

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Eva TIBAUT

**VPLIV KOMBINACIJE LUBRIKANTOV NA
LASTNOSTI TERMOPLASTIČNIH KOMPOZITOV
S PA6 GF50 MATRICO**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**VPLIV KOMBINACIJE LUBRIKANTOV NA
LASTNOSTI TERMOPLASTIČNIH KOMPOZITOV
S PA6 GF50 MATRICO**

Diplomsko delo

Študentka:	Eva TIBAUT
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	viš. pred. Silvester BOLKA
Somentorica:	asist. Tamara ROZMAN

Slovenj Gradec, september 2024

IZJAVA

Podpisana Eva Tibaut 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 pomoč pri izdelavi diplomskega dela, somentorici asist. Tamari Rozman ter asist. Teji Pešl za strokovno podporo in čas, ki sta mi ga posvetili.

Zahvaljujem se mami in očetu, ki sta mi omogočila študij, in sestri Sari za vso podporo v času študija.

Izjava o omejitvi odgovornosti: Ta projekt je financiral Evropski sklad za regionalni razvoj (ESRR) v okviru sporazuma o dodelitvi sredstev št. 101084037. Izražena stališča in mnenja pripadajo izključno avtorjem 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

Vpliv kombinacije lubrikantov na lastnosti termoplastičnih kompozitov s PA6 GF50 matrico

Lastnosti poliamida 6 s steklenimi vlakni se spreminjajo z dodajanjem polnil, kompatibilizatorjev in lubrikantov v danih razmerjih. Recikliran poliamid 6 s 50 odstotki steklenih vlaknen je dobavilo podjetje Turnaplast, d. o. o., ojačevala odpada duroplasta krakov vetrnih elektrarn je dobavilo podjetje Rivierasca, ojačevala odpada ogljikovih vlaken, impregnirana z epoksi matrico (CCU7), je dobavilo podjetje Carbon Clean Up. Kompavndiranje smo izvedli na dvopolžnem ekstruderju. Preizkušance smo pripravili s postopkom brizganja, skladne z oblikama ISO 527 tip 1BA in ISO 178 oz. ISO 179 ter jih nato karakterizirali. Natezna in upogibna trdnost, raztezek, temperatura steklastega prehoda, tališča in degradacije, indeks tečenja taline ter udarna žilavost so več ali manj odvisni od uporabe lubrikantov. Lastnosti niso odvisne samo od dodatka lubrikanta, temveč se spreminjajo glede na vsebnost polnil in kompatibilizatorjev.

Ključne besede:

Poliamid 6, steklena vlakna, ogljikova vlakna, lubrikant, kompatibilizatorji.

SUMMARY

Effect of Slip Agents Combination on Properties of Thermoplastic Composites with PA6 GF50 Matrix

The properties of polyamide 6 with glass fibre are changed by the addition of fillers, compatibilizers and lubricants in given proportions. Recycled polyamide 6 with 50 % glass fibres was supplied by Turnaplast d.o.o. and reinforcements of thermoplastic waste of wind power arms were supplied by Rivierasca, reinforcements of carbon fibre waste impregnated with epoxy matrix (CCU7) were supplied by Carbon Clean Up. Compounding was carried out on a twin-screw extruder. The test subjects were prepared using an injection moulding process in accordance with ISO 527 type 1BA and ISO 178 or ISO 179, respectively. Tensile and flexural strength, elongation, glass transition temperature, melting point and degradation, melt flow index and impact toughness are more or less dependent on the use of lubricants. The properties are not only dependent on the addition of lubricant, but also vary according to the content of fillers and compatibilizer

Keywords:

Polyamide 6, glass fibre, carbon fibre, slip agent, compatibilizers.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Opis področja dela in opredelitev problema	1
1.2	Namen diplomskega dela	1
1.3	Cilji diplomskega dela	1
1.4	Hipoteze diplomskega dela	2
1.5	Metode diplomskega dela	2
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Reciklaža kompozitnih polimernih materialov	3
2.1.1	Reciklaža duroplastov	3
2.2	Poliamid	4
2.2.1	Poliamid 6	4
2.3	Steklena in ogljikova ojačevala	5
2.4	Lubrikanti	6
2.5	Pregled stanja tehnike	7
3	EKSPERIMENTALNI DEL	8
3.1	Uporabljeni materiali	8
3.2	Priprava vzorcev	8
3.3	Metode karakterizacije	9
3.3.1	Merjenje nateznih lastnosti	9
3.3.2	Merjenje upogibnih lastnosti	9
3.3.3	Dinamična mehanska analiza (DMA)	9
3.3.4	Merjenje indeksa tečenja taline (MFI)	10
3.3.5	Termogravimetrična analiza (TGA)	10
3.3.6	Merjenje udarne žilavosti po Charpyju	10
3.3.7	Mikroskopija	10
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	11
4.1	Natezne lastnosti	11
4.2	Upogibne lastnosti	12
4.3	DMA analiza	14
4.4	Meritve MFI	16
4.5	TGA analiza	17
4.5.1	Rezultati TGA analize	17
4.5.2	Rezultati DSC/TGA analize	19
4.6	Analiza udarne žilavosti	21
4.7	Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom	23
5	SKLEP	25
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	26
	SEZNAM SLIK	28
	SEZNAM TABEL	30

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	31
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	32
PRILOGE	33
Priloga 1: Grafi nateznega testa	33
Priloga 2: Grafi upogibnega testa	39
Priloga 3: Grafi DMA meritev	44
Priloga 4: Grafi TGA meritev	48
Priloga 5: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi	54

1 UVOD

1.1 Opis področja dela in opredelitev problema

Diplomsko delo se sklicuje na vpliv lastnosti lubrikantov na termoplastične kompozite z matrico poliamida 6 (PA6) s 50 odstotki steklenih vlaken (PA6 GF50).

S ponovno uporabo duroplastičnega kompozita s steklenimi vlakni bi zmanjšali količino odpada plastičnih snovi, ki bi se znašale v okolju. Odpad duroplastičnega kompozita s steklenimi vlakni, ki smo ga uporabili pri testiranju, je odpad mletih krakov vetrnih elektrarn. Uporaba recikliranega materiala in hkratna ponovna uporaba reciklata je optimalna rešitev problema.

Mehanske, fizikalne in kemijske lastnosti kompozitov iz PA6 so zelo pomembne za razvoj in izboljševanje izdelkov različnih industrij. Za karakterizacijo mehanskih lastnosti uporabljamo natezne in upogibne teste ter izvajamo preizkus udarne žilavosti. Navedeni testi dajejo rezultate, ki opredelijo žilavost, duktilnost, krhkost in/ali elastičnost materiala. Pri tem karakteriziramo natezno in upogibno trdnost, natezni in upogibni E modul, raztezek, deformacijo materiala ter udarno žilavost. Pri termični analizi raziskave materialov uporabljamo dinamično mehansko analizo (DMA), diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) termogravimetrično analizo (TGA) in indeks tečenja taline (MFI). S pomočjo teh analiz smo proučevali temperaturne prehode, kot so temperatura steklastega prehoda (T_g), temperatura tališča (T_m) in temperatura degradacije (T_d). Določili smo sposobnost tečenja materiala in določevali vsebnost polnil v kompozitu. Ostanke vlaken smo proučevali pod mikroskopom, kjer smo določili značilnosti vlaken.

Diplomsko delo je bilo izvedeno v sklopu evropskega projekta DeremCo.

1.2 Namen diplomskega dela

Namen diplomskega dela je bil določiti in primerjati lastnosti PA6 GF50 z dodatki odpada duroplasta krakov vetrnih elektrarn s steklenimi vlakni, recikliranimi ogljikovimi vlakni, kompatibilizatorji in lubrikantom. Z dodatkom lubrikanta smo želeli doseči boljše mehanske lastnosti in pri tem uporabiti reciklirane materiale.

1.3 Cilji diplomskega dela

Glavni cilj diplomskega dela je bil ugotoviti, ali je možno z dodanim lubrikantom izboljšati mehanske lastnosti kompozita. Določili smo razmerje med termoplastično matrico s steklenimi vlakni, odpadom mletih krakov vetrnih elektrarn s steklenimi vlakni, ogljikovimi vlakni, kompatibilizatorji in lubrikantom.

1.4 Hipoteze diplomskega dela

Predpostavili smo naslednje trditve:

- ob dodatku lubrikanta se mehanske lastnosti novonastalega termoplastičnega kompozita ne bodo bistveno spremenile;
- obstoječi material, ki ne vsebuje dodatkov odpada krakov vetrnih elektrarn s steklenimi vlakni, ogljikovimi vlakni, kompatibilizatorji ter lubrikanta, bo imel boljše mehanske lastnosti;
- vizualna podoba izdelka se ne bo spremenila.

1.5 Metode diplomskega dela

Diplomsko delo je sestavljeno iz teoretičnega in praktičnega dela. Pri teoretičnem delu smo:

- zbrali, pregledali in študirali literaturo s področja reciklaže duroplastičnih kompozitnih materialov, poliamida 6 s 50 % steklenih vlaken, dodatkov za izboljšanje površinskih interakcij ter lubrikantov in mehanskih lastnosti kompozita;
- zbrali, pregledali in študirali literaturo s področja predelave kompozitov.

Pri praktičnem delu smo:

- pripravili vrsto kompozitnih materialov z različnimi vsebnostmi in kombinacijami recikatov duroplasta, ojačenega s steklenimi vlakni in ogljikovimi vlakni, lubrikanti ter kompatibilizatorji;
- izvedli testiranje lastnosti posameznih vzorcev in ovrednotili dobljene rezultate.

Za izvedbo raziskovalnega dela smo uporabili metode karakterizacije polimernih materialov, in sicer:

- natezni test (ISO 527) in upogibni test (ISO 178),
- dinamično mehansko analizo (DMA) skladno s standardom ISO 6721,
- diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) skladno s standardom ISO 11357,
- analizo indeksa tečenja taline (MFI) skladno s standardom ISO 1133,
- termogravimetrično analizo (TGA) skladno s standardom ISO 11358 in
- preizkus udarne žilavosti po Charpyju (ISO 179).

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Reciklaža kompozitnih polimernih materialov

Kompozitne in druge polimerne materiale je praktično nemogoče 100-odstotno reciklirati in jih je treba odlagati na odlagališča. Zakonodaja je bolj naklonjena recikliranju kot odlaganju materialov na odlagališča. Vsak dan nastane ogromno kompozitnih odpadkov. Po podatkih Plastic Europe je svetovna proizvodnja plastike leta 2022 znašala 400,3 Mt, pri čemer duroplasti predstavljajo približno 11 % obsega proizvodnje plastike (42 Mt). Nedavni trendi kažejo znatno povečanje krožne plastike, ki dosega skoraj 10 % svetovne proizvodnje (35,5 Mt) in kaže 16-kratno povečanje v primerjavi s plastiko na osnovi fosilnih virov, pri čemer se je proizvodnja krožne plastike od leta 2018 v Evropi povečala za 29,2 % celotne evropske plastike do leta 2022 [1, 2].

2.1.1 Reciklaža duroplastov

Duroplasti so zaradi svojih številnih naprednih lastnosti, kot sta žilavost in odpornost v težkih okoljskih pogojih, eden najbolj proizvedenih in uporabljenih materialov po vsem svetu, vendar pa njihovo recikliranje še vedno predstavlja velik problem. Uporabljajo se predvsem kot matrice v kompozitnih materialih, skupaj s številnimi drugimi aplikacijami, kot so lepila, premazi, izolacijske pene itd. Duroplasti se večinoma uporabljajo za proizvodnjo polimernih kompozitov, ki so ojačeni z vlakni. Poleg tega je pristop lahko ugodna kombinacija za ponavljajoče se aplikacije, kot je proizvodnja nekonstrukcijskih komponent iz kompozitnih delov ob koncu življenjske dobe, saj lahko zmanjša tok odpadkov ostankov kompozitov, ki nastanejo med proizvodnim procesom [2].

Mehansko recikliranje je eden najpogostejših postopkov recikliranja kompozitov, ojačenih z vlakni. Začetek mehanskega recikliranja sega v sedemdeseta leta. Postopek recikliranja poteka tako, da najprej zmanjšamo velikost delcev odpada z mehanskimi postopki, kot je, npr., rezanje, drobljenje ali mletje. Delce nato ločimo med seboj s siti ali cikloni v praškaste delce, bogate s smolo, in vlaknaste delce. Prednosti mehanskega recikliranja se kažejo v številnih različnih aplikacijah izdelkov ter pozitivne spremembe okoljskih kazalcev z recikliranjem. Pri tej metodi recikliranja ne spuščamo v ozračje emisij ali škodljivih plinov [3].

Pri kemičnem recikliranju s prilagajanjem katalizatorjev, topil, temperature, zadrževalnega časa in začetne surovine dosežemo želene produkte, kot so monomeri, plini, olja, plinaste in trdne snovi. Učinkovito kemično recikliranje omogoča recikliranje plastike, za katero danes ni rešitev za reciklažo. Mehansko recikliranje je namreč primerno za reciklažo čistih materialov, ki se jih zbira in sortira v velikih količinah. Izdelki iz kemičnega recikliranja so lahko enako kakovostni kot tisti iz fosilnih surovin [4, 5].

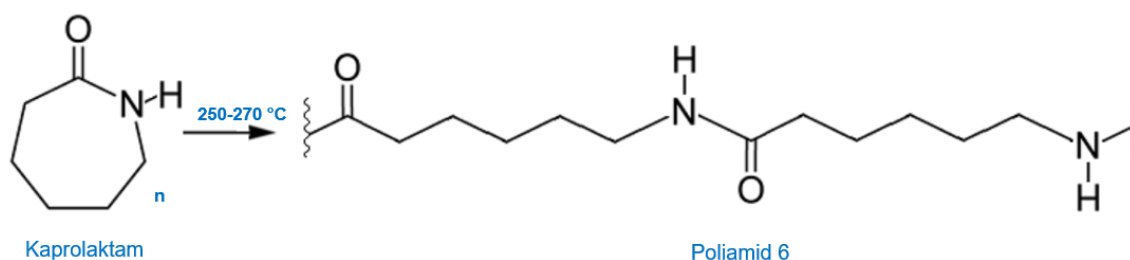
S termičnim recikliranjem (pirolizo) lahko recikliramo kompozite s steklenimi in ogljikovimi vlakni, pri katerih dobimo reciklirana steklena vlakna (rGF) in reciklirana ogljikova vlakna (rCF). Postopek termičnega recikliranja je primeren za recikliranje odpadkov iz proizvodnje. V tipičnem procesu tega recikliranja matrična faza izhlapi iz ojačenih vlaken. Načinov termičnega recikliranja je veliko. Eden od uspešnih načinov recikliranja je metoda sežiganja in zgorevanja v nadzorovanem okolju (inertni atmosferi). Reciklirana vlakna lahko ponovno uporabimo v kompozitih, vendar mehanske in termične lastnosti ne ostanejo enake [6].

2.2 Poliamid

Poliamidi zaradi svojih odličnih lastnosti pokrivajo precejšnji del svetovnega trga inženirskih polimerov. Pogosto se uporabljajo kot inženirski polimeri z mnogimi aplikacijami, kot so vlakna za oblačila, vrvi, strukturne in mehanske komponente, ojačitve v pnevmatikah in lepila. Glavni uporabnik je prometna industrija, ki pokriva 35 odstotkov porabe poliamida (PA). Poliamid, znan tudi kot najlon, je izumil ameriški kemik Wallace Hume Carothers leta 1935. Takrat je Carothers delal za Du Pont (ameriško kemično industrijo) kot vodja skupine. Glavna značilnost poliamida je, da vsebuje ponavljajočo se amidno skupino (-CONH-) v verigi. Poliamide lahko razdelimo v dve kategoriji, in sicer aromatske in alifatske [7].

2.2.1 Poliamid 6

Poliamid 6 je delno kristalinični polimer. Sintetiziramo ga s polimerizacijo kaprolaktama (ciklični monomer s šestimi ogljikovimi atomi) pri 250–270 °C. Pri polimerizaciji se kaprolaktamu odpre obroč in molekula polimerizira z drugim kaprolaktamom, da nastane homopolimer poliamid 6, kot je prikazano na sliki 1. Mala črka *n* predstavlja poljubno število molekul kaprolaktama [8, 9].



Slika 1: Celotna reakcija polimerizacije kaprolaktama v poliamid 6 [7]

Poliamid 6 ima nizko gostoto, zato je zelo lahek material z visoko duktilnostjo in je enostaven za predelavo. Njegove ključne lastnosti so visoka natezna in upogibna trdnost, udarna žilavost ter prožnost, ki ostane tudi po dolgotrajni izpostavljenosti visokim temperaturam. PA6 je izjemno odporen proti obrabi, abraziji in koroziji proti jedkim spojinam, zaradi česar je primeren za uporabo v kemijski in medicinski industriji, rafinerijah, čistilnih napravah ter v proizvodnji široke palete plastičnih predmetov,

vključno z avtomobilskimi deli. PA6 je občutljiv na UV svetlobo in ima relativno velik skrček. Prav tako se uporablja za izdelavo različnih tekstilnih izdelkov, kot so oblačila, obutev in preproge [10].

2.3 Steklena in ogljikova ojačevala

Na makroskopski ravni je kompozit strukturna snov, sestavljena iz dveh ali več kombiniranih elementov, ki niso topni drug v drugem. Mehansko delovanje kompozitnega materiala določajo lastnosti njegovih sestavin, kot so vlakna, matrica in adhezija med njimi. Medtem ko matrica zagotavlja obliko in celovitost kompozita, dejansko nosilnost strukture zagotavljajo vlakna. Vlakna poskrbijo, da imajo kompoziti boljšo odpornost na udarce, erozijo in obrabo, dušijo zvok in vibracije, izboljšano življenjsko dobo, nizko toplotno prevodnost, požarno odpornost in zadrževanje ognja, zvočno in toplotno izolacijo itd. [11, 12].

Steklena in ogljikova vlakna sta dve prevladujoči ojačitvi polimernih kompozitov. Steklena vlakna so na trgu že 80 let, ogljikova vlakna pa več kot 50 let. Obstaja na stotine, če ne na tisoče, raziskovalnih študij za primerjavo delovanja obeh vlaken in njunega hibrida. Ti dve vrsti vlaken pa vendarle med seboj nista primerljivi [13].

Steklena vlakna (ang. Glass fibers (GF)) kompozitu dajejo togost, trdnost in prožnost. Običajno so impregnirana z matrico, kot sta poliester ali epoksid, da dobimo kompozitni material, ki ima dobre mehanske lastnosti in je hkrati prilagodljiv. Ena od glavnih prednosti steklenih vlaken je cenovna dostopnost. Kompoziti s steklenimi vlakni so odporni proti udarcem, zaradi česar so zelo primerni za aplikacije, kot so avtomobilska in pomorska industrija ter gradbeništvo. Izdelke iz GF najdemo tudi pri potrošnem blagu, kot so pohištvo in gospodinjski aparati [14].

Poznamo več vrst steklenih vlaken, in sicer:

- A-steklo – alkalno steklo, narejeno iz natrijevega apnenega silikata;
- AR-steklo – steklo, odporno na alkalije, izdelano iz cirkonijskih silikatov;
- C-steklo – steklo, odporno na korozijo, izdelano iz kalcijevih borosilikatov;
- D-steklo – steklo izdelano iz borosilikatov;
- E-steklo – steklo brez alkalij, izdelano iz aluminijevih in kalcijevih borosilikatov;
- ECR-steklo – E-steklo z večjo odpornostjo proti kislinski koroziji, izdelano iz kalcijevih aluminosilikatov;
- R-steklo – ojačitveno steklo iz kalcijevih aluminosilikatov;
- S-steklo – steklo visoke trdnosti, narejeno iz magnezijevih aluminosilikatov;
- steklo S-2 – steklo, podobno S-steklu, z izboljšanimi lastnostmi.

V industriji polimernih kompozitov, ojačenih z vlakni, sta najbolj pogosto uporabljena E-steklo in S-steklo. E-steklo je v industriji znano kot vlakno za splošno uporabo zaradi svoje trdnosti in električne upornosti. Uporaba S-stekla temelji na njegovi visoki trdnosti, togosti, odpornosti na ekstremne temperature in odpornosti proti koroziji [15].

Ogljikova vlakna (ang. Carbon fibers (CF)) so običajno impregnirana z epoksi matrico. Tako dobimo kompozitni material, ki ima odlične mehanske lastnosti in je prilagodljiv. Ena glavnih prednosti ogljikovih vlaken je razmerje med trdnostjo in težo. Zaradi specifične togosti, trdnosti in nizke gostote so ta vlakna idealna za aplikacije, ki zahtevajo odlične mehanske lastnosti in fleksibilnost. Prav tako lahko kompozit iz ogljikovih vlaken prenese visoke temperature in ima dobro odpornost proti koroziji, kar zagotavlja primerno uporabo materiala v zahtevnih okoljih. Uporabljajo se v letalski in vesoljski industriji pri načrtovanju komponent letal in vesoljskih plovil, kot so krila in trupi. CF so učinkovita pri oblikovanju visokozmogljivih vozil za avtomobilsko industrijo ter za izdelavo športnih izdelkov, kot so kolesa in palice za golf. Kompozitne izdelke iz CF najemo tudi pri oblikovanju vodnih plovil [14].

Obstajajo različne vrste ogljikovih vlaken glede na natezni E modul, natezno trdnost in temperaturo končne toplotne obdelave. V procesu karbonizacije se izpostavljenost temperaturi giblje od 1000 °C do 2000 °C, pri čemer vsaka drugačna stopnja izpostavljenosti ustvari drugačno lastnost vlaken. Tip z visokim nateznim E modulom se obdeluje pri 2000 °C, tip z visoko trdnostjo pri 1500 °C in tip z nizkim nateznim E modulom in nizko trdnostjo pri 1000 °C [16].

Vrste ogljikovih vlaken glede na natezni E modul so:

- izjemno visoki modul (natezni E modul > 500 GPa),
- visok modul (natezni E modul 300–500 GPa),
- vmesni modul (natezni E modul 100–300 GPa),
- nizek modul (natezni E modul < 100 GPa).

Vrste ogljikovih vlaken glede na material so:

- ogljikova vlakna na osnovi poliakril nitrila (PAN),
- ogljikova vlakna na osnovi smole,
- ogljikova vlakna na osnovi mezofazne smole,
- izotropna ogljikova vlakna na osnovi smole,
- ogljikova vlakna na osnovi rajona.

Najbolj pogosta ogljikova vlakna so izdelana iz formulacije na osnovi PAN in smole ter so dobro znana po toplotni odpornosti in obrabi [16].

2.4 Lubrikanti

Lubrikanti običajno delujejo tako, da spremenijo viskoznost taline z vnosom različnih površinskih energij na vmesnik med fazama. Zelo pogosto se lubrikant lahko uporabi za notranje mazanje in lažje izmetavanje izdelkov iz kalupa, vendar pa z dodajanjem lubrikanta spreminjamo lastnosti materiala, kot so:

- udarna žilavost,
- zmogljivost pri nizkih temperaturah,

- bolj enakomerna porazdelitev drugih dodatkov v materialu.

Raven dodatka lubrikanta je običajno 0,5–3,0 %, odvisno od posamezne recepture in postopka, vendar je lahko visoko zmogljiv dodatek učinkovit že pri 0,1 %. Premalo dodanega lubrikanta lahko povzroči degradacijo in višje viskoznosti taline, prekomerni dodatek lubrikantov pa preveliko stopnjo zdrsosti [17].

2.5 Pregled stanja tehnike

Številne znanstvene raziskave so pokazale, da PA6 z dodanimi steklenimi vlakni kaže povečanje napetosti ter zmanjšanje natezne deformacije v primerjavi z neojačenim materialom. Testiran je bil kompozit PA6 z dolgimi steklenimi vlakni (PA6 LGF) in dodatkom kompatibilizatorja. Modul izgub se je povečal z naraščajočo vsebnostjo vlaken, medtem ko se je faktor izgub znižal. Dodatek kompatibilizatorja je izboljšal adhezijo med vlakni in matrico [18, 19].

