

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Zdravko BABIČ

**VPLIV DODATKOV NA NATEZNO TRDNOST
POTROŠNIŠKEGA RECIKLATA NA BAZI
POLIETILENA NIZKE GOSTOTE**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**VPLIV DODATKOV NA NATEZNO TRDNOST
POTROŠNIŠKEGA RECIKLATA NA BAZI
POLIETILENA NIZKE GOSTOTE**

Diplomsko delo

Študent:	Zdravko BABIČ
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	viš. pred. Silvester BOLKA

Slovenj Gradec, september 2024

IZJAVA

Podpisani Zdravko Babič 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 viš. pred. Silvestru Bolki za strokovno pomoč. Še posebej sem mu hvaležen za vodenje, usmerjanje in pomoč pri eksperimentalnem delu. Ob tem se zahvaljujem vsem asistentom za strokovno in praktično pomoč pri pripravi in izdelavi vzorcev ter pri opravljanju laboratorijskega dela. Zahvaljujem se vsem sodelavcem FTPO, ki so mi bili v pomoč in mi pomagali do zaključka študija. Zahvala gre tudi podjetju Makoter d. o. o., ki mi je omogočilo študij.

Posebna zahvala gre moji družini, ki mi je stala ob strani in me vzpodbujala. Največja zahvala gre ženi, ki me je podpirala in vztrajala z mano ves čas priprave diplomskega dela, ter hčerki, ki mi je vzgled vztrajnosti in marljivosti.

Hvala.

POVZETEK

Vpliv dodatkov na natezno trdnost potrošniškega reciklata na bazi polietilena nizke gostote

V diplomskem delu smo preučevali vpliv različnih dodatkov na mehanske in termične lastnosti potrošniškega reciklata na bazi polietilena nizke gostote (LDPE). Reciklirani materiali postajajo vedno bolj pomembni zaradi okoljevarstvenih in ekonomskih vidikov, vendar se pogosto soočamo z izzivi glede njihovih mehanskih in termičnih lastnosti. Cilj te naloge je bil izboljšati mehanske lastnosti reciklata na bazi LDPE z uporabo različnih dodatkov, kot so kompatibilizatorji na osnovi polietilena (PE) in polipropilena (PP) ter antioksidantov. Kompatibilizatorji so pomembni dodatki, ki izboljšujejo homogenost mešanic polimerov, kar vodi do boljših mehanskih lastnosti. PE in PP kompatibilizatorji so bili izbrani zaradi svojih specifičnih lastnosti in kompatibilnosti z LDPE. Antioksidanti so bili dodani za povečanje oksidacijske stabilnosti materiala, kar podaljšuje njegovo življenjsko dobo in izboljšuje njegovo odpornost proti degradaciji. V raziskavi smo pripravili več vzorcev reciklata na bazi LDPE z različnimi odstotki dodanih kompatibilizatorjev in antioksidanta. Mehanske lastnosti vzorcev smo ocenili z nateznimi preizkusi, upogibnimi preizkusi in Charpyjevimi testi udarne žilavosti. Termične lastnosti smo analizirali z uporabo diferenčne dinamične kalorimetrije (DSC) in termogravimetrične analize (TGA). Cilj raziskave je bil določiti, kateri dodatki in v kakšnih odstotkih najbolj izboljšajo mehanske in termične lastnosti recikliranega LDPE. Rezultati študije bodo prispevali k razvoju boljših recikliranih materialov, ki bodo primernejši za različne industrijske aplikacije, hkrati pa bodo pripomogli k zmanjšanju vpliva plastičnih odpadkov na okolje. Zaradi pomembnosti izboljšanja lastnosti recikliranih polimerov in prispevka k trajnostnemu razvoju je ta raziskava relevantna tako za industrijo kot za študijski del. Nadaljevanje raziskav na tem področju bo omogočilo nadaljnji napredek v tehnologiji recikliranja in uporabi recikliranih materialov.

Ključne besede:

Polietilen, natezna trdnost, TGA, DSC, degradacija, LDPE.

SUMMARY

Effect of additives on the tensile strength of low density polyethylene based consumer recycle

In this thesis, we investigated the influence of various additives on the mechanical and thermal properties of post-consumer recycled low-density polyethylene (LDPE). Recycled materials are becoming increasingly important due to environmental and economic considerations, but they often face challenges related to their mechanical and thermal properties. This study aimed to improve the mechanical properties of recycled LDPE by using different additives, such as polyethylene (PE) and polypropylene (PP) based compatibilizers, and antioxidants. Compatibilizers are essential additives that enhance the homogeneity of polymer blends, leading to improved mechanical properties. We have chosen PE and PP compatibilizers for their specific properties and compatibility with LDPE. We added Antioxidants to increase the oxidative stability of the material, extending its lifespan and improving its resistance to degradation.

In this research, we prepared several samples of recycled LDPE with different percentages of added compatibilizers and antioxidants. The mechanical properties of the samples were evaluated using tensile tests, bending tests, and Charpy impact tests. The thermal properties were analyzed using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA). The goal of the study was to determine which additives and in what percentages most effectively enhance the mechanical and thermal properties of recycled LDPE. The results of the study will contribute to the development of better-recycled materials that are more suitable for various industrial applications, while also helping to reduce the impact of plastic waste on the environment. Due to the importance of improving the properties of recycled polymers and contributing to sustainable development, this research is relevant to both industry and the scientific community. Further research in this area will enable continued progress in recycling technology and the use of recycled materials.

Keywords:

Polyethylene, tensile strength, TGA, DSC, degradation, LDPE.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Namen diplomskega dela	2
1.2	Cilji diplomskega dela	2
1.3	Predpostavke in omejitve diplomskega dela	3
1.4	Uporabljene metode dela	3
2	TEORETIČNI DEL	4
2.1	Polimeri	4
2.1.1	Termoplasti	5
2.2	Polietilen	5
2.2.1	Pridobivanje polietilena	5
2.2.2	Delitev polietilena	6
2.2.3	Polietilen nizke gostote – LDPE	7
2.3	Recikliranje LDPE	8
2.3.1	Recikliranje primarnih odpadkov	8
2.3.2	Reciklaža sekundarnih odpadkov	9
2.4	Degradacija LDPE	9
2.4.1	Možnosti izboljšanja natezne trdnosti recikliranega LDPE	10
2.4.2	Dodajanje polimerov za izboljšanje natezne trdnosti recikliranega LDPE	10
2.4.3	Dodatki za izboljšanje natezne trdnosti LDPE	11
3	EKSPERIMENTALNI DEL	12
3.1	Uporabljeni materiali	12
3.2	Priprava vzorcev	12
3.2.1	Kompavndiranje	12
3.2.2	Brizganje	13
3.3	Metode preiskav	14
3.3.1	Natezni test	14
3.3.2	Upogibni test	16
3.3.3	Charpy - test udarne žilavosti	16
3.3.4	DSC analiza	18
3.3.5	TGA analiza	20
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	22
4.1	Natezni test	22
4.2	Upogibni test	25
4.3	Charpy – test udarne žilavosti	26
4.4	DSC – diferenčna dinamična kalorimetrija	27
4.5	TGA analiza	29
5	SKLEP	31
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	33
	SEZNAM SLIK	37
	SEZNAM TABEL	38
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	39
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	40
	PRILOGE	41

Priloga 1: Grafi merjenja natezne trdnosti	41
Priloga 2: Grafi upogibnih testov	48
Priloga 3: Grafi termičnih analiz	55

1 UVOD

Polimeri so že od sredine 20. stoletja zelo razširjeni pri predelovalcih. Zaradi svoje nizke gostote, nezahtevne predelave ter ugodne cene je njihova uporaba primerna v vseh segmentih življenja. Polieten (kratica: PE) ali polietilen je eden najpogostejše uporabljenih termoplastičnih polimerov. Najbolj uporaben in s tem seveda tudi najbolj razširjen je v proizvodnji embalaže. PE omogoča, da je hrana ekonomično zapakirana in ima zato daljši rok trajanja. Omogoča varnejši transport in distribucijo kemikalij, omogoča tudi, da voda doseže vse dele populacije ter da so novi avtomobili varni pred praskami. Seveda pa se uporabnost tukaj ne konča, saj je PE uporaben povsod v vsakdanjem življenju. Polietilen nizke gostote (LDPE) je eden od standardnih polietilenov, največkrat ga v vsakdanjem življenju srečamo v pakirnih embalažah različnih artiklov (hrani, higienskih izdelkih, tehnologiji, uporabnih artiklih ...), kot zaščitne pokrivne folije ter seveda nosilne vrečke mnogih oblik in funkcionalnosti. Zaradi nizke natezne trdnosti je uporaba polietilena za zahtevnejše aplikacije precej omejena. Polietilen je tudi material, ki se ga da zelo dobro reciklirati [1].

Uporaba polimerov (plastike) je v 21. stoletju dosegla enormne količine. To seveda posledično pomeni, da se ustvarja ogromne količine odpadkov. Razpad plastike je zelo počasen, saj je v primerjavi z ostalimi embalažnimi materiali precej bolj odporna na vremenske in kemijske vplive. LDPE je kot vsa plastika postala svetovni sovražnik. Ne kot material sam po sebi, saj je v osnovi plastika zelo čist material, ki tudi ne porablja veliko energije za predelavo. Problem je seveda v ravnanju z odpadki, ki nastanejo, ko plastika več ne opravlja svoje funkcije, zato je nujna potreba po trajnostnem ravnanju z odpadki [2].

Izvoz odpadkov v azijske države in odlaganje v oceane sta dolgo časa skrivala resničen problem ogromnih, velikokrat nepotrebnih količin uporabljenih embalaž in izdelkov. Velik delež teh odpadkov so predstavljali odpadni polimerni materiali. Plastika, ki dolgo razpada, poleg tega razpade v mikro in nano delce. Le-ti se v velikih količinah nabirajo v naravnih ekosistemih. V preteklosti so problem polimernih materialov poskušali reševati z dodajanjem dodatkov, ki pospešujejo razpad folije, na primer z okso-biorazgradljivimi dodatki, ki povzročijo razpad folije, ali z biorazgradljivimi folijami v osnovnih materialih, a zaradi slabše uporabnosti in višje cene biorazgradljivih materialov ta rešitev ni bila najbolj uspešna. Naslednji poizkus je bila uporaba biomaterialov, ki so za surovino uporabljali naravne vire, kot so npr. sladkorni trs, koruza, krompir... Izdelki iz teh materialov so v končni obliki zelo primerljivi z artikli, izdelanimi iz konvencionalnih materialov, kar pomeni, da je tudi reciklaža praktično identična. V teh primerih je problem surovina, ki v osnovi ni namenjena za predelavo, ampak za prehrano. Potem so še materiali z zmanjšanim ogljikim odtisom, ki se proizvajajo iz odpadnih surovin (olja, maziva...). Primer je ISSC certificirana proizvodnja. V tem primeru sta zelo pomembni in zapleteni dosledna dokumentacija sledljivosti ter tudi višja cena surovine. V zadnjih letih je proizvodnja izdelkov iz plastike vedno bolj omejena tudi z regulativnimi ukrepi. To pomeni, da je

plastika za določene izdelke povsem prepovedana ali pa je proizvodnja delno oziroma v celoti omejena na uporabo recikliranega materiala. Povpraševanje po kakovostnih reciklatih seveda posledično zelo narašča in uporaba reciklata ni več v celoti omejena na zaprt sistem kroženja na nivoju posamezne organizacije. Pri proizvajalcih in predelovalcih plastičnih materialov se vse bolj uveljavlja 3R strategija (slika 1) ravnanja z odpadki. 3R strategija vključuje zmanjšanje nastajanja odpadkov (Reduce), ponovno uporabo (Reuse) ter pravilno recikliranje materialov (Recycle). Osnovi sta seveda učinkovito zbiranje in sortiranje odpadkov, kar je pogoj za uspešno krožno uporabo polimernih materialov z postopkom recikliranja ter ne predstavlja nove nevarnosti za ljudi in okolje [3].



Slika 1: 3R krožno gospodarjenje [4]

1.1 Namen diplomskega dela

Namen diplomskega dela je bil raziskati, kako izboljšati natezno trdnost potrošniškega reciklata. V diplomskem delu smo raziskali vpliv različnih dodatkov na natezno trdnost reciklata, ki ga uporabljamo v proizvodnji izdelave polietilenske folije. Prav tako smo raziskali, kako ti dodatki vplivajo na ostale lastnosti reciklata. Diplomsko delo bo služilo kot osnova za nadaljnji razvoj receptur z dodatki, ki izboljšajo kakovost potrošniškega reciklata na bazi LDPE.

1.2 Cilji diplomskega dela

Sprotni cilji dela so bili:

- kompavndiranje potrošniškega reciklata – post consumer recyclete (PCR) v obliki granulata,
- priprava vzorcev za karakterizacijo in ovrednotenje polimernega kompavnda,
- preučiti vpliv dodanih dodatkov ali materialov na natezno trdnost PCR.

1.3 Predpostavke in omejitve diplomskega dela

Naša predpostavka je bila, da lahko z dodatki ali kompatibilnimi materiali izboljšamo natezno trdnost reciklata polietilena. Z izbiro ustreznega dodatka bi prispevali tudi k izboljšanju ostalih mehanskih lastnosti reciklata. S tem bi bil reciklat primernejši za proizvodnjo zahtevnejših artiklov.

Največja omejitev, s katero smo se srečali, je konstantnost kakovosti potrošniškega reciklata. Kakovost in homogenost reciklata namreč nista v celoti konstantni. Še večja nihanja so lahko med posameznimi saržami oziroma dostavami. V tem primeru naše predpostavke in zaključki v veliki meri držijo za naš specifičen reciklat. So pa rezultati zelo dobre smernice za nadaljnje korake razvoja pri izboljšanju natezne trdnosti potrošniškega reciklata. Večja težava je tudi pri iskanju in uporabnosti literature, ki bi se navezovala neposredno na težave z natezno trdnostjo potrošniških reciklatov in posledično na njihovo izboljšanje, zato raziskovanje specifičnega področja zahteva širše raziskovanje problemov recikliranja polimernih materialov.

1.4 Uporabljene metode dela

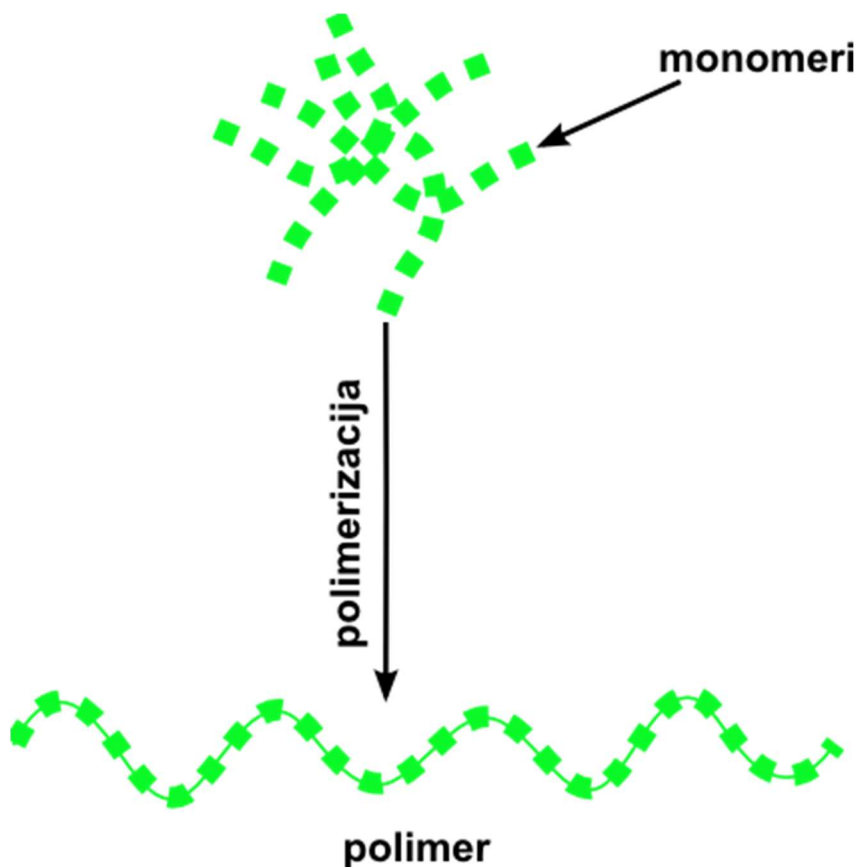
Metode diplomskega dela so bile razdeljene na teoretični in eksperimentalni del. V teoretičnem delu smo v literaturi, znanstvenih člankih ter na spletnih straneh raziskali osnove polimerov in recikliranja. V nadaljnjih raziskavah smo se osredotočili na področje dodatkov in njihovega vpliva na povečanje natezne trdnosti potrošniškega reciklata LDPE.

Med eksperimentalnim delom smo s kompavndiranjem dodatkov k osnovnemu reciklatu pripravili različne kompavnde reciklata. Z brizganjem smo pripravili vzorce za testiranje, izvedli teste ter nato analizirali in ovrednotili dobljene rezultate. Eksperimentalni del smo v celoti izvedli v prostorih Fakultete za tehnologijo polimerov v njihovem laboratoriju in na njihovi opremi za predelavo in karakterizacijo.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Polimeri

Polimeri so makromolekule (slika 2), zgrajene s povezovanjem velikega števila enakih ali različnih manjših strukturnih enot, imenovanih monomeri, ki se med seboj združujejo s kovalentnimi vezmi. Pogosto tvorijo velike strukture, podobne verigi ali gosti mreži. Reakcija, s katero se monomeri združijo v polimere, se imenuje polimerizacija [5].



Slika 2: Polimerizacija [6]

Glede na njihov izvor lahko polimere razdelimo v tri kategorije:

- Naravni polimeri – pridobljeni iz rastlinskih ali živalskih virov. V to kategorijo spadajo vse družine polisaharidov (celuloza, škrob ...), beljakovine (volna, svila ...), naravni kavčuk in še mnogi drugi.
- Umetni polimeri – pridobljeni s kemijsko modifikacijo naravnih polimerov, da bi preoblikovali nekatere svoje lastnosti. Nekateri izmed njih, kot npr. celulozni estri (nitroceluloza, celulozni acetat ...), so bili dolgo časa zelo pomembni.
- Sintetični polimeri – proizvajajo se izključno s polimerizacijo monomernih molekul. Raznolikost takih polimerov je zelo velika.

Sintetični polimeri se od drugih materialov razlikujejo po specifičnih lastnostih. Tako je gostota polimerov znatno nižja kot pri kovinah, imajo pa zato slabšo trdnost in togost.

Polimeri imajo nasploh zelo nizko električno in toplotno prevodnost, zaradi česar so dobri izolatorji, problem pa je lahko velik raztezek. Glavne prednosti sintetičnih polimerov so, da so relativno poceni ter se enostavno oblikujejo in preoblikujejo. Njihovi največji negativni lastnosti pa sta svetlobna neodpornost in hitro staranje [5, 7].

Sintetične polimere lahko delimo glede na različne lastnosti. Glede na način medsebojnega povezovanja makromolekul v strukturi polimerov delimo polimerne materiale na termoplaste, duroplaste in elastomere [7].

2.2 Termoplasti

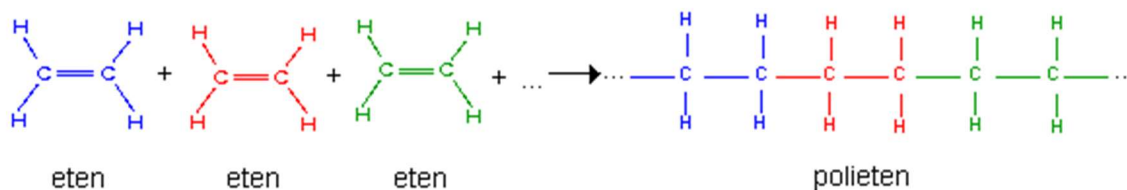
Za namen diplomskega del se osredotočimo na termoplastične polimere, med katere spada polietilen. To so linearni ali razvejani polimeri, ki se pri zvišani temperaturi lahko poljubno oblikujejo. Pri prekoračitvi temperature tališča postane polimer tekoč. Posamezne makromolekule niso med seboj povezane, zato ima talina lastnost tekočine. Talino lahko vbrizgamo v kalup ali jo oblikujemo v folijo. Po ohladitvi otrdi in obdrži obliko, v katero smo jo oblikovali s kalupom ali vlečenjem. Termoplaste lahko večkrat talimo in ponovno oblikujemo, pri čemer se lastnosti snovi bistveno ne spremenijo [8].

2.3 Polietilen

Polietilen je najpogosteje uporabljen in predelovan polimer. Odkrili so ga po naključju leta 1898 kot belo, vosku podobno snov. Do leta 1933 ta novoodkrita substanca ni bila potencialno zanimiva. Tega leta pa sta angleška kemika Eric Fawcett in Reginald Gibson ob poizkusu pri visoki temperaturi ter tlaku proizvedla belo voskasto snov – polietilen [9]. Polietilen velja po kemijski strukturi za najenostavnejši polimer. Je cenovno dostopen delno kristaliničen polimer. Sestavljen je iz monomerov etilena (C_2H_4). Glede na različne lastnosti se deli v številne poddružine, kar mu omogoča široko paleto uporabe v končnih izdelkih [10].

2.3.1 Pridobivanje polietilena

Polietilen pridobivajo s polimerizacijo etena oz. etilena (slika 3). Surovina za pridobivanje polietilena je surova nafta, ki pri visoki temperaturi in tlaku sprošča plin etilen. Ta se s sintezo molekul z visokimi molskimi masami iz osnovnih gradnikov pretvori v polietilen. Proizvodnja polietilena poteka z različnimi postopki, ki zahtevajo visoko temperaturo in tlak. Za proizvodnjo polietilena nizke gostote (LDPE) se uporablja visokotlačna metoda v cevnem reaktorju. Pri tej metodi etilen vstopa v reaktor pri temperaturi 200–300 °C ter tlaku 100–300 MPa. Polimerizacija se prične z iniciacijo, nato nastopi propagacija in na koncu terminacija. Kot iniciator se uporabljajo kisikovi ali peroksidni ioni [11].

