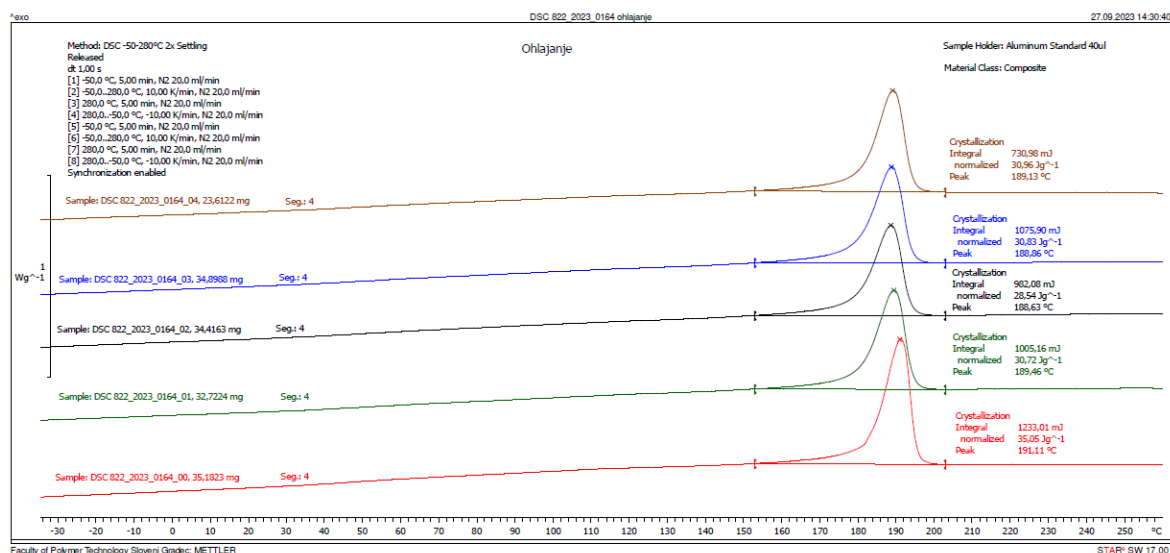


Slika 46: DMA test modul izgub vseh vzorcev

Priloga 4: DSC testi

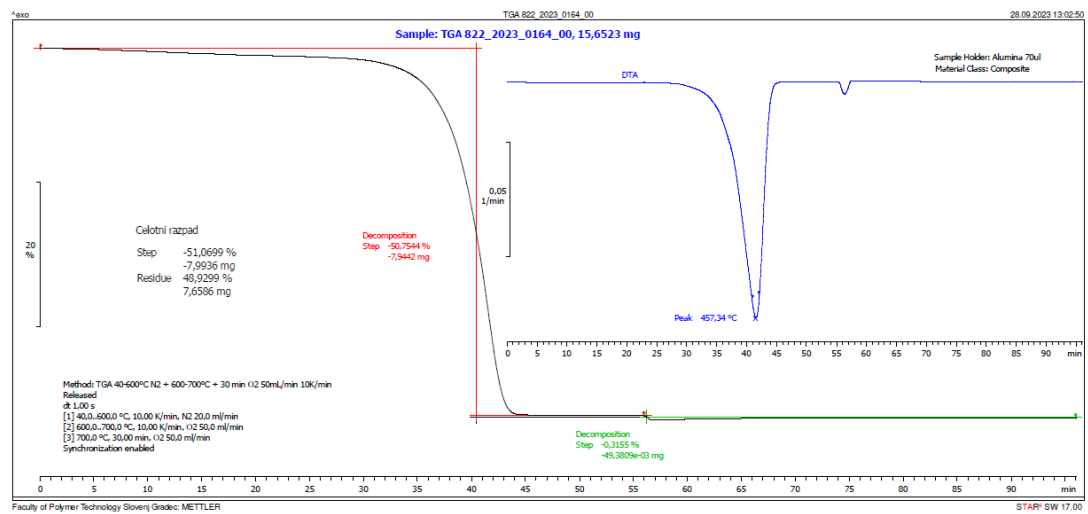