Kompozitni materiali iz PA6, ki so ojačeni z ogljikovimi vlakni (CF), imajo nizko relativno gostoto, visoko specifično trdnost in visok specifični modul. Vendar pa je površina CF gladka ter posledično pride do slabe medfazne oprijemljivosti kompozitov PA6 CF, kar omejuje področje uporabe. S pomočjo emulgatorjev lahko povečamo površinsko kemično aktivnost in hrapavost CF. Testirane so bile mehanske lastnosti, ki so pokazale, da se natezna trdnost in udarna žilavost kompozita PA6 CF zvišata [20].

Nedavno so bili termoplastični elastomeri (TPE) uporabljeni za utrjevanje poliamidov, vendar brez dodatka kompatibilizatorja. Med njima ostaja nestabilna fazna morfologija. Ob dodatku TPE se zmanjšata natezna trdnost, raztezek ob pretrgu in natezni E modul. Testirana je bila udarna trdnost po Izodu, ki je pokazala, da se žilavost PA6 zviša z dodatkom TPE [21].

PA6 ima lastnosti samomazanja, vendar zaradi močne vpojnosti vode in visokega skrčka nima najboljših drsnih lastnosti. Ob dodatku trdih maziv lahko izboljšamo natezno trdnost, zmanjšamo koeficient trenja in stopnjo obrabe [22].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

Za kompozitno matrico smo vzeli recikliran PA6 GF50 Durethan BKV50H3.0., ki je bil dobavljen iz podjetja Turnaplast že v zmleti obliki (premer sita pri mletju je bil 4 mm). Vzorcem smo dodali odpad duroplastičnega kompozita, ojačenega s steklenimi vlakni (Fiber(FIBER1–POLIMI2–RIV2–RIV3)), ki smo ga pripravili v sklopu evropskega projekta DeremCo. V določenih razmerjih smo nekaterim vzorcem dodali ogljikova vlakna (Fiber(CCU7)), termoplastični elastomer Graftabond SEBS MAH 02520 C/IM, block kopolimer TU S 5265 ter lubrikant Cesa slip 6103, ki deluje kot mehčalo in modifikator žilavosti. Slika 2 prikazuje uporabljene materiale, in sicer rPA6 GF50, odpad duroplastičnega kompozita s steklenimi vlakni, odpad duroplastičnega kompozita z ogljikovimi vlakni, SEBS MAH 02520 C/IM, TU S 5265 ter Cesa slip 6103 (od leve proti desni).



Slika 2: Uporabljeni termoplastična matrica in dodatki

3.2 Priprava vzorcev

Pripravili smo šest testnih vzorcev (vzorci 1–6) in en referenčni vzorec (vzorec 0), in sicer smo jih vsakega posebej stehtali s skupno maso 1500 g, pri čemer smo upoštevali razmerje dodanih snovi, kot je prikazano v tabeli 1.

Tabela 1: Recepture za pripravo vzorcev

Vzorec	Količina (g)	Fiber(FIBER1 – POLIMI2 – RIV2 – RIV3) (%)	Fiber (CCU7) (%)	Cesa slip 6103 (%)	Graftabond SEBS MAH 02520 C/IM (%)	TU S 5265 (%)	rPA6 GF50 Durethan BKV50H3.0 (%)
Vzorec 0	1500	0	0	1	0	0	99
Vzorec 1	1500	10	0	0	0	0	90
Vzorec 2	1500	10	0	1	0	0	89
Vzorec 3	1500	10	0	0	4,5	0,5	85
Vzorec 4	1500	10	0	1	4,5	0,5	84
Vzorec 5	1500	10	10	0	4,5	0,5	75
Vzorec 6	1500	10	10	1	4,5	0,5	74

Kompozit PA6 z različnimi kombinacijami polnil smo kompavndirali z dvopolžnim ekstruderjem Labtech – LTE 20–40. Premer polžev je bil 20 mm, obrati ekstrudiranja 200 obr./min in temperature cilindra od 250 °C na vstopni coni do 280 °C na šobi. Šoba je imela dve odprtini premera 4 mm. Filamenta smo vodili preko vodne kopeli, kjer je bila temperatura vode približno 15 °C v granulator Scheer. Granulat smo posušili v pečici na vlažnost 0,1 %. Standardne poskusne vzorce smo brizgali na brizgalnem stroju KRAUSS MAFFEI CX 50–180 BLUE POWER. Temperatura je bila pri vstopni coni 265 °C in na šobi 280 °C. Premer polža je bil 30 mm. Plastificiranje je potekalo pri 60 obr./min s protitlakom 15 barov, točko preklopa 6 mm, hitrost brizganja je bila 50 mm/s (zadnja 2 mm 20 mm/s) ter naknadni tlak 300 barov 2 s, 600 barov 9 s in 100 barov 1 s. Temperatura temperiranja je bila 80 °C ter čas hlajenja 10 s. Oblika orodja za brizganje je bila skladna z ISO 527, ISO 178 in ISO 179.

3.3 Metode karakterizacije

3.3.1 Merjenje nateznih lastnosti

Vse vzorce smo testirali na trgalnem stroju Shimadzu AG-X plus 10 kN, napravi za testiranje mehanskih lastnosti, in sicer po ISO 527 standardu. Vzorci so bili epruvete za preizkušanje nateznih lastnosti, širine 5,02 mm in debeline 2,01 mm, razdalja med čeljustmi je bila 50 mm. Hitrost pomika čeljusti je bila nastavljena na 1 mm/min do raztezka 0,4 %, potem 50 mm/min do pretrga. Rezultati meritev so bili natezni E modul, natezna trdnost, raztezek pri natezni trdnosti in raztezek pri pretrgu.

3.3.2 Merjenje upogibnih lastnosti

Vse vzorce smo testirali na trgalnem stroju Shimadzu AG-X plus 10 kN, napravi za testiranje mehanskih lastnosti, in sicer po ISO 178:2011(16) standardu. Vzorci so bili širine 9,99 mm in debeline 3,84 mm, razdalja med podporami je bila 64,00 mm. Hitrost pomika čeljusti je bila nastavljena na 2 mm/min. Naredili smo 3-točkovni upogibni test. Dobljeni rezultati so podali upogibni E modul, maksimalno upogibno trdnost in upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti.

3.3.3 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Pri DMA smo izmerili osemdeseti vzorec vsakega brizganega kompozita. Pri vpetju vzorca je bilo pomembno paziti, da ta ni upognjen, nagnjen ali zviti, saj bi to popačilo meritve. Test smo izvajali na napravi PerkinElmer DMA 8000 z dvojno prižemo, od 25 °C do 220 °C s hitrostjo segrevanja 2 °C/min, amplitudo 0,02 mm in frekvenco 1 Hz. Zaradi zunanega okolja je bila začetna temperatura nekoliko višja kot 25 °C, vendar nikoli nad 27,5 °C. Pridobili smo rezultate dinamičnega E modula, modula izgub in faktorja izgub. Dolžina povprečnega vzorca je bila 12,60 mm, širina 5,01 mm in debelina 2,01 mm.

3.3.4 Merjenje indeksa tečenja taline (MFI)

Test indeksa tečenja taline smo izvedli skladno s standardom ISO 1133 na LILI MFI LY – RP pri temperaturi 290 °C in s 5 kg utežjo. Pri vzorcu 0 je bil čas odrezka 2 s in pri vzorcih 1–6 5 s. Testirali smo sušene granulate, ki smo jih izdelali s kompavndiranjem vzorcev. Rezultati so podali maso tečenja taline v gramih v 10 minutah.

3.3.5 Termogravimetrična analiza (TGA)

Vse vzorce, ki smo jih pripravili iz epruvet za določanje lastnosti polimerov po ISO 527-1:2012 standardu, smo testirali na Mettler Toledo TGA/DSC 3+. Vzorce smo segrevali od 40 °C do 600 °C v dušikovi atmosferi (20 mL/min) in od 600 °C do 700 °C v kisikovi atmosferi (50 mL/min), s hitrostjo segrevanja 10 K/min. Nato smo pri 700 °C vzorce zadrževali 30 min v kisikovi atmosferi (50 mL/min). Z rezultati analize TGA smo pridobili temperaturo degradacije, razpad, vsebnost saj ter steklenih in ogljikovih vlaken. Ostanke vlaken smo si pogledali pod mikroskopom ter izmerili njihovo dolžino in debelino. Iz signala segrevanja DSC/TGA smo ovrednotili temperaturo tališča in talilno entalpijo.

3.3.6 Merjenje udarne žilavosti po Charpyju

Preizkus udarne žilavosti smo izvedli skladno s standardom ISO 179 na napravi Charpy, proizvajalca Dongguan Liyi test equipment CO., model LY-XJJD5, in sicer pri temperaturi cca. 25 °C. Za merjenje vzorcev z zarezo smo uporabili kladivo z energijo 1 J, za vzorce brez zareze pa kladivo z energijo 5 J. Rezultat testa je podal udarno žilavost in zarezo udarno žilavost.

3.3.7 Mikroskopija

Vlakna smo po termogravimetrični analizi podrobneje pogledali pod mikroskopom Keyence VHX-7000, ki ima možnost 2000-kratne povečave. Vlakna smo opazovali pri 150-kratni in 300-kratni povečavi. Pri 300-kratni povečavi smo izmerili dolžino in premer vlaken.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Natezne lastnosti

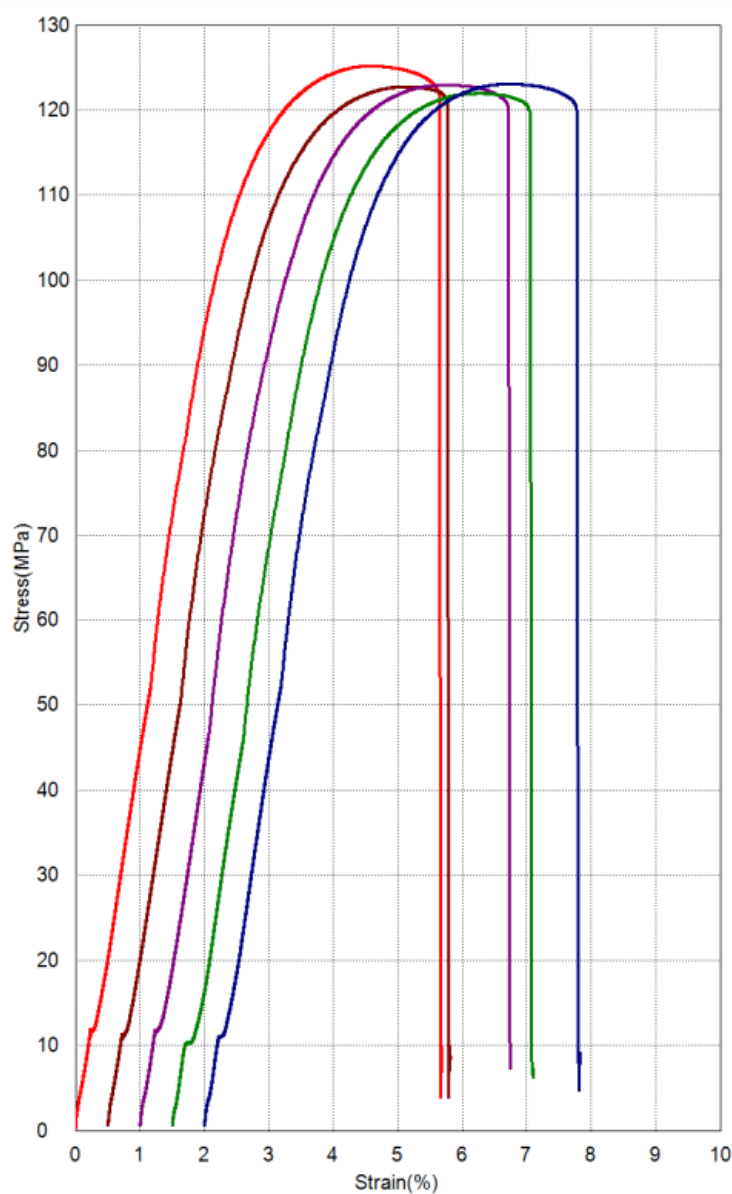
Tabela 2: Zbrani rezultati nateznega testa

Vzorec	Natezni E modul (GPa)	Natezna trdnost (MPa)	Raztezek pri natezni trdnosti (%)	Raztezek pri pretrgu (%)
Vzorec 0	9,65 ± 0,02	155,6 ± 3,5	4,70 ± 0,06	5,24 ± 0,12
Vzorec 1	11,11 ± 0,08	169,2 ± 2,3	3,84 ± 0,05	4,15 ± 0,16
Vzorec 2	11,19 ± 0,14	168,8 ± 2,3	3,84 ± 0,07	4,12 ± 0,10
Vzorec 3	9,37 ± 0,11	136,7 ± 1,3	4,19 ± 0,04	4,76 ± 0,12
Vzorec 4	8,39 ± 0,05	123,2 ± 1,2	4,71 ± 0,10	5,47 ± 0,20
Vzorec 5	10,73 ± 0,04	138,8 ± 1,5	4,11 ± 0,11	4,37 ± 0,12
Vzorec 6	10,20 ± 0,05	128,4 ± 1,3	4,14 ± 0,06	4,47 ± 0,11

Iz tabele 2 je razvidno, da ima najnižji natezni E modul vzorec 4, in sicer z vrednostjo 8,39 GPa ter najnižjo natezno trdnost z vrednostjo 123,2 MPa. Isti vzorec brez dodanega lubrikanta (vzorec 3) ima višjo vrednost nateznega E modula, in sicer 9,37 GPa ter višjo natezno trdnost z vrednostjo 136,7 MPa. Najvišji natezni E modul ima vzorec 2 z vrednostjo 11,19 GPa, vendar ima nižjo natezno trdnost od vzorca 1, ki ne vsebuje lubrikanta, in sicer 168,8 MPa. Vzorec 1 ima natezni E modul 11,11 GPa, natezno trdnost pa 169,2 MPa. Referenčni vzorec 0 ima natezni E modul 9,65 GPa ter natezno trdnost 155,6 MPa. Vzorca 1 in 2 imata enak in najmanjši raztezek pri natezni trdnosti z vrednostjo 3,84 %. Največji raztezek pri natezni trdnosti ima vzorec 4 z vrednostjo 4,71 %, ki je za 0,01 % večja od referenčnega vzorca 0 in za 0,52 % večja od vzorca 3. Vzorec 4 ima prav tako največji raztezek pri pretrgu, in sicer 5,47 %, medtem ko ima vzorec brez dodatka lubrikanta (vzorec 3) vrednost 4,76 %. Najmanjši raztezek pri pretrgu ima vzorec 2 z vrednostjo 4,12 %. Vzorec 1, ki je enak vzorcu 2, a nima dodanega lubrikanta, ima vrednost raztezka pri pretrgu 4,15 %. Referenčni vzorec 0 ima raztezek pri pretrgu 5,24 %.

Dodatek kompozita duroplasta s steklenimi vlakni izboljša natezne lastnosti kompozita, ki je hkrati tudi bolj žilav od PA6 GF50. Material prav tako ostane bolj žilav, če temu kompozitu dodamo lubrikant. Malo manj žilav je duroplastični kompozit s steklenimi in ogljikovimi vlakni ter kompatibilizatorjema. Enaka izvedba kompozita z lubrikantom kaže še vedno zadovoljive rezultate. Kompozit z duroplastičnimi steklenimi vlakni in kompatibilizatorjema ima nižjo togost in trdnost, vendar višji raztezek pri pretrgu. Žilavost smo še dodatno zvišali z dodajanjem lubrikanta.

Na sliki 3 je graf nateznega testa vzorca 4. Grafi nateznih testov ostalih vzorcev so v prilogi 1, na slikah 12-17.



Slika 3: Graf nateznega testa vzorca 4

4.2 Upogibne lastnosti

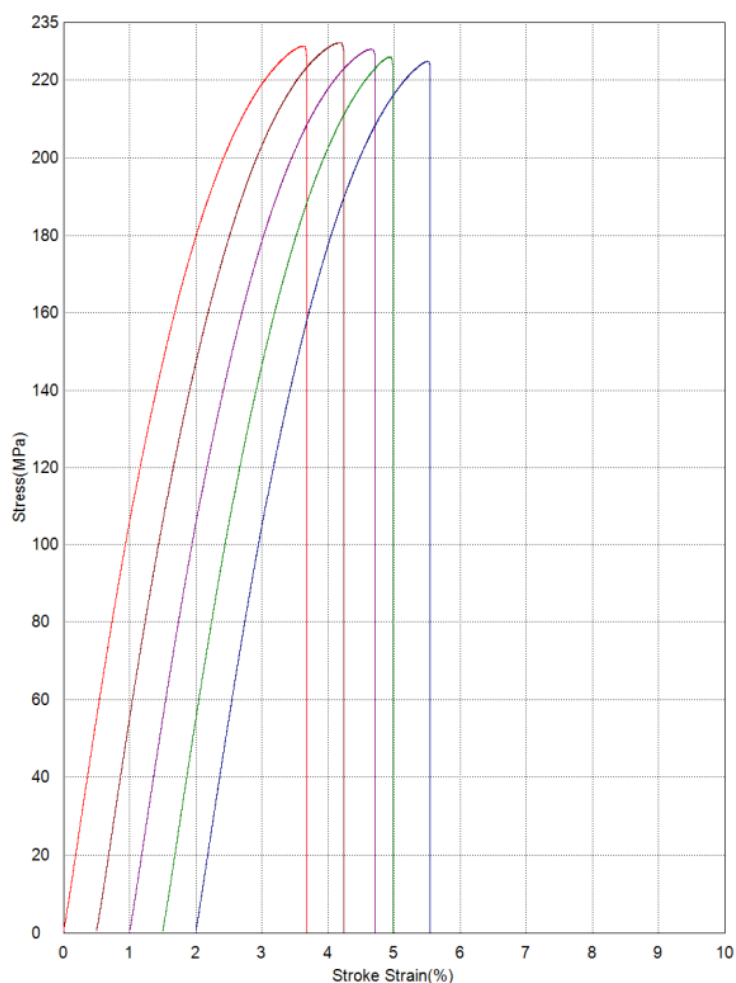
Tabela 3: Zbrani rezultati upogibnega testa

Vzorec	Upogibni E modul (GPa)	Maksimalna upogibna trdnost (MPa)	Upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti (%)	Upogibni raztezek pri poružitvi (%)
Vzorec 0	$9,56 \pm 0,09$	$221,2 \pm 0,9$	$5,23 \pm 0,07$	$5,43 \pm 0,10$
Vzorec 1	$11,12 \pm 0,27$	$228,2 \pm 5,3$	$3,61 \pm 0,08$	$3,67 \pm 0,10$
Vzorec 2	$11,16 \pm 0,05$	$227,5 \pm 2,0$	$3,57 \pm 0,10$	$3,64 \pm 0,11$
Vzorec 3	$9,36 \pm 0,09$	$189,8 \pm 1,3$	$4,26 \pm 0,02$	$4,43 \pm 0,06$
Vzorec 4	$8,39 \pm 0,16$	$172,3 \pm 1,0$	$4,76 \pm 0,16$	$4,98 \pm 0,13$
Vzorec 5	$10,76 \pm 0,04$	$189,7 \pm 0,6$	$3,93 \pm 0,08$	$4,04 \pm 0,10$
Vzorec 6	$10,21 \pm 0,20$	$178,0 \pm 0,8$	$3,94 \pm 0,08$	$4,07 \pm 0,10$

Iz tabele 3 lahko razberemo, da ima vzorec 4 najnižji upogibni E modul z vrednostjo 8,39 GPa in najnižjo maksimalno upogibno trdnost z vrednostjo 172,3 MPa. Enak vzorec, ki ne vsebuje lubrikanta (vzorec 3), ima upogibni E modul 9,36 GPa in maksimalno upogibno trdnost 189,8 MPa. Najvišji upogibni E modul ima vzorec 2, in sicer 11,16 GPa. Ta vzorec ima nižjo maksimalno upogibno trdnost od vzorca 1, ki ne vsebuje dodanega lubrikanta. Vzorec 1 ima najvišjo maksimalno upogibno trdnost z vrednostjo 228,2 MPa ter nižji upogibni E modul od vzorca 2, in sicer z vrednostjo 11,12 GPa. Vzorec 0 ima upogibni E modul 9,56 GPa in maksimalno upogibno trdnost 221,2 MPa. Največji upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti ima vzorec 0, in sicer 5,23 %. Prav tako ima referenčni vzorec največji upogibni raztezek pri poružitvi z vrednostjo 5,43 %. Najmanjši upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti imata vzorca 2 in 1 z vrednostjo 3,57 % in 3,61 %. Vzorec 2 ima najmanjšo vrednost upogibnega raztezka pri poružitvi, in sicer 3,64 %. Vzorec 1 ima vrednost upogibnega raztezka pri poružitvi 3,67 %.

Iz rezultatov je razvidno, da sta najbolj toga kompozita z dodatkom duroplasta s steklenimi vlakni in lubrikantom ter brez njega. Ko smo temu kompozitu dodali kompatibilizatorja, je togost padla, vendar je kompozitu z dodatkom duroplasta z ogljikovimi vlakni togost rahlo narasla. Dodan lubrikant je kompozitoma le še znižal trdnost ter togost.

Na sliki 4 je prikazan graf upogibnega testa za vzorec 2. Grafi ostalih vzorcev so prikazani v prilogi 2, na slikah 18-23.