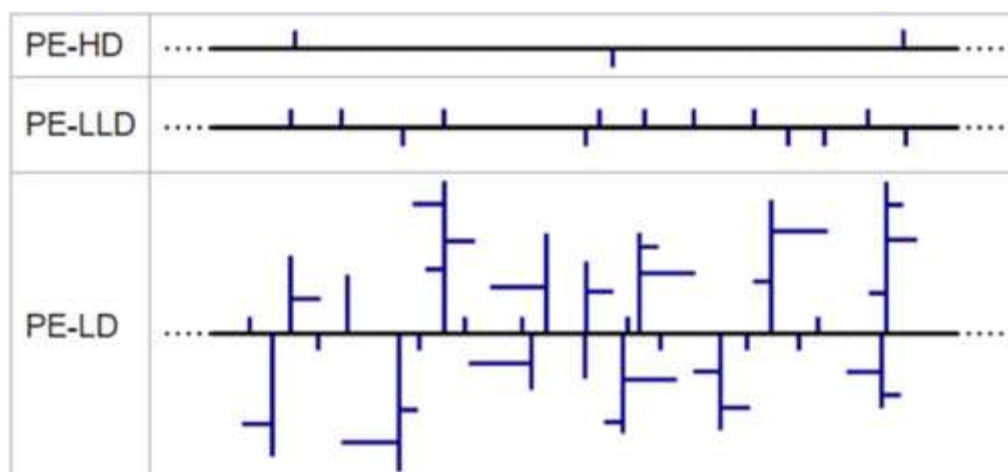


Slika 3: Polimerizacija polietilena [12]

2.3.2 Delitev polietilena

Polietilen lahko glede na gostoto in razvejanost polimernih verig (slika 4) razvrstimo v več večjih skupin:

- polietilen nizke gostote – LDPE/PE-LD,
- linearni polietilen nizke gostote – LLDPE/PE-LLD,
- polietilen srednje gostote – MDPE/PE-MD,
- polietilen visoke gostote – HDPE/PE-HD,
- polietilen z zelo nizko gostoto – VLDPE/PE-VLD.



Slika 4: Shematski prikaz zgradbe struktur glavnih skupin polimerov glede na razvejanost [13]

Na sliki 4 je shematski prikaz primerjave razvejanosti verig treh glavnih skupin polietilena glede na gostoto, kjer je razvidna osnovna razlika v strukturi polimerov.

HDPE ima zaradi dolgih nerazvejanih verig v strukturi večjo gostoto ter posledično visoko stopnjo kristaliničnosti (tabela 1). HDPE je primeren za izdelke, namenjene za živilsko industrijo, za izdelavo cevi, kuhinjske pripomočke ter ostale industrije [14].

LDPE je v primerjavi s HDPE po strukturi veliko bolj razvejan. Veriga polimerov ima na osrednji del vezane etilne in butilne skupine. Ima nizko stopnjo kristaliničnosti ter posledično bolj neprosojen izgled. Ta vrsta etilena se v industriji največkrat uporablja, saj ima najširši spekter uporabe ter je v primerjavi z ostalimi skupinami veliko bolj odporna na kisline in baze [15].

LLDPE je sestavljen iz makromolekul, pri čemer je osnovna struktura polietilena linearna. Na verigo LLDPE so na vsakih 25–100 ogljikovih atomov vezane kratke alkilne skupine. Nastane s kopolimerizacijo etena in 1-alkenov. Kemijsko je struktura kombinacija linearne polietilena in LDPE. Ta vrsta polietilena je primerna v industriji, predvsem za embalaže, saj ima dobre fizikalne lastnosti (tabela 1) in je energetsko manj potratna [16].

V tabeli 1 so osnovne fizikalne lastnosti glavnih skupin polietilena glede na gostoto. Različne skupine polimerov imajo lahko precej različne lastnosti. Glede na te lastnosti se razlikuje tudi uporaba posameznih skupin polietilenov za specifične tipe proizvodnje in artikla [17].

Tabela 1: Glavne lastnosti različnih vrst polietilena [17]

Lastnosti polietilena	Polietilen visoke gostote (HDPE)	Polietilen srednje gostote (MDPE)	Polietilen nizke gostote (LDPE)	Linearni polietilen nizke gostote (LLDPE)	Polietilen zelo nizke gostote (VLDPE)
Gostota (g/cm ³)	0,94–0,97	0,94	0,91–0,94	0,90–0,94	0,86–0,90
Natezna trdnost (bar)	220–310	140	80–310	130–450	170–350
Temperatura tališča (°C)	125–132	120–125	98–115	100–125	60–100
Stopnja kristaliničnosti (%)	55–77	40–55	30–54	22–55	0–22

2.3.3 Polietilen nizke gostote – LDPE

LDPE je mehka prosojna trdna snov, ki se močno deformira nad 75 °C. Filmi iz LDPE se zlahka raztegnejo in se običajno uporabljajo za pakiranje. LDPE je netopen v vodi, vendar se ob izpostavitvi ogljikovodikovim topilom zmehča in nabrekne. Tako LDPE kot HDPE postaneta zelo krhka pri zelo nizkih temperaturah (pod –80 °C). Običajen monomer za te polimere je etilen [18]. Tališče LDPE je približno pri 110 °C. Za LDPE je značilna razvejanost, ki zavira sposobnost kristalizacije. Zaradi tega je tudi gostota v primerjavi s HDPE nižja. Njegova glavna uporaba je v proizvodnji embalažnih folij, vreč za smeti, izolacije žic ter kablov, plastenk, igrač in gospodinjskih pripomočkov. Njegova koda za recikliranje je LDPE #4 (slika 5) [19].

LDPE je zaradi svoje fleksibilnosti, enostavne predelave, nizke viskoznosti ter gostote posebej primeren za izdelavo pihane folije, kar predstavlja največji delež njegove uporabe. LDPE je osnova za folije, medtem ko z mešanjem z LLDPE, HDPE, MDPE, mLLDPE (metalocenski LLDPE) izboljšujemo in prilagajamo fizične lastnosti končnih izdelkov. Za dodatne specifične lastnosti se dodajajo za to primerni funkcijski dodatki, kot so antiblok, antistatik, slip dodatek, UV-dodatek, dodatek za procesiranje, antioksidant in ostali.



Slika 5: Znak za recikliranje LDPE [20]

2.4 Recikliranje LDPE

Potrošniška družba v vseh segmentih življenja in proizvodnje proizvaja enormne količine odpadkov. Velika potrošnja polimernih materialov, posebej uporaba LDPE, je največji povzročitelj le-teh. Ravnanje z odpadki predstavlja velik problem, zato je treba pristopati k reševanju tega problema odgovorno in ustrezno. Recikliranje polimernih odpadkov samo po sebi ni problematično. Največji problem je pri zbiranju in selekcioniranju odpadkov. Primarni odpadki, ki nastajajo ob predelavi in izdelavi izdelkov iz polimerov, se v večini primerov takoj reciklirajo v samem proizvodnem procesu. Tako se lahko učinkovito ponovno uporabijo za proizvodnjo. Tudi odpadki, ki nastajajo ob pakiranju, transportu ali med logistiko artiklov, se lahko kar učinkovito zbirajo ter vrnejo v proizvodnjo. Večji izziv je zbiranje in ločevanje odpadkov, ki nastanejo pri potrošnikih [3].

2.4.1 Recikliranje primarnih odpadkov

Opadki, ki nastajajo v proizvodnem procesu, se lahko zelo učinkovito zberejo in ponovno uporabijo. Taki odpadki so nekontaminirani ter enakega polimera, tako da se lahko uporabijo za izdelavo enakega izdelka. Običajno se odpadek zmelje neposredno ob stroju ali na regeneracijski liniji ter se nato kot granulati porabi v proizvodnji. Po navadi je to omejeno na zaprt krog v posameznem predelovalnem obratu, saj ga predelovalci plastike uporabljajo za učinkovito recikliranje svojega polimernega odpadka. Ko se regeneriran granulati porablja neposredno na stroju, je kontaminacija večinoma minimalna ter je kakovost reciklata zelo primerljiva z originalnim materialom. Količina poškodovanih polimernih vezi še ni velika, zato praviloma ne vpliva na kakovost končnega izdelka.

Pri recikliranju na ravni proizvodne enote in še posebej celotne proizvodnje je kakovost regeneriranega materiala večji izziv. Selekcioniranje in sortiranje odpadkov mora biti nadzorovano in učinkovito. Možnost kontaminacije odpadkov je večja, zato se lahko pri ponovni uporabi recikliranega granulata kakovost izdelkov nekoliko poslabša [21].

2.4.2 Reciklaža sekundarnih odpadkov

Največji izziv krožnega gospodarjenja z odpadki je reciklaža odpadkov, ki nastanejo po uporabi pri potrošniku. Zajema zbiranje, sortiranje, čiščenje ter predelavo v granulata, ki se lahko ponovno uporabi. Samo zbiranje odpadkov poteka v zbirnih centrih, kjer odpad delno sortirajo ter posredujejo predelovalnemu obratu.

Odpadni materiali so umazani in vsebujejo papir, nalepke, kovinske delce, les in druge nepolimerne materiale. Zaradi tega je treba večino odpadkov predhodno očistiti in sortirati po posameznih vrstah. Postopek sortiranja je najzahtevnejši in dolgotrajen. Zelo pomembno je, da se ne meša različnih materialov skupaj, saj le-to pomeni slabo kakovost granulata. S tega vidika je sortiranje najpomembnejši del reciklažnega procesa, saj omogoča nemoteno proizvodnjo z recikliranim materialom. Sledita mletje in čiščenje, kjer se izloči čim večja količina nečistoč. Zadnji postopek reciklaže sta ekstrudiranje in granuliranje. Bistvo je, da se mleti odpadek pravilno termično obdela in filtrira. Pri tem postopku nastane reciklat, ki se ponovno uporabi v proizvodnji. Pomembno je, da se material kakovostno filtrira, saj sta od čistosti materiala odvisni nemotena proizvodnja ter kakovost končnega proizvoda [22].

Mešanje različnih vrst polimerov lahko zmanjša trdnost recikliranega materiala. Celoten postopek reciklaže odpadkov, pridobljenih od potrošnika, je zahteven in drag. Kljub vsemu ostane delež nečistoč v recikliranem materialu. Izdelki iz recikliranega granulata so večinoma slabše kakovosti v primerjavi z izdelki, proizvedenimi iz originalnih materialov. Zaradi mešanja različnih vrst plastik, kemikalij, umazanij, kovinskih mikro delcev in prahu se poslabšajo mehanske in organoleptične lastnosti končnih izdelkov. Material je zaradi nečistoč tudi veliko bolj abraziven, kar vpliva na obrabo izpostavljenih delov predelovalnih strojev. Polimerni material med zbiranjem ter sortiranjem pogosto delno degradira, kar dodatno vpliva na predelovalne lastnosti reciklata ter seveda na njegovo kakovost. Uporaba takega reciklata ni primerna za vse izdelke, posebej ne za izdelke, namenjene za živilsko industrijo. Reciklirani LDPE se praviloma kombinira s svežim materialom [22].

2.5 Degradacija LDPE

Pri predelavi in recikliranju LDPE pride do degradacije polimernih vezi. Degradacija je posledica visokih temperatur predelave, velikih mehanskih obremenitev in oksidacije. Posledice degradacije so spremenjene prvotne lastnosti LDPE. Kot smo že navedli, imata na mehanske lastnosti velik vpliv tudi delež nečistoč ter prisotnost različnih nekompatibilnih polimerov v materialu za recikliranje. Vse to lahko dodatno degradira polimerne vezi, kar posledično pomeni poslabšanje mehanskih lastnosti. Velik vpliv ima tudi večkratno recikliranje polimernega materiala. V vsakem ciklu pride do slabšanja ter poškodovanja polimernih vezi. Posledično so polimerne verige po vsakem ciklu krajše, zato se mehanske lastnosti ter kakovost reciklata z vsakim ciklom slabšajo. Tako lahko sklepamo, da ima tudi večkratno recikliranje neko mejo, po kateri bo predelava recikliranega materiala postala zelo težka, zato je pomembno, da se ob

recikliranju polimernih materialov čim bolj zmanjša degradacija materiala. V prvi vrsti je zato zelo pomembna selekcija odpada z manj nečistoč in mešanja polimerov. Tako lahko sama regeneracija poteka pri nižjih temperaturah in z manj izgubami polimernih vezi. Kot drugo pa je treba z ustreznimi postopki in dodatki zmanjšati možnost degradacije LDPE [23].

2.5.1 Možnosti izboljšanja natezne trdnosti recikliranega LDPE

Natezna trdnost LDPE je pomembna lastnost, ki označuje sposobnost materiala, da prenese natezne sile brez raztezanja ali loma. Preizkus natezne trdnosti je merjenje napetosti, potrebne za vlečenje materiala (odpornost proti vzdolžni napetosti) do točke, ko se zlomi ali preden pride do trajne deformacije. Običajno je to najvišja natezna napetost, ki ji je lahko izdelek iz LDPE izpostavljen pred porušitvijo polimernih vezi. Preizkušanje natezne trdnosti je pomemben preizkus materialov za nadzor kakovosti in napovedovanje, kako se bo material odzval na delovanje zunanje napetosti. Natezna trdnost je lahko povezana z žilavostjo izdelkov. Večjo kot ima izdelek natezno trdnost, težje ga je raztegniti. Te lastnosti so pozitivne in pomembne za izdelke iz LDPE. Za številne aplikacije, kjer je potrebna visoka trdnost materiala, je ključno izboljšanje izgube natezne trdnosti recikliranega LDPE, zato igrajo ustrezni polimeri in dodatki za povečanje natezne trdnosti LDPE ključno vlogo pri prilagajanju lastnosti materiala za specifične aplikacije. Z razumevanjem in uporabo pravih polimerov ali dodatkov je mogoče doseči želene mehanske lastnosti LDPE, kar omogoča razvoj in uporabo materiala v številnih aplikacijah [24].

2.5.2 Dodajanje polimerov za izboljšanje natezne trdnosti recikliranega LDPE

Natezno trdnost recikliranega LDPE lahko izboljša dodajanje drugih termoplastičnih polimerov. Polipropilen (PP) je delno kristalinični polimer, ki ima v primerjavi z LDPE odlično natezno trdnost in togost, zaradi česar je primeren za ojačanje recikliranega LDPE. PP in LDPE sta v osnovi različna in naravno nekompatibilna polimera. V primeru velike koncentracije LDPE v mešanici se pojavlja heterogena disperzija PP v neprekinjeni matrici LDPE, zato sta tudi PP in LDPE v talini nezdružljiva in je njuna mešanica v bistvu dvofazna zmes. Tako moramo ob dodajanju PP združljivost obeh polimerov izboljšati z uporabo kompatibilizatorjev, polnil ali drugih dodatkov. Kot kompatibilizatorje se običajno uporablja funkcionalne kopolimere, ki vsebujejo skupine, kompatibilne s PP in LDPE. Največkrat se uporablja etilen-propilen-dien monomer (EPDM), sintetični kavčuk, ki spada v skupino elastomerov. Sestavljen je iz treh monomerov – etilena, polipropilena in diena [25].

Metalocenski linearni polietilen nizke gostote (mLLDPE) je linearni polietilen nizke gostote, ki je polimeriziran z uporabo metalocenskih katalizatorjev. Porazdelitev verig je enakomernejša, verige so krajše in ožje. Ima višjo prebojno trdnost, žilavost ter večji raztezek ob pretrgu in seveda višjo natezno trdnost [26]. MLLDPE pomaga zvišati natezno trdnost, lahko pa se tudi uporablja kot kompatibilizator v nekaterih polimernih

sistemih, vendar je za optimalno združljivost potrebna uporaba namenskih kompatibilizatorjev.

2.5.3 Dodatki za izboljšanje natezne trdnosti LDPE

Različne aplikacije polietilena, posebej recikliranega LDPE, so odvisne od razvoja ter uporabe specialnih dodatkov. Ti dodatki so ključni pri ohranjanju specifičnih lastnosti materiala, kot so odpornost na visoke temperature, UV-svetlobo in oksidacijo, ter omogočajo lažjo obdelavo in prilagajanje lastnosti polimera za posebne namene. Za doseganje teh ciljev se pogosto uporabljajo kompleksni sistemi dodatkov, kot so antioksidanti, mešanice UV-stabilizatorjev ter drugi specializirani dodatki. Pomembno je, da se stabilizatorji dodajo v čim zgodnejši fazi proizvodnje, da se prepreči degradacija LDPE, ki se lahko zgodi v kateri koli fazi proizvodnje. Antioksidant se na primer doda, preden pride polimer v stik z zrakom. Izbor pravega dodatka za specifično uporabo zahteva temeljito razumevanje njegovega delovanja in morebitnih interakcij z osnovnimi polimeri ali z ostalimi dodatki [27].

Oksidativna degradacija v celotnem procesu recikliranja je eden izmed poglavitnih vzrokov za znižanje natezne trdnosti recikliranega LDPE. Da bi se vsaj delno preprečila oksidativna degradacija med predelavo, lahko dodamo antioksidante. Posledično tudi zmanjšamo izgubo natezne trdnosti recikliranega LDPE. Antioksidanti delujejo kot lovilci oz. čistilci prostih radikalov, ki nastanejo med polimerizacijo v prisotnosti kisika pri povišani temperaturi. Tako imajo antioksidanti funkcijo, da preprečujejo razpad polimernih verig. Dodajajo se lahko med postopkom proizvodnje polimerov, ob njihovi predelavi ali med postopkom kompavndiranja. Kompavndiranje se uporabi, da se izboljšajo predelovalne lastnosti pri visokih temperaturah, dolgoročna odpornost proti zunanjim vplivom ter za izboljšanje ponovnega recikliranja. Poveča se tudi maksimalno število recikliranj polimernega materiala [28].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

Pri pripravi eksperimentalnega dela diplomske naloge smo pripravili sedem vzorcev različnih receptur/kombinacij z materiali:

- potrošniški reciklat na osnovi LDPE (PCR - Makoter),
- antioksidant AT 10,
- dodatek Exxelor PE 1040 (kompatibilizator na osnovi HDPE),
- dodatek Exxelor PO 1020 (kompatibilizator na osnovi PP).

Za osnovo smo uporabili PCR granulato, ki ga uporabljamo v podjetju Makoter d. o. o. Z različnimi deleži kompatibilizatorjev smo poskušali ugotoviti njihov vpliv na natezno trdnost kompavnda. Antioksidant smo uporabili, da bi zmanjšali poškodbe materiala pri kompavndiranju.

3.2 Priprava vzorcev

Po proučevanju literature smo določili dodatke, s katerimi smo hoteli izboljšati natezno trdnost osnovnega potrošniškega reciklata. Prav tako smo določili različne recepture, po katerih smo pripravili vzorce za eksperimentalni del naloge. Pri pripravi vzorcev je bila potrebna natančnost pri tehtanju različnih materialov po določenih recepturah. Prav tako sta bili potrebni doslednost in temeljitost pri dodajanju in mešanju vseh materialov za mešanice, ki smo jih uporabili za kompavndiranje. Za vsak vzorec smo pripravili 2000 g mešanice materialov. V tabeli 2 so prikazane sestave posameznih vzorcev z deleži vseh materialov in dodatkov.

Tabela 2: Mešanice kompavndov za vzorce

VZOREC	Ime vzorca	Reciklat PCR (%)	AT 10 (%)	Exxelor PE 1040 (%)	Exxelor PO 1020 (%)
Vzorec 1	822_2024_0111_REF	100,0	0,0	0,0	0,0
Vzorec 2	822_2024_0111_00	99,6	0,4	0,0	0,0
Vzorec 3	822_2024_0111_01	98,6	0,4	1,0	0,0
Vzorec 4	822_2024_0111_02	94,6	0,4	5,0	0,0
Vzorec 5	822_2024_0111_03	89,6	0,4	10,0	0,0
Vzorec 6	822_2024_0111_04	94,6	0,4	0,0	5,0
Vzorec 7	822_2024_0111_05	89,6	0,4	0,0	10,0

3.2.1 Kompavndiranje

Vse pripravljene vzorce, razen vzorca 822_2021_0111_REF, smo kompavndirali. Kompavndirali smo z dvopolžnim ekstruderjem LABTECH-LTE 20-44, ki ima premer polža 20 mm ter razmerje L/D 44. Mešanica materialov se je v ekstruderju segrela in stalila ter se s pomočjo polža pomikala naprej skozi cilinder. Med tem postopkom so se osnovni material ter dodatki popolnoma zmešali in homogenizirali. Staljeno mešanico smo nato iztisnili v obliki filamenta in jo takoj ohladili v vodni kopeli. Material

se je tako ohladil in strdil, da smo ga lahko granulirali z granulatorjem Scheer. Na granulatorju smo morali prilagoditi hitrost vlečenja in hitrost rezanja filamenta, da smo dobili ustrezno obliko granulata [29]. V tabeli 3 so navedene temperature cilindra pri kompavndiranju.

Tabela 3: Temperature cilindra pri kompavndiranju

Cona	Temperatura (°C)
Vstopna cona	155
Cona 1	160
Cona 2	165
Cona 3	170
Cona 4	175
Cona 5	180
Cona 6	185
Cona 7	190
Cona 8	190
Cona 9	190
Izstopna šoba	190

Kompavndirali smo s 470 obr/min.

3.2.2 Brizganje

Brizganje vzorcev za preizkušanje smo izvedli s strojem Arburg Allrounder 320 C500-100 Golden Edition. V tabeli 4 so predstavljene specifikacije stroja [30].

Tabela 4: Specifikacije stroja Arburg Allrounder 320 C500-100

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

Za brizganje smo uporabili orodje za brizganje epruvet. V tabeli 5 so prikazani nastavljeni parametri pri brizganju.

Epruvete so skladne s standardom ISO 527 in so oblike 1BA za natezne in dinamične mehanske teste. Vzporedno smo brizgali ploščice po standardu ISO 178 za upogibni test in Charpyjev udarni test. Kompavndiran material smo pred brizganjem posušili v pečici na vlažnost maksimalno 0,1 %.

Tabela 5: Tabela parametrov brizganja

Parametri brizganja	Vrednosti
Temperatura vstopne šobe	150 °C
Temperatura 1	180 °C
Temperatura 2	185 °C
Temperatura 3	190 °C
Temperatura šobe	190 °C
Hod doziranja	18 mm
Hitrost in hod brizganja 1	50 mm/s, 10 mm
Hitrost in hod brizganja 2	20 mm/s, 2 mm
Točka preklopa na naknadni tlak	6 mm
Naknadni tlak 1	300 bar
Čas naknadnega tlaka 1	2 s
Naknadni tlak 2	600 bar
Čas naknadnega tlaka 2	9 s
Naknadni tlak 3	100 bar
Čas naknadnega tlaka 3	1 s
Protitlak plastificiranja	15 bar
Dekompresija	1 mm
Obrati plastificiranja	60 rpm
Čas hlajenja	10 s

3.3 Metode preiskav

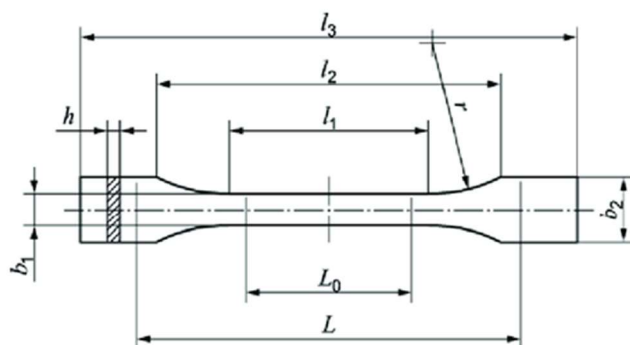
3.3.1 Natezni test

Test natezne trdnosti je postopek za določanje odpornosti materiala proti sili, ki povzroča raztezanje. Ta test se pogosto uporablja za ocenjevanje mehanskih lastnosti polimernih materialov in je ključnega pomena za razumevanje in predvidevanje obnašanja materialov v končnih aplikacijah. Lahko nam pomaga pri izbiri ustreznih materialov za specifične namene ter pri načrtovanju receptur za izdelke, da prenesejo določene obremenitve [24].