Slika 47: DSC test 2. segrevanja vseh vzorcev

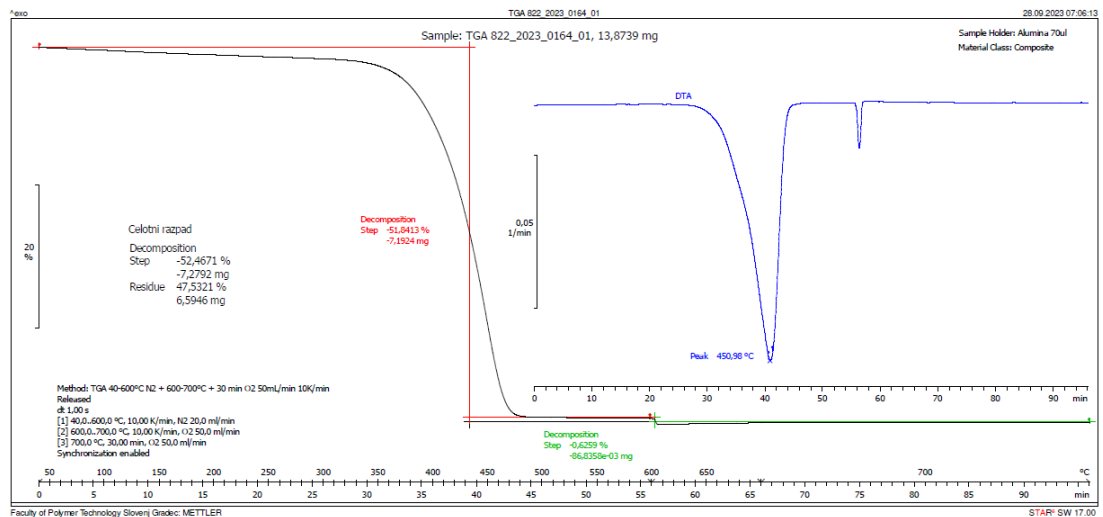


Slika 48: DSC test ohlajanja vseh vzorcev

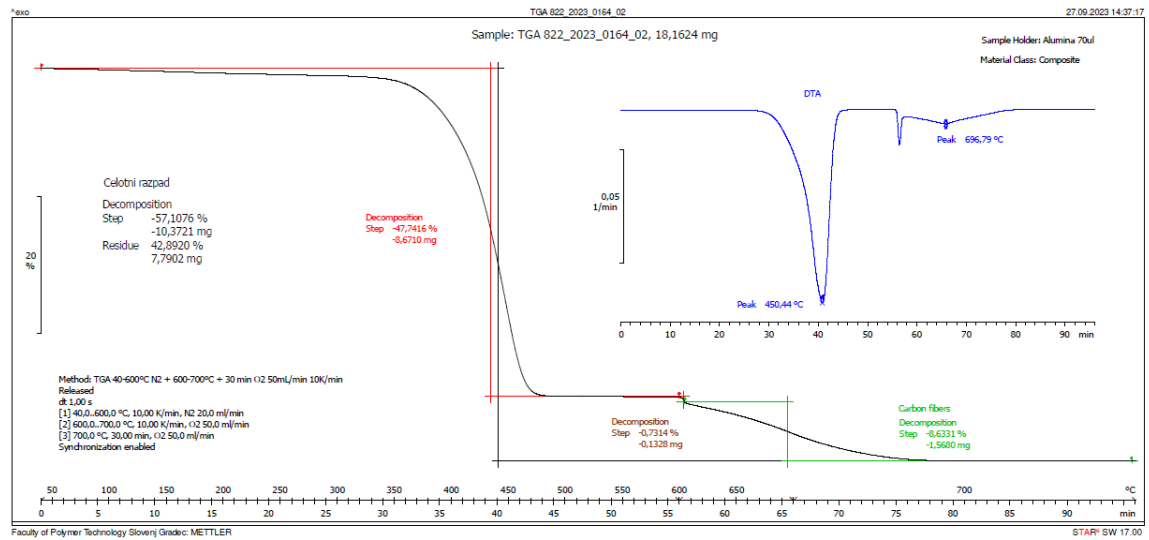
Priloga 5: TGA testi