Slika 4: Graf upogibnega testa vzorca 2

4.3 DMA analiza

Tabela 4: Zbrani rezultati DMA analize

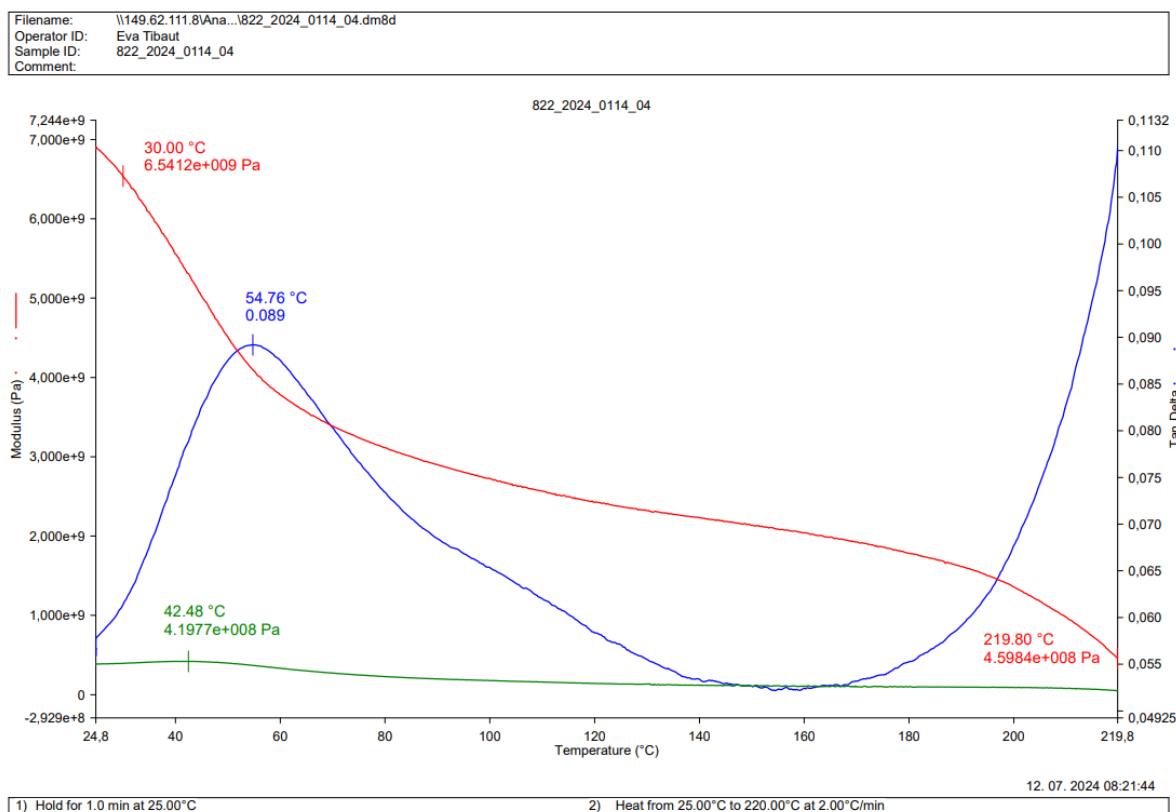
Vzorec	Dinamični E modul pri 30 °C (GPa)	Dinamični E modul pri 219,8 °C (GPa)	Modul izgub (GPa)	T _g pri modulu izgub (°C)	Vrh tan δ (-)	Vrh tan δ (°C)
Vzorec 0	7,01	0,64	0,50	51,9	0,084	55,2
Vzorec 1	8,10	0,63	0,50	51,9	0,090	59,3
Vzorec 2	8,23	0,67	0,50	52,7	0,087	60,6
Vzorec 3	7,21	0,45	0,50	50,2	0,095	58,1
Vzorec 4	6,54	0,46	0,42	42,5	0,089	54,8
Vzorec 5	7,36	0,58	0,49	44,1	0,091	57,0
Vzorec 6	7,42	0,51	0,48	46,4	0,093	57,0

Tabela 4 prikazuje rezultate DMA analize, in sicer iz tabele razberemo, da ima vzorec 4 najnižji dinamični E modul pri 30 °C, z vrednostjo 6,54 GPa ter da ima vrednost dinamičnega E modula pri 219,8 °C 0,46 GPa. Vzorec 3 ima dinamični E modul pri 30 °C 7,21 GPa in ima malo nižji dinamični E modul pri 219,8 °C od vzorca 4, z vrednostjo

0,45 GPa. Najvišji dinamični E modul ima vzorec 2 z vrednostjo 8,23 GPa (pri 30 °C) in 0,67 GPa (pri 219,8 °C). Malo nižjo vrednost ima vzorec 1, in sicer 8,10 GPa pri 30 °C in 0,63 pri 219,8 °C. Vrh modula izgub je pri vzorcih 0–3, 0,50 GPa. Vrednost se je spremenila pri vzorcu 4, ki ima najnižjo vrednost, in sicer 0,42 GPa. Temperatura steklastega prehoda pri modulu izgub je bila najvišja pri vzorcu 2 z vrednostjo 52,7 °C. Vzorcju 1, ki ne vsebuje lubrikanta, je ta vrednost padla na 51,9 °C. Enako vrednost ima referenčni vzorec. Najnižji T_g pri modulu izgub ima vzorec 4 s temperaturo 42,5 °C. Najvišji faktor izgub ima vzorec 3 z vrednostjo 0,095 pri temperaturi 58,1 °C. Vzorec 4 ima faktor izgub 0,089 pri temperaturi 54,8 °C, ki je prav tako najnižja temperatura faktorja izgub od vseh vzorcev. Najnižji faktor izgub ima vzorec 2 pri najvišji temperaturi 60,6 °C. Vzorec 1, ki vsebuje enaka polnila, vendar brez lubrikanta, ima faktor izgub 0,090 pri 59,3 °C.

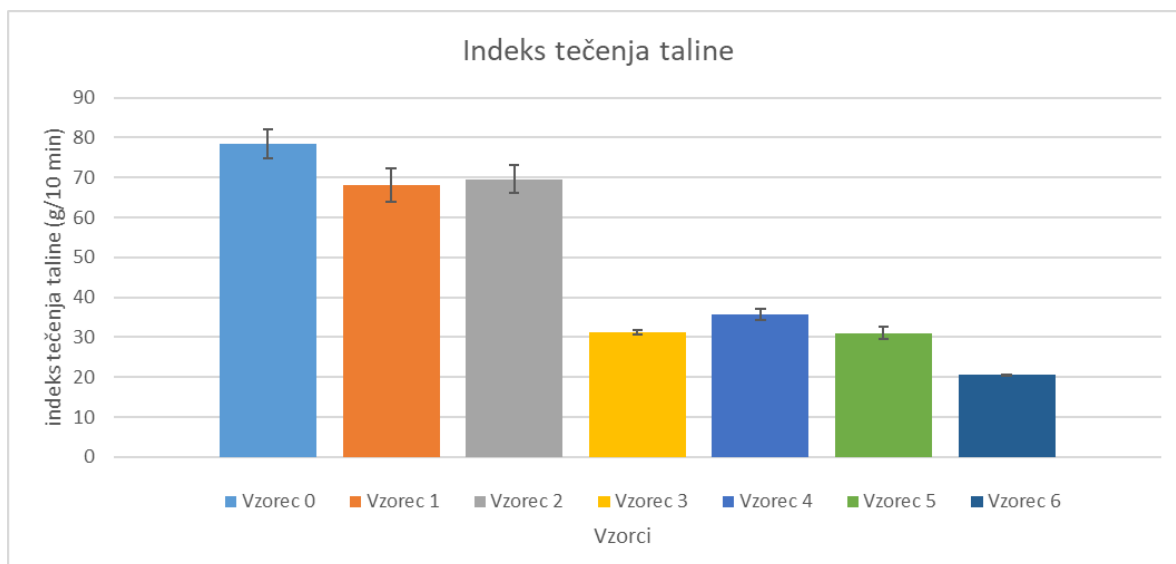
Temperatura steklastega prehoda pri modulu izgub je bila najvišja pri duroplastičnem kompozitu s steklenimi vlakni in lubrikantom. Kompatibilizatorji znižajo T_g pri modulu izgub ter ga še dodatno znižajo, ko dodamo lubrikant. Dodatek lubrikanta pri dodatku duroplasta z ogljikovimi vlakni pa T_g modula izgub zviša. Temperatura steklastega prehoda pri faktorju izgub je podala enake rezultate, vendar je bila edina razlika v tem, da sta temperaturi ob dodatku ogljikovih vlaken v kompozitu z lubrikantom in brez njega enaki. Določili smo, da ima najbolj elastičen odziv originalen kompozit. Z dodajanjem polnil smo elastični odziv znižali. Dodatek lubrikanta je elastični odziv zvišal pri kompozitu z dodatkom duroplasta s steklenimi vlakni in kompatibilizatorjema, vendar ga je znižal pri dodatku duroplasta z ogljikovimi vlakni.

Na sliki 5 je prikazan graf DMA meritve za vzorec 4. Grafi DMA ostalih vzorcev so prikazani v prilogi 3, na slikah 24-29.



Slika 5: Graf DMA meritev vzorca 4

4.4 Meritve MFI



Slika 6: Graf indeksa tečenja taline vseh vzorcev

Iz slike 6 je razvidno, da ima najnižjo viskoznost ter najvišji indeks tečenja taline vzorec 0, z vrednostjo 78,4 g/10 min. Najvišjo viskoznost ima vzorec 6. Indeks tečenja taline pri tem vzorcu je bil 20,5 g/10 min. Viskoznost kompozita glede na dodatek lubrikanta je enaka kot ugotovitve pri DMA analizi.

4.5 TGA analiza

4.5.1 Rezultati TGA analize

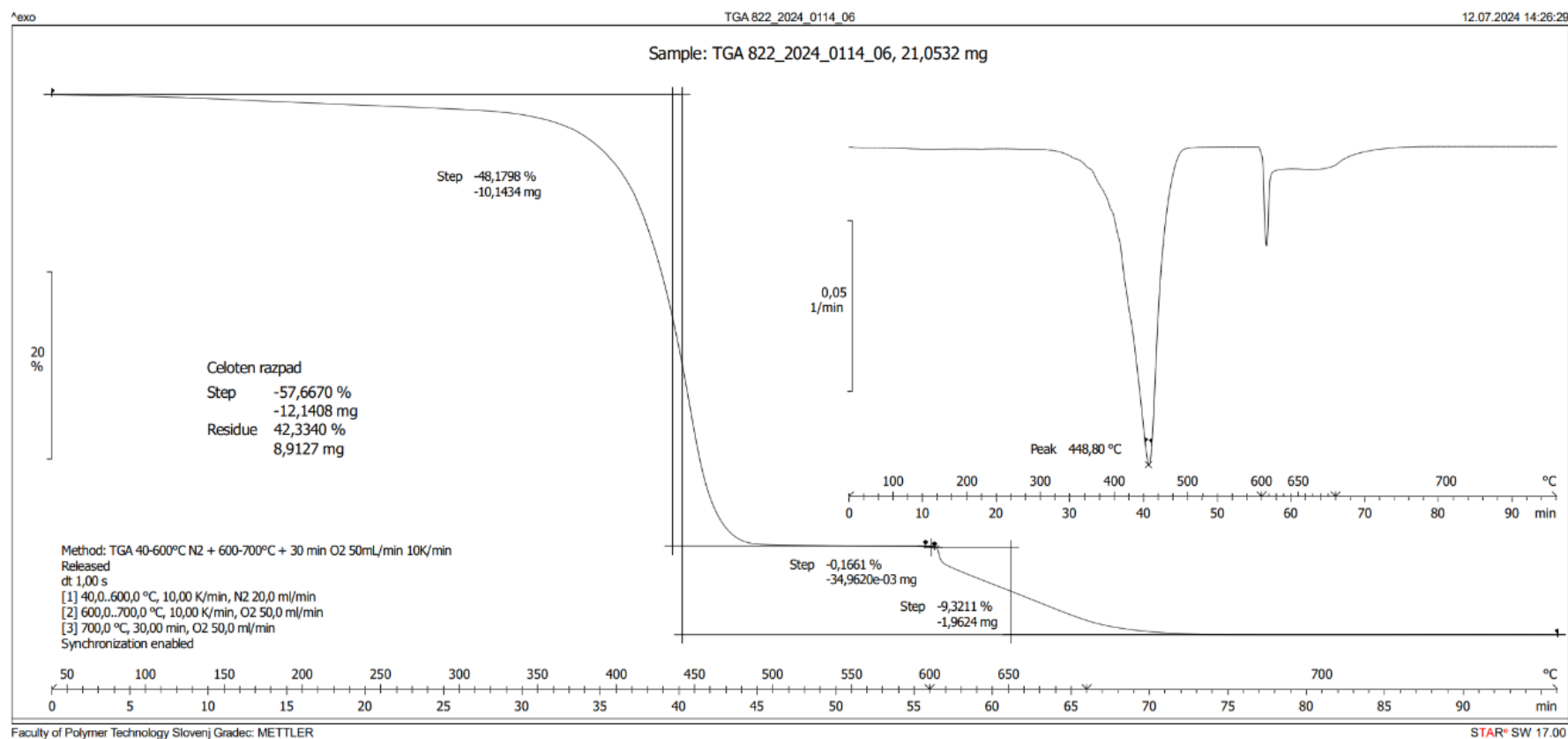
Tabela 5: Zbrani rezultati TGA analize

Vzorec	T _d (°C)	Razpad (%)	Saje (%)	Steklena vlakna (%)	Ogljikova vlakna (%)
Vzorec 0	450,9	52,13	0,92	47,87	/
Vzorec 1	448,4	51,04	1,16	48,96	/
Vzorec 2	448,9	50,22	1,15	49,78	/
Vzorec 3	448,9	52,45	1,19	47,55	/
Vzorec 4	449,3	52,88	1,18	47,12	/
Vzorec 5	446,5	56,80	0,35	43,20	8,99
Vzorec 6	448,8	57,67	0,17	42,33	9,32

V tabeli 5 so prikazani rezultati TGA analize. Iz tabele lahko razberemo, da ima referenčni vzorec 0 najvišjo temperaturo degradacije. Ta temperatura je 450,9 °C. Najnižjo T_d ima vzorec 5, z vrednostjo 446,5 °C. Vzorec 6, ki vsebuje enaka polnila kot vzorec 5, vendar z dodanim lubrikantom, razpade pri 448,8 °C. Največji razpad je imel vzorec 6 s 57,67 % ter najmanjši vzorec 2 s 50,22 %. Največjo vsebnost saj je imel vzorec 3 (1,19 %), sledil mu je vzorec 4 (1,18 %), ki vsebuje dodatek lubrikanta. Vzorec 6 je vseboval najmanj saj, in sicer 0,17 %. Največja vsebnost steklenih vlaken je bila 49,78 % pri vzorcu 2. Najmanj steklenih vlaken je vseboval vzorec 6 (42,33 %). Vzorec 6 je vseboval 9,32 % ogljikovih vlaken, vzorec 5 pa 0,33 % ogljikovih vlaken manj.

Temperatura degradacije je z vsebnostjo lubrikanta pri vseh kompozitih naraščala. Najbolj je narasla pri kompozitu z ogljikovimi vlakni. Prav tako je z dodatkom lubrikanta pri vseh materialih padala vsebnost saj. Te so bile v najmanjšem deležu prisotne pri kompozitu z ogljikovimi vlakni. Vsebnost steklenih vlaken pri originalnem materialu z lubrikantom bi morala biti 50 % ter pri ostalih kompozitih nad 50 %, vendar so vsi kompoziti vsebovali steklena vlakna pod navedeno mejo. Kompozita, ki sta vsebovala 10 % duroplasta z ogljikovimi vlakni, sta imela vsebnost ogljikovih vlaken malo pod mejo.

Na sliki 7 je prikazan graf TGA vzorca 6. Grafi ostalih vzorcev so prikazani v prilogi 4, na slikah 30-35.



Slika 7: Graf TGA meritev vzorca 6

4.5.2 Rezultati DSC/TGA analize

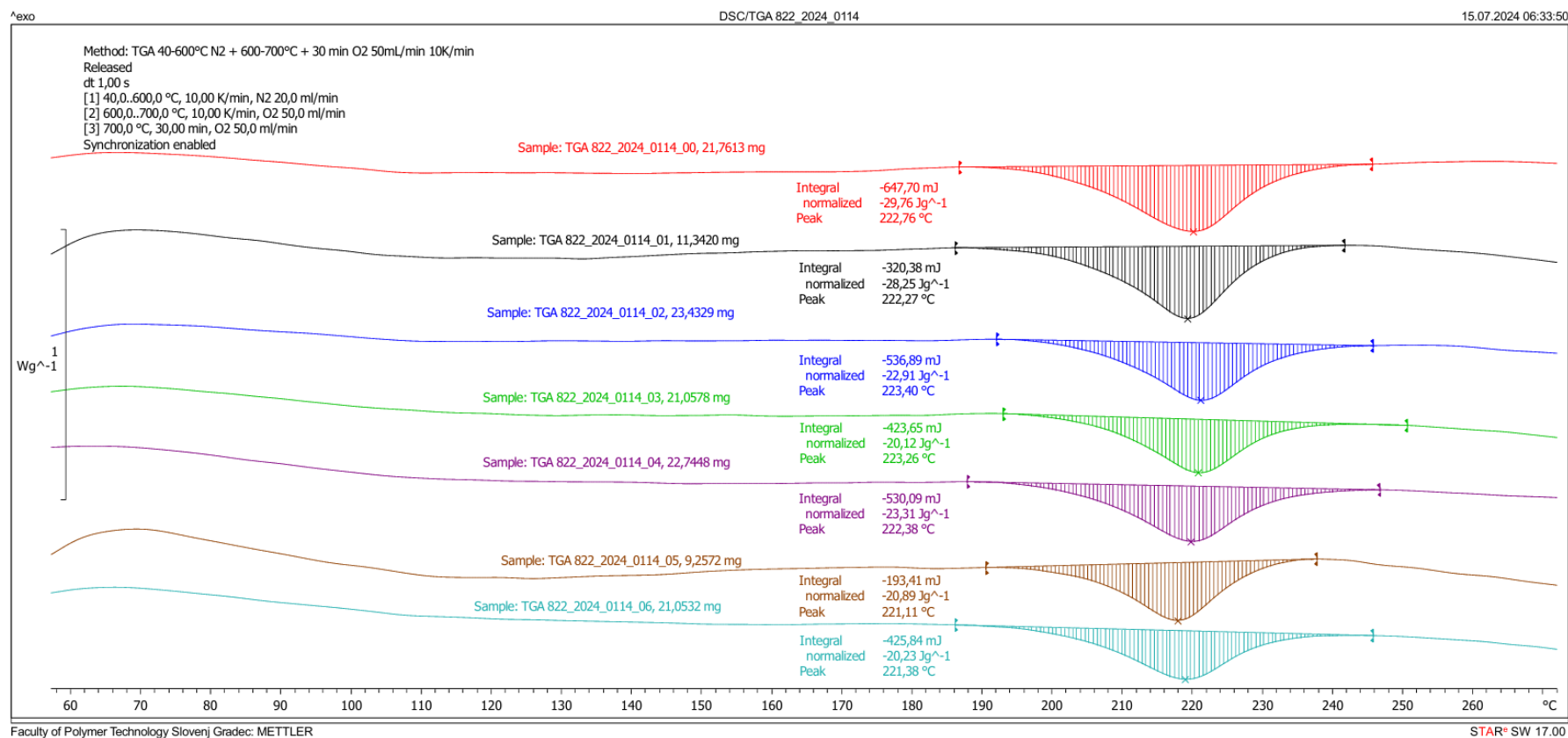
Tabela 6: Zbrani rezultati DSC/TGA analize

Vzorec	T_m (°C)	ΔH_m (J/g)
Vzorec 0	222,8	29,76
Vzorec 1	222,3	28,25
Vzorec 2	223,4	22,91
Vzorec 3	223,3	20,12
Vzorec 4	222,4	23,31
Vzorec 5	221,1	20,89
Vzorec 6	221,4	20,23

Iz tabele 6 je razvidno, da ima vzorec 2 najvišjo temperaturo tališča, in sicer 223,4 °C. Najnižjo temperaturo tališča ima vzorec 5 z vrednostjo 221,1 °C. Vzorec 0 ima najvišjo talilno entalpijo, in sicer kar 29,76 J/g, medtem ko ima vzorec 3 najnižjo talilno entalpijo, 20,12 J/g.

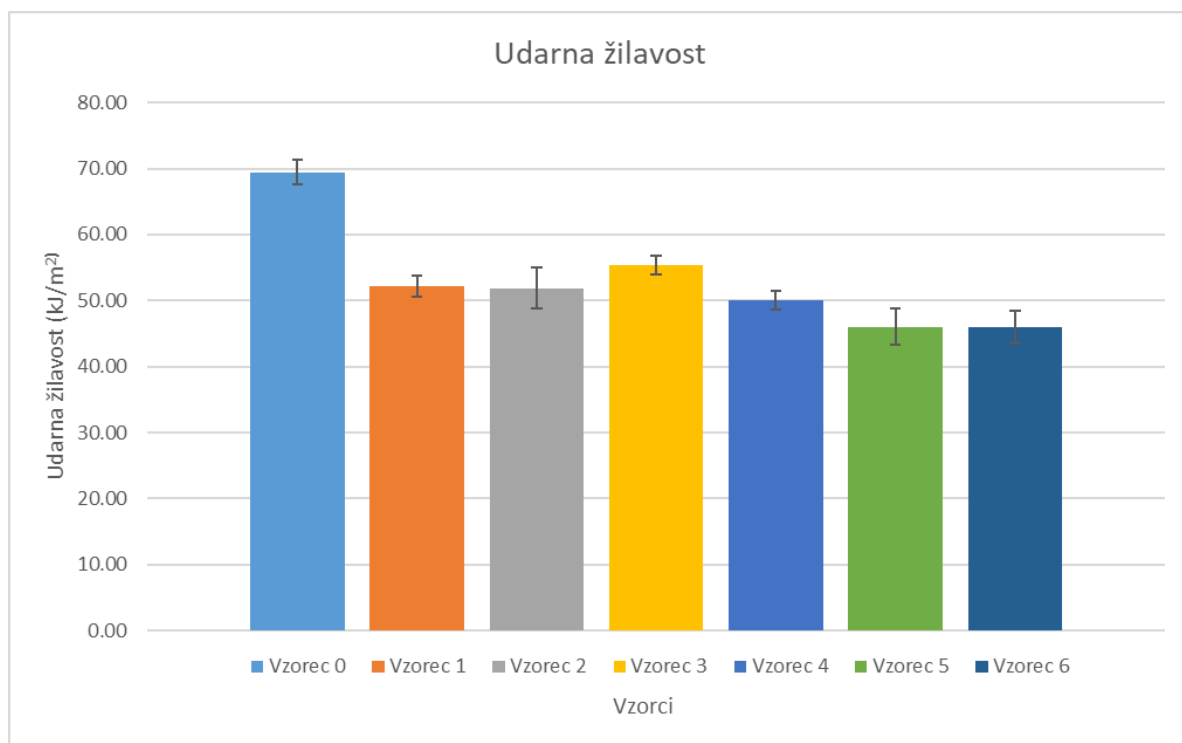
Ob primerjavi kompozitov, ki vsebujeta duroplast s steklenimi vlakni, opazimo, da ima kompozit, ki istočasno vsebuje lubrikant, višjo temperaturo tališča. Ko dodamo kompatibilizatorja, se T_m bistveno ne spremeni, vendar ob dodatku lubrikanta omenjeno temperaturo znižamo. Obratno se zgodi pri dodatku duroplasta z ogljikovimi vlakni. Ob dodatku lubrikanta se T_m zviša.

Na sliki 8 so prikazani grafi vseh vzorcev DSC/TGA analize.



Slika 8: Graf DSC/TGA meritev vseh vzorcev

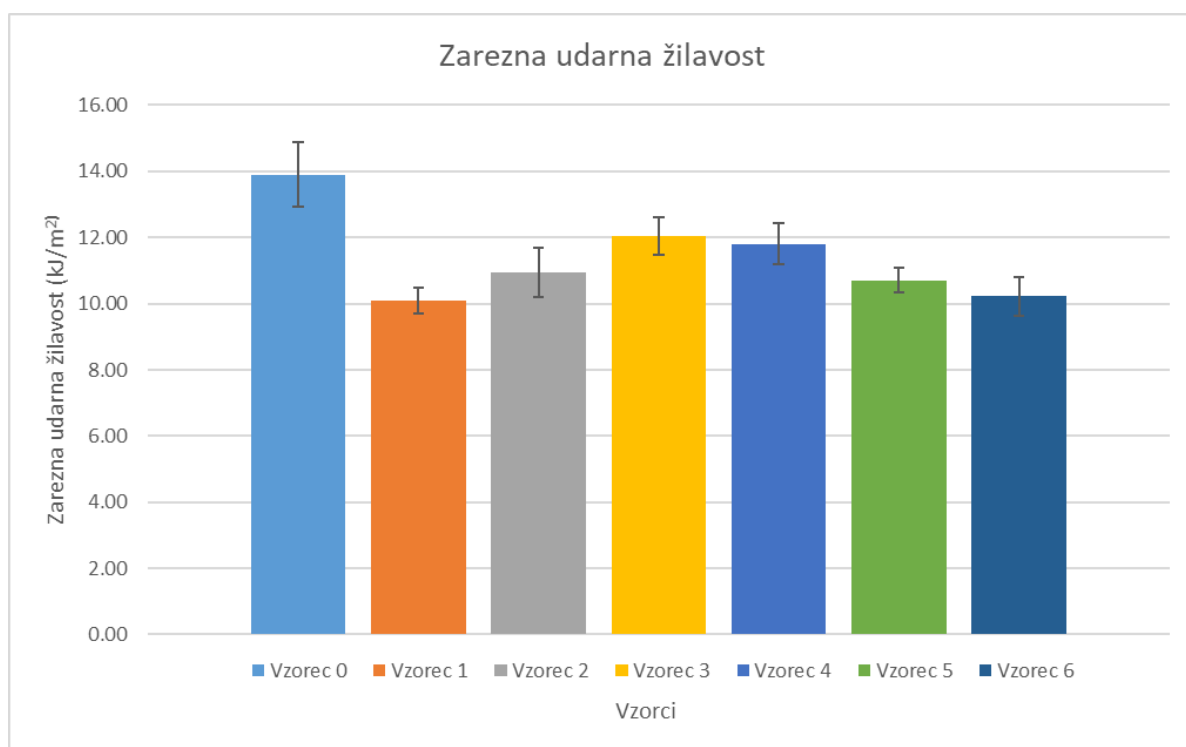
4.6 Analiza udarne žilavosti



Slika 9: Graf udarne žilavosti vseh vzorcev

V zgornjem grafu (slika 9) so prikazani rezultati udarne žilavosti. Razvidno je, da je vzorec 0 imel bistveno višjo udarno žilavost od ostalih vzorcev, in sicer z vrednostjo 69,4 kJ/m². Ostali vzorci so imeli precej nižje vrednosti. Najnižje rezultate sta pokazala vzorca 5 in 6 z vrednostjo 46,0 kJ/m².