Test natezne trdnosti smo naredili s trgalnim strojem Shimadzu ag-x Plus 10 kN, ki je prikazan na sliki 6. Za natezne teste smo uporabili brizgane epruvete. Iz izbrizganih 80 kosov epruvet smo jih izločili prvih 60, da smo dobili stabilne mehanske lastnosti. Epruvete so bile v skladu s standardom ISO 527 tipa 1BA. Natezni test smo izvajali na petih preizkušancih za vsak vzorec in izračunali povprečno vrednost ter standardni odmik. Na sliki 7 so prikazane dimenzije epruvet po standardu ISO 527 tipa 1BA.



Slika 6: Trgalni stroj Shimadzu



1BA	[mm]
l_3	≥ 75
l_1	30 ± 0.5
r	≥ 30
l_2	58 ± 2
b_2	10 ± 0.5
b_1	5 ± 0.5
h	≥ 2
L_0	25 ± 0.5
L	$l_2 \pm 2$

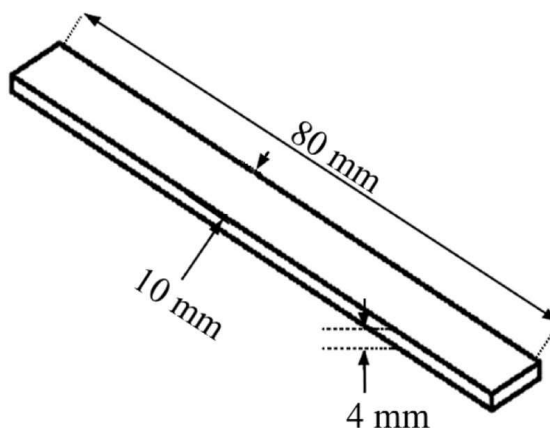
Slika 7: Oblika in dimenzije epruvet tipa 1BA – standard ISO 527 [31]

Merili smo:

- E_t (GPa) - natezni E modul. Definira ga naklon začetnega dela krivulje napetosti, ki predstavlja togost materiala.
- σ_m (MPa) - natezno trdnost. To je največja napetost, ki jo material prenese med nateznim preskusom, preden se začne trajno deformirati ali trgati.
- ε_m (%) - raztezek pri natezni trdnosti. Raztezek, ki ga material doseže pri maksimalni napetosti.
- ε_{tb} (%) - raztezek pri pretrgu, kar predstavlja maksimalni raztezek, ki ga material doseže pred pretrgom.

3.3.2 Upogibni test

Tritočkovni upogibni test po standardu ISO 178 se uporablja za določanje upogibnih lastnosti termoplastičnih materialov. Najpogosteje pridobljeni rezultati s tem preizkusom vključujejo upogibni E modul (E_f), maksimalno upogibno trdnost (σ_{fM}) in upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti (ε_{fM}). Upogibni E modul se izračuna iz naklona krivulje napetosti in deformacije. Testna postavitve pri tritočkovnem upogibnem testu po standardu ISO 178 je sestavljena iz dveh vzporednih nakoval ali upornikov ter sredinsko nameščenega obremenitvenega roba ali zgornjega nakovala. Standardni vzorec se deformira v območju majhnih upogibnih kotov. Med testom se merijo upogibne sile in upogib, da se določita največja napetost vlaken ter deformacija vzorca, iz katerih se izračunajo rezultati posameznih preizkusov v obliki enotočkovnih podatkov [32]. Za tritočkovni upogibni test smo uporabili brizgane ploščice v skladu z zahtevami standarda ISO 178. Upogibni test smo naredili z enakim strojem kot natezni preizkus, s strojem Shimadzu ag-x Plus 10 kN, ki je prikazan na sliki 6. Za vsak vzorec smo opravili pet meritev. Na sliki 8 so prikazane dimenzije ploščic za upogibni test.

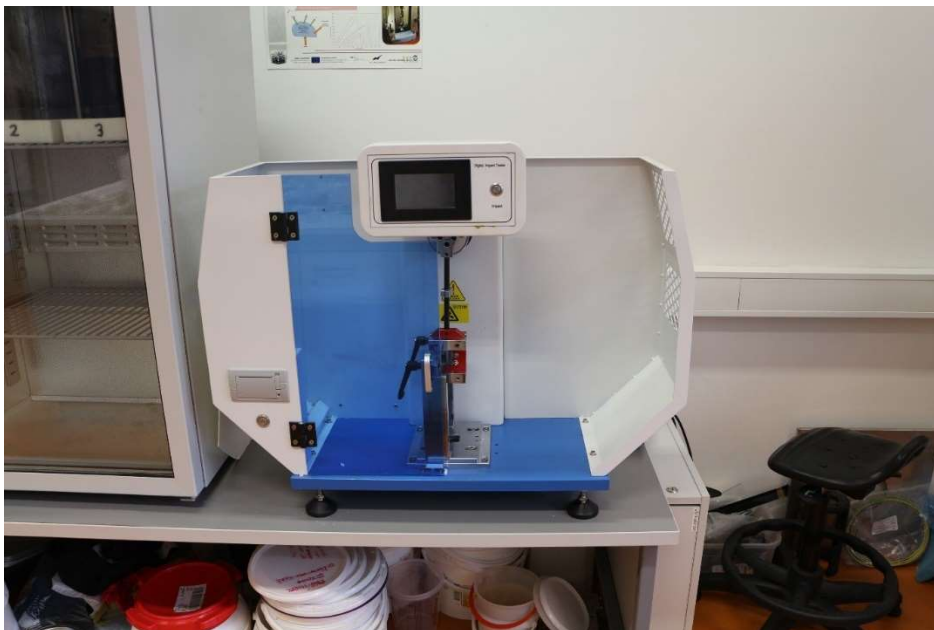


Slika 8: Oblika in dimenzije ploščic za upogibni test [33]

3.3.3 Charpyjev test udarne žilavosti

Merjenje udarne žilavosti in zarezne udarne žilavosti je pomembno za ocenjevanje odpornosti materialov proti udarcem in lomu. Ti testi pomagajo določiti, kako se material obnaša pod nenadnimi obremenitvami, kar je ključno za številne inženirske aplikacije. Udarno žilavost merimo s standardiziranimi testi, kot je Charpyjev test.

Udarno žilavost smo izmerili na stroju CHARPY LY-XJJDS, ki je prikazan na sliki 9. Meri se delo, ki je potrebno za prelom preizkušanca. Uporabili smo deset preizkušancev brez zareze, ki so bili izdelani po standardu ISO 179 in so v bistvu enaki kot preizkušanci po standardu ISO 178 za upogibni test.



Slika 9: Stroj za merjenje udarne žilavosti CHARPY LY-XJJDS

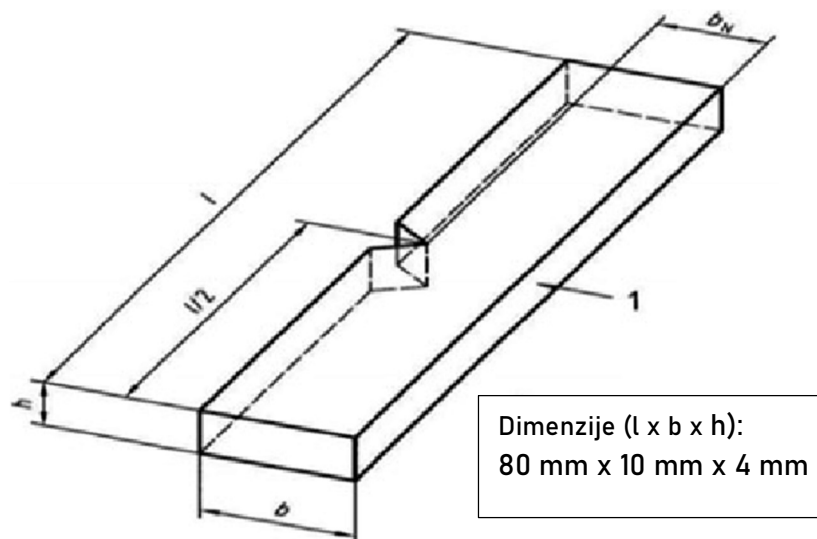
Charpyjev test

- Postavitev: Vzorec je v obliki majhnega preizkušanca z dimenzijami in obliko, ki jih določajo standardi (npr. ASTM E23, ISO 148, ISO 179). Vzorec ima običajno pravokotno obliko s pravokotnim prerezom in je nameščen vodoravno na nosilcih.
- Udarno kladivo: Nihajoče kladivo udari po vzorcu na sredini.
- Merjenje: Energija, potrebna za prelom vzorca, se izmeri na podlagi višinske razlike nihala pred in po udarcu. Ta energija se izmeri v džulih (J).
- Rezultati: Udarno žilavost se izračuna kot energijo, absorbirano pri prelomu vzorca.

Charpyjev zarezni test

- Postavitev: Vzorec vsebuje zarezo (V- ali U-oblike) na sredini, kar povzroča koncentracijo napetosti. Vzorec je nameščen vodoravno na nosilcih.
- Udarno kladivo: Nihajoče kladivo udari po vzorcu nasproti zarezi.
- Merjenje: Energija, potrebna za prelom vzorca, se izmeri na podlagi višinske razlike nihala pred in po udarcu. Ta energija se izmeri v džulih (J).
- Rezultati: Udarno zarezno žilavost se izračuna kot energijo, absorbirano pri prelomu zarezanega vzorca.

Za meritve zarezne udarne žilavosti smo uporabili deset preizkušancev, izdelanih po standardu ISO 179. Na sliki 10 so dimenzije preizkušanca.



Slika 10: Dimenzije preizkušanca za test udarne zarezne žilavosti [34]

Čeprav LDPE folija ni namenjena za strukturne aplikacije, lahko merjenje udarne žilavosti pomaga oceniti njeno odpornost proti nenadnim udarcem in prebojem, kar je lahko pomembno pri transportu in rokovanju s pakiranimi izdelki. Testiranje zarezne udarne žilavosti lahko pomaga oceniti vpliv prisotnosti napak ali zarez v foliji, kar je pomembno za zagotavljanje, da bo material ohranil svoje zaščitne lastnosti tudi v primeru poškodb med proizvodnjo ali uporabo [35].

3.3.4 DSC analiza

Polimeri so zelo dovzetni za temperaturna nihanja. Poznavanje optimalne temperature za proizvodnjo plastike lahko zagotovi najmočnejše in najtrajnejše izdelke. Diferencialna dinamična kalorimetrija (DSC) je analitična tehnika, ki se uporablja za merjenje razlik v toplotnem toku med vzorcem in referenco. Te razlike nastanejo zaradi sprejemanja ali sproščanja energije, ki jo povzročajo termične spremembe, kot so taljenje, kristalizacija, razpad spojin, kemijske reakcije (oksidacija, redukcija), izparevanje in podobno.

Pri DSC metodi se izmeri količina energije, ki je potrebna za vzdrževanje enake temperature vzorca in referenčnega lončka, medtem ko se temperatura nadzorovano povečuje, znižuje ali stagnira. Razlika v energiji med vzorcem in referenčnim lončkom se beleži kot funkcija temperature. Tako pridobljen termogram prikazuje eksotermne (sproščanje energije) in endotermne (absorpcija energije) procese vzorcu [36].

DSC OIT (Differential Scanning Calorimetry Oxidative-Induction Time) analiza je tehnika, ki se uporablja za oceno toplotne in oksidacijske stabilnosti materialov, zlasti polimerov. Ta metoda meri čas, ki je potreben, da material začne oksidirati pri določeni temperaturi v prisotnosti oksidacijskega sredstva, kot je kisik. Odvisno od specifične uporabe je treba plastične materiale v večji ali manjši meri stabilizirati pred oksidacijo in vplivi okolja. Preprosta metoda za preverjanje učinkovitosti uporabljenih

stabilizatorjev ali stabilizacijskih sistemov je določitev časa indukcije oksidacije (OIT). OIT je standardizirana izvedba testa z uporabo DSC. Zlasti za poliolefine so meritve OIT dobro uveljavljene za namene nadzora kakovosti kot hitra presejalna metoda za preverjanje aktivnosti uporabljenega stabilizacijskega sistema. V tem primeru je prav OIT najbolj priljubljena meritev [37].

V osnovi je DSC pomembna analiza za karakterizacijo polimernih materialov. Ta metoda omogoča merjenje temperaturnih sprememb materiala med segrevanjem ali hlajenjem, kar razkrije pomembne termične lastnosti materiala. DSC analiza je ključna za popolno karakterizacijo polimernih materialov, saj omogoča razumevanje termičnih lastnosti materiala, ki vplivajo na procesno stabilnost, mehanske lastnosti in kakovost končnega izdelka. Z izmerjenimi rezultati lahko optimiziramo proizvodne procese in zagotovimo, da folija izpolnjuje zahteve za specifične aplikacije [38, 39].

DSC OIT analizo smo izvedli na diferenčnem dinamičnem kalorimetru Mettler Toledo, DSC 2, ki je prikazan na sliki 11.



Slika 11: Diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo, DSC 2 [40]

Za analizo smo uporabili metodo DSC OIT 190 °C 150 min v skladu z EN 728. Najprej smo vzorec zadrževali pet minut na 25 °C v atmosferi dušika s pretokom 50,0 ml/min. Vzorec smo nato v isti atmosferi segrevali do 190 °C s hitrostjo 20,00 K/min. Ko se je dosegla temperatura, smo jo vzdrževali tri minute. Nato se je atmosfera prekllopila na kisik s pretokom 50,0 ml/min in DSC celica je vzdrževala temperaturo 190 °C 150 minut oziroma dokler ni bilo mogoče prepoznati eksotermnega signala (oksidacije).

Po opravljenih analizah ter pridobljenih podatkih smo izračunali stopnjo kristaliničnosti. Za referenčno talilno entalpijo za popolno kristalinični material smo vzeli vrednost za PE, ki znaša 293 J/g. Stopnjo kristaliničnosti smo izračunali po enačbi 1:

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

kjer je:

- $W_{c,h}$ - stopnja kristaliničnosti v odstotkih (%),
- ΔH_m - izmerjena entalpija taljenja vzorca (J/g),
- ΔH_{lit} - entalpija taljenja popolnoma kristaliničnega polimera (J/g) – 293 J/g (PE).

3.3.5 TGA analiza

Termogravimetrična analiza (TGA) je pomembna za karakterizacijo polimerov, namenjenih za proizvodnjo LDPE folij. LDPE folije so široko uporabljene zaradi svoje fleksibilnosti, odpornosti in prosojnosti, zato je pomembno razumeti njihove termične lastnosti in stabilnost. Termogravimetrična analiza omogoča analizo teh lastnosti z merjenjem sprememb mase polimera kot funkcijo temperature.

Termogravimetrična analiza se uporablja za merjenje sprememb v masi vzorca kot funkcijo temperature ali časa, medtem ko je vzorec izpostavljen nadzorovanim temperaturnim pogojem. Termogravimetrična analiza omogoča spremljanje procesov, kot so izguba mase zaradi izparevanja, razkroja ali oksidacije, in je še posebej uporabna pri karakterizaciji polimerov. Pri TGA analizi se pogosto uporabljajo inertni plini, kot sta dušik (N_2) ali argon (Ar), da se prepreči oksidacija, ki bi lahko vplivala na rezultate analize. Uporaba inertne atmosfere je posebej pomembna pri analizi polimerov, saj omogoča natančnejše spremljanje termične razgradnje brez vpliva kisika ali drugih reaktivnih plinov [38].

Glavne značilnosti in uporabe TGA analize vključujejo:

- Merjenje sprememb v masi: TGA natančno meri spremembe mase vzorca med segrevanjem, ohlajanjem ali pri konstantni temperaturi.
- Identifikacija procesov: Tehnika omogoča identifikacijo procesov, kot so dehidracija, dekompozicija, oksidacija, izguba topil ali plinov, ter drugih kemičnih reakcij, ki povzročajo spremembo mase.
- Določitev termične stabilnosti: TGA je ključna za določitev termične stabilnosti materialov. Proučevanje mase vzorca med segrevanjem omogoča določitev temperature, pri kateri material začne razpadati ali izgubljati maso.
- Analiza sestave: TGA se pogosto uporablja za analizo sestave materialov, kot so polimeri, farmacevtski izdelki, kovine, keramika in drugi kompozitni materiali.
- Kinetična analiza: TGA podatki omogočajo izvedbo kinetične analize termičnih razpadnih procesov, kar pomaga razumeti mehanizme in hitrosti reakcij.

Postopek TGA analize:

- Priprava vzorca: Vzorec se postavi v majhno posodo znotraj TGA instrumenta.
- Segrevanje: Instrument nadzorovano segreva vzorec po vnaprej določenem temperaturnem programu.
- Merjenje mase: Natančna tehnika meri spremembo mase vzorca med celotnim temperaturnim ciklom.

- Analiza podatkov: Zbrani podatki se analizirajo za določitev temperatur in stopnje procesov, ki povzročajo spremembo mase.

Termogravimetrično analizo smo izvajali s termogravimetričnim analizatorjem z DSC signalom Mettler Toledo, TGA/DSC 3+, ki je prikazan na sliki 12.



Slika 12: Termogravimetrični analizator s signalom DSC [41]

Analizo smo izvedli v dveh korakih. V prvem koraku smo vzorec s hitrostjo 10 K/min segrevali od 40 do 600 °C v atmosferi dušika (N_2) s pretokom 20 ml/min. V drugi fazi smo vzorec segrevali od 600 do 900 °C s hitrostjo 10 K/min v atmosferi kisika (O_2) s pretokom 20 ml/min.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Natezni test

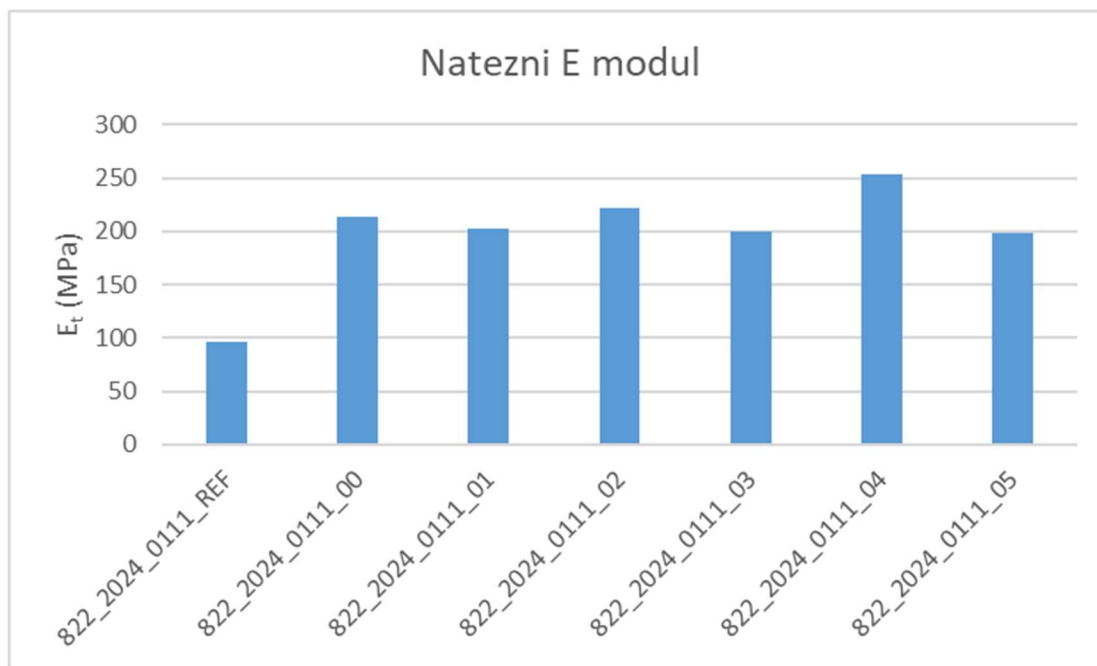
Natezni test je bil osnovni del diplomskega dela. Vse meritve smo izvajali v skladu s standardom ISO 527 in z epruvetami tipa 1BA. Analiza izmerjenih rezultatov nam omogoča vpogled v lastnosti materiala z različnimi recepturami. V prilogi 1 so na slikah od 18 do 24 grafi merjenja natezne trdnosti posameznih vzorcev. V tabeli 6 so navedeni rezultati, pridobljeni z meritvami natezne trdnosti.