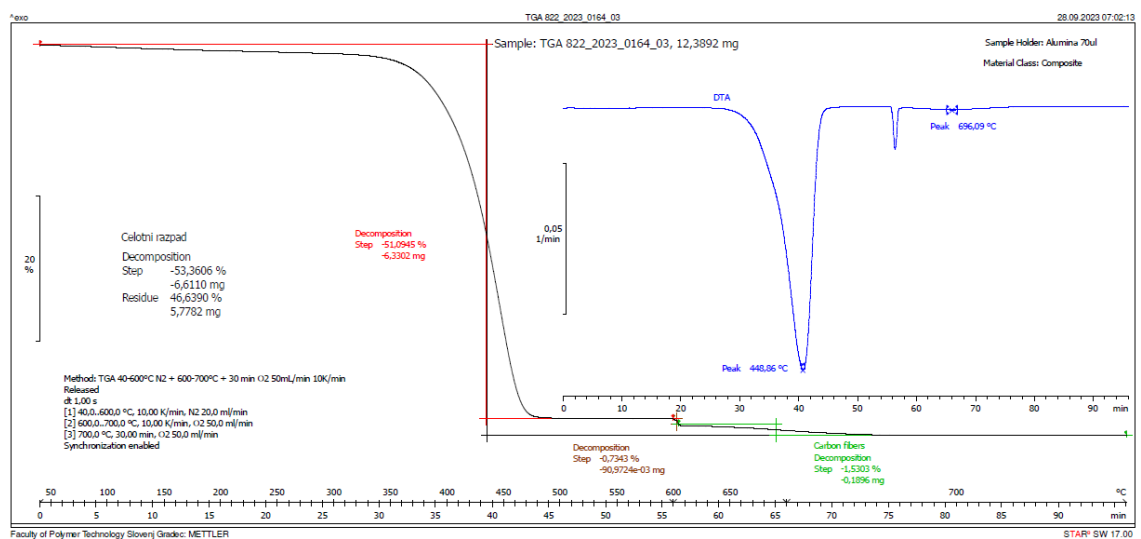
Slika 49: TGA test vzorca 822_2023_0164_00



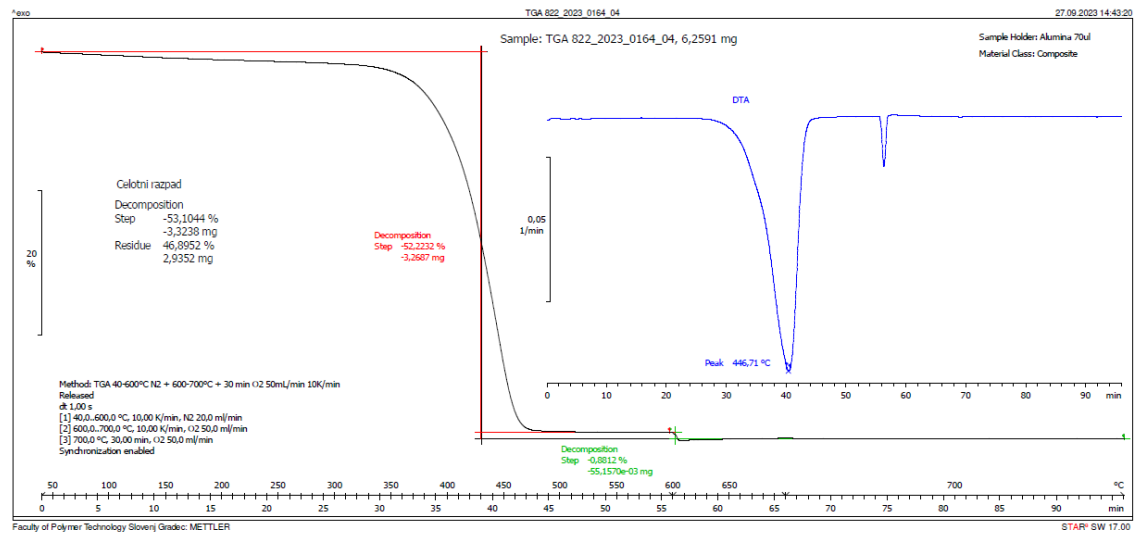
Slika 50: TGA test vzorca 822_2023_0164_01