Najboljšo odpornost na udarce ima originalen material z dodatkom lubrikanta. Ob dodatku lubrikanta kompozitu duroplasta s steklenimi vlakni znižamo udarno žilavost kompozita. Kompatibilizatorja vidno zvišata žilavost materiala, vendar se ta zopet zniža, ko dodamo lubrikant. Kompozitu z ogljikovimi vlakni udarne žilavosti ne spremenimo, če mu dodamo lubrikant.



Slika 10: Graf zarezne udarne žilavosti vseh vzorcev

Iz zgornjega grafa (slika 10) lahko razberemo, da je imel vzorec 0 nekoliko višjo zarezno udarno žilavost od ostalih vzorcev, in sicer $13,9 \text{ kJ/m}^2$. Vzorec 3, ki je vseboval kompatibilizatorja, je imel med testnimi vzorci 1–6 najvišjo zarezno udarno žilavost. Vrednost vzorca 3 je bila $12,0 \text{ kJ/m}^2$. Najnižjo zarezno udarno žilavost je imel vzorec 1 z vrednostjo $10,1 \text{ kJ/m}^2$.

Materiali so manj odporni proti udarcem, če imajo zarezo. Najboljšo zarezno udarno žilavost ima originalen kompozit z lubrikantom. Kompozit, ki vsebuje duroplast s steklenimi vlakni, je najmanj odporen proti udarcem. Ob dodatku lubrikanta se mu zarezna udarna žilavost zviša. Boljšo zarezno udarno žilavost ima kompozit, ki smo mu dodali kompatibilizatorja, vendar žilavost izgubi ob dodatku lubrikanta. Lubrikant prav tako poskrbi, da ima kompozit z ogljikovimi vlakni nižjo zarezno udarno žilavost kot brez njega.

4.7 Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom

Tabela 7: Zbrani rezultati dolžine vlaken po TGA testu

Vzorec	Maksimalna dolžina vlaken (μm)	Minimalna dolžina vlaken (μm)	Povprečna dolžina vlaken (μm)
Vzorec 0	258,9	26,5	115,4
Vzorec 1	254,1	36,9	131,6
Vzorec 2	244,8	43,5	120,5
Vzorec 3	570,4	45,5	171,7
Vzorec 4	331,8	41,8	166,7
Vzorec 5	265,1	42,3	127,3
Vzorec 6	467,8	26,1	178,6

Iz tabele 7 je razvidno, da je imel največjo maksimalno dolžino vlaken, zaznano pod mikroskopom, vzorec 3, in sicer 570,4 μm in najmanjšo minimalno dolžino vlaken vzorec 6 z vrednostjo 26,1 μm. Največja povprečna dolžina vlaken je 178,6 μm pri vzorcu 6 ter najmanjša povprečna dolžina vlaken je 115,4 μm pri vzorcu 0.

Izmerjena so bila vlakna, ki pri procesu niso bila poškodovana. Najkrajša vlakna so bila dolžine cca 10 μm, vendar jih nismo upoštevali, saj jih je bilo pod mikroskopom težko izmeriti, ker so bila v obliki zrnč. Če upoštevamo povprečje rezultatov, so bila zaznana najdaljša vlakna pri kompozitu z ogljikovimi vlakni in lubrikantom. Pri kompozitu duroplasta s steklenimi vlakni in kompatibilizatorjema so bila vlakna ob dodatku lubrikanta krajša.

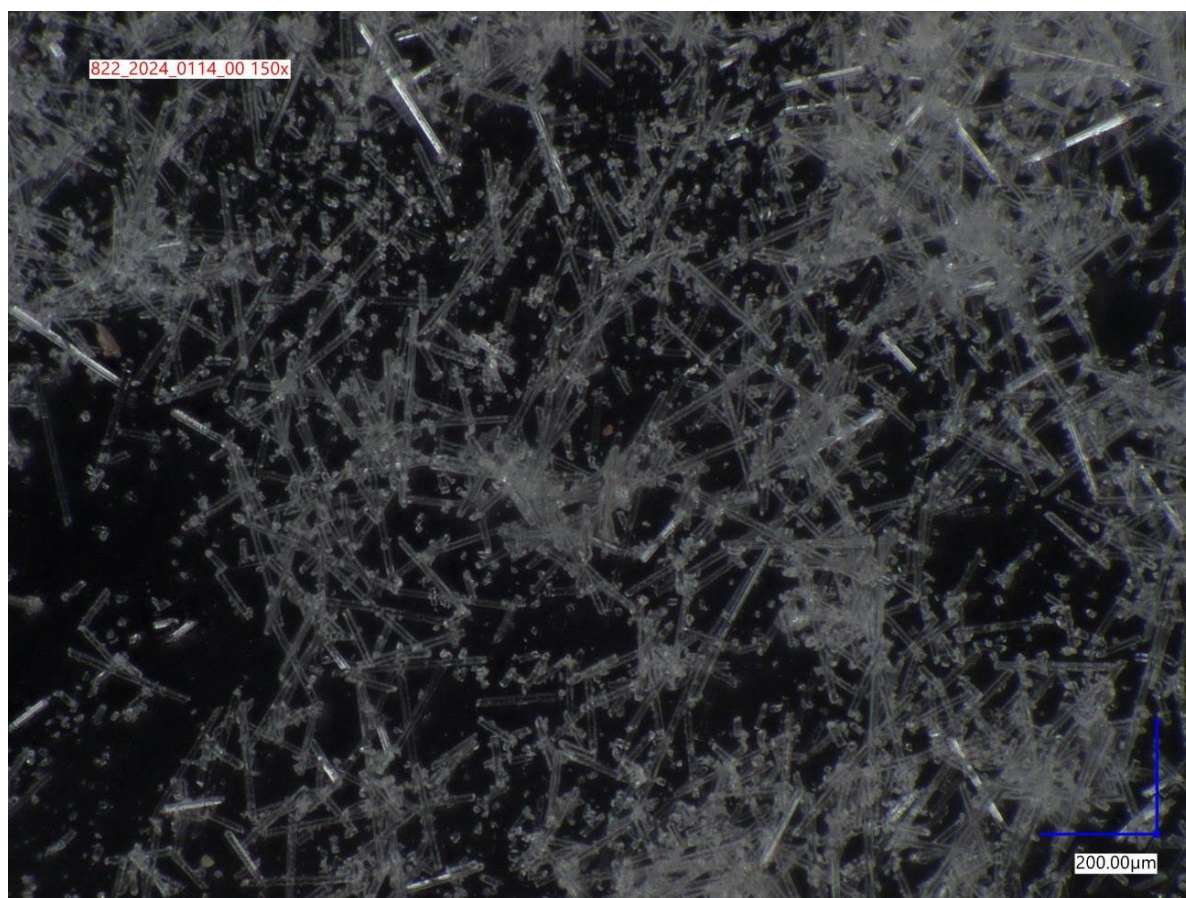
Tabela 8: Zbrani rezultati debeline vlaken po TGA testu

Vzorec	Maksimalni premer vlaken (μm)	Minimalni premer vlaken (μm)	Povprečni premer vlaken (μm)
Vzorec 0	12,3	10,3	11,7
Vzorec 1	12,0	9,2	10,9
Vzorec 2	13,1	9,2	11,2
Vzorec 3	23,6	11,1	14,2
Vzorec 4	28,8	10,5	16,8
Vzorec 5	14,5	10,9	12,5
Vzorec 6	14,5	9,0	12,2

V tabeli 8 vidimo, da je imel vzorec 4 največjo maksimalno debelino vlaken, 28,8 μm, vzorec 6 pa je imel najmanjšo minimalno debelino vlaken, 9,0 μm. Največja povprečna debelina vlaken je bila pri vzorcu 4, in sicer 16,81 μm in najmanjša povprečna debelina vlaken pri vzorcu 1 z vrednostjo 10,9 μm.

Premer vlaken je bil pri kompozitih duroplasta s steklenimi vlakni in kompatibilizatorjema večji ob dodatku lubrikanta. Pri kompozitih duroplasta z ogljikovimi vlakni je bilo ravno obratno. Ob dodatku lubrikanta je bil povprečen premer vlaken manjši.

Na sliki 11 so vidna steklena vlakna vzorca 0 pri 150-kratni povečavi.



Slika 11: Vlakna vzorca 0 pod mikroskopom pri 150-kratni povečavi

Dolžina in premer vlaken vzorcev 0–6 pri 300-kratni povečavi so zbrani v prilogi 5, na slikah 36-42.

5 SKLEP

V prvem delu diplomskega dela smo zastavili hipoteze, ki vzbujajo vprašanja, kakšne mehanske lastnosti bodo imeli novonastali kompozitni materiali, kakšen bo vpliv lubrikanta na lastnosti termoplastičnega kompozita ter kakšen bo njihov izgled.

Pri vzorcih 1 in 2, ki vsebujeta 10 % odpadnega duroplastičnega kompozita s steklenimi vlakni (vzorec 2 še dodatno vsebuje 1 % lubrikanta), smo prišli do ugotovitve, da preneseta največje napetosti pred deformacijo. Z dodatkom lubrikanta se natezna in upogibna napetost znižata, vendar sta še vedno boljši od vzorca, ki nima dodatka kompozita duroplasta s steklenimi vlakni. Najvišjo temperaturo steklastega prehoda ima vzorec z dodatkom lubrikanta. Pri dodatku lubrikanta je material postal bolj viskozen, zvišala se je temperatura tališča ter izboljšala se je zarezna udarna žilavost. Vsebnost saj se je ob dodatku lubrikanta zmanjšala, vendar je vzorec imel večjo vsebnost steklenih vlaken.

Vzorca 3 in 4 vsebujeta 10 % odpadnega duroplastičnega kompozita s steklenimi vlakni in 5 % kompatibilizatorjev, vzorec 4 vsebuje še 1 % lubrikanta. Analize so pokazale, da vzorec z dodatkom lubrikanta prenese najmanj nateznih in upogibnih obremenitev pred trajno deformacijo. Ta vzorec ima prav tako največji raztezek pri pretrgu, ki definira njegovo elastičnost, in najnižjo temperaturo steklastega prehoda. Z dodatkom lubrikanta je material bolj viskozen, temperatura tališča pa se zniža. Ta vzorec je imel manjšo vsebnost saj in steklenih vlaken kot vzorec brez lubrikanta. Poleg referenčnega vzorca, ki ni vseboval polnil, je imel najvišjo udarno žilavost in zarezno udarno žilavost vzorec brez lubrikanta. Z dodajanjem lubrikanta se je udarna žilavost znižala.

Vzorca 5 in 6 vsebujeta 10 % odpadnega duroplastičnega kompozita s steklenimi vlakni, 5 % kompatibilizatorja in 10 % odpadnega duroplastičnega kompozita z ogljikovimi vlakni. Vzorcju 6 smo dodali še 1 % lubrikanta. Natezni test je pokazal, da se ob dodatku lubrikanta možnost prenosa deformacije zmanjša in je material manj odporen proti trajnim deformacijam. Raztezek se je pri dodatku lubrikanta malenkost povečal, kar pomeni, da smo z lubrikantom povečali elastičnost. Meritve so pokazale, da ima material, ki vsebuje lubrikant, najnižji MFI. Prav tako se temu materialu zviša temperatura tališča ter se mu zniža zarezna udarna žilavost. Vsebnost saj in steklenih vlaken je bila nižja, vendar je vsebnost ogljikovih vlaken bila višja.

Po izgledu se vzorci med seboj niso bistveno razlikovali.

Za nadaljevanje raziskav bi predlagali dodajanje lubrikanta v manjših količinah (od 0,1 % do 0,5 %) v kompozite, ki bi vsebovali tudi manjšo količino kompatibilizatorjev.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] S. Utekar, Suriya V K, N. More, A. Rao, Composites Part B: Engineering, (2021), 108596, 207.
- [2] C. Podara, S. Termine, M. Modestou, D. Semitekolos, C. Tsirogiannis, M. Karamitrou, A. Trompeta, T. Milickovic, C. Charitidis, Recycling, (2024).
- [3] V. Vladimirov, I. Bica, Mechanical recycling: solutions for glass fibre reinforced composites, National Research and Development Institute for Industrial Ecology, (2017).
- [4] T. Thiounn, R. C. Smith, Advances and approaches for chemical recycling of plastic waste, Journal of Polymer Science, (2020), 1347–64
- [5] Kemija omogoča reciklažo plastičnih odpadkov, (2024), <https://www.basf.com/si/sl/who-we-are/si-lahko-predstavljate-svet-brez-kemije-/Kemija-omogoca-reciklazo-plasticnih-odpadkov.html/> (accessed July 24, 2024).
- [6] K. G. Sankar, T. Kärki. A Study to Investigate the Mechanical Properties of Recycled Carbon Fibre/Glass Fibre-Reinforced Epoxy Composites Using a Novel Thermal Recycling Process, Processes 8, (2020), 954.
- [7] E. Parodi, Structure properties relations for polyamide 6, Technische Universiteit Eindhoven, (2017).
- [8] M. Sewidan, Nylon-6 (polyamide 6), historical background, properties, limitations, and applications, Leibniz Universität Hannover, (2020).
- [9] 11.19: Synthesis of Polymers. (2019), [https://chem.libretexts.org/Courses/Kenyon_College/Chemistry_231_and_232_Kenyon_College_\(Getzler_Hofferberth_and_Hunsen\)/12%3A_Reactions_to_Alkenes/12.15%3A_Synthesis_of__Polymers/](https://chem.libretexts.org/Courses/Kenyon_College/Chemistry_231_and_232_Kenyon_College_(Getzler_Hofferberth_and_Hunsen)/12%3A_Reactions_to_Alkenes/12.15%3A_Synthesis_of__Polymers/) (accessed July 15, 2024).
- [10] Polyamide: Properties, Types, Advantages, Applications, (2024), <https://scienceinfo.com/polyamidepolyamide-properties-types-advantage/> (Accessed July 24, 2024).
- [11] L. Pekka, S. Palola, A. De La Calle, C. Elizetxea, S. García-Arrieta, E. Sarlin, Fiber Resizing, Compounding and Validation. Systemic Circular Economy Solutions for Fiber Reinforced Composites, (2022), 125-140.
- [12] A. Somaiah, B. Anjaneya Prasad, N. Kishore Nath, A Comprehensive Review: Characterization of Glass Fiber Reinforced Polymer Composites with Fillers from a Thermo-Mechanical Perspective, Materials Today: Proceedings, International Conference on Materials, Processing & Characterization, 62 (2022): 3226–32.

-
- [13] P. F. Chu, S. Iwasawa, P. L. Schell, C.-Y. Lin, Carbon Fiber versus Glass Fiber Reinforcements: A Novel, True Comparison in Thermoplastics, Polymer Composites, (2021), 6173–81.
- [14] Carbon Fiber Vs. Fiber Glass: What's the Difference - NitPro Composites (2024), <https://www.nitprocomposites.com/blog/carbon-fiber-vs-fiber-glass/> (accessed July 25, 2024).
- [15] Sundar, What Are the Different Types of Glass Fiber, Extrudesign, (2020)
- [16] Types Of Carbon Fiber Explained! Everything You Need to Know - Textile Property, (2020), <https://textileproperty.com/types-of-carbon-fiber/> (accessed July 25, 2024).
- [17] Lubricants, (2024), <https://polymer-additives.specialchem.com/selection-guide/lubricants/> (accessed July 15, 2024).
- [18] O. L. Petraşcu, A. M. Pascu, Comparative Study of Polyamide 6 (PA6) and Polyamide 6 Reinforced with 30% of Glass Fiber (PA6GF30), Materials Today: Proceedings, (2023), 625–29.
- [19] M.-H. Liu, R. Li, G. Wang, Z.-Y. Hou, B. Huang, Morphology and Dynamic Mechanical Properties of Long Glass Fiber-Reinforced Polyamide 6 Composites, Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, (2016), 1281–88.
- [20] C. Xiao, S. Liu, Y. Gong, Y. Liu, M. He, J. Yu, Reinforcement of Polyamide 6 with Carbon Fiber Surface Modified by a Polar Cross-Linked Network Interfacial Phase, Journal of Materials Research and Technology, (2023), 362–75.
- [21] R. Yıldırım, M. S. Ullah, H. Koçoğlu, M. Ün, N. Y. Çakır, G. Demir, D. Çetin, Effects of Hybrid POSS Nanoparticles on the Properties of Thermoplastic Elastomer-Toughened Polyamide 6, ACS Omega, (2023), 47034–50.
- [22] D.-X. Li, L. Wen-Juan, X. Ying, L. Xiang-Xiang, Effects of Solid Lubricants on Friction and Wear Behaviors of Polyamide 6, Journal of Applied Polymer Science, (2012), 4239–48.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Celotna reakcija polimerizacije kaprolaktama v poliamid 6 [7]	4
Slika 2: Uporabljena termoplastična matrica in dodatki	8
Slika 3: Graf nateznega testa vzorca 4	12
Slika 4: Graf upogibnega testa vzorca 2	14
Slika 5: Graf DMA meritev vzorca 4	16
Slika 6: Graf indeksa tečenja taline vseh vzorcev	16
Slika 7: Graf TGA meritev vzorca 6	18
Slika 8: Graf DSC/TGA meritev vseh vzorcev	20
Slika 9: Graf udarne žilavosti vseh vzorcev	21
Slika 10: Graf zarezne udarne žilavosti vseh vzorcev	22
Slika 11: Vlakna vzorca 0 pod mikroskopom pri 150-kratni povečavi	24
Slika 12: Graf nateznega testa vzorca 0	33
Slika 13: Graf nateznega testa vzorca 1	34
Slika 14: Graf nateznega testa vzorca 2	35
Slika 15: Graf nateznega testa vzorca 3	36
Slika 16: Graf nateznega testa vzorca 5	37
Slika 17: Graf nateznega testa vzorca 6	38
Slika 18: Graf upogibnega testa vzorca 0	39
Slika 19: Graf upogibnega testa vzorca 1	40
Slika 20: Graf upogibnega testa vzorca 3	41
Slika 21: Graf upogibnega testa vzorca 4	42
Slika 22: Graf upogibnega testa vzorca 5	43
Slika 23: Graf upogibnega testa vzorca 6	44
Slika 24: Graf DMA meritve vzorca 0	44
Slika 25: Graf DMA meritve vzorca 1	45
Slika 26: Graf DMA meritve vzorca 2	45
Slika 27: Graf DMA meritve vzorca 3	46
Slika 28: Graf DMA meritve vzorca 5	46
Slika 29: Graf DMA meritve vzorca 6	47
Slika 30: Graf TGA meritve vzorca 0	48
Slika 31: Graf TGA meritve vzorca 1	49
Slika 32: Graf TGA meritve vzorca 2	50
Slika 33: Graf TGA meritve vzorca 3	51
Slika 34: Graf TGA meritve vzorca 4	52
Slika 35: Graf TGA meritve vzorca 5	53
Slika 36: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi vzorca 0	54
Slika 37: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi vzorca 1	55
Slika 38: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi vzorca 2	56

Slika 39: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi vzorca 3	57
Slika 40: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi vzorca 4	58
Slika 41: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi vzorca 5	59
Slika 42: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi vzorca 6	60

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Recepture za pripravo vzorcev	8
Tabela 2: Zbrani rezultati nateznega testa	11
Tabela 3: Zbrani rezultati upogibnega testa	12
Tabela 4: Zbrani rezultati DMA analize	14
Tabela 5: Zbrani rezultati TGA analize	17
Tabela 6: Zbrani rezultati DSC/TGA analize	19
Tabela 7: Zbrani rezultati dolžine vlaken po TGA testu	23
Tabela 8: Zbrani rezultati debeline vlaken po TGA testu	23

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

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

T_m - temperatura tališča ($^{\circ}\text{C}$)

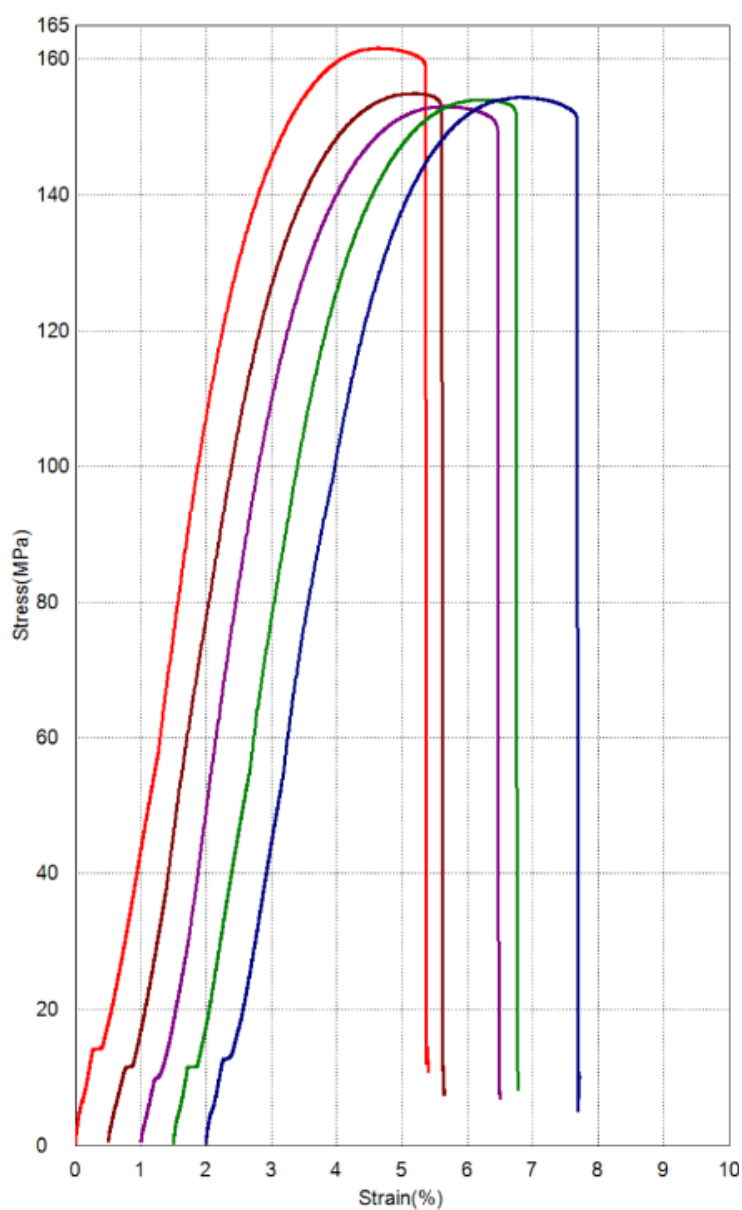
T_d - temperatura degradacije ($^{\circ}\text{C}$)

$\tan \delta$ - faktor izgub ($/$, $^{\circ}\text{C}$)