Tabela 6: Rezultati merjenja natezne trdnosti

		E_t (MPa)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_{tb} (%)
Vzorec 1	822_2024_0111_REF	96 ± 21	$18,1 \pm 0,3$	199 ± 13	211 ± 14
Vzorec 2	822_2024_0111_00	214 ± 109	$17,8 \pm 0,2$	182 ± 12	194 ± 10
Vzorec 3	822_2024_0111_01	202 ± 151	$17,5 \pm 0,3$	187 ± 16	202 ± 16
Vzorec 4	822_2024_0111_02	222 ± 190	$17,2 \pm 0,3$	181 ± 11	194 ± 11
Vzorec 5	822_2024_0111_03	200 ± 232	$17,2 \pm 0,2$	188 ± 12	197 ± 11
Vzorec 6	822_2024_0111_04	254 ± 113	$17,6 \pm 0,3$	211 ± 12	219 ± 12
Vzorec 7	822_2024_0111_05	198 ± 146	$17,9 \pm 0,5$	243 ± 23	249 ± 23

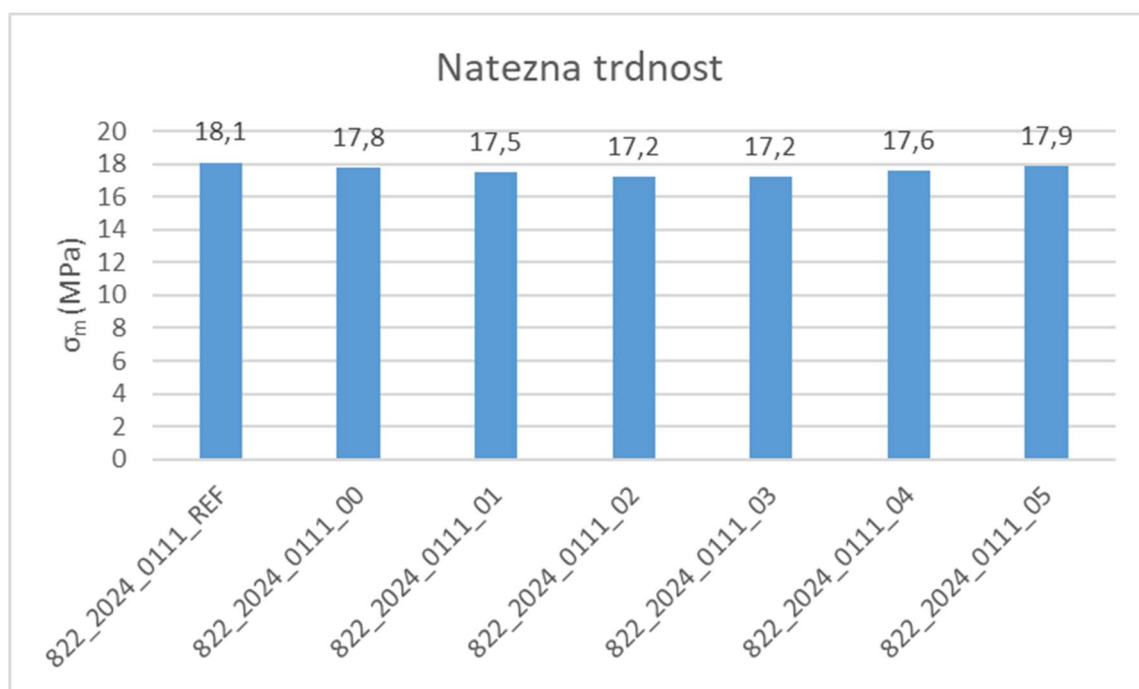
Vzorec 822_2024_0111_REF iz 100-odstotnega osnovnega PCR nam bo v vseh meritvah služil za osnovo za primerjavo z ostalimi vzorci, ki so modificirani z različnimi odstotki dodatkov. Natezni E modul je pri vseh vzorcih višji kot pri referenčnem (slika 13). Po izmerjenih vrednostih gre sklepati, da je natezni E modul osnovnega PCR precej nizek, torej je material manj tog, vsi ostali vzorci so podobnih vrednosti. Tako kaže, da že samo dodatek AO zvišuje togost materiala, vsi ostali dodatki pa bistveno ne vplivajo na to. Vsem kompavndiranim vzorcem se je natezna trdnost znižala. Ker vzorec 822_2024_0111_REF ni bil kompavndiran, je možno, da sam proces kompavndiranja negativno vpliva na natezno trdnost materiala in hkrati zaradi povečanega nateznega E modula povečuje togost. Vzorec 822_2024_0111_01 z dodanim AO, ki preprečuje oksidativno degradacijo in s tem oslabitev mehanskih lastnosti materiala pri kompavndiranju ter brizganju, kaže na precejšnje povečanje nateznega E modula, kar pomeni, da je material bolj tog. Hkrati rahlo zmanjšanje natezne trdnosti in raztezka kaže na zmanjšano žilavost, kar lahko vpliva na predelovanje materiala in tudi končne lastnosti folije. Medtem vzorci 822_2024_0111_01, 822_2024_0111_02 in 822_2024_0111_03 kažejo zmanjšano žilavost materiala v primerjavi z referenčnim vzorcem, kar pomeni, da dodatek Exxelor PE 1040 (kompatibilizator na osnovi PE) negativno vpliva na žilavost osnovnega materiala. Vzorca 822_2024_0111_04 in 822_2024_0111_05 kažeta izboljšano žilavost kljub višjemu nateznemu E modulu. To pomeni, da je dodatek Exxelor PO 1020 (kompatibilizator na osnovi PP) k osnovnemu PCR pomagal ohraniti ali celo izboljšati predelovalne lastnosti osnovnega PCR. Tako je vzorec 822_2024_0111_05 pokazal najboljše rezultate v smislu kombinacije trdote in žilavosti, kar je koristno za

aplikacije, kjer sta potrebni visoka odpornost proti mehanskim obremenitvam in fleksibilnost. Ta vzorec ima še posebej visok raztezek, kar bi lahko pomenilo boljšo odpornost folije pri raztezanju in zvijanju.

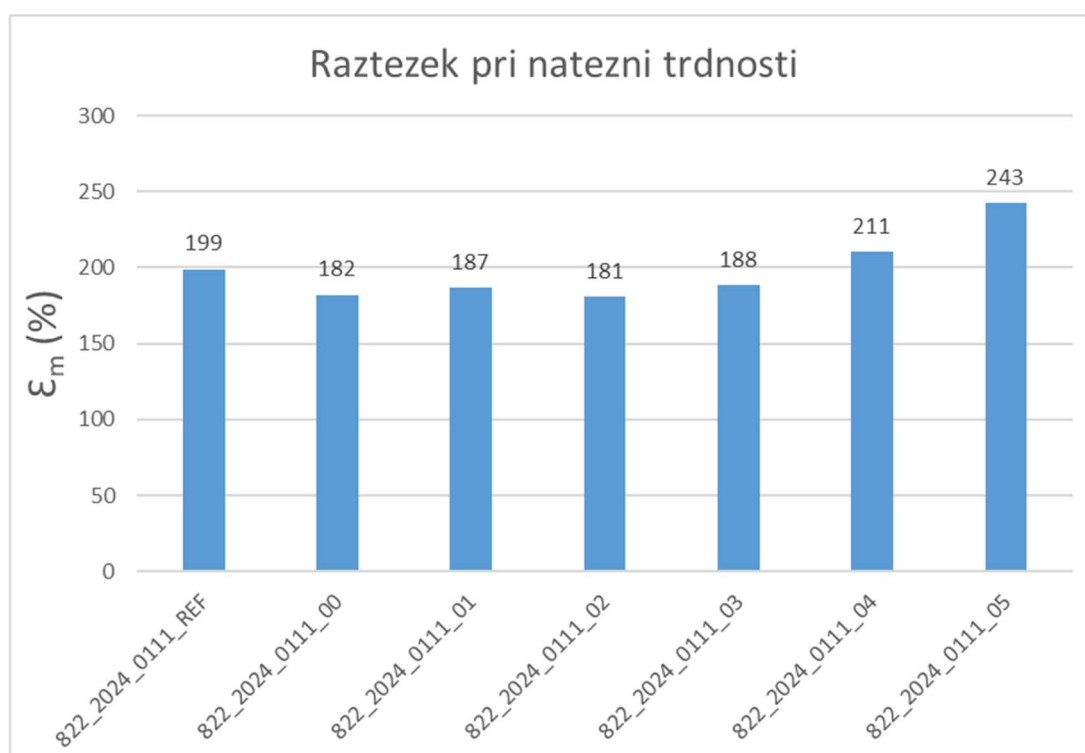


Slika 13: Grafični prikaz izmerjenih vrednosti nateznega E modula

Glede na analizo rezultatov lahko sklepamo, da ima dodajanje kompatibilizatorjev in antioksidantov pomemben vpliv na mehanske lastnosti reciklata. Dodatek kompatibilizatorja na osnovi PP se je izkazal za učinkovitejšega pri izboljšanju raztezka in prišlo je do rahlega izboljšanja natezne trdnosti pri pretrgu v primerjavi z dodatkom kompatibilizatorja na osnovi PE (sliki 14 in 15). Antioksidanti prispevajo k stabilizaciji polimera in povečajo natezni E modul, vendar ne izboljšajo mehanskih lastnosti tako izrazito kot kompatibilizatorji.



Slika 14: Grafični prikaz izmerjenih vrednosti natezne trdnosti



Slika 15: Grafični prikaz izmerjenih vrednosti raztezka pri natezni trdnosti

4.2 Upogibni test

Meritve so se izvajale v skladu s standardom ISO 178. V skladu s tem standardom so bile prav tako nabrizgane ploščice za preizkus. Rezultati, pridobljeni z upogibnim testom, so podani v tabeli 7. Grafi upogibnih testov posameznih vzorcev so v prilogi 2 na slikah od 25 do 31.

Tabela 7: Rezultati upogibnega preizkusa

		E_f (MPa)	$\sigma_f M$ (MPa)	$\epsilon_f M$ (%)
Vzorec 1	822_2024_0111_REF	161 ± 10	$6,9 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,1$
Vzorec 2	822_2024_0111_00	158 ± 3	$6,7 \pm 0,1$	$8,9 \pm 0,2$
Vzorec 3	822_2024_0111_01	193 ± 7	$7,9 \pm 0,1$	$9,1 \pm 0,2$
Vzorec 4	822_2024_0111_02	208 ± 9	$8,1 \pm 0,1$	$9,2 \pm 0,3$
Vzorec 5	822_2024_0111_03	225 ± 6	$8,5 \pm 0,1$	$8,8 \pm 0,2$
Vzorec 6	822_2024_0111_04	198 ± 7	$8,0 \pm 0,1$	$9,1 \pm 0,3$
Vzorec 7	822_2024_0111_05	218 ± 6	$8,6 \pm 0,1$	$9,0 \pm 0,2$

Za razliko od nateznega preizkusa lahko iz rezultatov iz tabele 7 razberemo, da kompavndiranje z AO bistveno ne zmanjša upogibnega E modula, prav tako sta primerljiva maksimalna upogibna trdnost ter upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti. Pri tem lahko sklepamo, da kompavndiranje bistveno ne vpliva na rezultate upogibnega testa. Upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti je pri vseh vzorcih skoraj identičen.

Upogibni E modul je pri vseh vzorcih z dodatki višji. Najvišji vrednosti sta pri vzorcih 822_2024_0111_03 in 822_2024_0111_05. Enaka je ugotovitev za maksimalno upogibno trdnost, kjer sta najvišji vrednosti prav tako pri vzorcih 822_2024_0111_03 in 822_2024_0111_05. Dodajanje kompatibilizatorjev osnovnemu PCR znatno zviša tako upogibni E modul kot tudi maksimalno upogibno trdnost. Višji upogibni E modul kaže, da je material bolj tog in se manj upogne pod dano silo. To pomeni, da je ob višjem upogibnem E modulu material manj fleksibilen in bolj odporen proti deformacijam. Višja maksimalna upogibna trdnost pomeni, da material lahko prenese večje obremenitve, ne da bi se zlomil. Tak material je tudi bolj odporen proti lomu.

V aplikacijah, kjer je potrebna večja togost (npr. za boljšo zaščito vsebine), je višji upogibni E modul prednost. V aplikacijah, kjer sta potrebni visoka prilagodljivost in enostavno zavijanje, pa je zaželena nižja togost. Višja maksimalna upogibna trdnost pomeni, da je folija bolj odporna na trganje in prebijanje, kar je pomembno za zagotavljanje, da embalaža ostane nepoškodovana in učinkovito ščiti vsebino. Za embalažne folije sta upogibni E modul in maksimalna upogibna trdnost pomembni lastnosti, vendar morda nista ključni v enaki meri kot za druge, bolj strukturne materiale. Kljub temu ti parametri še vedno nudijo pomembne informacije o mehanskih lastnostih folije.

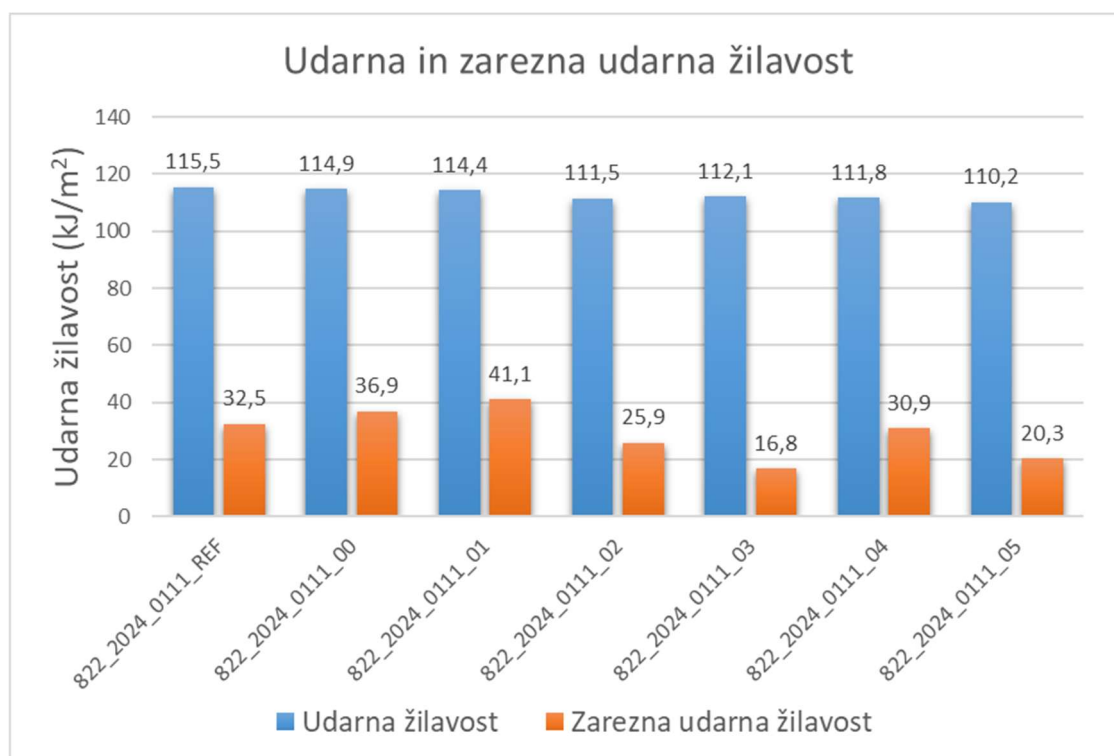
4.3 Charpyjev test udarne žilavosti

Meritve smo izvajali v skladu s standardom ISO 179. Rezultati meritev so podani v tabeli 8.

Tabela 8: Rezultati meritev udarne žilavosti in zarezne udarne žilavosti

		Udarne žilavost (kJ/m ²)	Zarezna udarna žilavost (kJ/m ²)
Vzorec 1	822_2024_0111_REF	115,5 ± 2,1	32,5 ± 1,1
Vzorec 2	822_2024_0111_00	114,9 ± 2,5	36,9 ± 1,2
Vzorec 3	822_2024_0111_01	114,4 ± 1,9	41,1 ± 1,0
Vzorec 4	822_2024_0111_02	111,5 ± 1,6	25,9 ± 0,9
Vzorec 5	822_2024_0111_03	112,1 ± 2,0	16,8 ± 1,0
Vzorec 6	822_2024_0111_04	111,8 ± 1,3	30,9 ± 0,7
Vzorec 7	822_2024_0111_05	110,2 ± 2,7	20,3 ± 1,4

Iz analize podatkov gre sklepati, da kompavndiranje z AO bistveno ne vpliva ne na udarno žilavost ne na zarezno udarno žilavost. Dodatek AO in minimalen delež kompatibilizatorja celo izboljšata rezultate. Najboljšo kombinacijo visoke udarne žilavosti in zarezne udarne žilavosti ima vzorec 822_2024_0111_01, kar pomeni, da je najbolj odporen proti poškodbam in zarezam. To je ključnega pomena za zagotavljanje trajnosti in zanesljivosti kakovosti folije v različnih aplikacijah. Medtem imata vzorec 822_2024_0111_03 in vzorec 822_2024_0111_05 po rezultatih merjenj znatno zmanjšano udarno in zarezno udarno žilavost, kar pomeni zmanjšano odpornost proti mehanskim poškodbam in zarezam. Na podlagi rezultatov (slika 16) lahko sklepamo, da z zvišanim deležem kompatibilizatorjev material znatno izgublja odpornost proti mehanskim poškodbam, kar bi lahko pomenilo, da taka folija ni zelo odporna na nenadne udarce in se lahko poškoduje med transportom ter med manipulacijo z embaliranimi izdelki. Nižja zarezna udarna žilavost tudi pomeni, da bi folija lahko bila občutljivejša na prisotnost zarez ali prask, kar bi lahko posledično povzročilo trganje ali pretrganje pod manjšimi obremenitvami.



Slika 16: Grafični prikaz izmerjenih vrednosti udarne in zrezne udarne žilavosti

4.4 DSC – diferenčna dinamična kalorimetrija

V tabeli 9 so prikazani rezultati diferenčne dinamične analize za vseh sedem vzorcev. Podrobnejši grafi DSC in DSC OIT analize posameznih vzorcev so v prilogi 3 na slikah 32 in 33. Vsi vzorci imajo dve tališči, s tem da je drugo veliko manj izrazito (slika 32). LDPE je znan po svoji heterogeni kristaliničnosti, zato lahko vzorci vsebujejo dele z različnimi stopnjami kristaliničnosti in različnimi velikostmi kristalov. Drugi vzrok je možnost prisotnosti dodatkov ali drugih termoplastov v vzorcih, kar lahko vpliva na kristalizacijo in posledično na talilne temperature. Prisotnost dveh vrhov taljenja v vzorcih je verjetno posledica taljenja polipropilena, ki je v vzorcih prisoten kot nečistoča v LDPE matrici. Ker je naš osnovni granulat PCR, lahko sklepamo, da vsebuje različne vrste polietilena in prisotnost drugih polimerov. Pri prvih petih vzorcih je drugi vrh na krivulji DSC minimalen. Pri vzorcih 822_2024_0111_04 in 822_2024_0111_05 pa je drugi vrh na krivulji DSC veliko bolj izrazit. V prvem vzorcu je 5 % in v drugem 10 % kompatibilizatorja PO 1020, ki je na osnovi PP. Izrazita vrha ustrezata talilnima entalpijama 3,91 J/g in 8,85 J/g, kar je precej več od drugih vzorcev, kjer so talilne entalpije od 0,23 J/g do 1,35 J/g. Višja entalpija pri drugi temperaturi tališča pomeni, da je zaradi večje vsebnosti PP v vzorcih potrebne več energije, saj ima PP višje tališče kot reciklat LDPE.

Stopnje kristaliničnosti vzorcev so precej podobne, razen pri vzorcu 822_2024_0111_02, kjer je samo 15,6 %, kar je skoraj za polovico manj od ostalih vzorcev. Glede sestave receptur za tak rezultat ni tehtnega razloga, zato je verjetnost napake pri pripravi vzorca ali v njegovi nehomogenosti. To potrjujeta tudi temperaturi

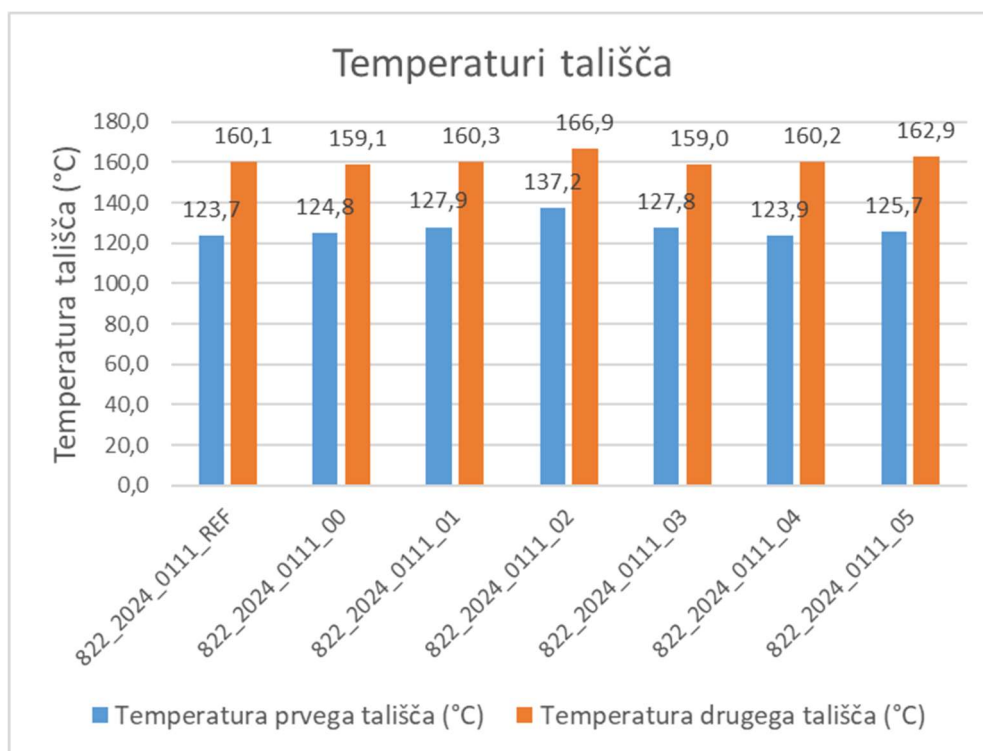
tališča tega vzorca 137,2 °C in 166,9 °C, ki sta višji od drugih vzorcev. Glede na recepturo vzorca bi morale biti vrednosti med vrednostmi vzorcev 822_2024_0111_01 in 822_2024_0111_03. Pri ostalih vzorcih ima najmanjšo stopnjo kristaliničnosti vzorec 822_2024_0111_05, kar pomeni, da kompatibilizator na osnovi PP deluje na način, da moti urejenost LDPE verig in posledično zmanjša stopnjo kristaliničnosti. Kompatibilizatorji lahko včasih delujejo kot zaviralci kristalizacije, še posebej, če niso popolnoma združljivi z osnovnim termoplastom.

Čas OIT za referenčni vzorec 3,5 minute pomeni, da začne material pri temperaturi predelave zelo hitro oksidirati, kar kaže na nizko oksidacijsko stabilnost. To omejuje njegovo uporabnost v aplikacijah, kjer je potrebna dolgotrajna odpornost na oksidacijo. Dodatek antioksidanta nekoliko poveča obstojnost reciklata. Vzorci 822_2024_0111_01, 822_2024_0111_02 in 822_2024_0111_03, ki imajo različne vrednosti kompatibilizatorja na osnovi PE, kažejo na povečano oksidacijsko stabilnost. Višji odstotki kompatibilizatorja na osnovi PE močno povečajo oksidacijsko stabilnost. Vzorec 822_2024_0111_03 z najvišjim odstotkom kompatibilizatorja ima najdaljši OIT čas (118 min), kar kaže na odlično odpornost proti oksidaciji. Tudi pri vzorcih 822_2024_0111_04 in 822_2024_0111_05 se oksidacijska stabilnost povečuje z večanjem deleža kompatibilizatorja na osnovi PP, vendar v manjši meri kot s kompatibilizatorjem na osnovi PE.