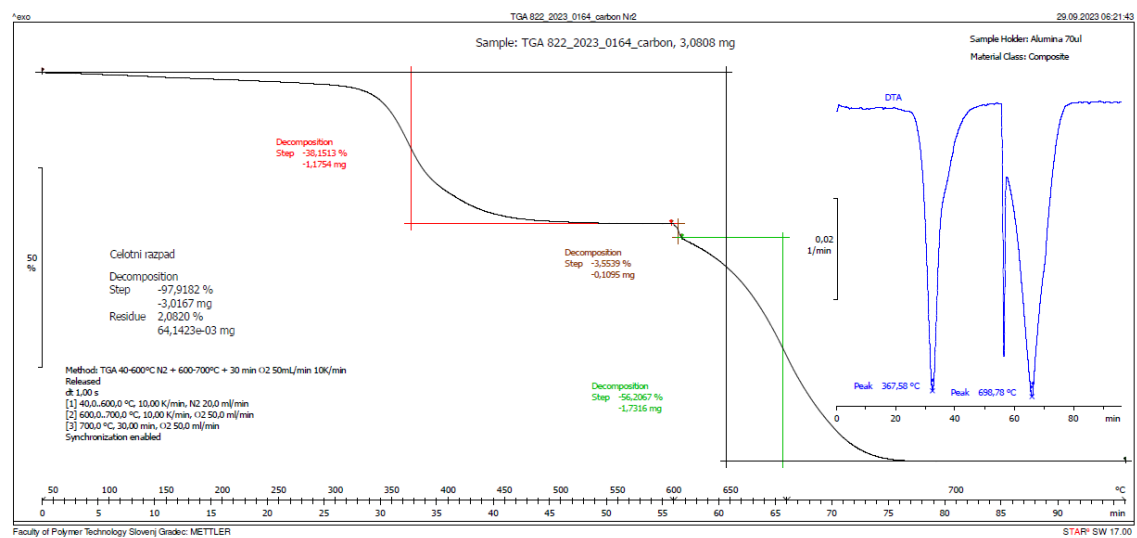
Slika 51: TGA test vzorca 822_2023_0164_02



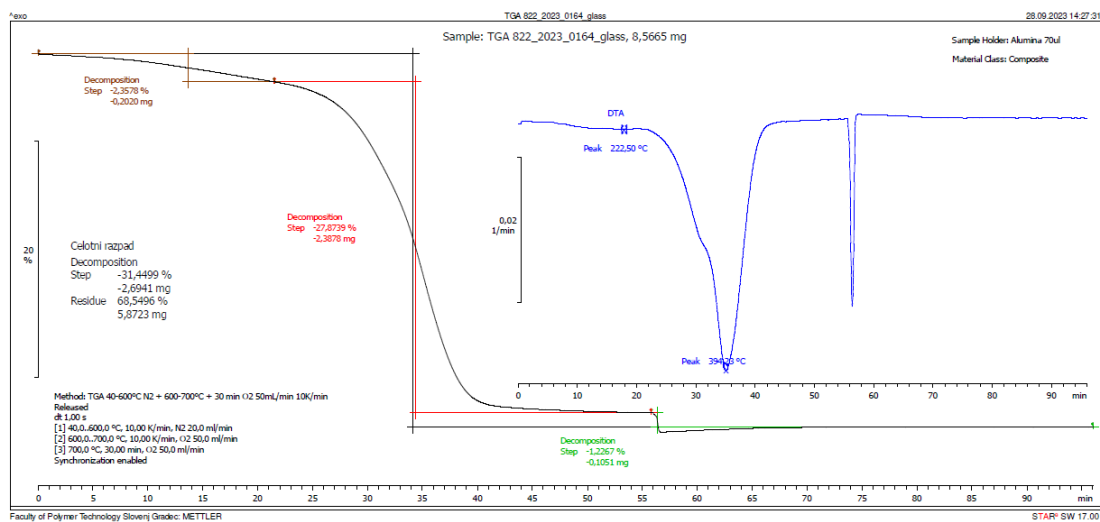
Slika 52: TGA test vzorca 822_2023_0164_03



Slika 53: TGA test vzorca 822_2023_0164_04



Slika 54: TGA test vzorca 822_2023_0164_ogljikova vlakna



Slika 55: TGA test vzorca 822_2023_0164_steklena vlakna