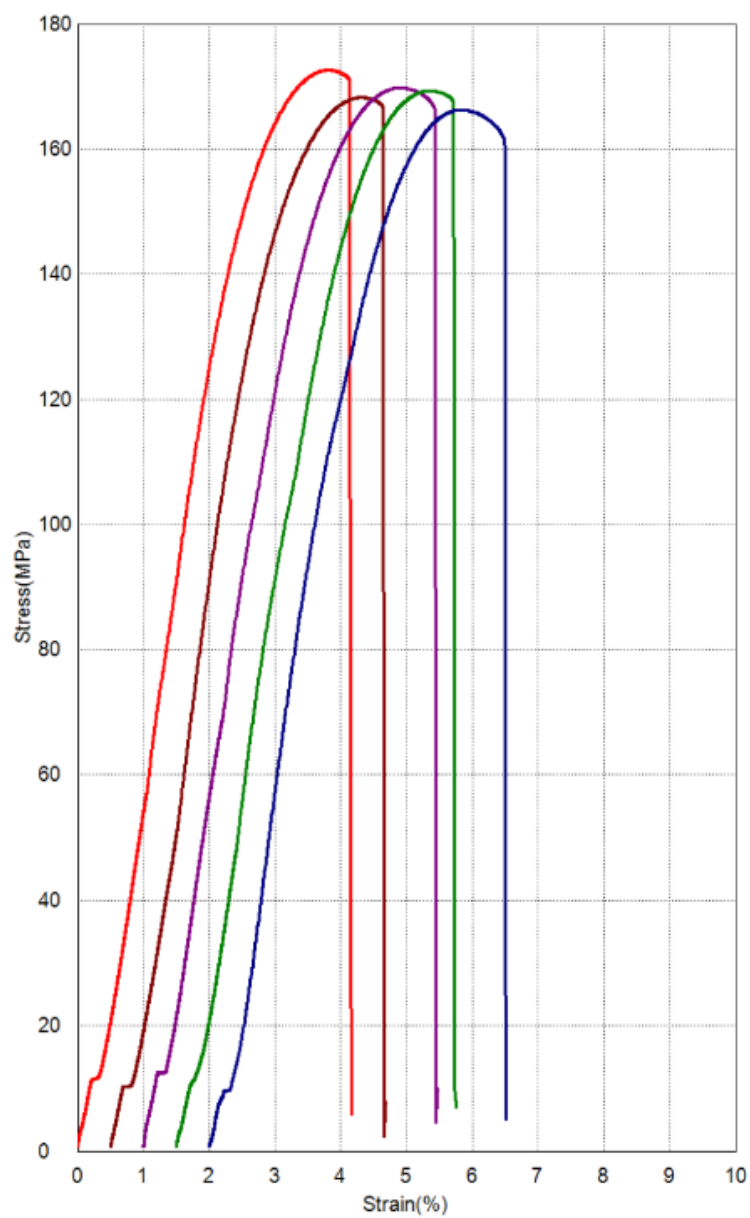
ΔH_m - talilna entalpija (J/g)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

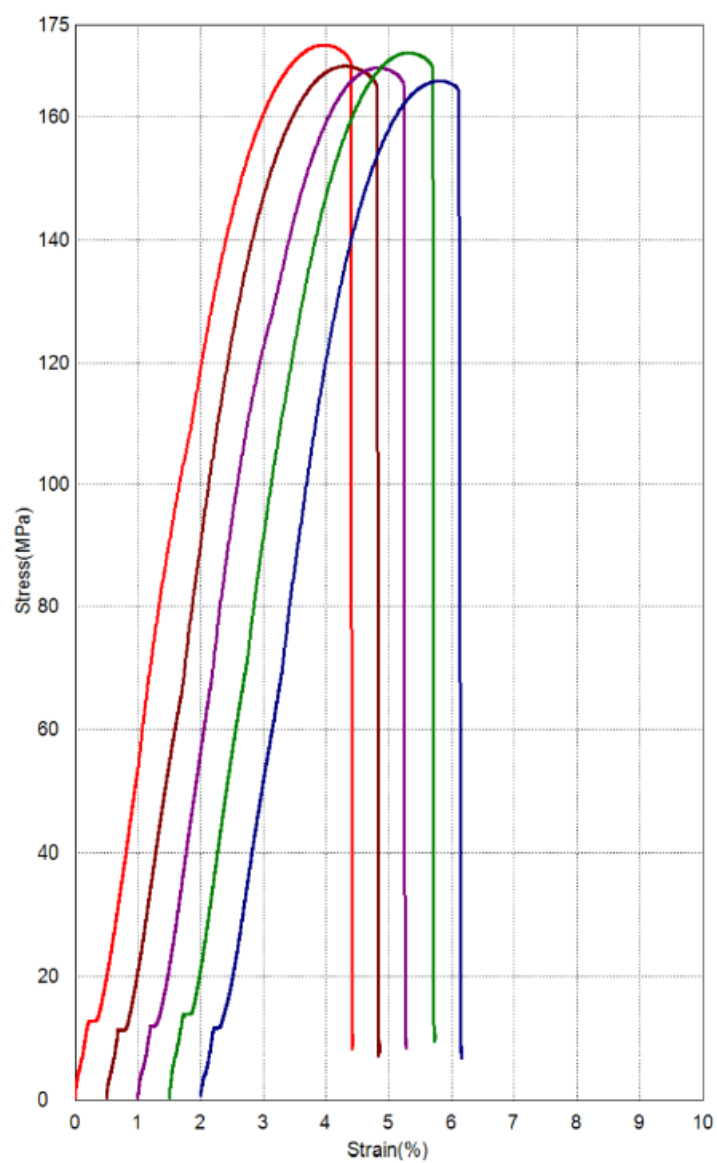
PA - poliamid
PA6 - poliamid 6
GF - steklena vlakna
GF50 - 50 % vsebnost steklenih vlaken
rGF - reciklirana steklena vlakna
LGF - dolga steklena vlakna
CF - ogljikova vlakna
rCF - reciklirana ogljikova vlakna
TPE - termoplastični elastomer
DMA - dinamična mehanska analiza
TGA - termogravimetrična analiza
DSC - dinamična diferenčna kalorimetrija
MFI - indeks tečenja taline
ISO - mednarodna organizacija za standardizacijo
UV - ultravijolična svetloba
C - ogljik
O - kisik
N - dušik
H - vodik

PRILOGE**Priloga 1: Grafi nateznega testa**

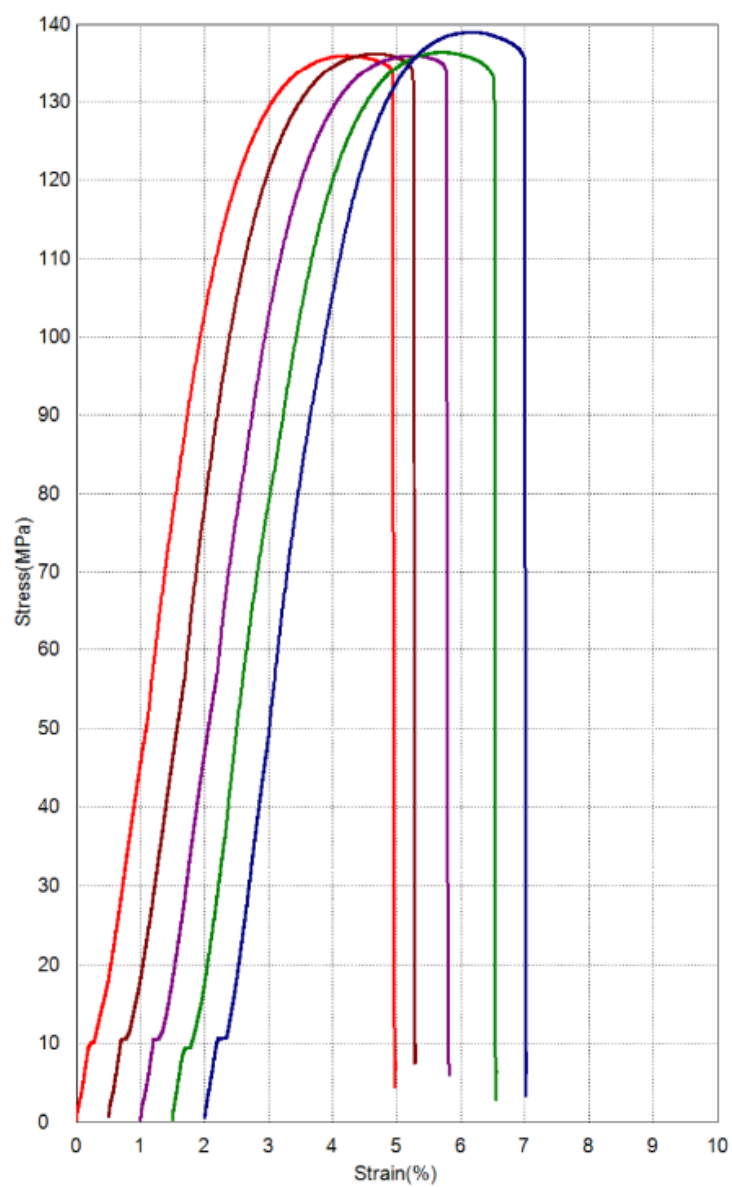
Slika 12: Graf nateznega testa vzorca 0



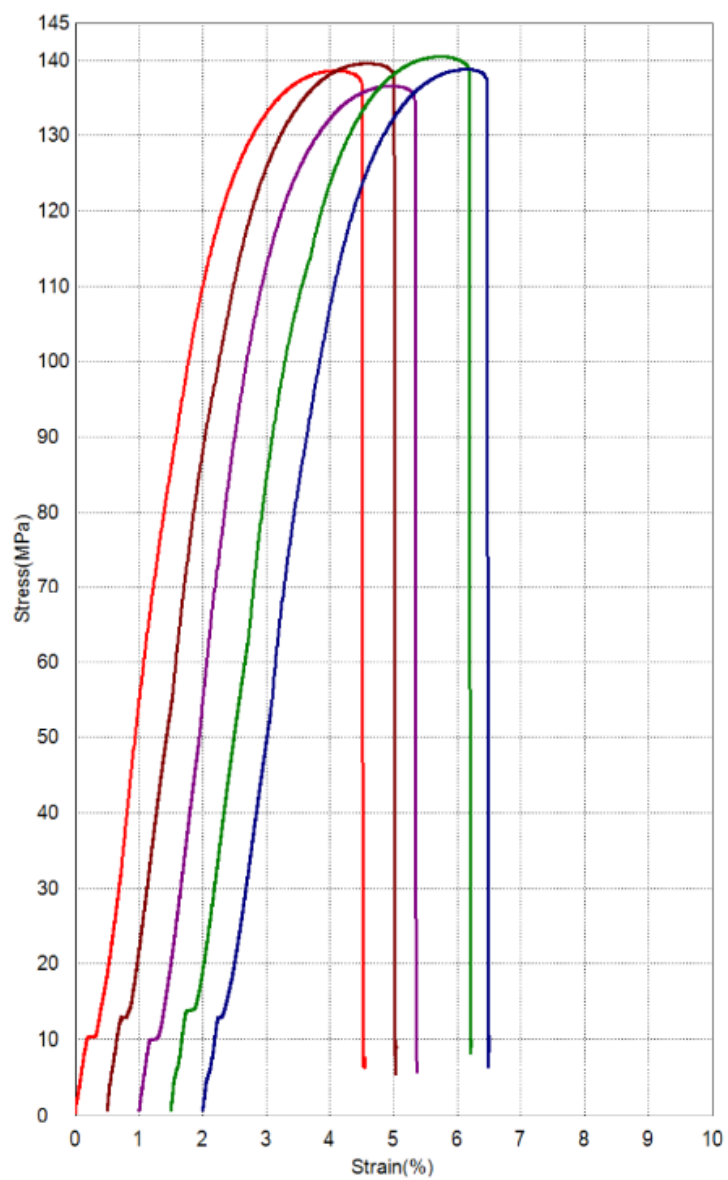
Slika 13: Graf nateznega testa vzorca 1



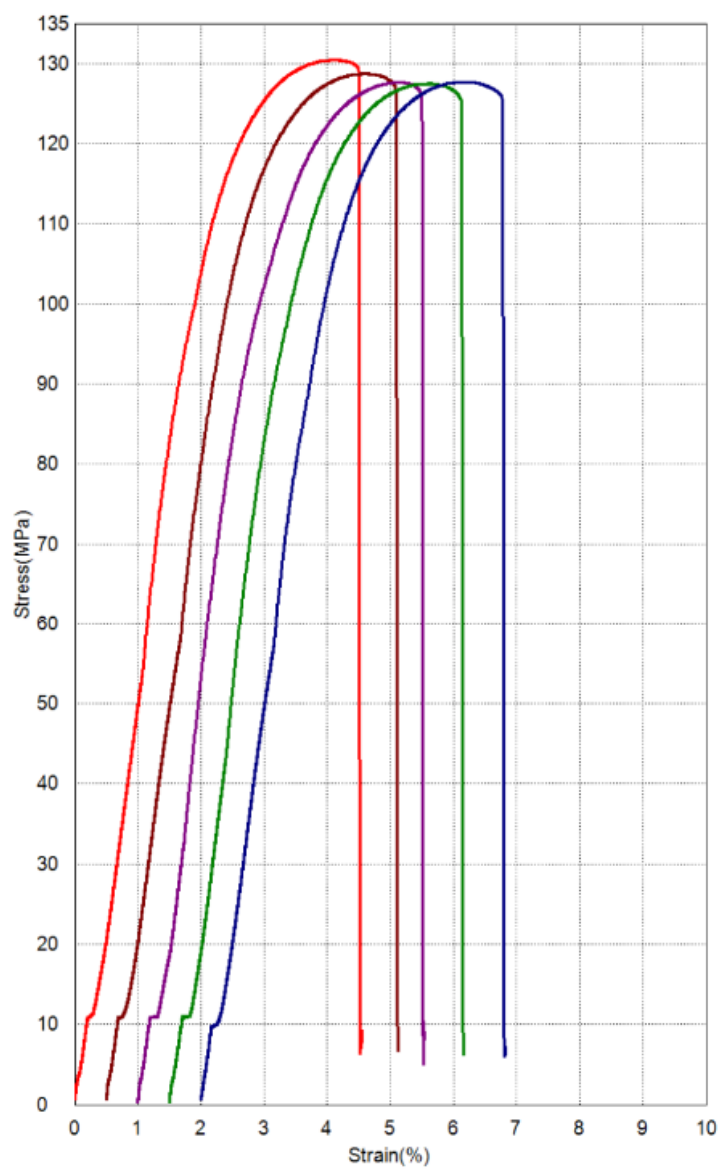
Slika 14: Graf nateznega testa vzorca 2



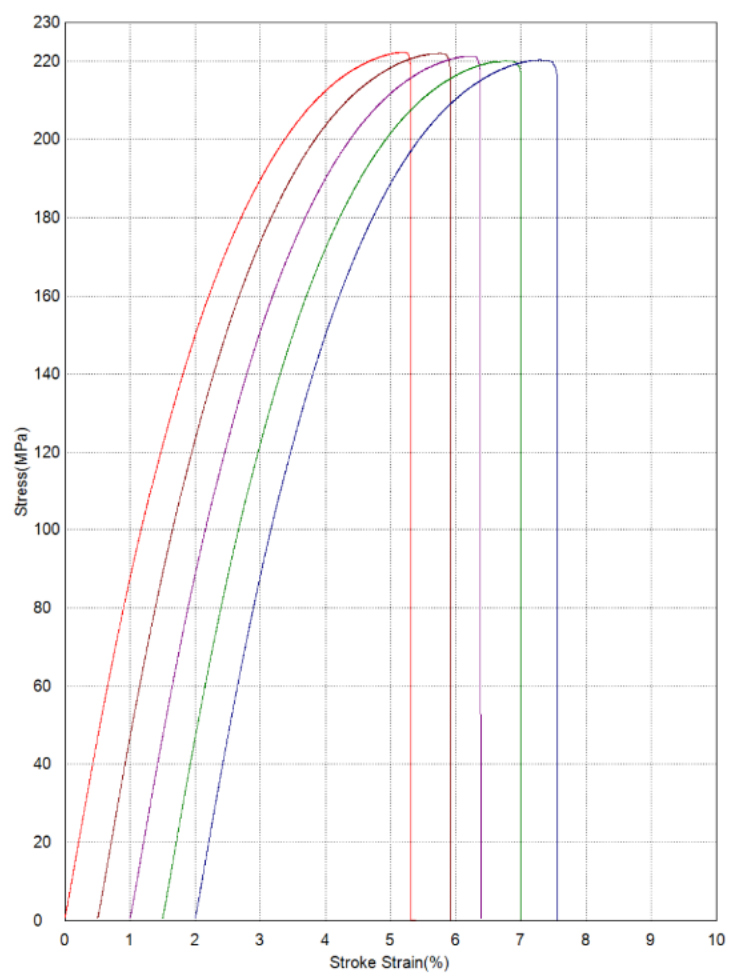
Slika 15: Graf nateznega testa vzorca 3



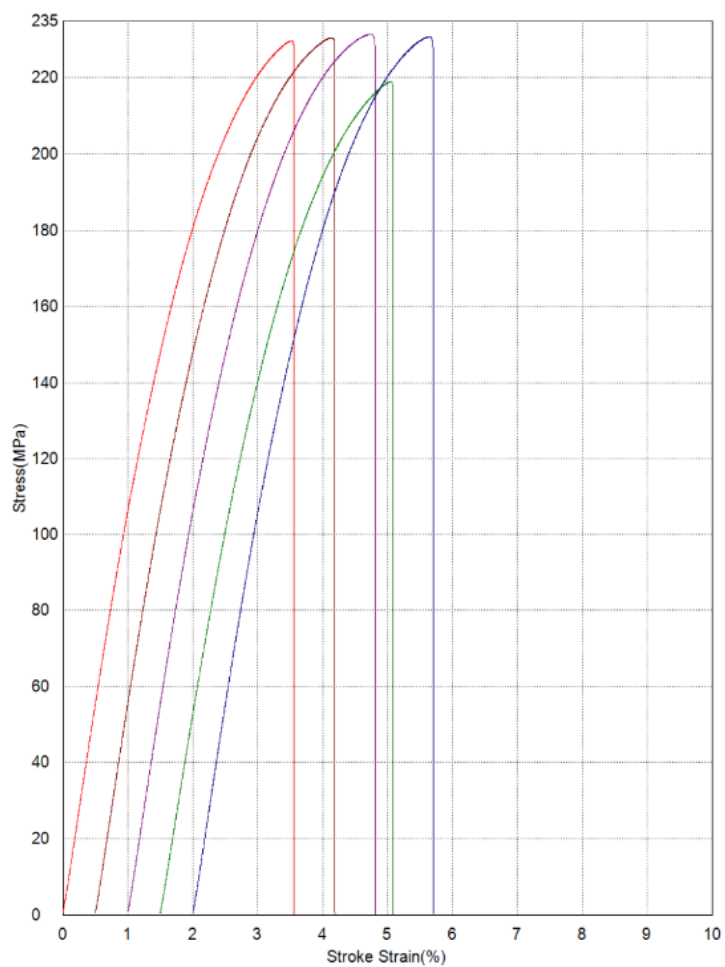
Slika 16: Graf nateznega testa vzorca 5



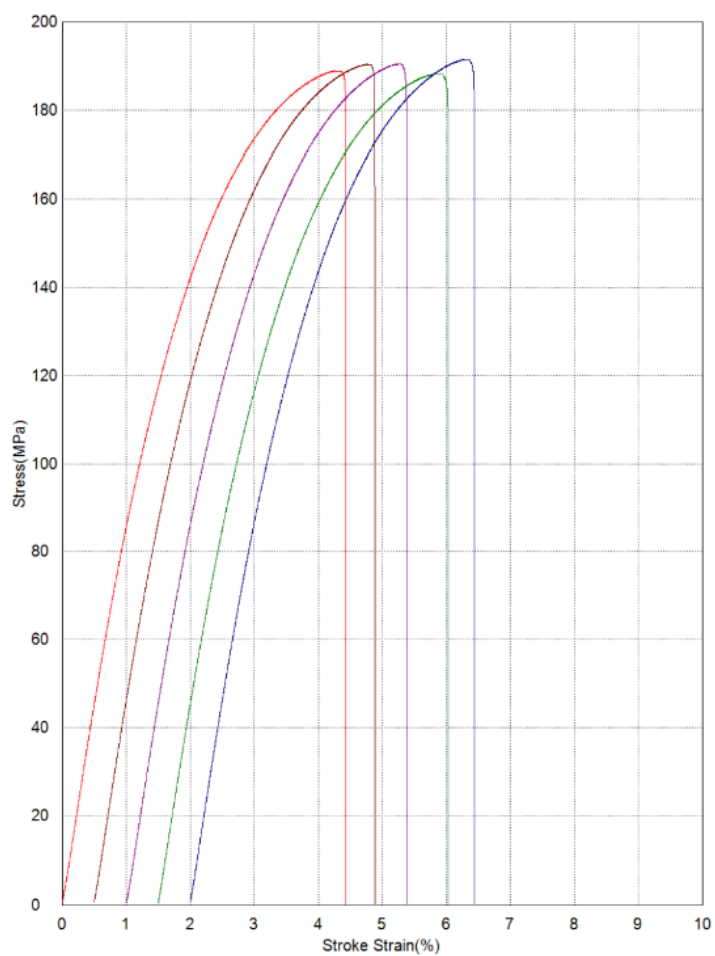
Slika 17: Graf nateznega testa vzorca 6

Priloga 2: Grafi upogibnega testa

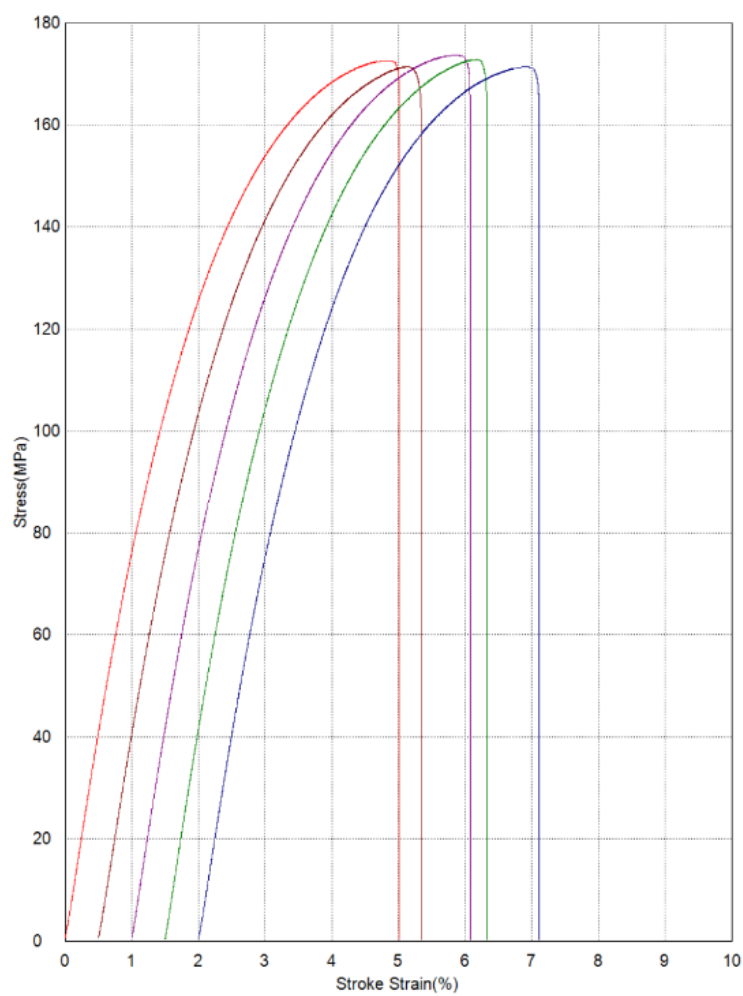
Slika 18: Graf upogibnega testa vzorca 0