Povzamemo lahko, da že dodatek antioksidanta bistveno poveča oksidacijsko stabilnost reciklata LDPE, kar je pomembno za aplikacije, kjer je material izpostavljen oksidativnim pogojem. Dodatek antioksidanta ima majhen vpliv na temperaturo taljenja in kristaliničnost, kar kaže, da ne povzroča večjih motenj v kristalni strukturi polimera. Dodatek antioksidanta je torej učinkovit način za izboljšanje oksidacijske stabilnosti reciklata brez večjega vpliva na njegove termične lastnosti. Dodatek kompatibilizatorja na osnovi PE znatno vpliva na termične lastnosti in oksidacijsko stabilnost LDPE, pri čemer višji odstotki kompatibilizatorja izboljšujejo stabilnost in urejenost kristalne strukture. Tudi dodatek kompatibilizatorja na osnovi PP izboljšuje oksidacijsko stabilnost, čeprav ne tako močno. Višji odstotki kompatibilizatorja medtem rahlo zmanjšajo stopnjo kristaliničnosti LDPE.

Tabela 9: Rezultati DSC OIT analize

		T _{m1} (°C)	T _{m2} (°C)	ΔH _{m1} (J/g)		ΔH _{m2} (J/g)	W _{c,h} (%)	OIT (min)
Vzorec 1	822_2024_0111_REF	123,7	160,1	85,4		1,4	29,2	3,5
Vzorec 2	822_2024_0111_00	124,8	159,1	76,5		0,7	26,1	9,5
Vzorec 3	822_2024_0111_01	127,9	160,3	80,9		0,8	27,6	19,7
Vzorec 4	822_2024_0111_02	137,2	166,9	45,8		0,2	15,6	64,9
Vzorec 5	822_2024_0111_03	127,8	159,0	89,9		0,7	30,7	118,0
Vzorec 6	822_2024_0111_04	123,9	160,2	80,3		3,9	27,4	12,3
Vzorec 7	822_2024_0111_05	125,7	162,9	71,3		8,9	24,3	28,5



Slika 17: Grafični prikaz izmerjenih vrednosti temperatur tališča

4.5 TGA analiza

V tabeli 10 so predstavljeni rezultati TGA analize. V prilogi 3 na slikah od 34 do 40 so grafi TGA analize posameznih vzorcev. Vzorci z višjimi temperaturami razpada kažejo na večjo toplotno stabilnost. Najbolj stabilen je vzorec 822_2024_0111_01, medtem ko je najmanj stabilen vzorec 822_2024_0111_05.

Vsi vzorci imajo visok odstotek prvega razpada, kar kaže na učinkovito razgradnjo glavne komponente termoplasta. Najvišji odstotek razpada imata vzorca 822_2024_0111_01 in 822_2024_0111_02 (99,70 %), kar kaže na zelo učinkovito termično razgradnjo. Najnižji odstotek razpada ima vzorec 822_2024_0111_04 (99,00 %), kar kaže na nekoliko manj učinkovito razgradnjo v primerjavi z drugimi vzorci.

Saje predstavljajo manjši del razpada. Višji odstotki kažejo na večje količine ogljikovih ostankov. Najmanj saj ima vzorec 822_2024_0111_00 (0,12 %), medtem ko ima največ saj vzorec 822_2024_0111_05 (0,34 %).

Celoten razpad za vse vzorce je zelo visok, kar kaže na skoraj popolno razgradnjo. Najvišji celotni razpad ima vzorec 822_2024_0111_00 (99,96 %), medtem ko ima vzorec 822_2024_0111_04 najnižji celotni razpad (99,30 %).

Anorganski ostanki predstavljajo material, ki se ne razgradi pri danih pogojih. Najmanj anorganskega ostanka ima vzorec 822_2024_0111_00 (0,04 %), kar kaže na skoraj popolno razgradnjo brez ostankov. Največ anorganskega ostanka ima vzorec

822_2024_0111_04 (0,72 %), kar kaže na prisotnost anorganskih nečistoč ali dodatkov, ki se ne razgradijo popolnoma.

Vzorec 822_2024_0111_01 izstopa z najvišjo temperaturo razpada in zelo učinkovito razgradnjo, kar kaže na visoko toplotno stabilnost in čistost materiala. Vzorec 822_2024_0111_00 ima najvišji celotni razpad in najnižji anorganski ostanek, kar kaže na zelo učinkovito razgradnjo z minimalnimi ostanki. Vzorec 822_2024_0111_05 ima najnižjo temperaturo razpada in najvišji odstotek saj, kar kaže na manjšo toplotno stabilnost in večjo količino ogljikovih ostankov. Vzorec 822_2024_0111_04 ima najnižji celotni razpad in največ anorganskega ostanka, kar kaže na prisotnost materialov, ki se težje razgradijo.

Analiza rezultatov kaže, da antioksidant izboljša oksidacijsko stabilnost, vendar ima majhen vpliv na termično razgradnjo in poveča anorganski ostanek. Kompatibilizator na osnovi PE (vzorci 822_2024_0111_01, 822_2024_0111_02 in 822_2024_0111_03) ima pozitiven vpliv na termično stabilnost in celoten razpad z zelo nizkimi anorganskimi ostanki. To je še posebej izrazito pri manjših odstotkih dodanega kompatibilizatorja. Dodatek kompatibilizatorja na osnovi PP (vzorca 822_2024_0111_04 in 822_2024_0111_05) zmanjša termično stabilnost in zviša anorganske ostanke, kar kaže na manjšo čistost ali stabilnost materiala.

Tabela 10: Rezultati TGA analize

		T_d (°C)	Razpad 1 (%)	Saje (%)	Celoten razpad (%)	Anorganski ostanek (%)
Vzorec 1	822_2024_0111_REF	481,9	99,4	0,2	99,6	0,4
Vzorec 2	822_2024_0111_00	481,7	99,2	0,1	99,3	0,7
Vzorec 3	822_2024_0111_01	482,4	99,7	0,2	99,9	0,1
Vzorec 4	822_2024_0111_02	482,1	99,7	0,3	100,0	0,0
Vzorec 5	822_2024_0111_03	481,3	99,4	0,3	99,6	0,4
Vzorec 6	822_2024_0111_04	478,6	99,0	0,3	99,3	0,7
Vzorec 7	822_2024_0111_05	477,6	99,1	0,3	99,5	0,5

5 SKLEP

V diplomskem delu smo preučevali vpliv različnih dodatkov na mehanske in termične lastnosti potrošniškega reciklata (PCR) na bazi polietilena nizke gostote (LDPE). Namen diplomskega dela je bil izboljšati natezno trdnost reciklata in ugotoviti, kateri dodatek najbolj vpliva na natezno trdnost ter najpomembnejše specifične lastnosti.

Rezultati nateznih preizkusov so pokazali, da so vsi dodatki zvišali togost materiala, kar se odraža v višjih vrednostih nateznega E modula. Referenčni vzorec (822_2024_0111_REF) je imel najnižji natezni E modul (96 ± 21 MPa), medtem ko je vzorec 822_2024_0111_04, ki vsebuje nizek odstotek kompatibilizatorja na osnovi PP, dosegel najvišjo vrednost (254 ± 113 MPa). Natezna trdnost je bila pri vseh vzorcih z dodatki nekoliko nižja kot pri referenčnem vzorcu, pri čemer so se vrednosti gibale med $17,2 \pm 0,2$ MPa in $18,1 \pm 0,3$ MPa. To kaže, da dodatek kompatibilizatorjev rahlo zmanjša natezno trdnost materiala. Raztezek pri natezni trdnosti in raztezek pri pretrgu sta bila najvišja pri vzorcu 822_2024_0111_05 z visokim odstotkom kompatibilizatorja na osnovi PP, kar kaže na povečano razteznost in žilavost materiala.

Dodatek kompatibilizatorjev in antioksidantov je izboljšal upogibni E modul in maksimalno upogibno trdnost vseh vzorcev. Najvišje vrednosti so dosegli vzorci z višjim odstotkom kompatibilizatorjev na osnovi PE in PP, kar kaže na povečano togost in odpornost materiala na upogibanje. Dodatek antioksidanta in nižji odstotki kompatibilizatorjev so nekoliko izboljšali udarno žilavost, vendar so višji odstotki kompatibilizatorjev zmanjšali odpornost proti mehanskim poškodbam. Najboljšo kombinacijo visoke udarne žilavosti in zarezne udarne žilavosti je dosegel vzorec 822_2024_0111_01.

DSC analiza je pokazala, da vsi vzorci vsebujejo dve tališči, kar nakazuje na prisotnost PP v LDPE matrici. Višje talilne entalpije pri drugi temperaturi tališča so bile opazne pri vzorcih z dodatkom kompatibilizatorja na osnovi PP, kar kaže na večjo vsebnost PP, ki ima višje tališče kot LDPE. Stopnje kristaliničnosti so bile podobne, razen pri vzorcu 822_2024_0111_02, ki je pokazal nizko stopnjo kristaliničnosti, kar je verjetno posledica nehomogenosti vzorca. Čas OIT za referenčni vzorec je bil 3,5 minute, kar kaže na hitro oksidacijo in nizko oksidacijsko stabilnost vzorca pri temperaturi predelave. Dodatek antioksidanta je nekoliko povečal obstojnost reciklata. Višji odstotki kompatibilizatorja na osnovi PE so znatno povečali oksidacijsko stabilnost, pri čemer je vzorec z najvišjim odstotkom kompatibilizatorja dosegel najdaljši OIT čas (118,0 minut).

Dodajanje kompatibilizatorjev in antioksidantov ima pomemben vpliv na mehanske in termične lastnosti potrošniškega reciklata na bazi LDPE. Dodatek kompatibilizatorja na osnovi PP se je izkazal za učinkovitejšega pri izboljšanju maksimalnega raztezanja in natezne trdnosti v primerjavi z dodatkom kompatibilizatorja na osnovi PE. Antioksidanti prispevajo k stabilizaciji polimera in povečajo natezni E modul, vendar ne izboljšajo mehanskih lastnosti tako izrazito kot kompatibilizatorji. DSC analiza je

pokazala, da dodatka PP in PE kompatibilizatorjev vplivata na termične lastnosti, kar se kaže v spremembi temperatur tališča in talilnih entalpij. TGA analiza je razkrila, da dodatki kompatibilizatorjev, zlasti na osnovi PE, znatno izboljšajo oksidacijsko stabilnost materiala.

Na splošno lahko zaključimo, da analiza rezultatov potrjuje, da je z dodajanjem različnih dodatkov mogoče izboljšati in prilagoditi lastnosti reciklata. Čeprav nam natezne trdnosti reciklata ni uspelo znatno zvišati, so analize pokazale, da se z dodajanjem antioksidanta ter ustreznih kompatibilizatorjev izboljšajo lastnosti reciklata. Tako je primernejši za izdelavo zahtevnejših artiklov in s tem svoje predpostavke potrjujemo. Uporabnost recikliranega LDPE se s tem izboljšuje, kar prispeva tudi k večji potrošnji reciklata. S tem se izboljšuje poraba zavržene plastike in spodbuja se krožno gospodarjenje, hkrati bi se lahko povečali cikli uporabe reciklirane plastike. Za optimalne rezultate pri izboljšanju mehanskih lastnosti recikliranega LDPE priporočamo uporabo kompatibilizatorjev na osnovi PP v ustreznih deležih, saj ti kompatibilizatorji izboljšajo tako togost, trdnost kot žilavost. Nadaljnje raziskave bi morale vključevati preizkuse različnih kombinacij dodatkov ter optimizacijo njihovih deležev za doseg najboljših mehanskih lastnosti. Priporočljivo je tudi, da se zagotovi visoka kakovost vhodnega recikliranega materiala, saj ta močno vpliva na končne lastnosti izdelkov.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] D. Feldman, Polymer history, Designed Monomers and Polymers. 11 (2008) 1-15. <https://doi.org/10.1163/156855508X292383>.
- [2] N. Deepika, R.J. Madhuri, Reliable and sophisticated techniques to evaluate LDPE degraded compounds by streptomyces werraensis SDJM, Nature Environment and Pollution Technology. 20 (2021) 1077-1085. <https://doi.org/10.46488/NEPT.2021.V20I03.015>.
- [3] T. Szaky, The Future of Packaging: From Linear to Circular, Berrett-Koehler Publishers, Oakland, 2019.
- [4] SlideBazar, 3R - Reduce, Reuse, Recycle PowerPoint Template. <https://slidebazaar.com/items/3r-reduce-reuse-recycle-powerpoint-template/>, 2024 (accessed April 7, 2024).
- [5] R.J. Young, P.A. Lovell, Introduction to Polymers, CRC Press, Boca Raton, 2011.
- [6] OpenProf, Polimerizacijska shema. https://si.openprof.com/ge/images/129/polimerizacija_shema.png, (accessed April 9, 2024).
- [7] U. Šebenik, Osnove polimernega inženirstva: zbirka nalog, Fakulteta za kemijo in kemijsko tehnologijo UL, Ljubljana, 2019.
- [8] U. Bruder, User's Guide to Plastic, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2015. <https://doi.org/10.3139/9781569905739>.
- [9] S. Deffree, Polyethylene Synthesis is discovered by accident (again), March 27, 1933. <https://www.edn.com/polyethylene-synthesis-is-discovered-by-accident-again-march-27-1933/>, 2019 (accessed April 17, 2024).
- [10] R.M. Patel, 2 - Polyethylene, in: J.R. Wagner (Ed.), Multilayer Flexible Packaging second ed., William Andrew Publishing, Norwich, 2016, pp. 17–34. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-37100-1.00002-8>.
- [11] Z. Janović, Polimerizacije i polimeri, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
- [12] S. Jamšek, I. Sajovic, A. Godec, M. Vrtačnik, K. Wissiak Grm, B. Boh, S. Glažar, Kemija 9: i-učbenik za kemijo v 9. razredu osnovne šole, Zavod Republike Slovenije za šolstvo, Ministrstvo za izobraževanje znanost in šport. <https://eucbeniki.sio.si/kemija9/995/index5.html> (accessed April 15, 2024).
- [13] ScienceDirect, Polyethylene. <https://www.sciencedirect.com/topics/materials-science/polyethylene>, 2019 (accessed April 17, 2024).

-
- [14] NIIR Board of Consultants & Engineers, The Complete Technology Book on Plastic Films, HDPE and Thermoset Plastics, Asia pacific business press inc., New Delhi, 2006.
- [15] J. Geisler (Ed.), Low-density Polyethylene: Properties and Applications, Nova Science Publishers, Incorporated, Hauppauge, 2020.
- [16] C. Craver, C. Carraher (Eds.), Applied Polymer Science: 21st Century, Elsevier Science, Amsterdam, 2000, pp. 80.
- [17] E. Grau, Polymerization of ethylene: from free radical homopolymerization to hybrid radical/catalytic copolymerization, Université Claude Bernard - Lyon I, Lyon, 2010.
- [18] W. Reusch, Properties of Polymers.(Virtual Textbook of Organic Chemistry), Michigan Stzate University, Michigan, 2023. <https://chem.libretexts.org/@go/page/5434> (accessed May 5, 2024).
- [19] Britannica, The Editors of Encyclopaedia, "polyethylene", Encyclopedia Britannica, 2 Feb. 2024. <https://www.britannica.com/science/polyethylene> (accessed April 19, 2024).
- [20] Freepik, @Majborodin, PELD 04 recycling code symbol Plastic recycling vector low density polyethylene sign. https://www.freepik.com/premium-vector/peld-04-recycling-code-symbol-plastic-recycling-vector-low-density-polyethylene-sign_30550244.htm (accessed July 2, 2024).
- [21] I.A. Ignatyev, W. Thielemans, B. Vander Beke, Recycling of polymers: a review, ChemSusChem. 7 (2014) 1579–1593. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300898>.
- [22] Omaplast d.o.o., Postopki predelave. https://www.omaplast.com/?page_id=17, 2023 (accessed April 15, 2024).
- [23] J. Vohlidal, Polymer degradation: A short review, Chemistry Teacher International. 3 (2021) 213-220. <https://doi.org/10.1515/cti-2020-0015>.
- [24] J.R. Davis (Ed.), Tensile Testing, ASM International, Materials Park (OH), 2004.
- [25] Britannica, The Editors of Encyclopaedia, "tensile strength", Encyclopedia Britannica, 26 Sep. 2022. <https://www.britannica.com/science/tensile-strength> (accessed May 7, 2024).
- [26] V. Musil, Razvoj novih poliolefinских materialov na podlagi metalocenskih katalizatorjev, Kovine zlitine tehnologije. 31 (1997) 1–4.
- [27] ScienceDirect, Oxidative Degradation. <https://www.sciencedirect.com/topics/chemistry/oxidative-degradation>, 2021 (accessed April 2024).

- [28] B. Kirschweng, B. Vörös, M. Arroussi, et al., Melt stabilization of polyethylene with natural antioxidants: comparison of a natural extract and its main component, *J Therm Anal Calorim.* 145 (2021), 67–75. <https://doi.org/10.1007/s10973-020-09709-5>.
- [29] FTPO-Fakulteta za tehnologijo polimerov, Raziskovalna oprema. <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema> (accessed June 26, 2024).
- [30] FTPO-Fakulteta za tehnologijo polimerov, Brizgalni stroj (ARBURG, Allrounder 320 C500-100 Golden Edition). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema/brizgalni-stroj-arburg-allrounder-320-c500-100-golden-edition> (accessed June 26, 2024).
- [31] T. Heim, F. Kern, Influence of the Feedstock Preparation on the Properties of Highly Filled Alumina Green-Body and Sintered Parts Produced by Fused Deposition of Ceramic, *Ceramics.* 6 (2023) 241-254. <http://dx.doi.org/10.3390/ceramics6010014>.
- [32] ZwickRoell GmbH & Co. KG, ISO 178, 3-točkovni upogibni preskus na plastiki. <https://www.zwickroell.com/sl/industrije/plastika/termoplastika-in-termo-odporni-brizgani-materiali/3-tockovno-upogibno-preskusanje-iso-178/#c730> (accessed July 2, 2024).
- [33] M. Abouelmajd, A. Bahlaoui, I. Arroub, M. Zemzami, N. Hmina, M. Lagache, B. Soufiane, Experimental analysis and optimization of mechanical properties of FDM-processed polylactic acid using Taguchi design of experiment, *International Journal for Simulation and Multidisciplinary Design Optimization.* 12 (2021) 30. <http://dx.doi.org/10.1051/smdo/2021031>.
- [34] United Test Co., Ltd, Plastic: Charpy impact test ISO179. (2017). https://www.unitedtest.com/application/testing_materials/plastic_testing/85.html 2017 (accessed July 3, 2024).
- [35] R. Brown, *Handbook of Polymer Testing: Physical Methods*, CRC Press, Boca Raton, 1999.
- [36] K. Menard, N. Menard, Thermal Analysis of Polyethylene, in: M.A. Spalding, A.M. Chatterjee (Eds.), *Handbook of Industrial Polyethylene and Technology*, Wiley, Hoboken, 2017. <https://doi.org/10.1002/9781119159797.ch6>.
- [37] S. Saleki, M.S. Harandi, Termična analiza (DSC OIT), Behin Pardazan Polymaric & Chemical Industries. https://behinpolymerco-com.translate.goog/en/thermal-analysis/?_x_tr_sl=auto&_x_tr_tl=sl&_x_tr_hl=sl&_x_tr_pto=wapp (accessed July 3, 2024).

-
- [38] S. Škapin, Karakterizacijske metode, študijsko gradivo, 2021.
- [39] P.G. Laye, S.B. Warrington, Thermal Methods Group, G.R. Heal, D.M. Price, R. Wilson, P. Haines (Ed.), Principles of Thermal Analysis and Calorimetry, Royal Society of Chemistry, London, 2007.
- [40] FTPO-Fakulteta za tehnologijo polimerov, Diferenčni dinamični kalorimeter (Mettler Toledo, DSC 2). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema/diferen%C4%8Dni-dinami%C4%8Dni-kalorimeter-mettler-toledo-dsc-2> (accessed July 2, 2024).
- [41] FTPO-Fakulteta za tehnologijo polimerov, Termogravimetrični analizator z DSC signalom (Mettler Toledo, TGA/DSC 3+). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema/Termogravimetri%C4%8Dni-analizator-z-DSC-signalom-Mettler-Toledo-TGADSC-3> (accessed July 2, 2024).

SEZNAM SLIK

Slika 1: 3R krožno gospodarjenje [4]	2
Slika 2: Polimerizacija [6]	4
Slika 3: Polimerizacija polietilena [12]	6
Slika 4: Shematski prikaz zgradbe struktur glavnih skupin polimerov glede na razvejanost [13]	6
Slika 5: Znak za recikliranje LDPE [20]	8
Slika 6: Trgalni stroj Shimadzu	15
Slika 7: Oblika in dimenzije epruvet tipa 1BA – standard ISO 527 [31]	15
Slika 8: Oblika in dimenzije ploščic za upogibni preizkus [33]	16
Slika 9: Stroj za merjenje udarne žilavosti CHARPY LY-XJJDS	17
Slika 10: Dimenzije preizkušanca za test udarne zarezne žilavosti [34]	18
Slika 11: Diferenčni dinamični kalorimeter METTLER TOLEDO, DSC 2 [40]	19
Slika 12: Termogravimetrični analizator s signalom DSC [41]	21
Slika 13: Grafični prikaz izmerjenih vrednosti E modula	23
Slika 14: Grafični prikaz izmerjenih vrednosti natezne trdnosti	24
Slika 15: Grafični prikaz izmerjenih vrednosti raztezka pri natezni trdnosti	24
Slika 16: Grafični prikaz izmerjenih vrednosti udarne in zarezne udarne žilavosti	27
Slika 17: Grafični prikaz izmerjenih vrednosti temperatur tališča	29
Slika 18: Graf natezne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_REF	41
Slika 19: Graf natezne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_00	42
Slika 20: Graf natezne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_01	43
Slika 21: Graf natezne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_02	44
Slika 22: Graf natezne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_03	45
Slika 23: Graf natezne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_04	46
Slika 24: Graf natezne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_05	47
Slika 25: Graf upogibne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_REF	48
Slika 26: Graf upogibne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_00	49
Slika 27: Graf upogibne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_01	50
Slika 28: Graf upogibne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_02	51
Slika 29: Graf upogibne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_03	52
Slika 30: Graf upogibne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_04	53
Slika 31: Graf upogibne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_05	54
Slika 32: Grafi DSC analize	55
Slika 33: Grafi DSC OIT analize	55
Slika 34: Graf TGA analize za vzorec 822_2024_0111_REF	56
Slika 35: Graf TGA analize za vzorec 822_2024_0111_00	56
Slika 36: Graf TGA analize za vzorec 822_2024_0111_01	57
Slika 37: Graf TGA analize za vzorec 822_2024_0111_02	57
Slika 38: Graf TGA analize za vzorec 822_2024_0111_03	58
Slika 39: Graf TGA analize za vzorec 822_2024_0111_04	58
Slika 40: Graf TGA analize za vzorec 822_2024_0111_04	59

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Glavne lastnosti različnih vrst polietilena	7
Tabela 2: Mešanice kompavndov za vzorce	12
Tabela 3: Temperature cilindra pri kompavndiranju	13
Tabela 4: Specifikacije stroja Arburg Allrounder 320 C500-100	13
Tabela 5: Tabela parametrov brizganja	13
Tabela 6: Rezultati merjenja natezne trdnosti	22
Tabela 7: Rezultati upogibnega testa	25
Tabela 8: Rezultati meritev udarne žilavosti in zarezne udarne žilavosti	26
Tabela 9: Rezultati DSC OIT analize	28
Tabela 10: Rezultati DSC analize	30

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

ρ - gostota (kg/m^3)

m - masa (kg)

E_f - upogibni E modul (MPa)

σ_{fM} - maksimalna upogibna trdnost (MPa)

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

E_t - natezni E modul (MPa)

σ_m - natezna trdnost (MPa)

ε_m - raztezek pri natezni trdnosti (%)

ε_{tb} - raztezek pri pretrgu (%)

Udarna žilavost - vzorec brez zareze (kJ/m^2)

Zarezna udarna žilavost - vzorec z zarezo (kJ/m^2)

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

ΔH_m - izmerjena entalpija taljenja vzorca (J/g),

ΔH_{lit} - entalpija taljenja popolnoma kristaliničnega polimera (J/g)

T_m - temperatura tališča

OIT - čas do začetka oksidacije

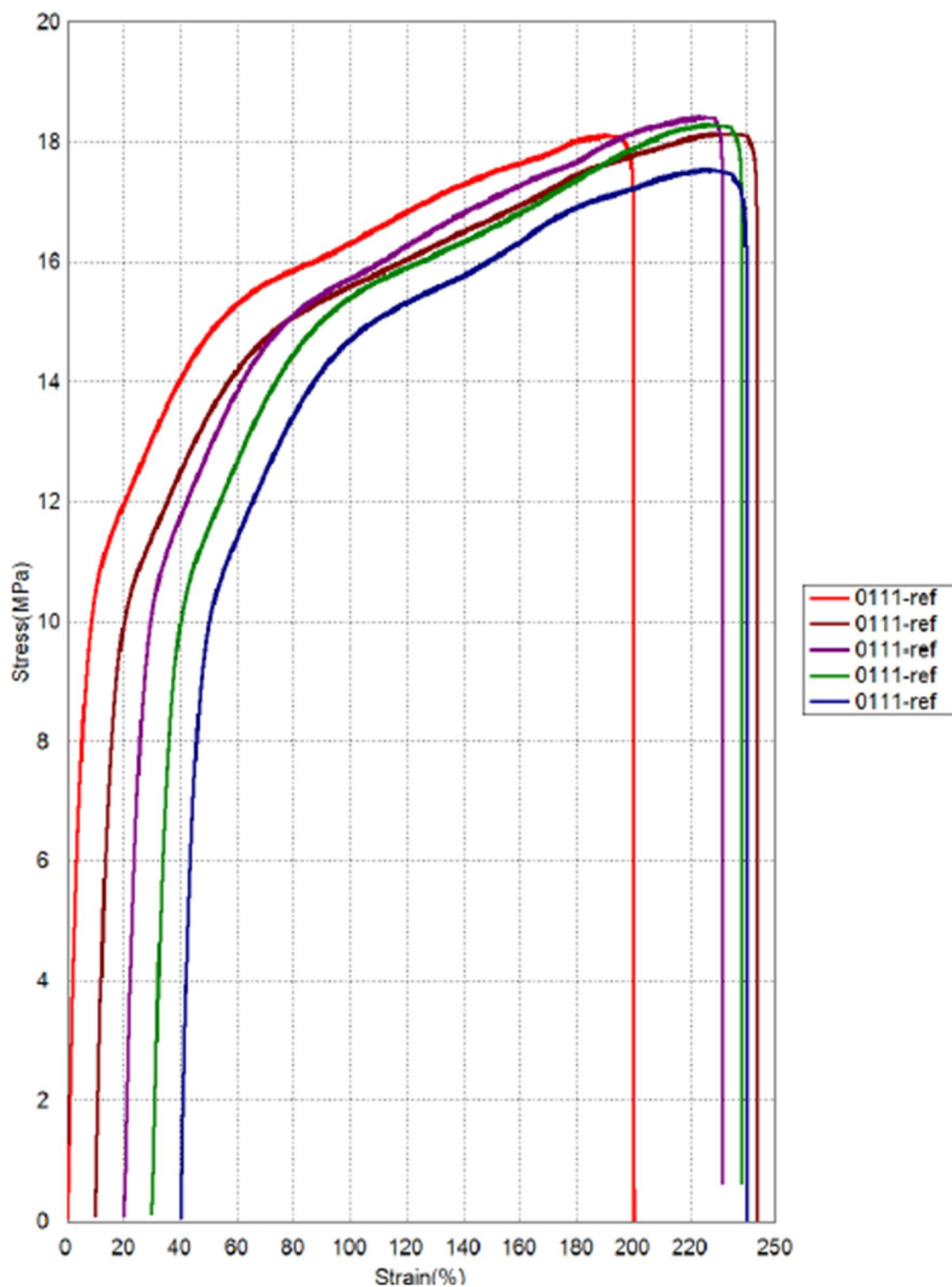
T_d - temperatura degradacije

MPa - Mega Pascal - enota

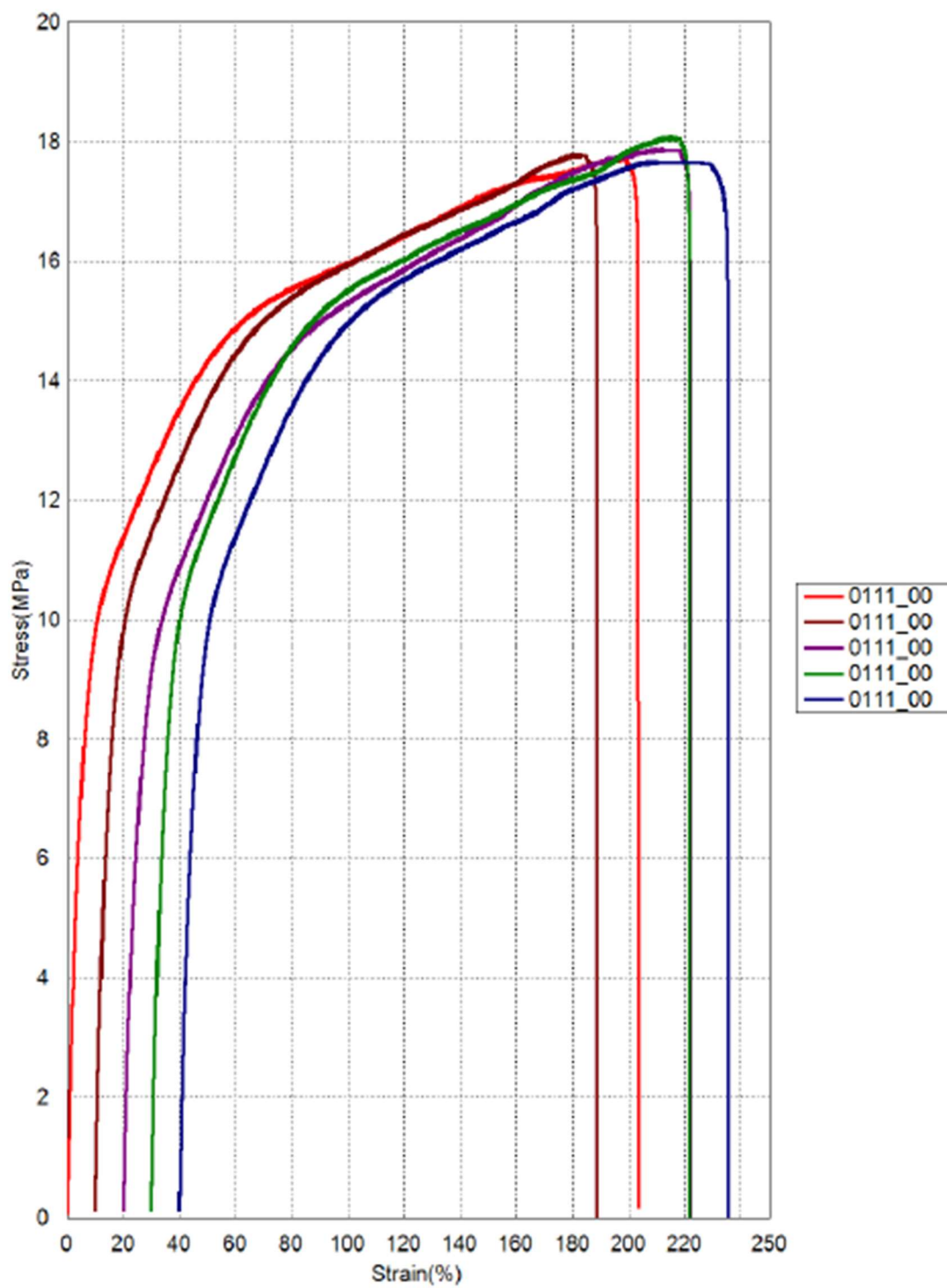
K - Kelvin - enota za temperaturo

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

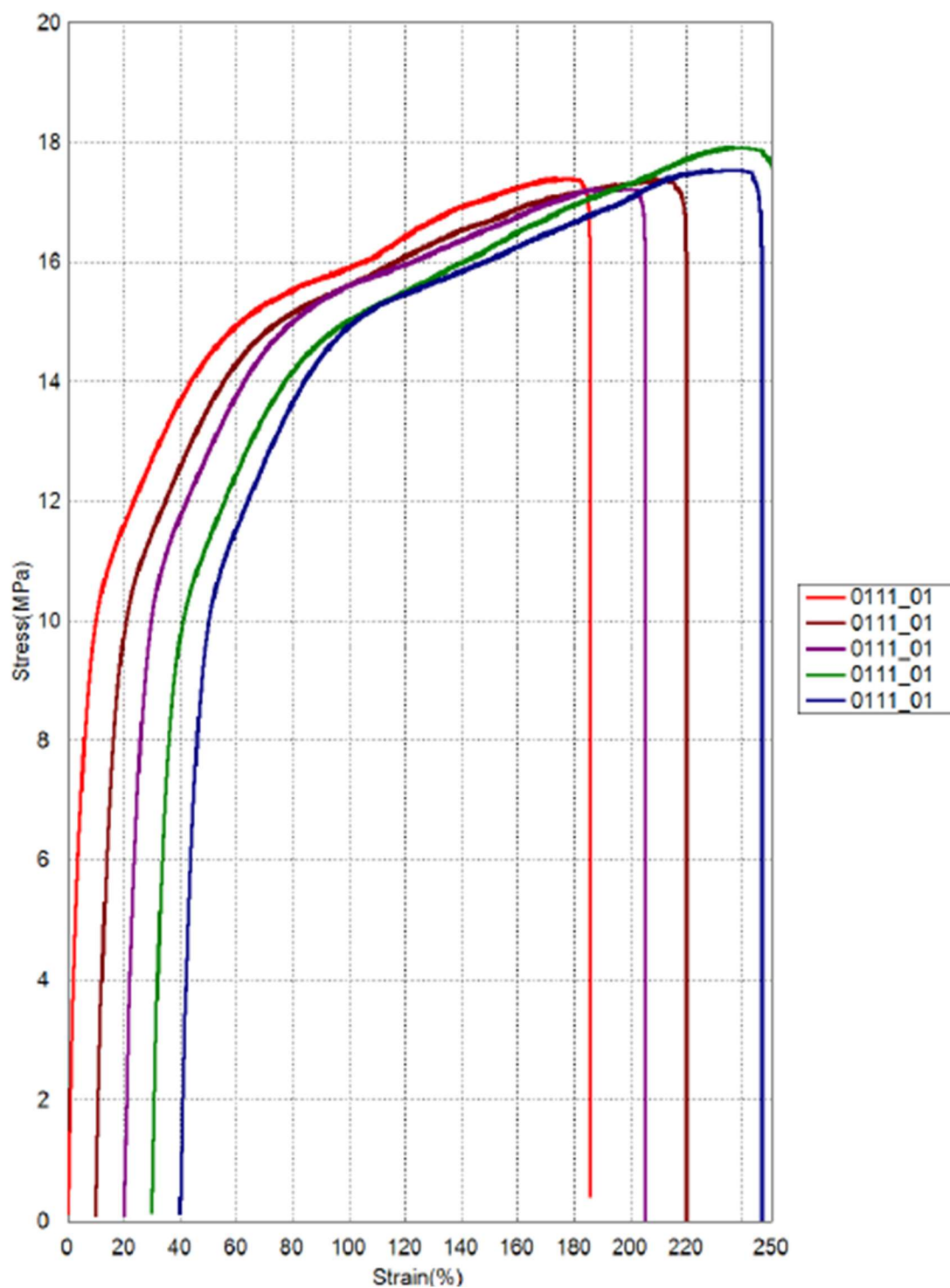
ISO - International Standard Organisation
ASTM - American Society for Testing Materials
ISSC - International Sustainability and Carbon Certification
FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov
PVC - polivinilklorid
PE - polietilen
LDPE - polietilen nizke gostote
LLDPE - linearni polietilen nizke gostote
mLLDPE - metalocenski linearni polietilen nizke gostote
HDPE - polietilen visoke gostote
MDPE - polietilen srednje gostote
VLDPE - polietilen zelo nizke gostote
PCR - Post Consumer Regranulate
PIR - Post Industrial Regranulate
PP - polipropilen
EPDM - Ethylene Propylene Diene Monomer
DSC - Differential Scanning Calorimetry
TGA - Thermogravimetric Analysis
AO - antioksidant
UV - Ultraviolet – ultra vijolično
DSC OIT - Differential Scanning Calorimetry Oxidation Induction Time

PRILOGE**Priloga 1: Grafi merjenja natezne trdnosti**

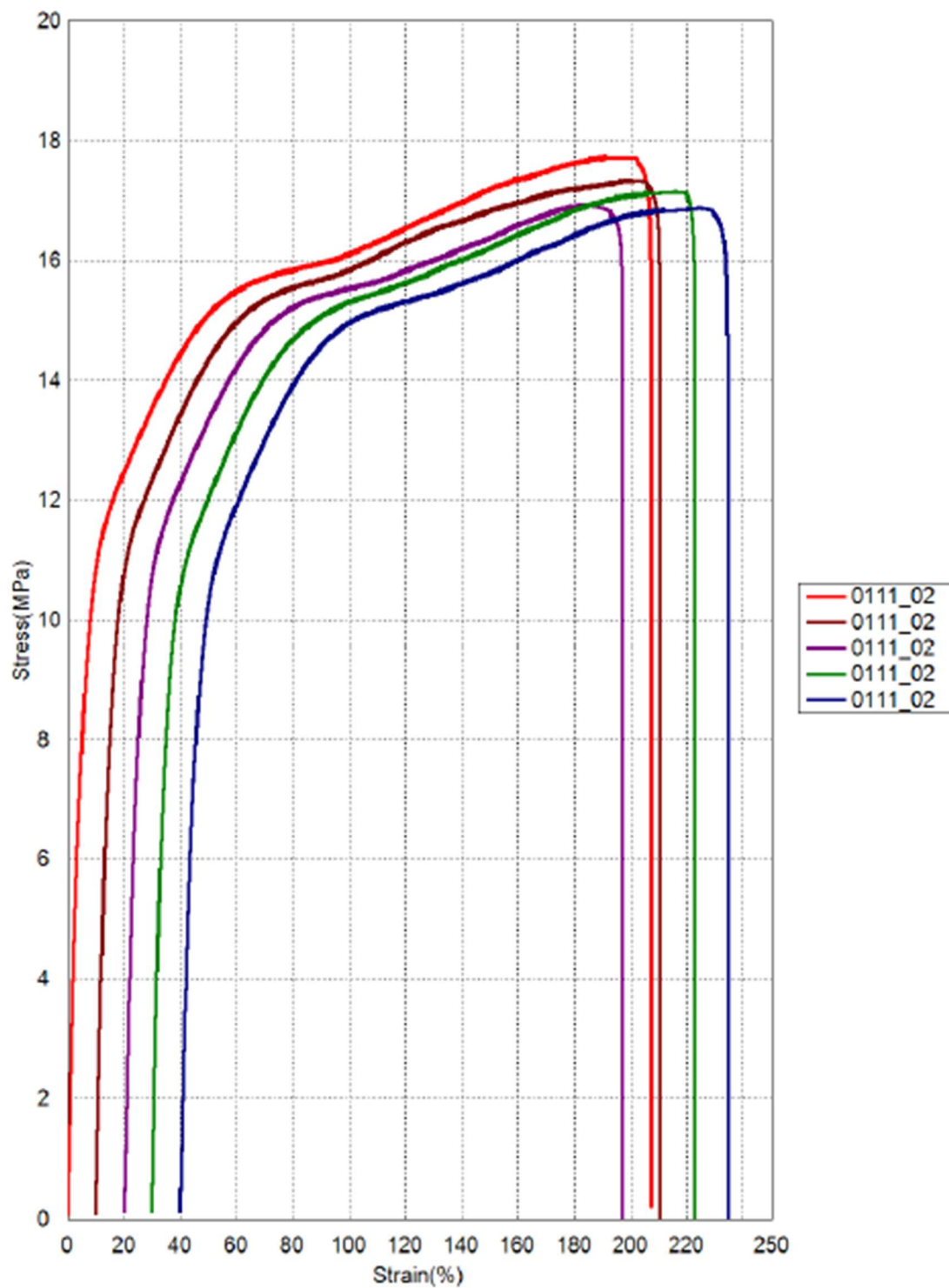
Slika 18: Graf natezne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_REF



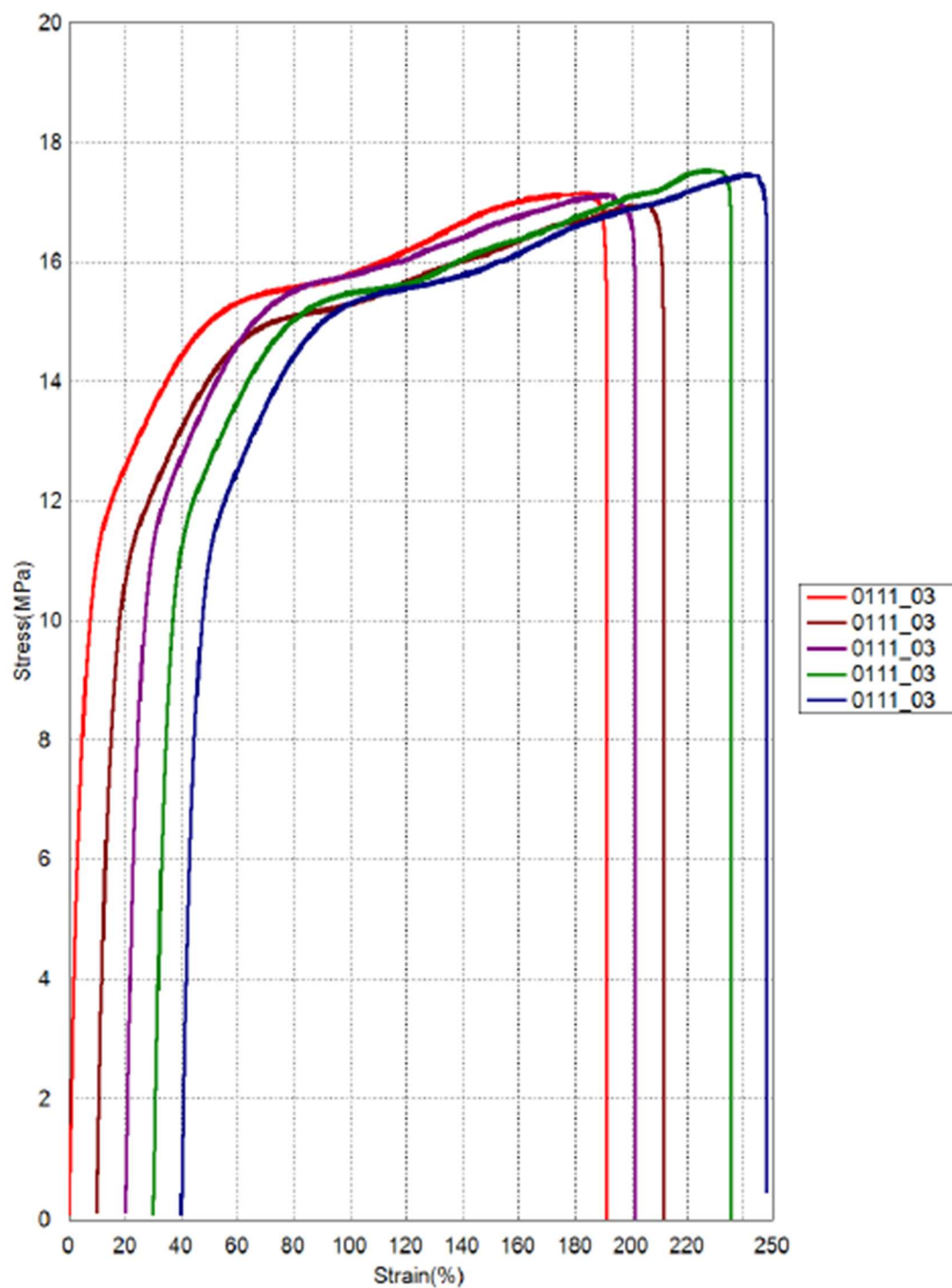
Slika 19: Graf natezne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_00