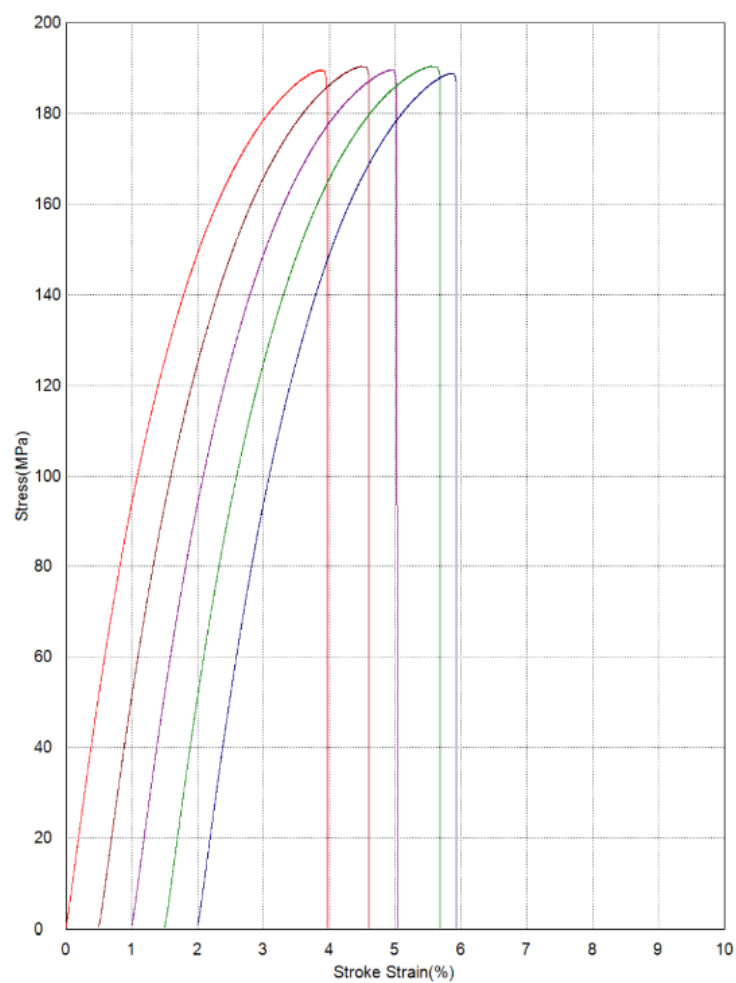
Slika 19: Graf upogibnega testa vzorca 1



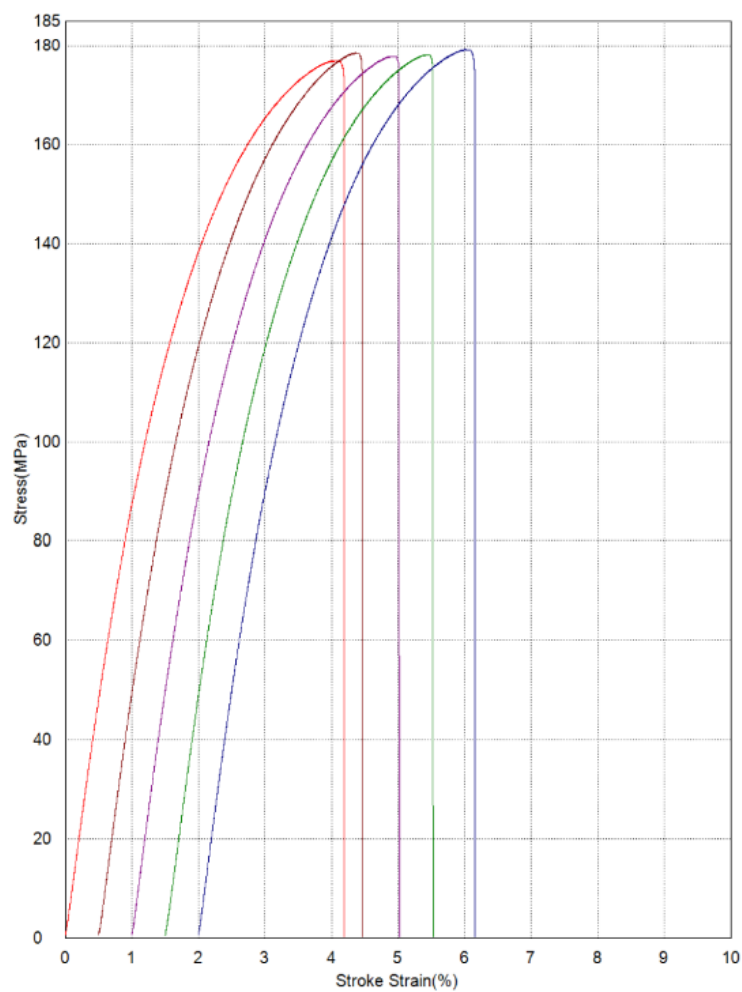
Slika 20: Graf upogibnega testa vzorca 3