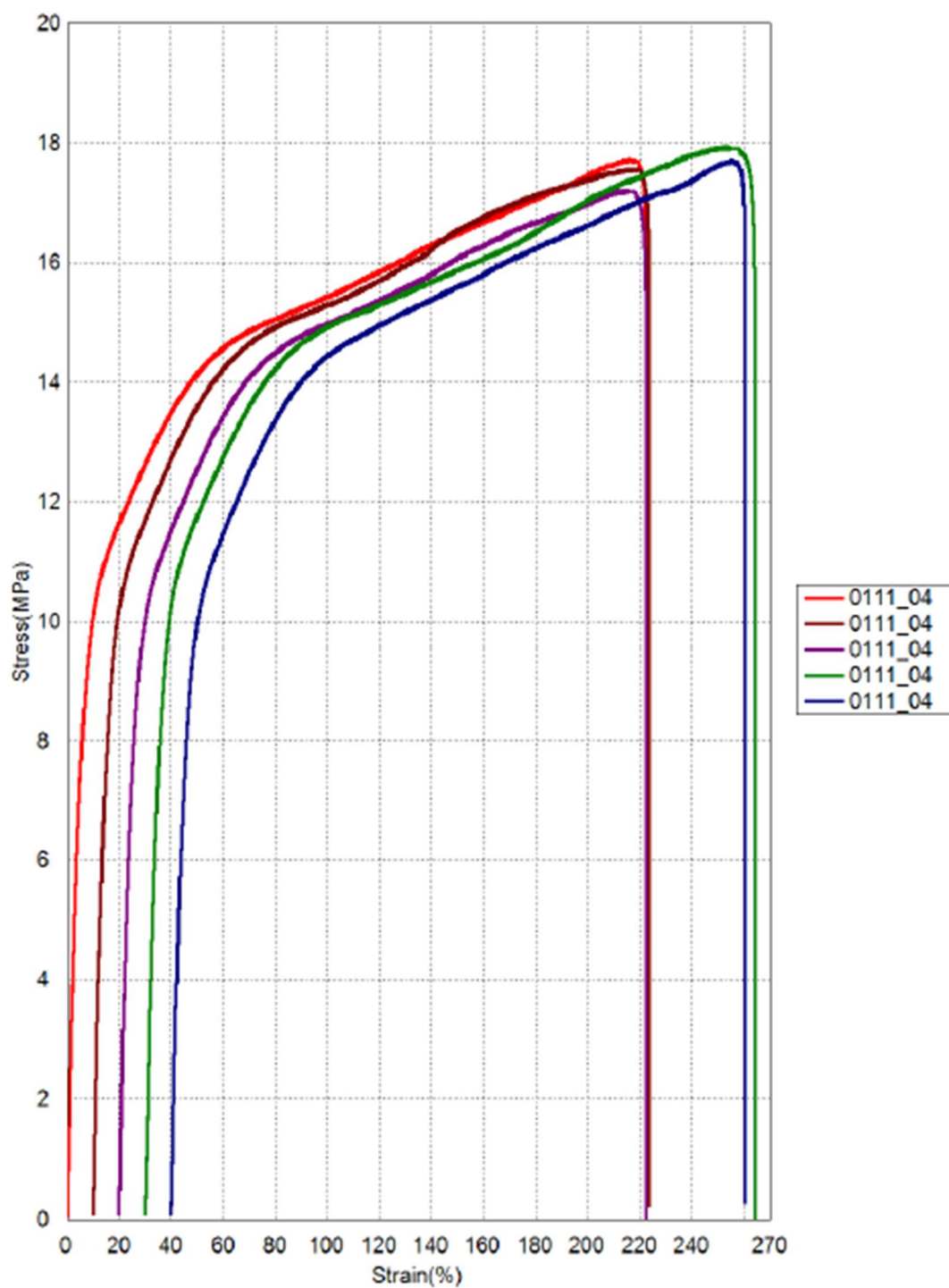
Slika 20: Graf natezne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_01



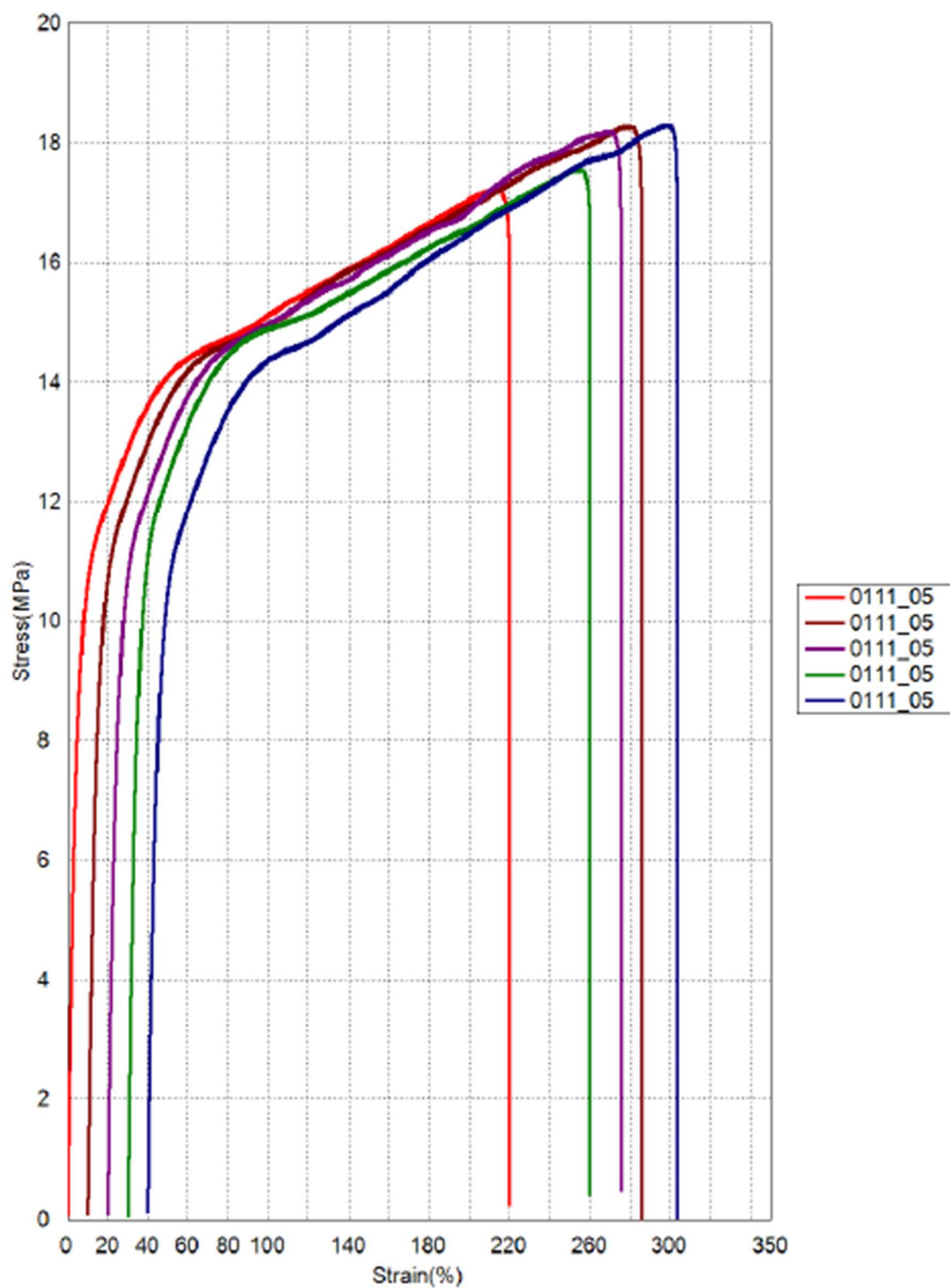
Slika 21: Graf natezne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_02



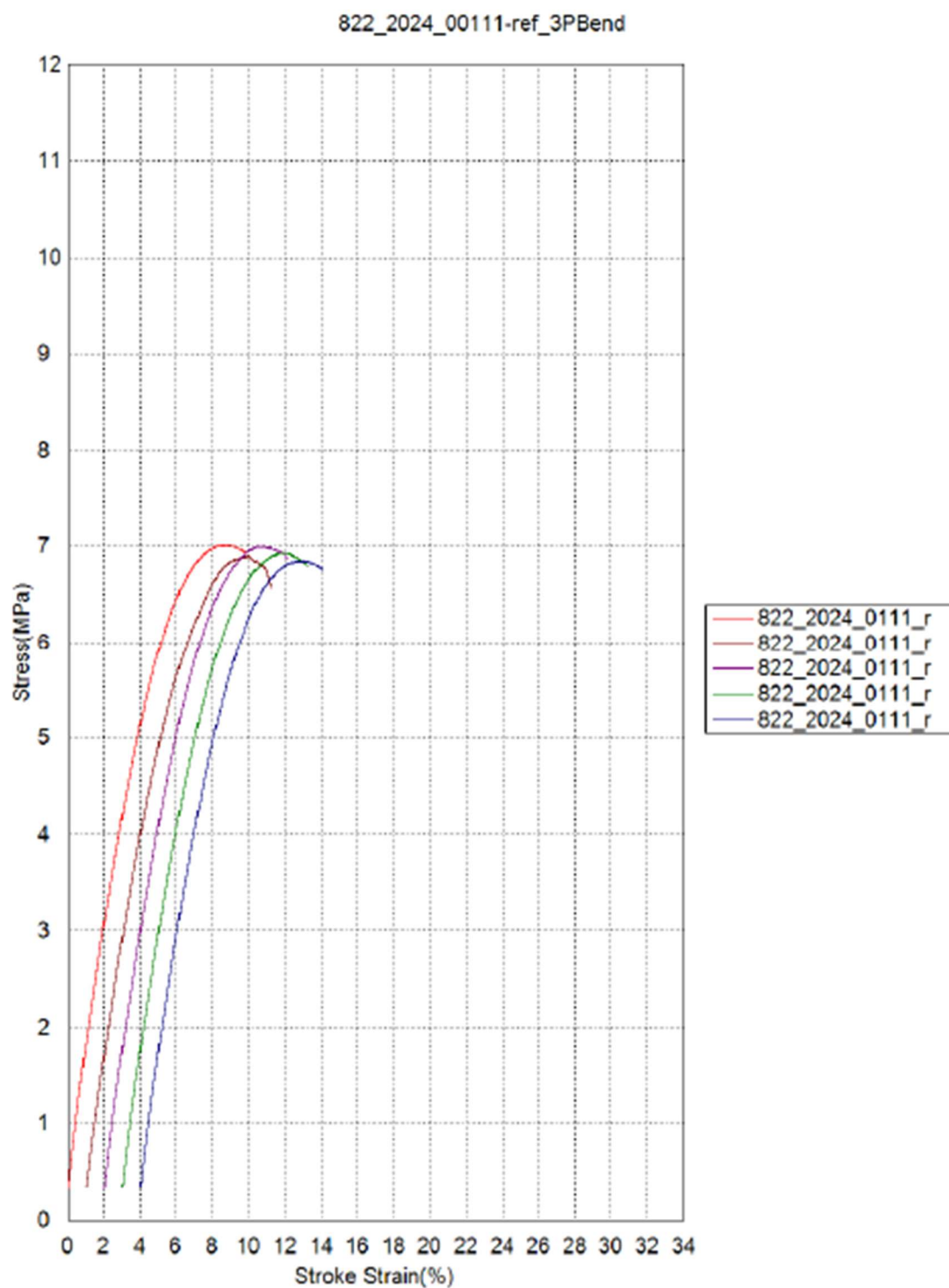
Slika 22: Graf natezne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_03



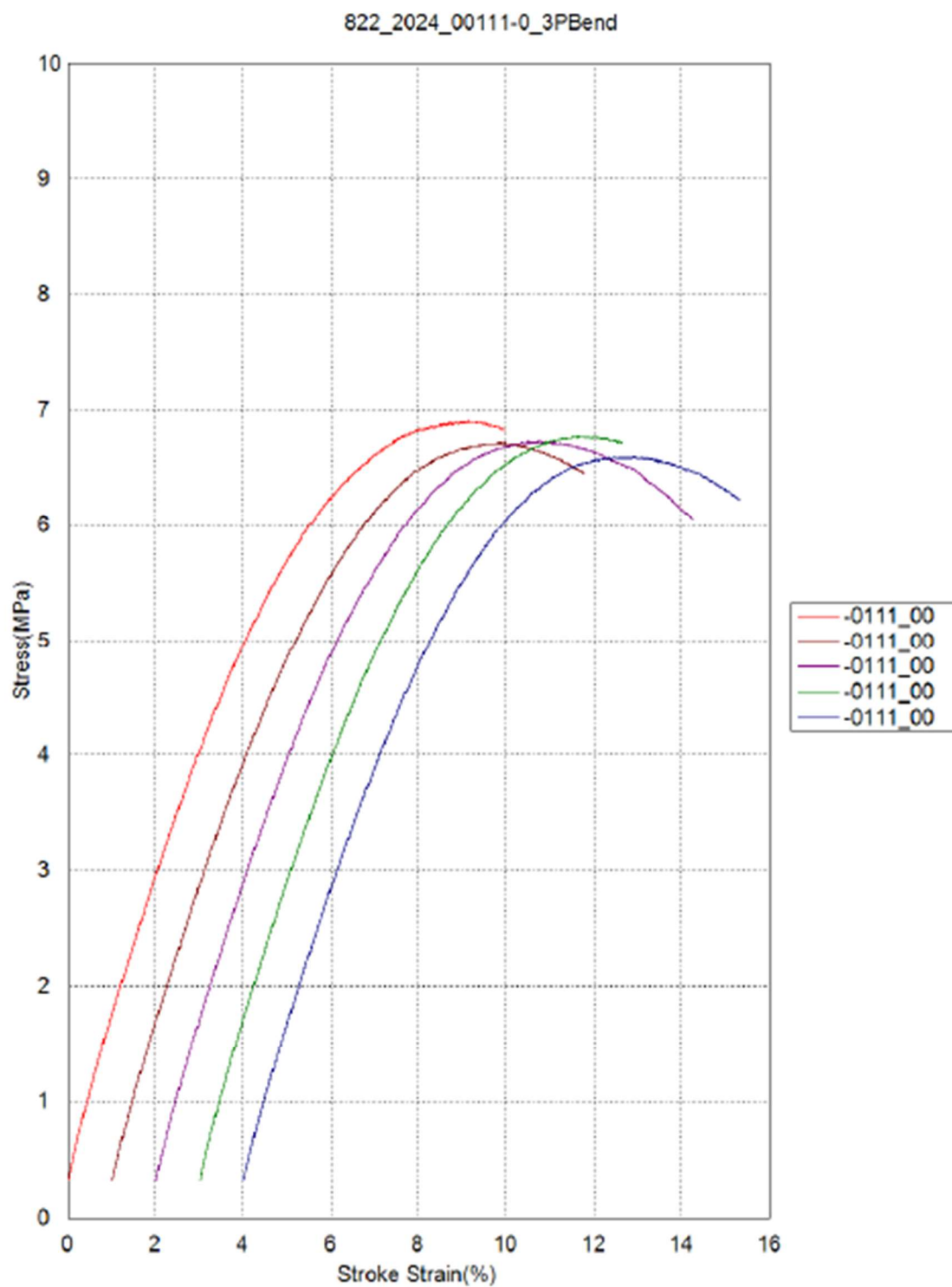
Slika 23: Graf natezne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_04



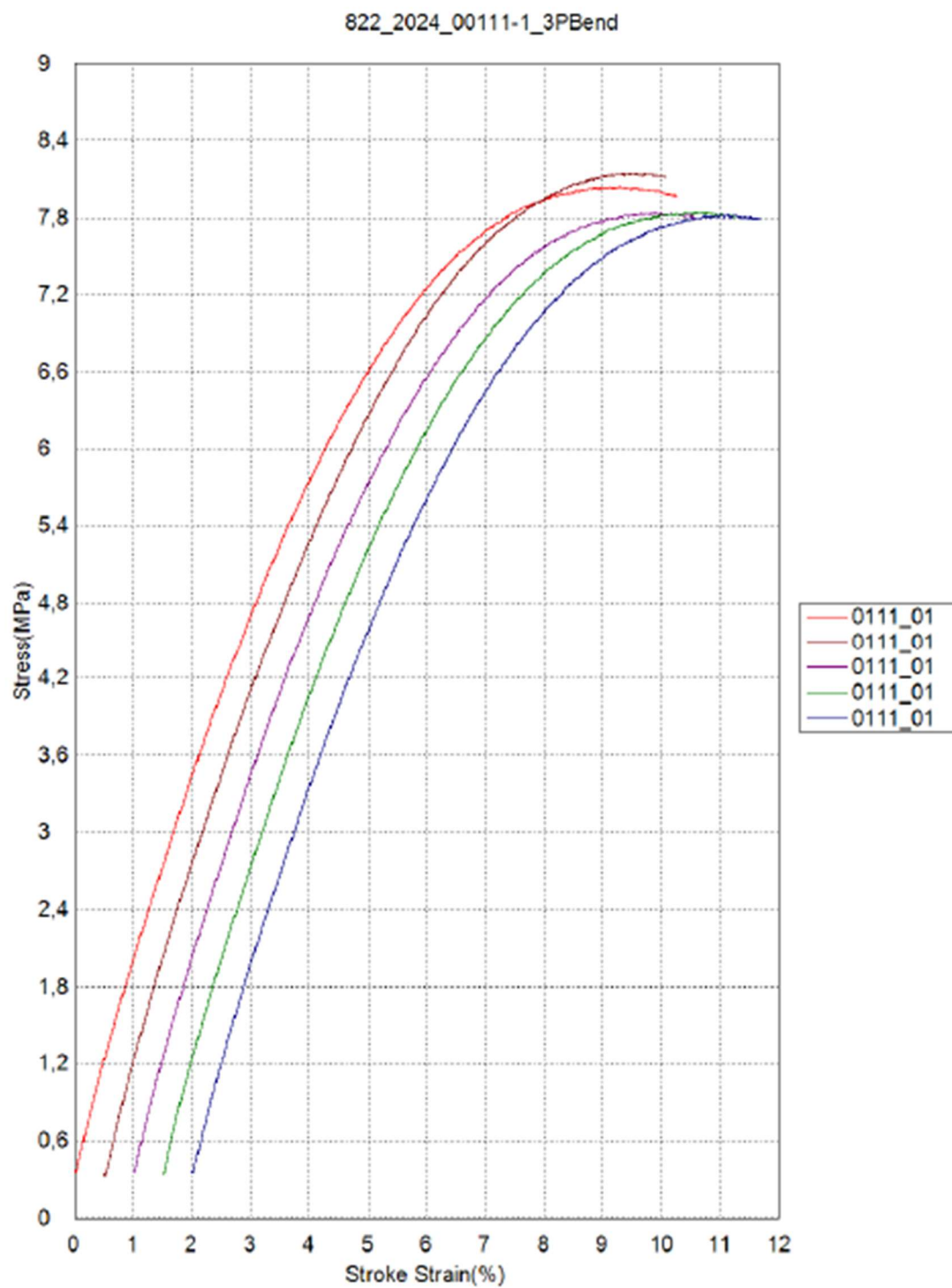
Slika 24: Graf natezne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_05

Priloga 2: Grafi upogibnih testov

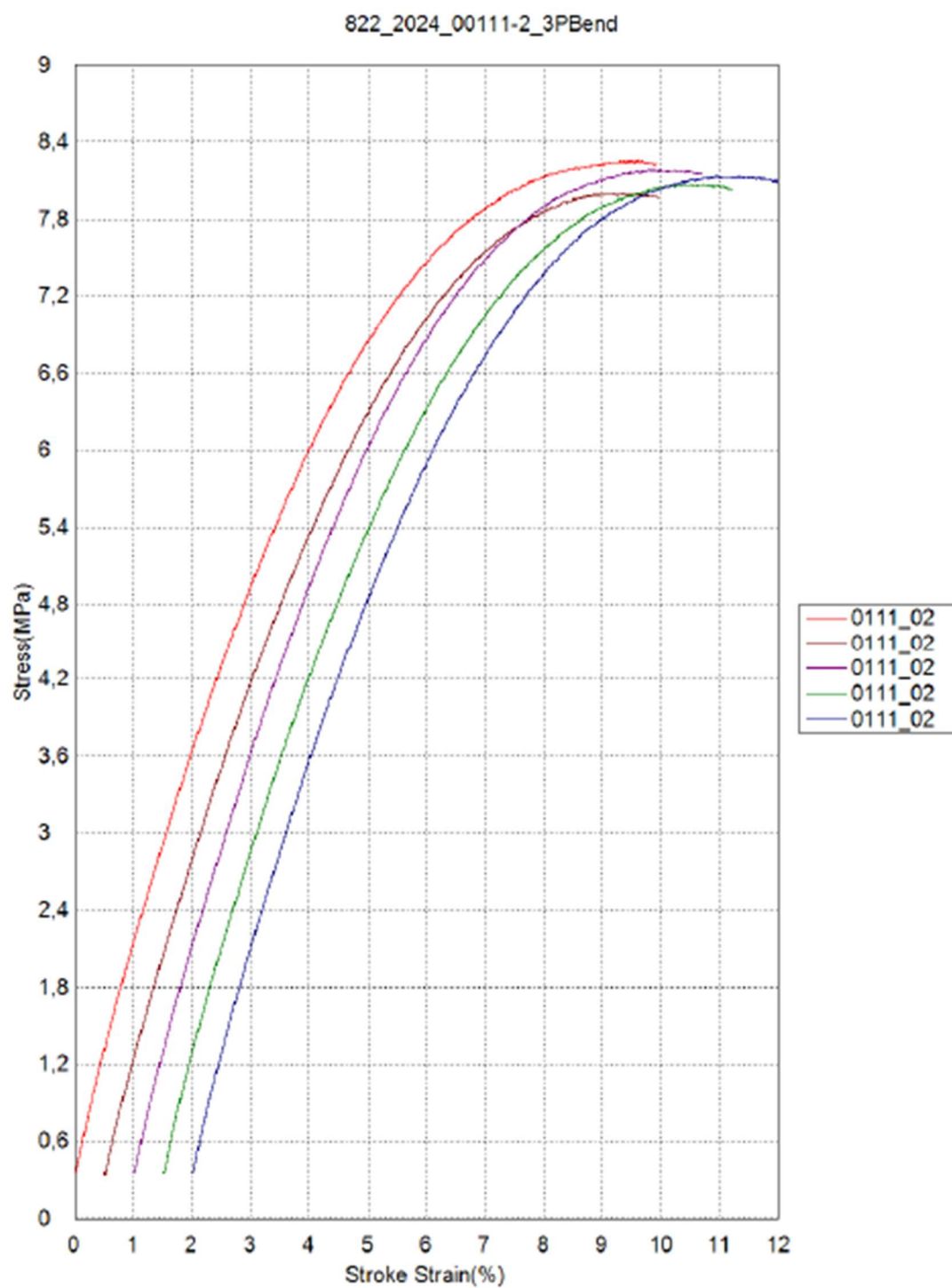
Slika 25: Graf upogibne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_REF