Slika 21: Graf upogibnega testa vzorca 4

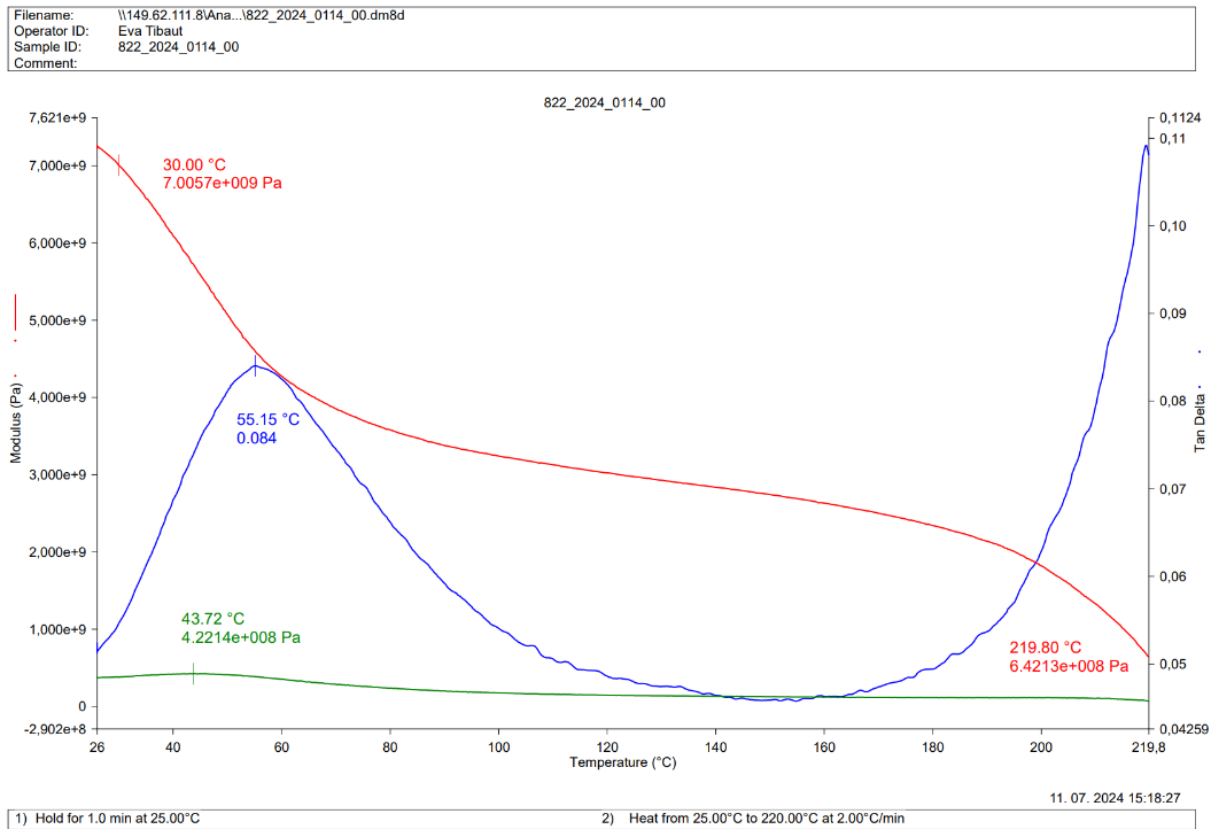


Slika 22: Graf upogibnega testa vzorca 5

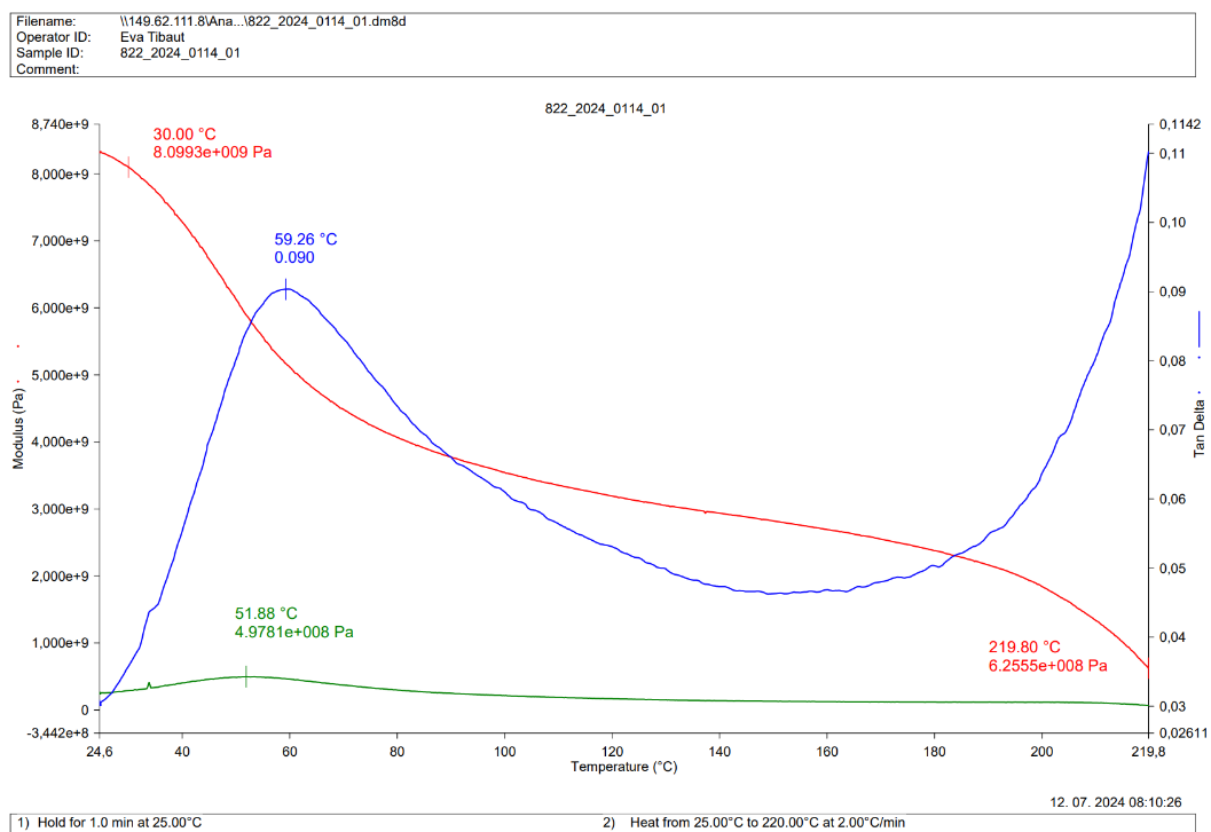


Slika 23: Graf upogibnega testa vzorca 6

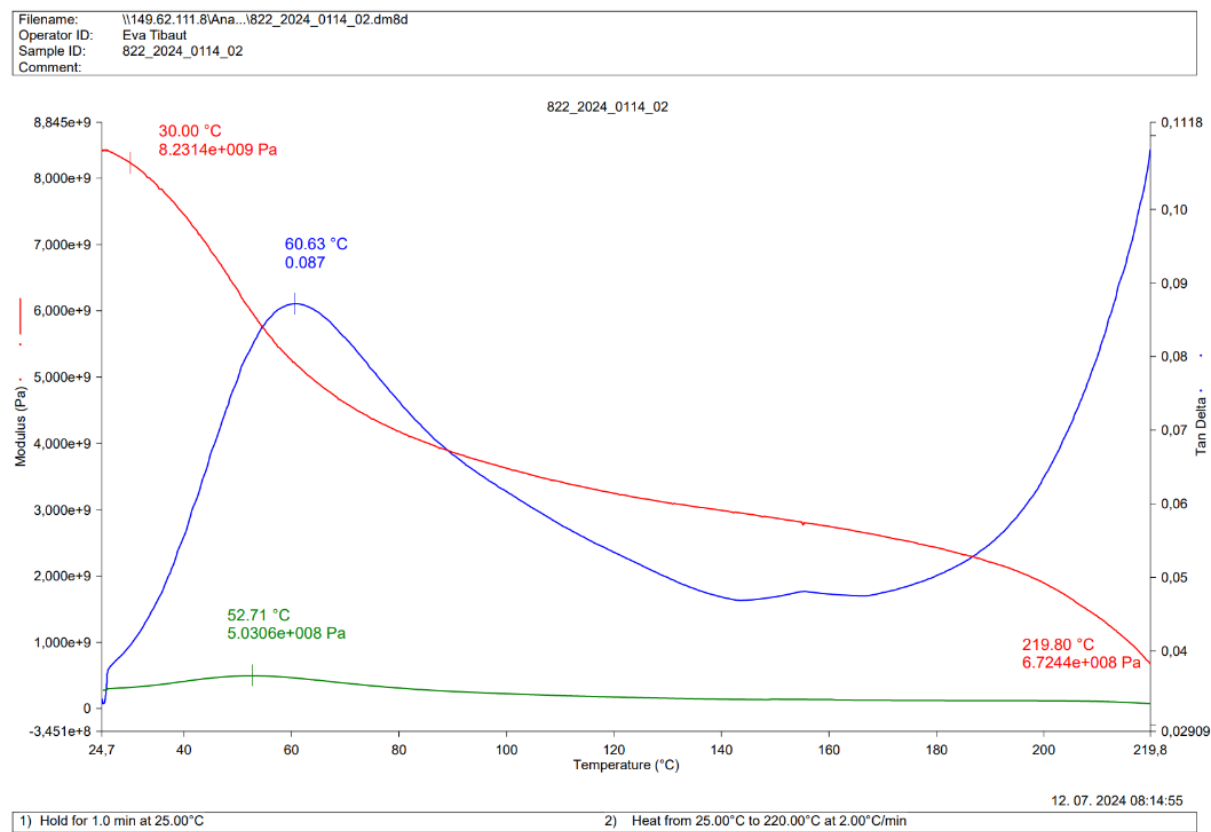
Priloga 3: Grafi DMA meritev



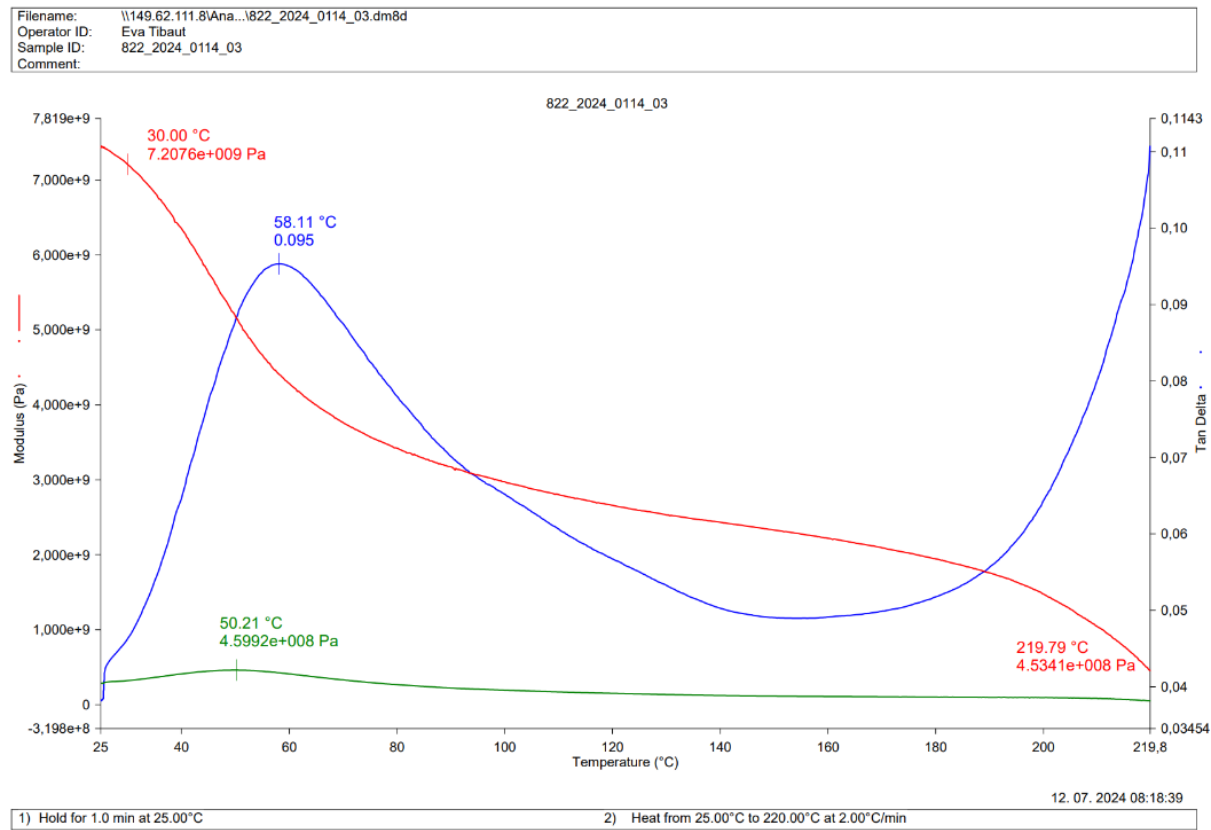
Slika 24: Graf DMA meritve vzorca 0



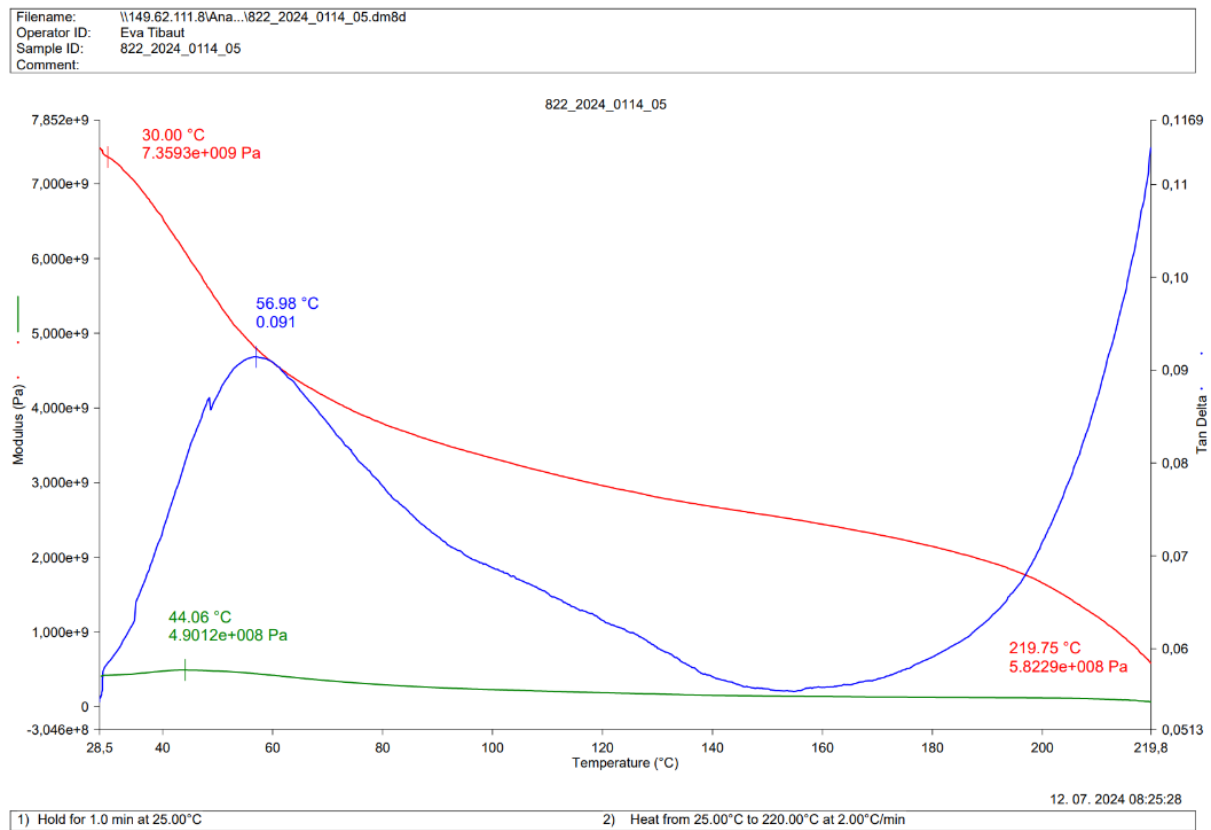
Slika 25: Graf DMA meritve vzorca 1



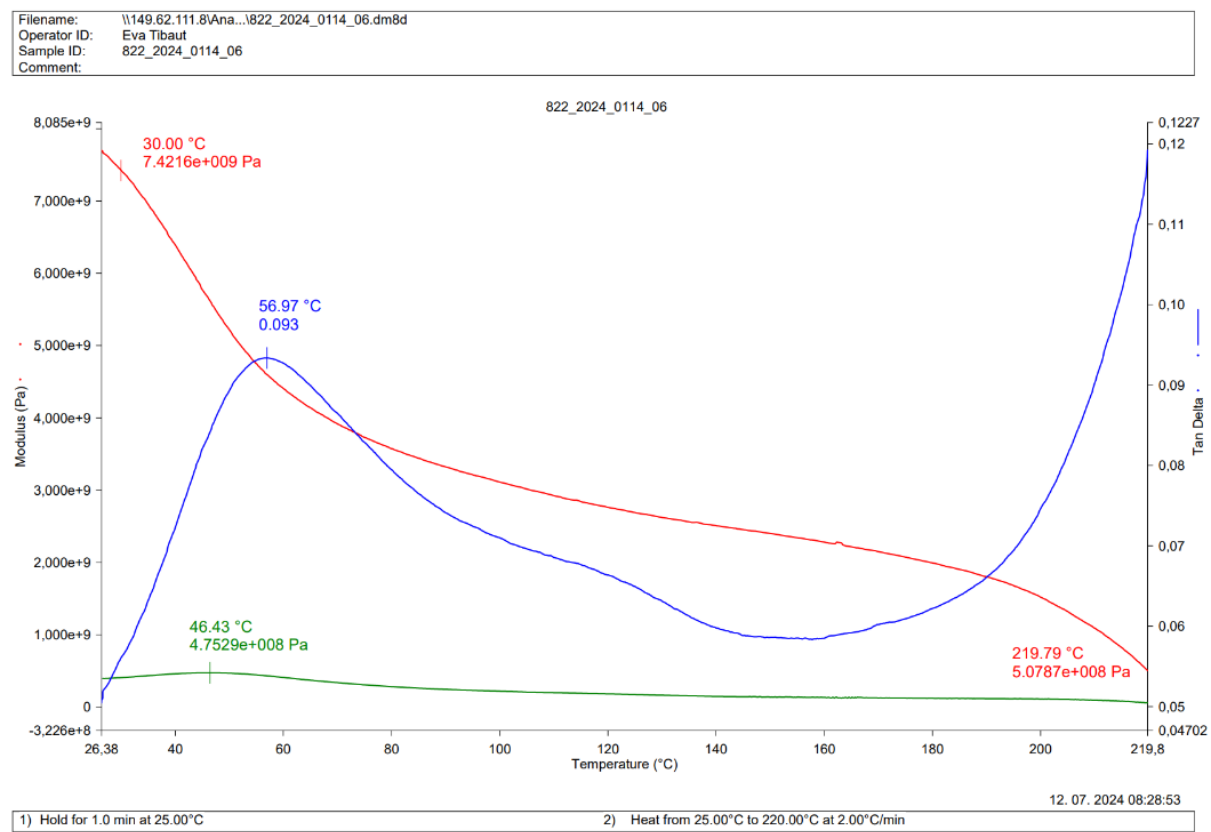
Slika 26: Graf DMA meritve vzorca 2



Slika 27: Graf DMA meritve vzorca 3

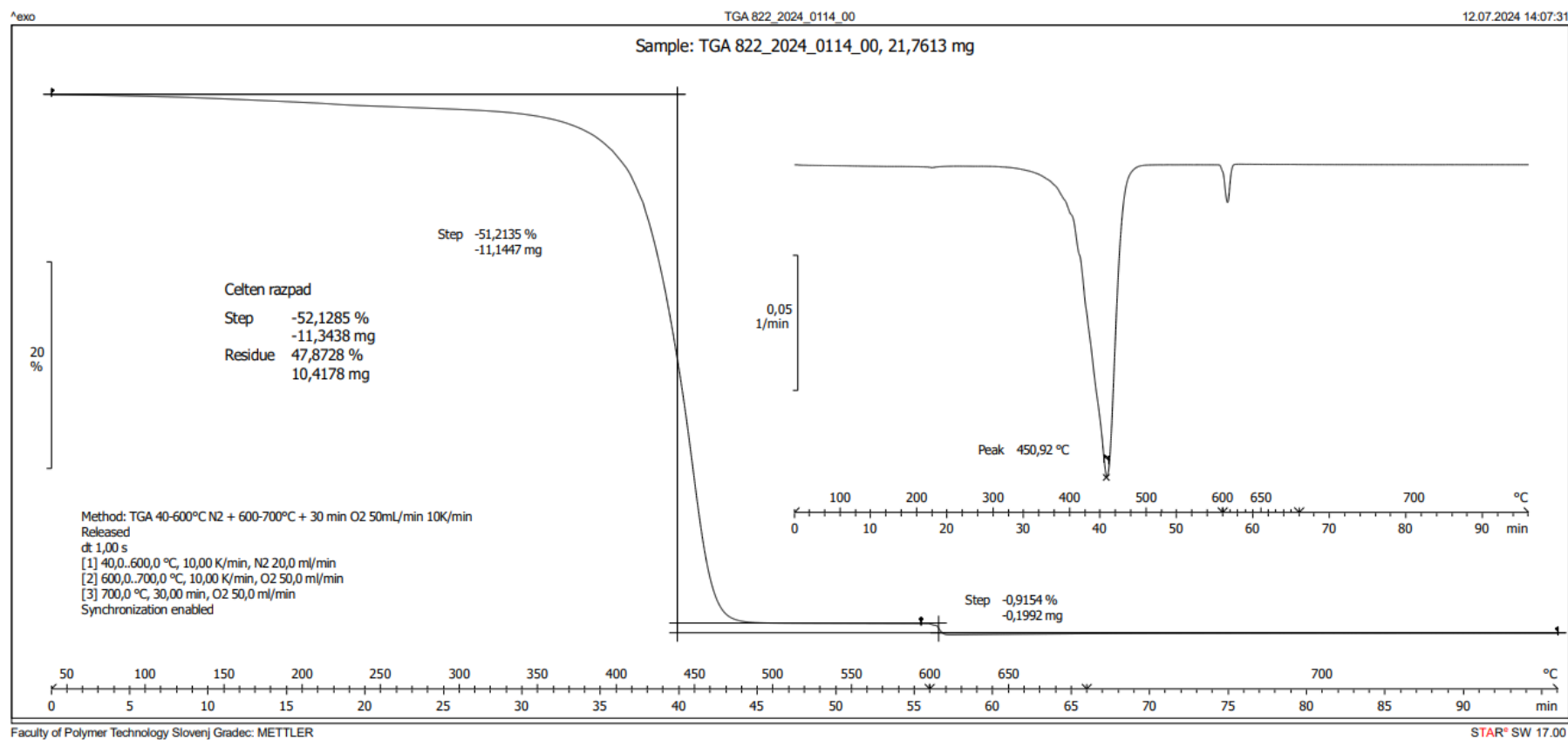


Slika 28: Graf DMA meritve vzorca 5

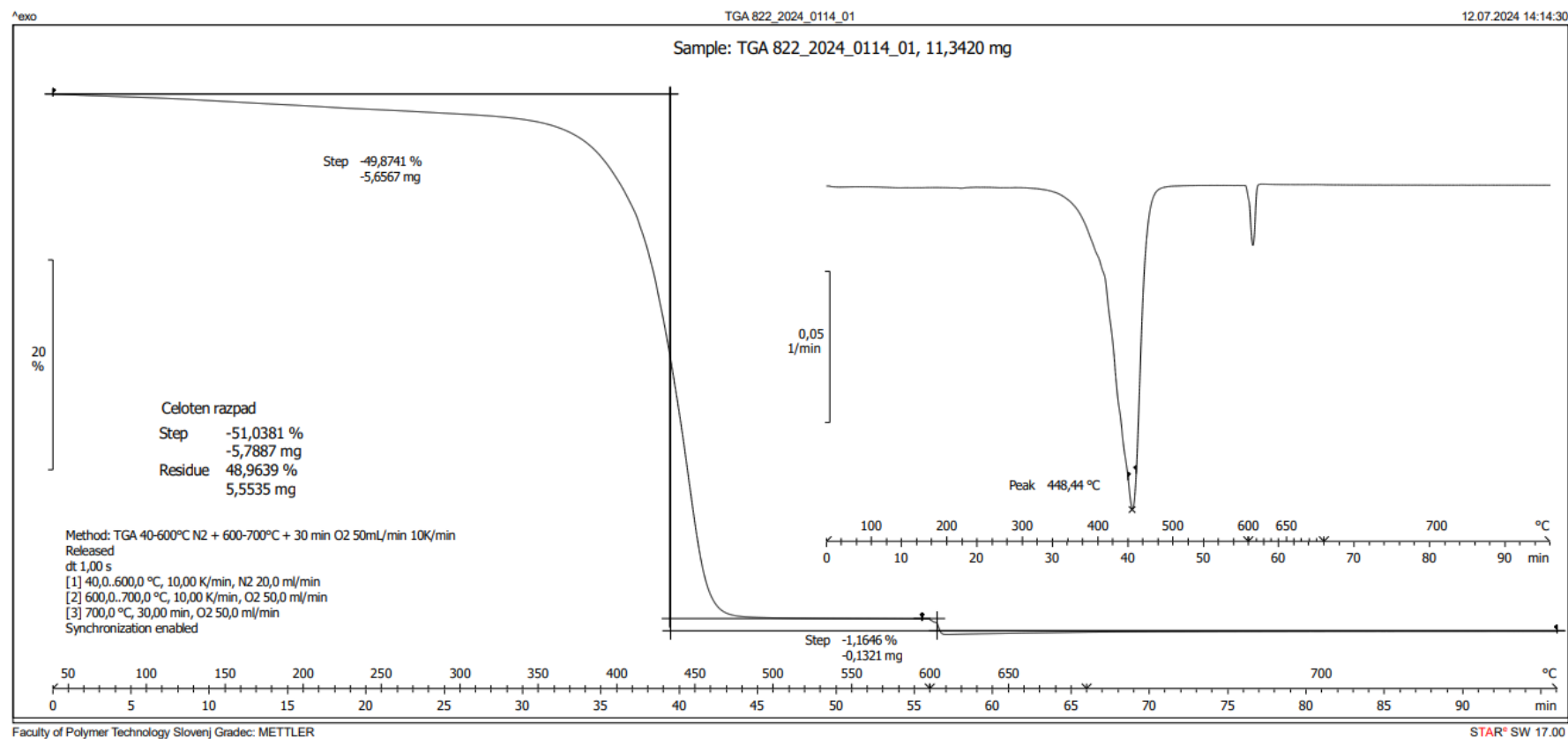


Slika 29: Graf DMA meritve vzorca 6

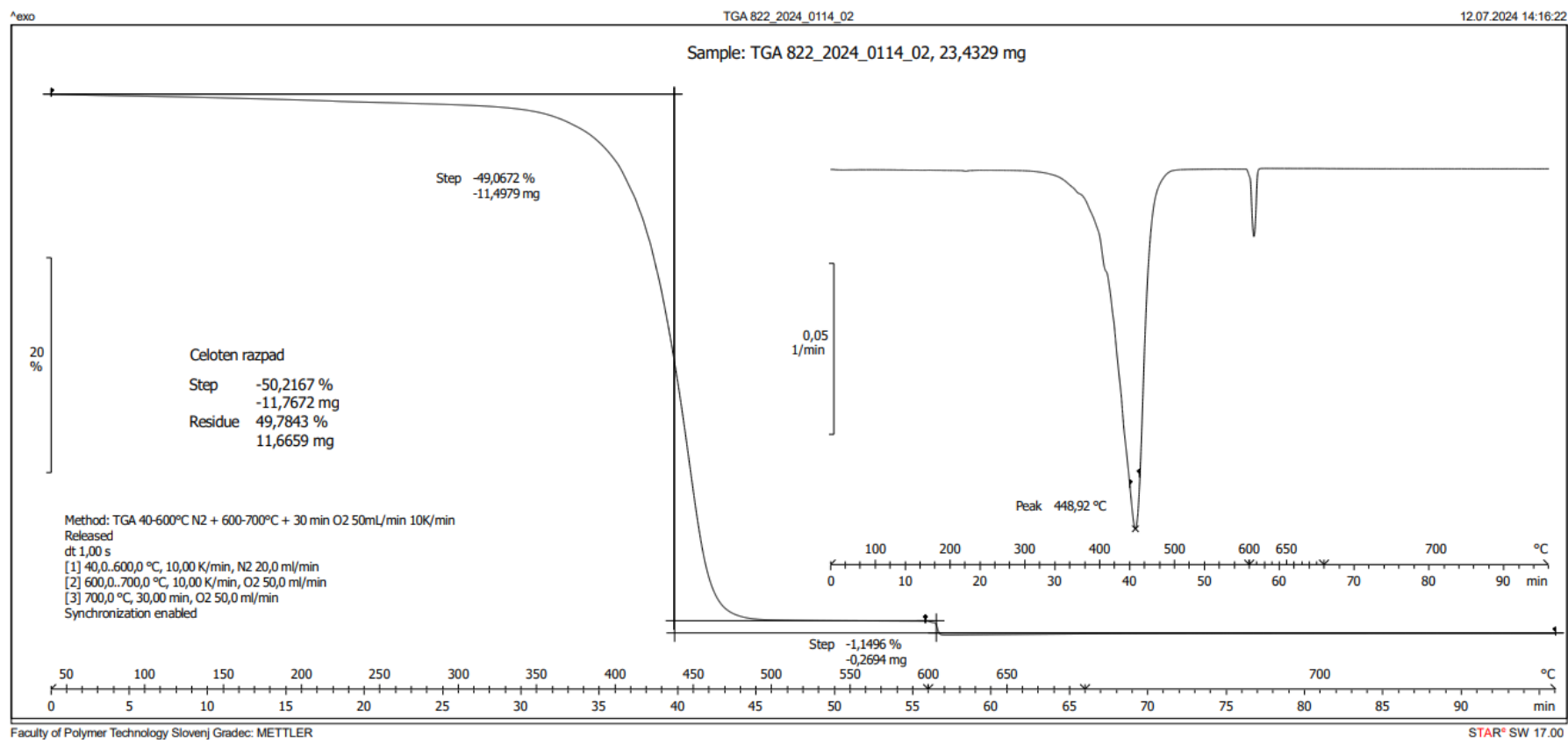
Priloga 4: Grafi TGA meritev



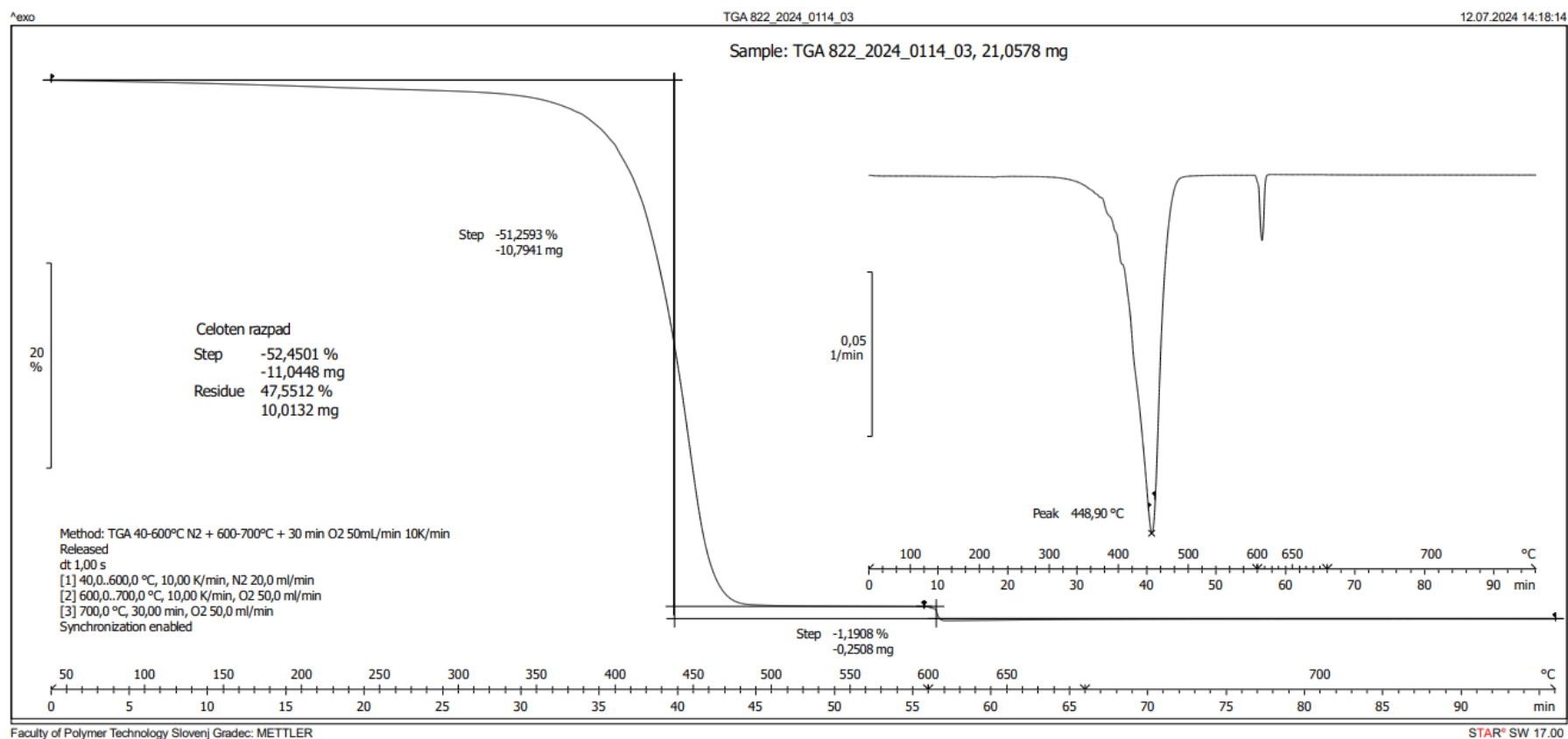
Slika 30: Graf TGA meritve vzorca 0



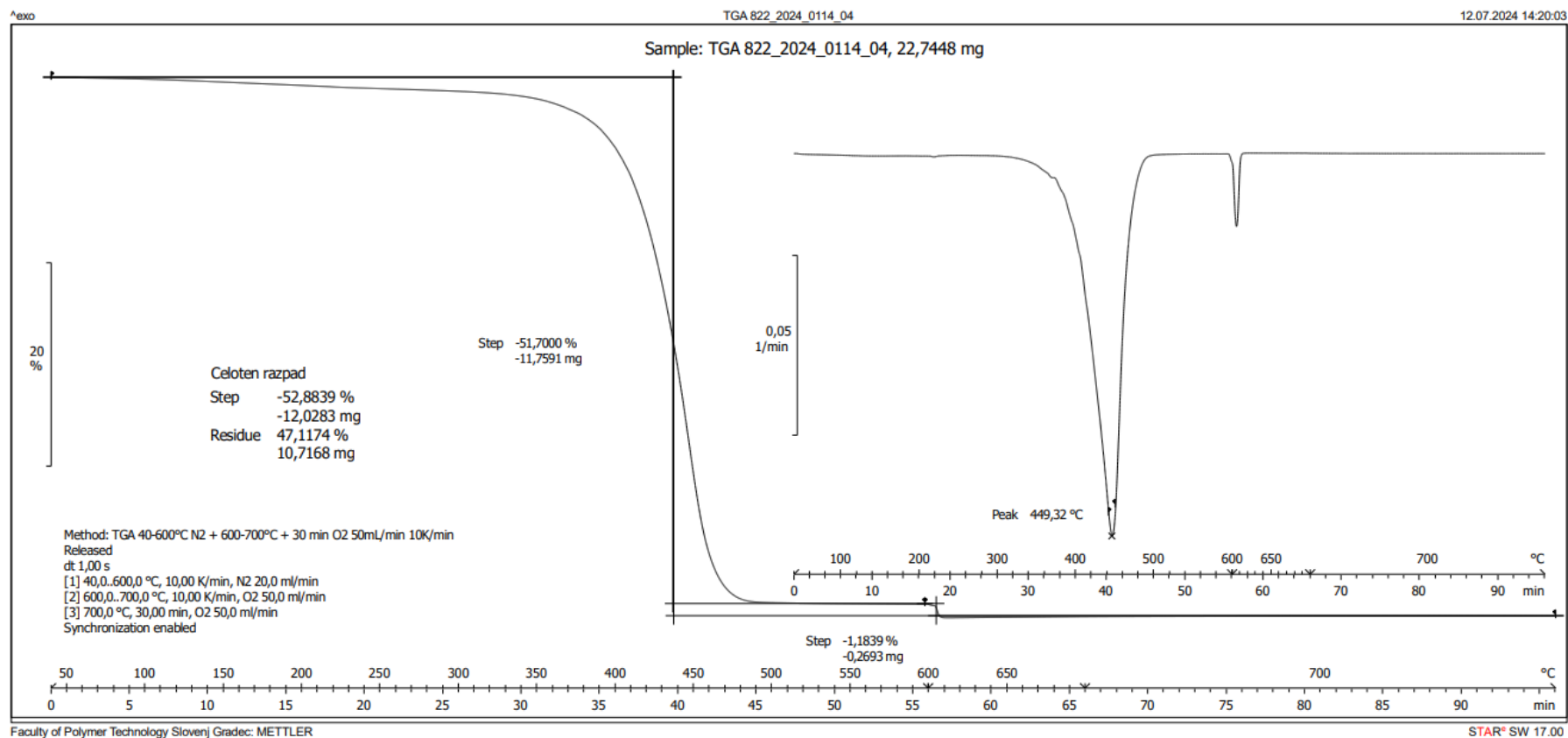
Slika 31: Graf TGA meritve vzorca 1



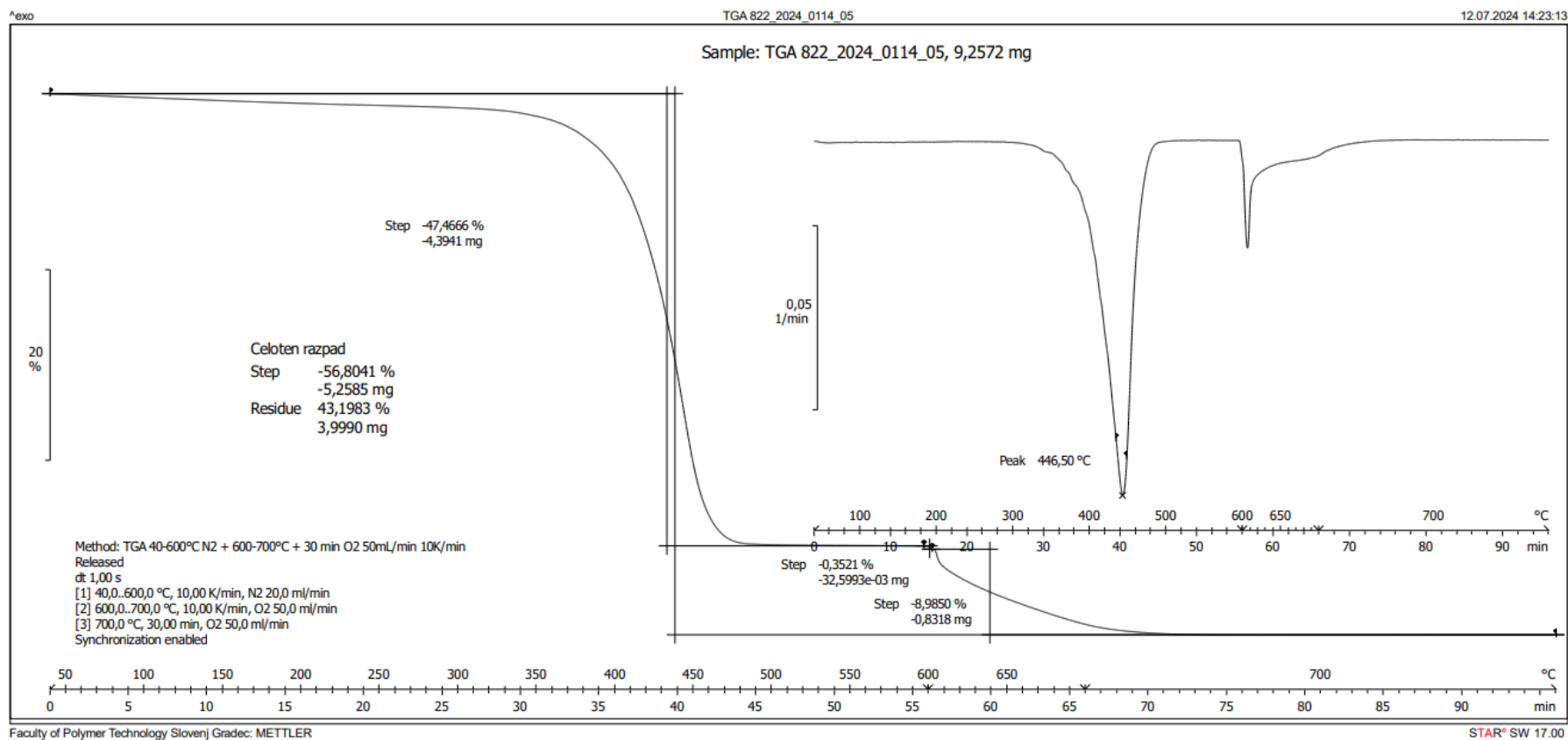
Slika 32: Graf TGA meritve vzorca 2



Slika 33: Graf TGA meritve vzorca 3

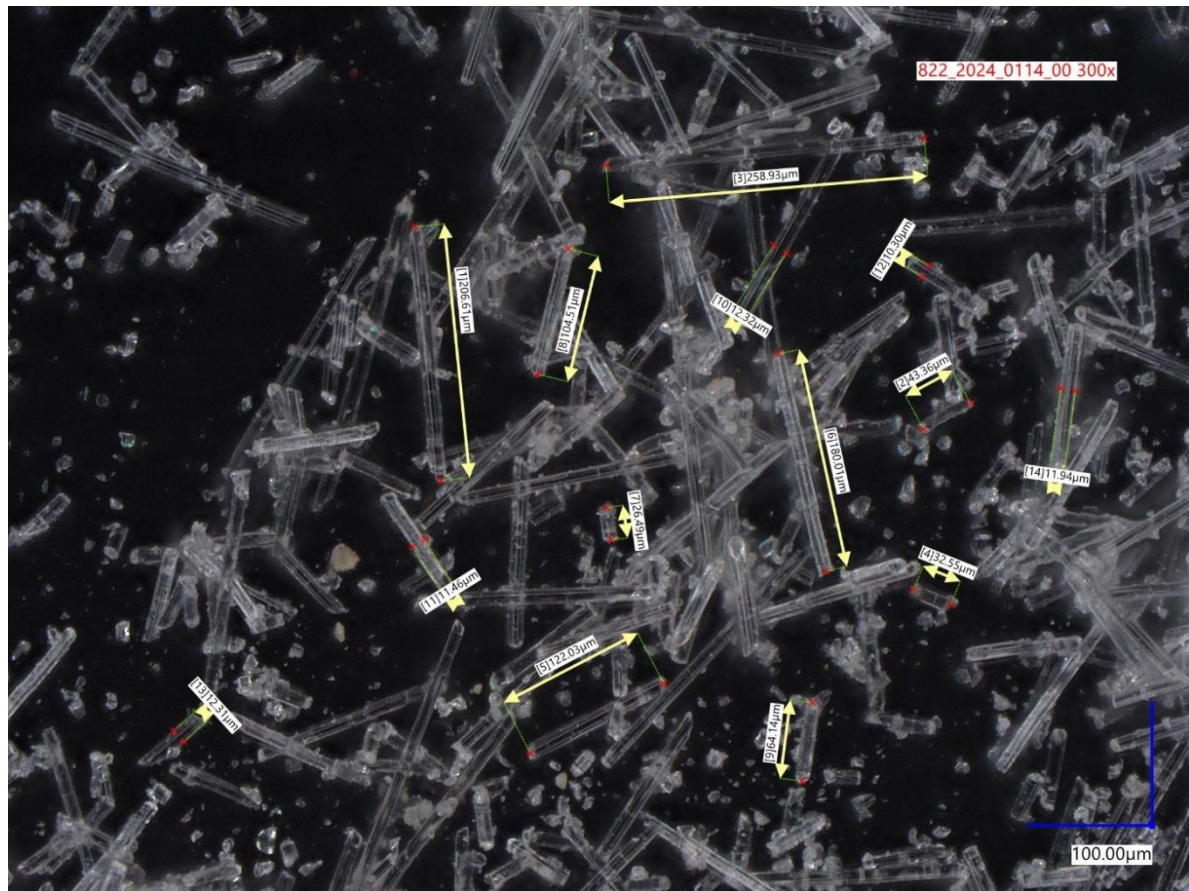


Slika 34: Graf TGA meritve vzorca 4

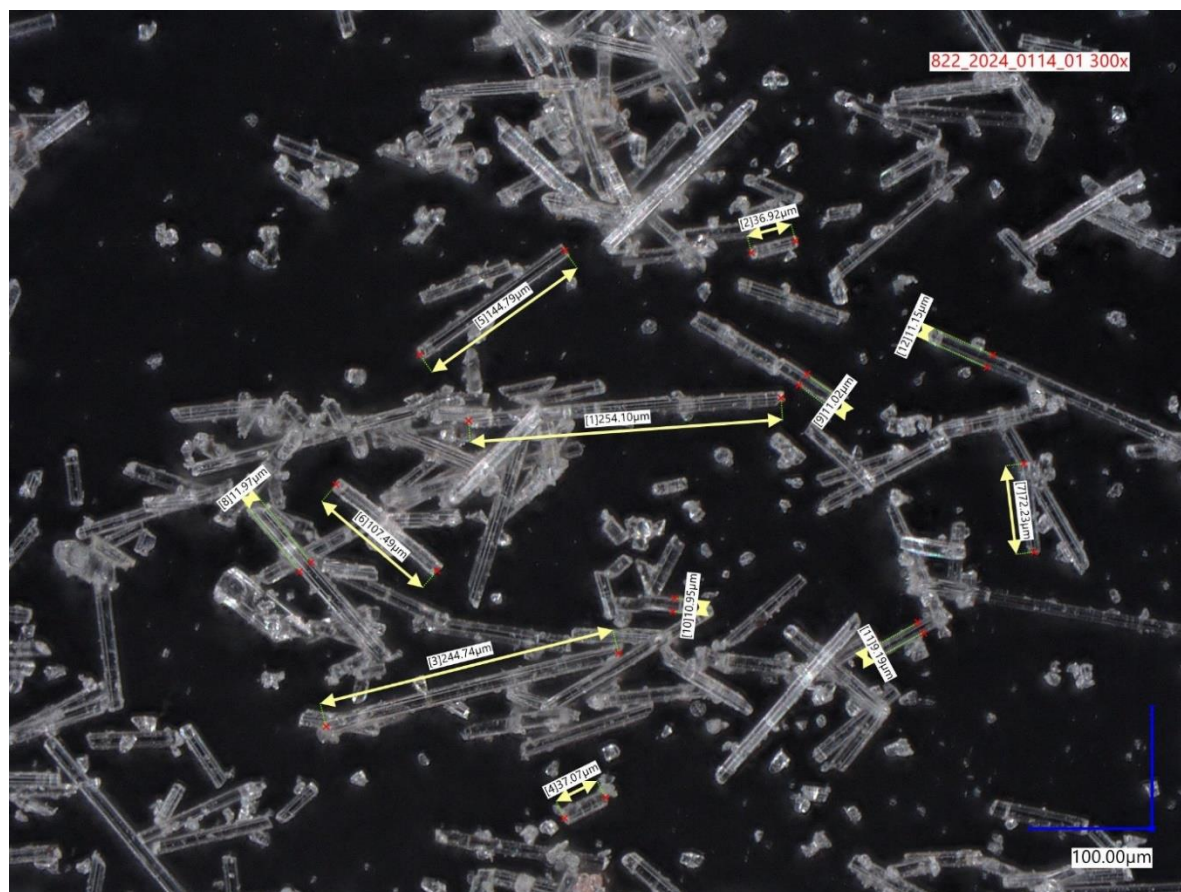


Slika 35: Graf TGA meritve vzorca 5

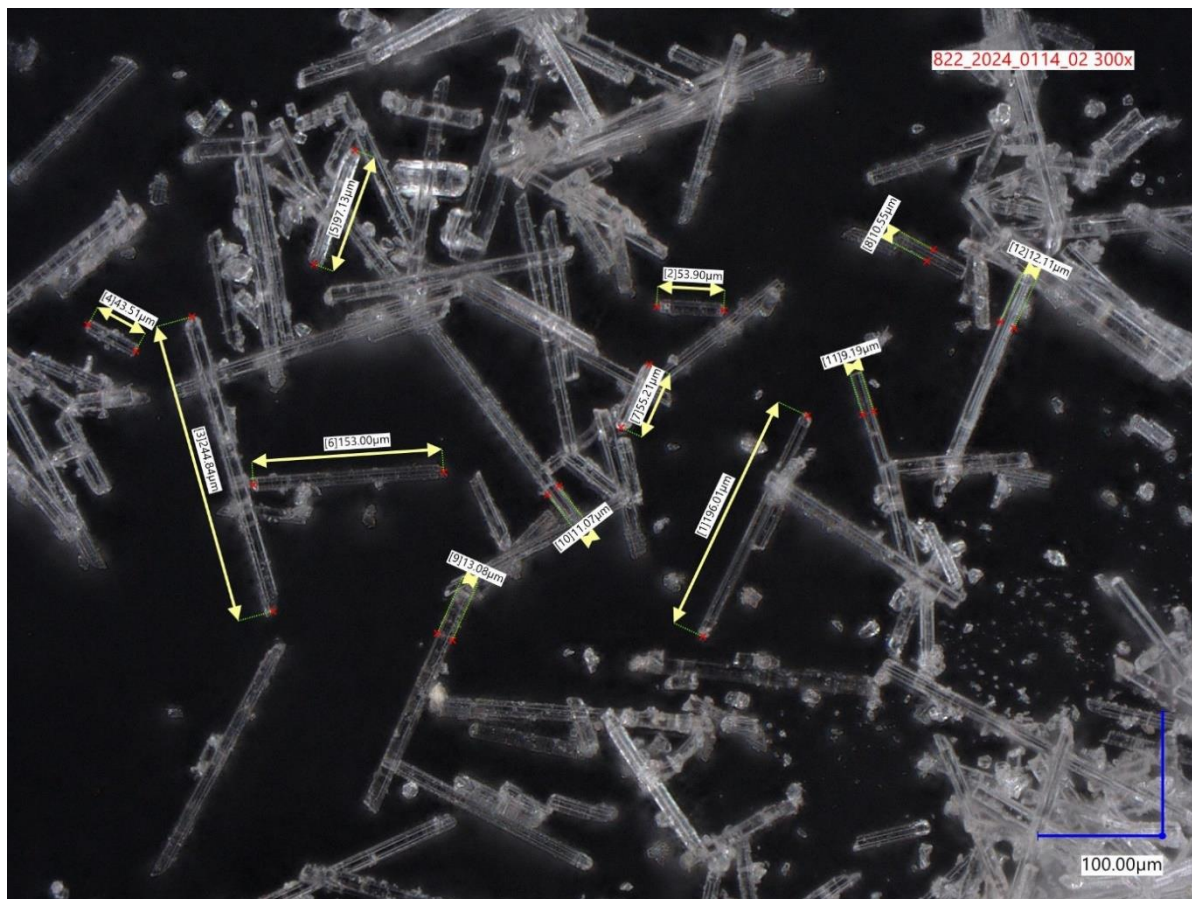
Priloga 5: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi



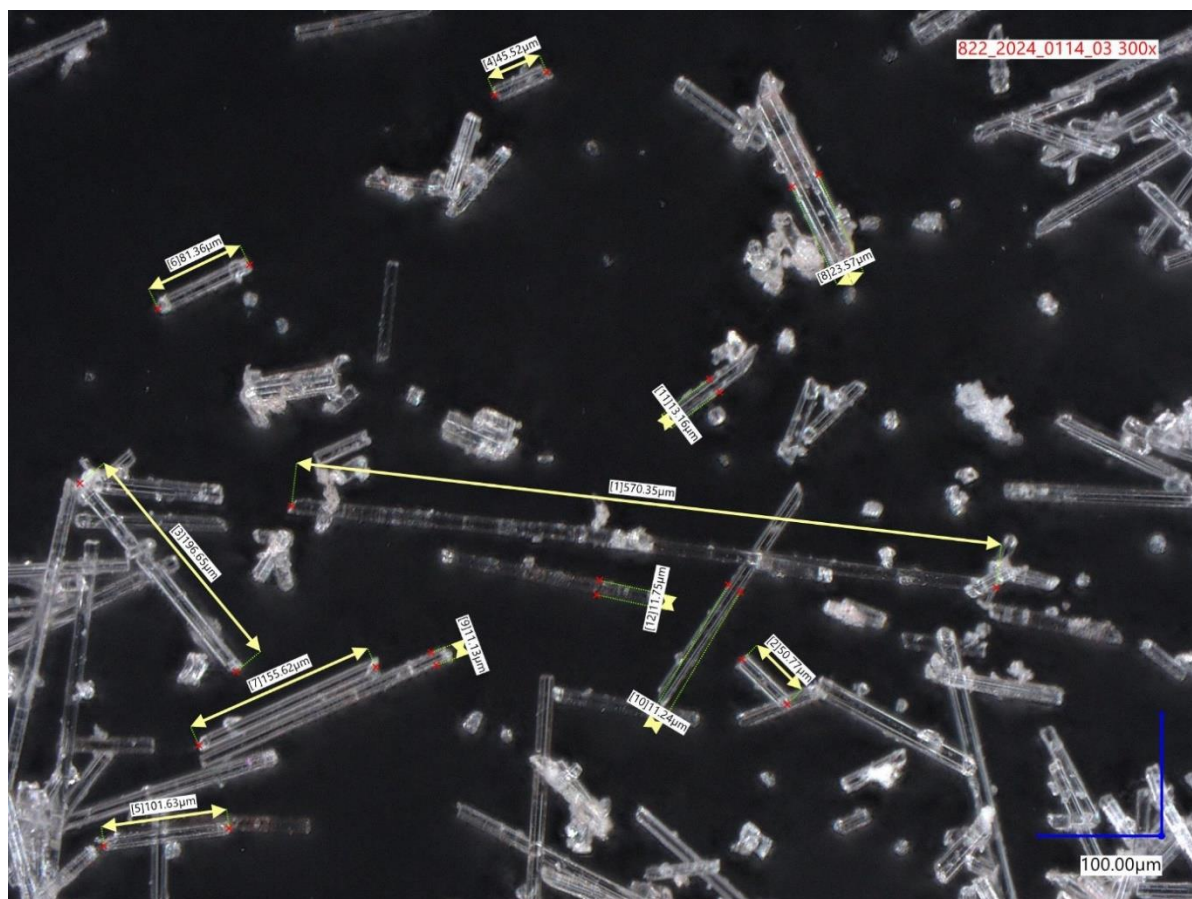
Slika 36: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi vzorca 0



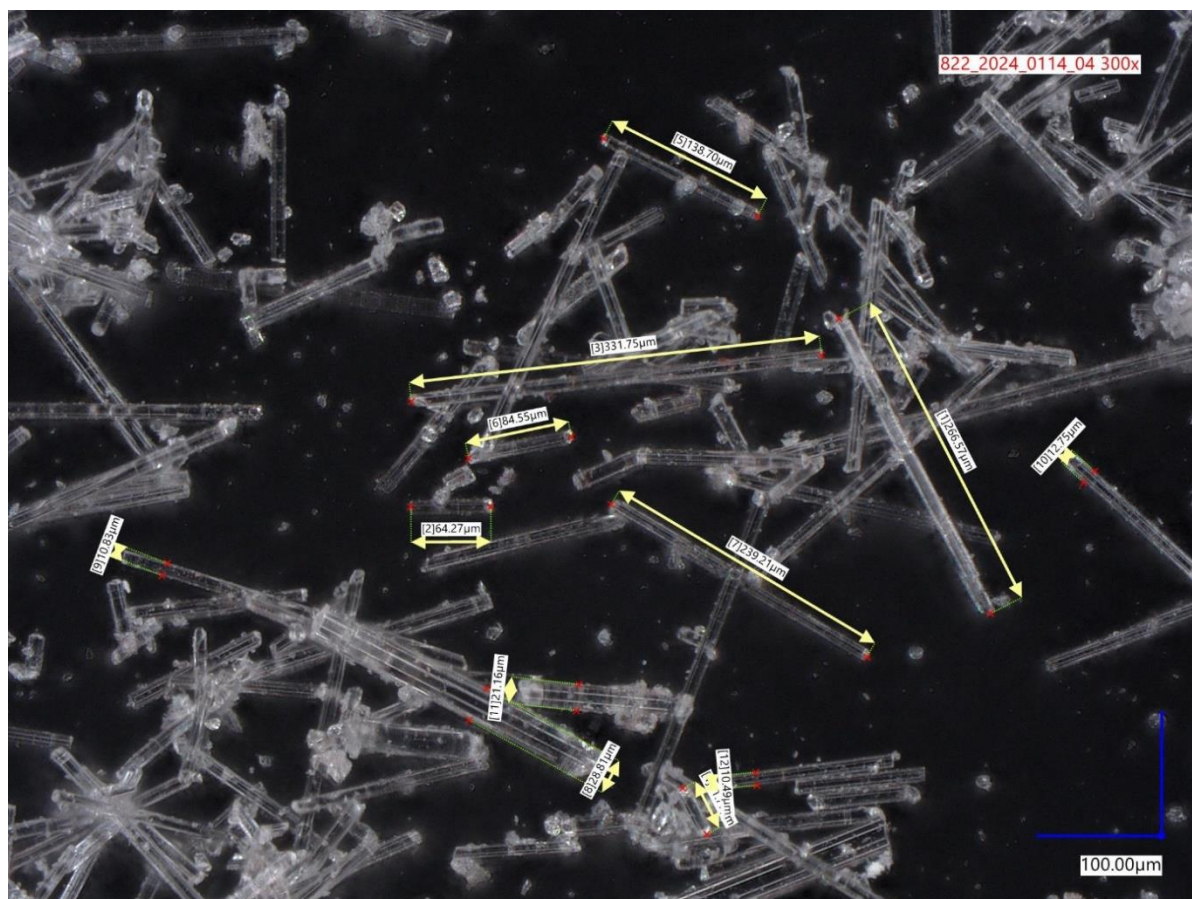
Slika 37: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi vzorca 1



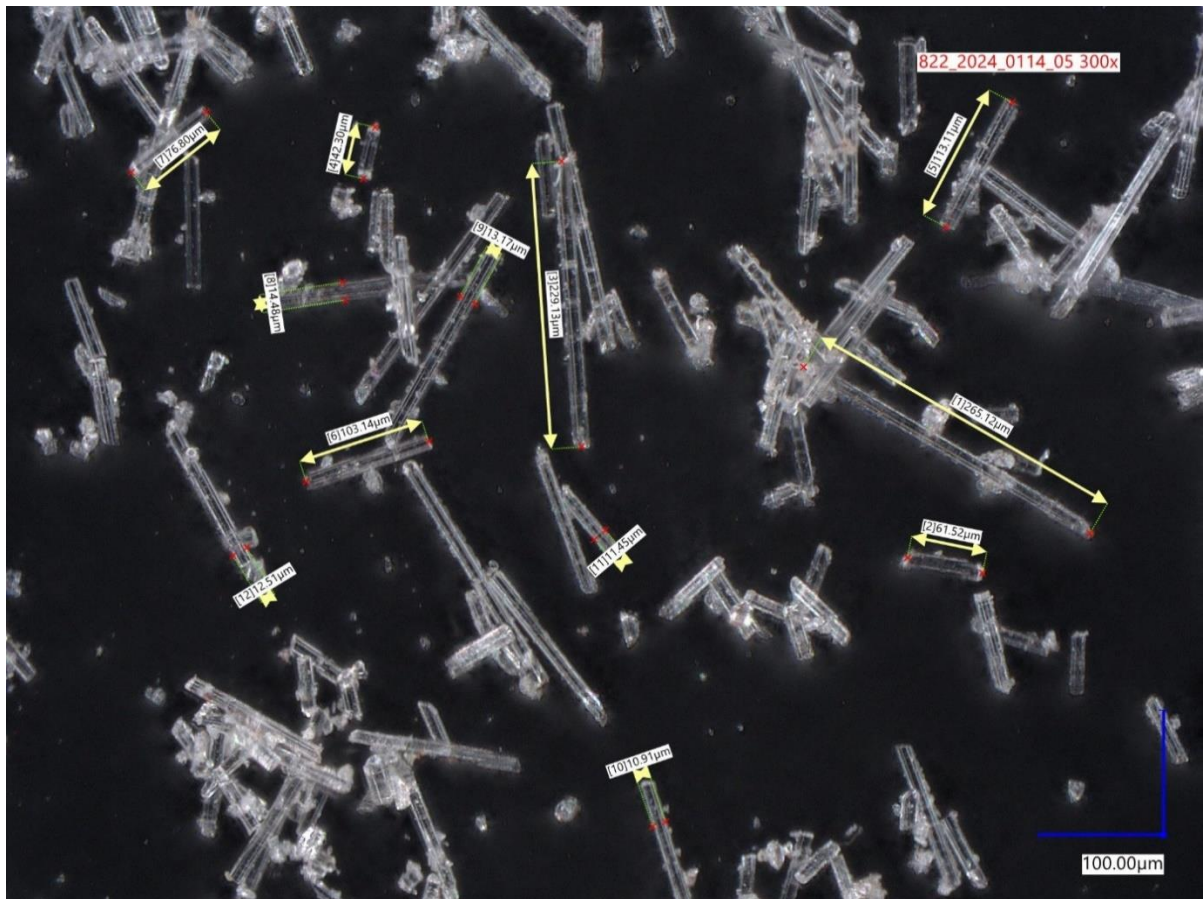
Slika 38: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi vzorca 2



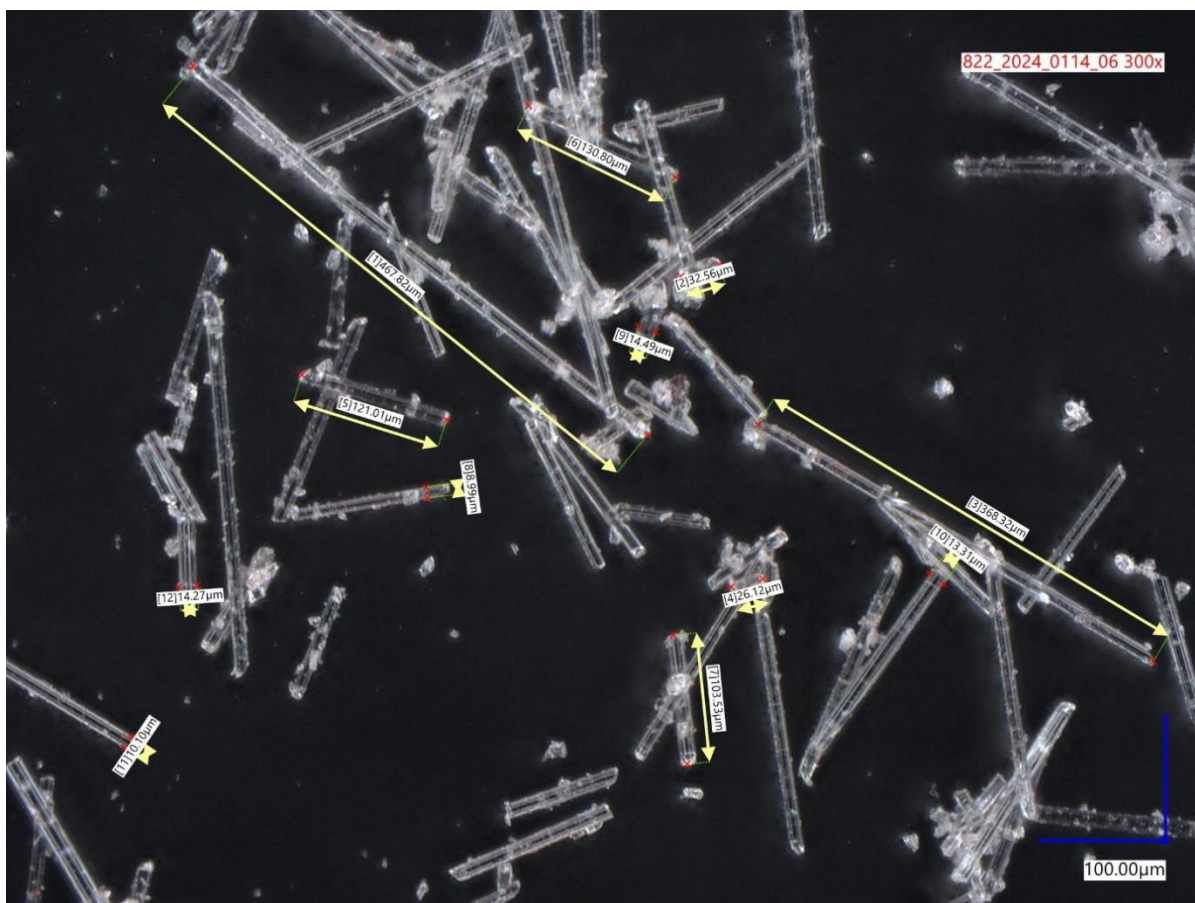
Slika 39: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi vzorca 3



Slika 40: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi vzorca 4



Slika 41: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi vzorca 5



Slika 42: Dolžina in premer vlaken pod mikroskopom pri 300-kratni povečavi vzorca 6