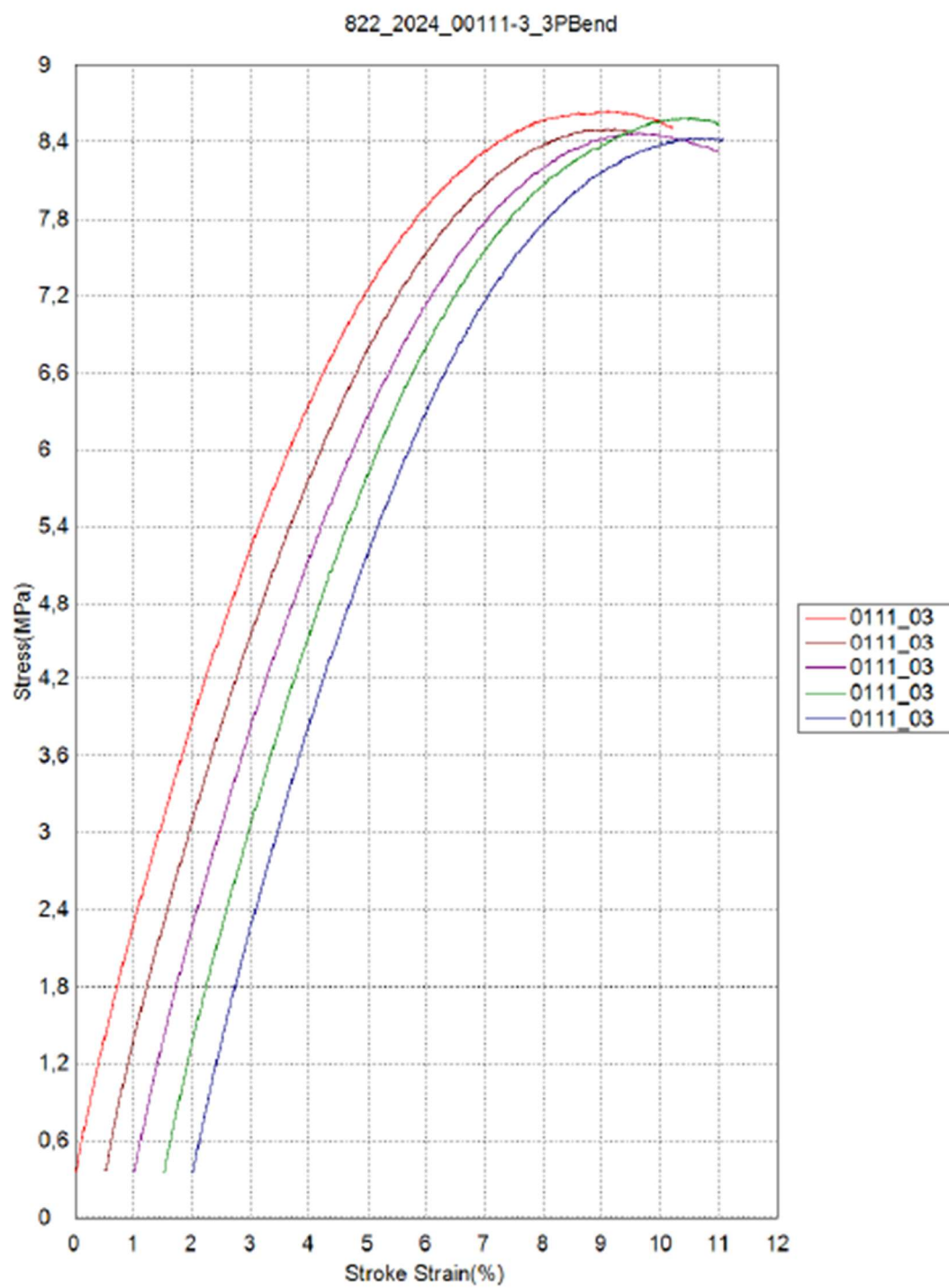
Slika 26: Graf upogibne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_00



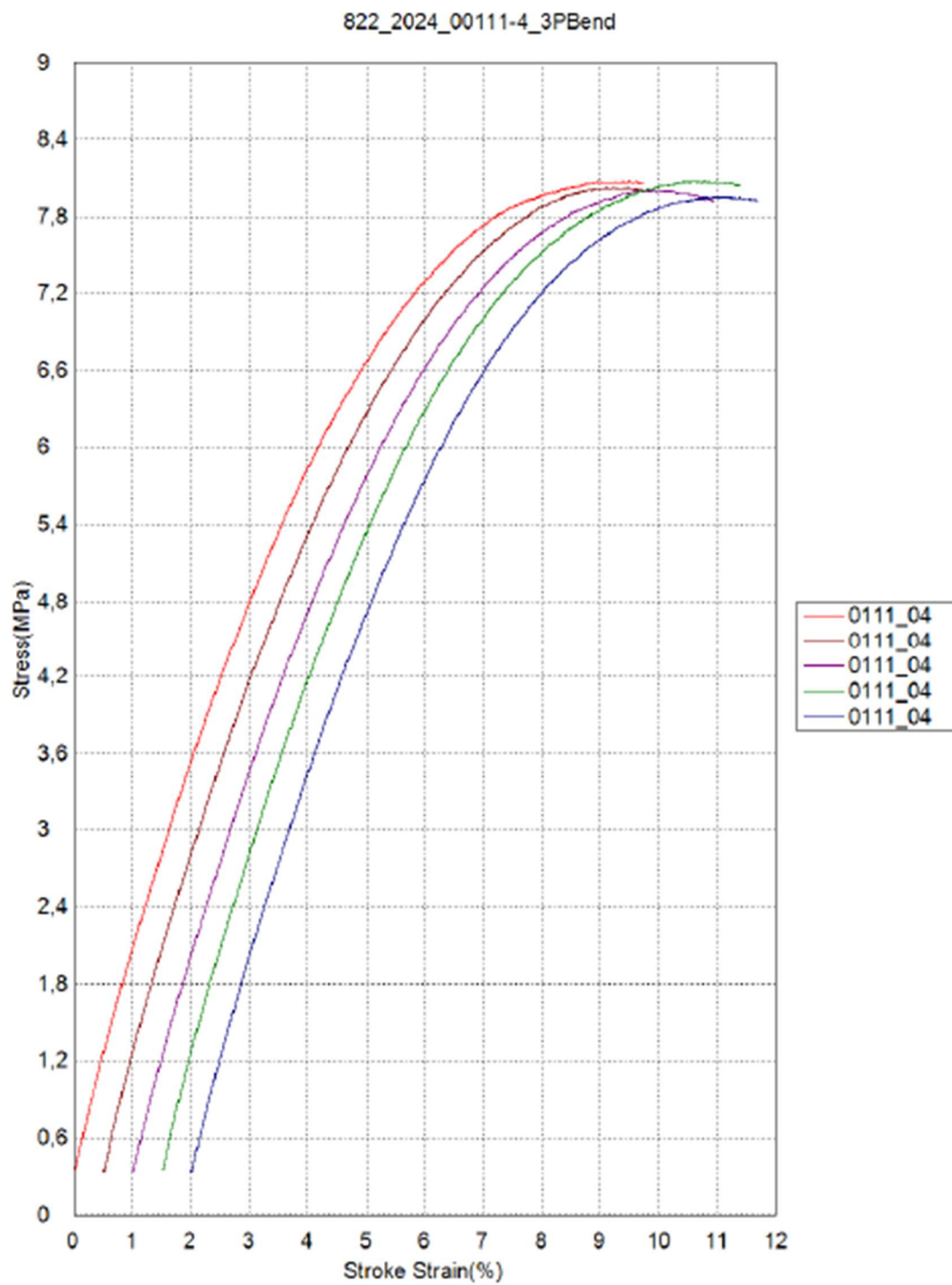
Slika 27: Graf upogibne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_01



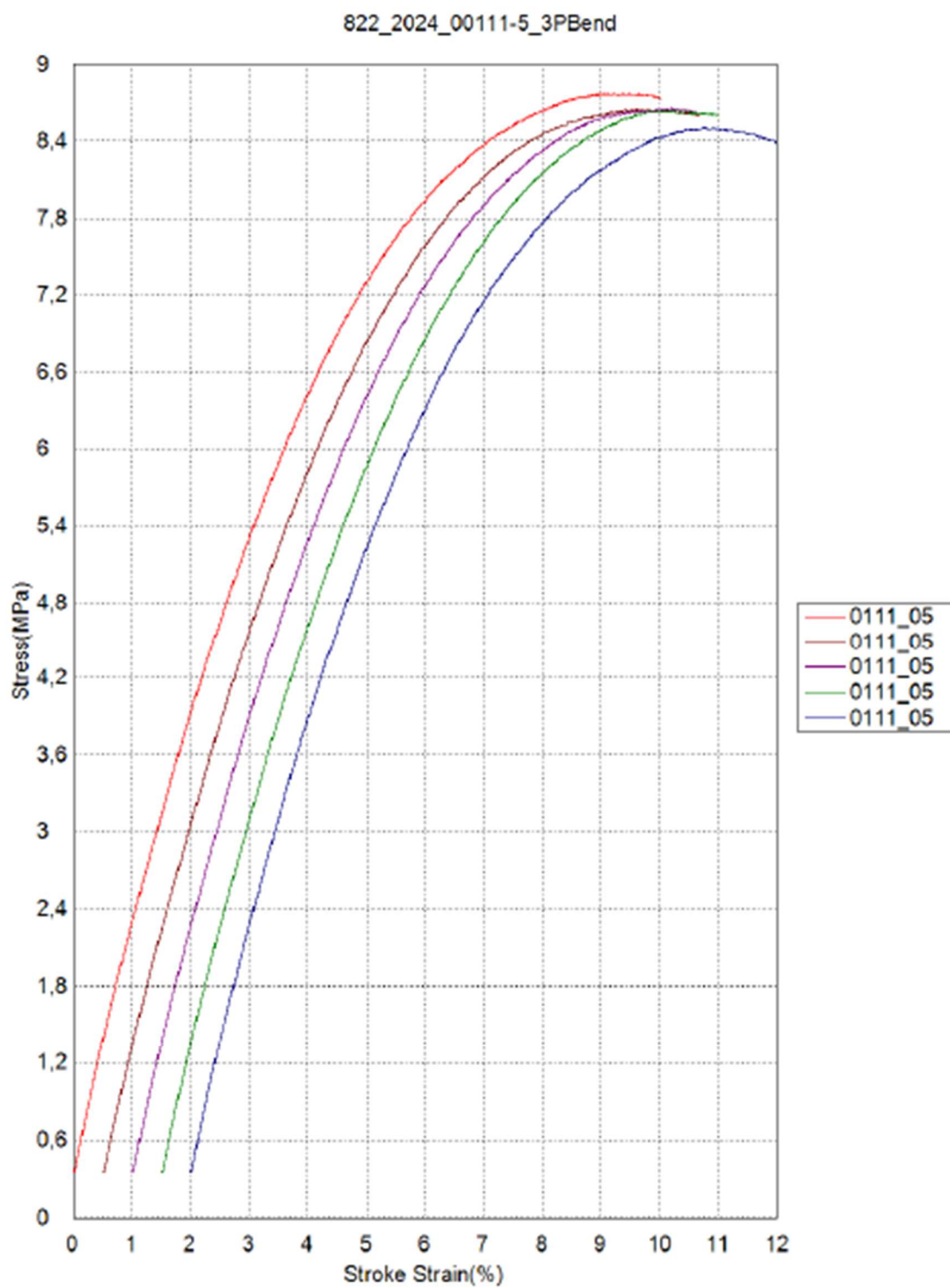
Slika 28: Graf upogibne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_02



Slika 29: Graf upogibne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_03

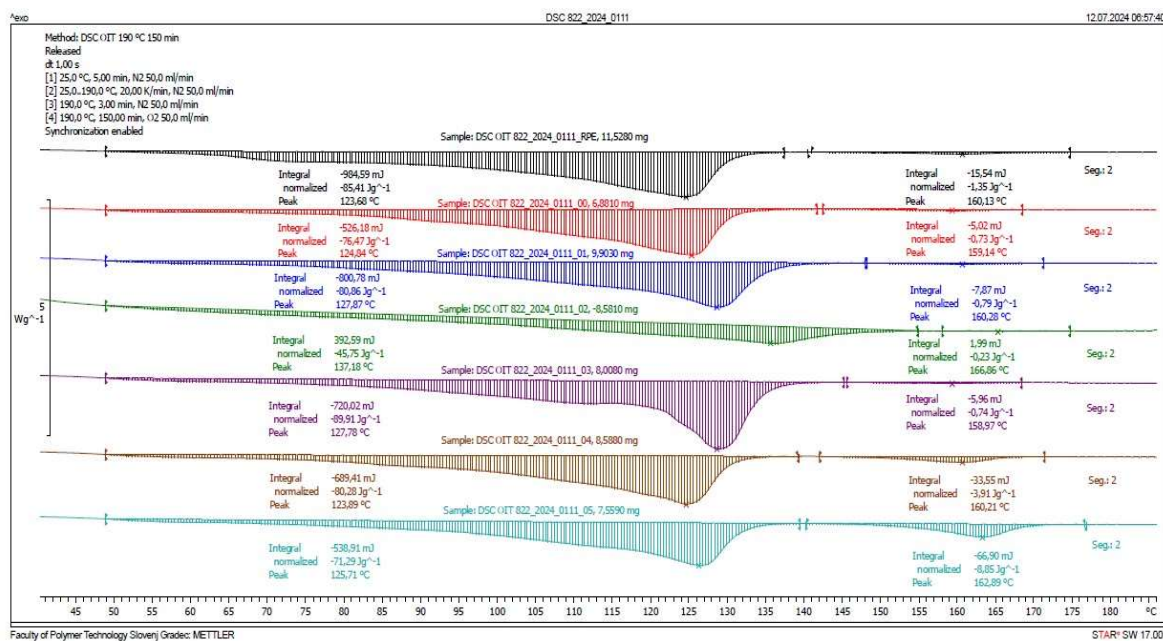


Slika 30: Graf upogibne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_04

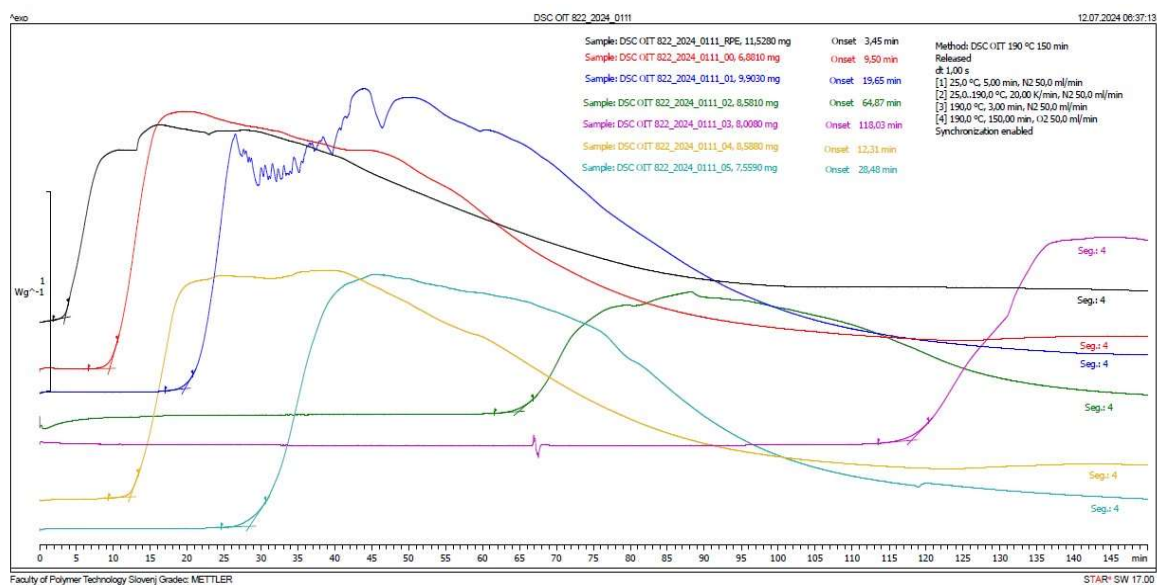


Slika 31: Graf upogibne trdnosti za vzorec 822_2024_0111_05

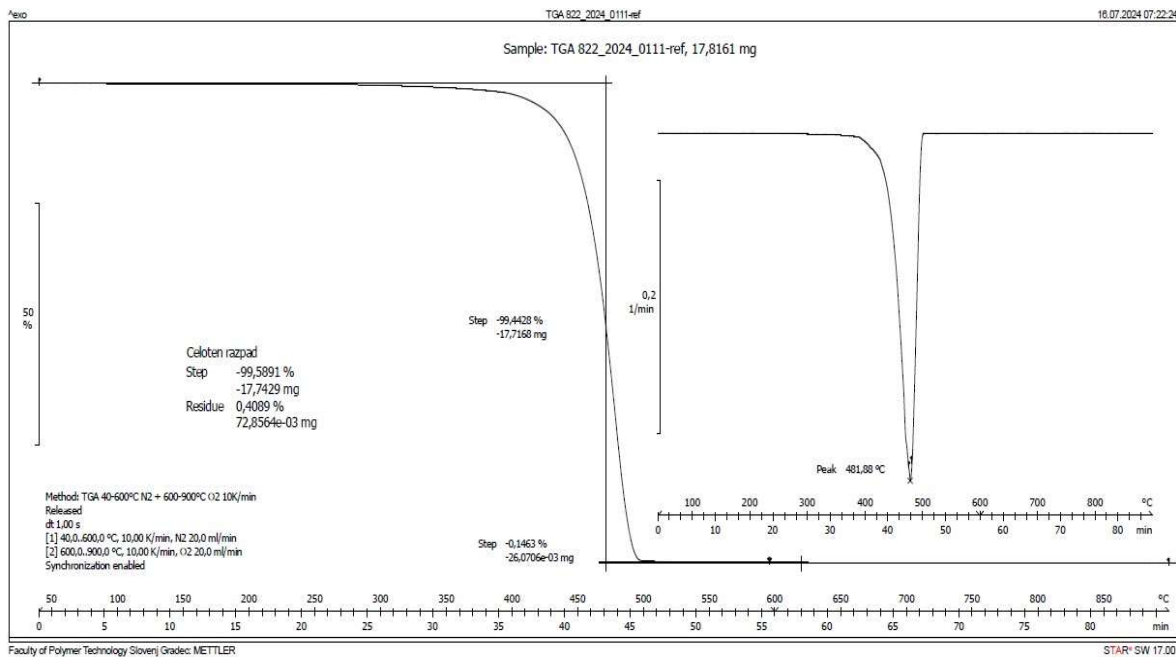
Priloga 3: Grafi termičnih analiz



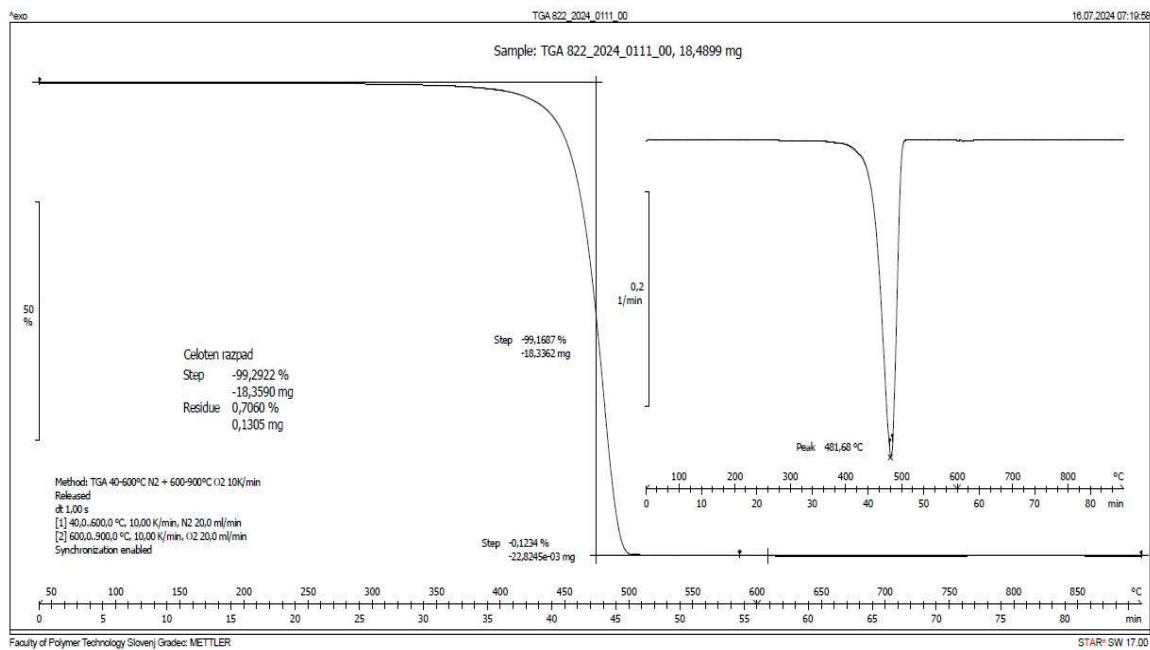
Slika 32: Grafi DSC analize



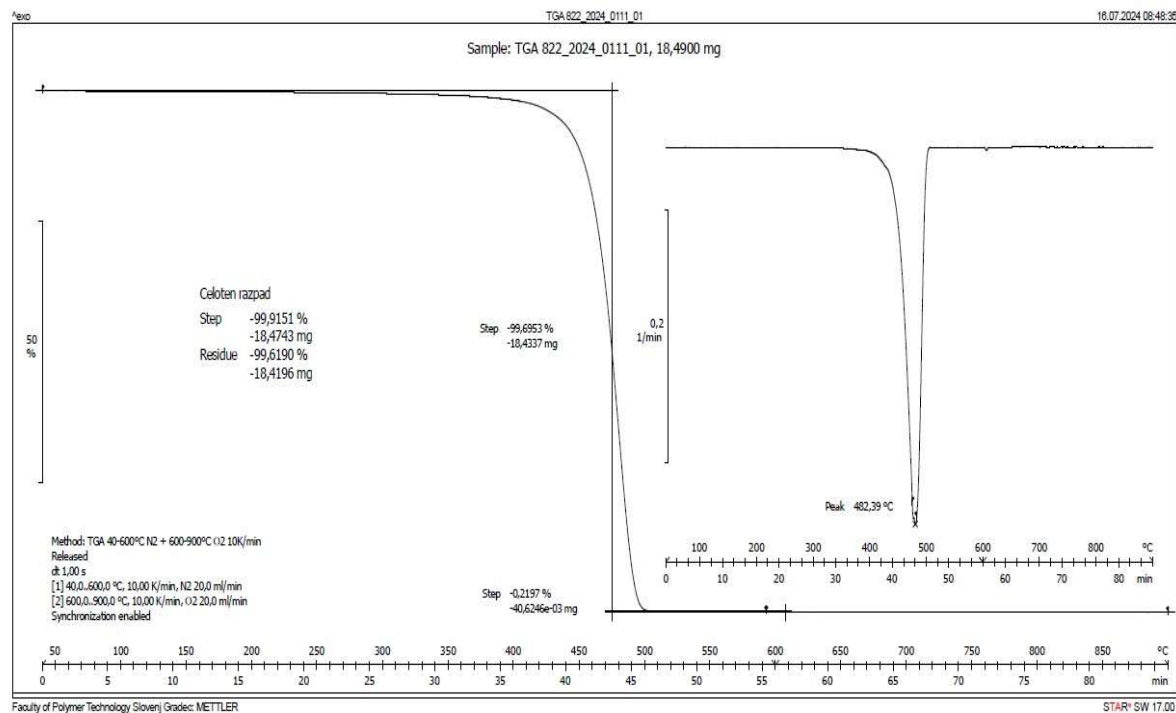
Slika 33: Grafi DSC OIT analize



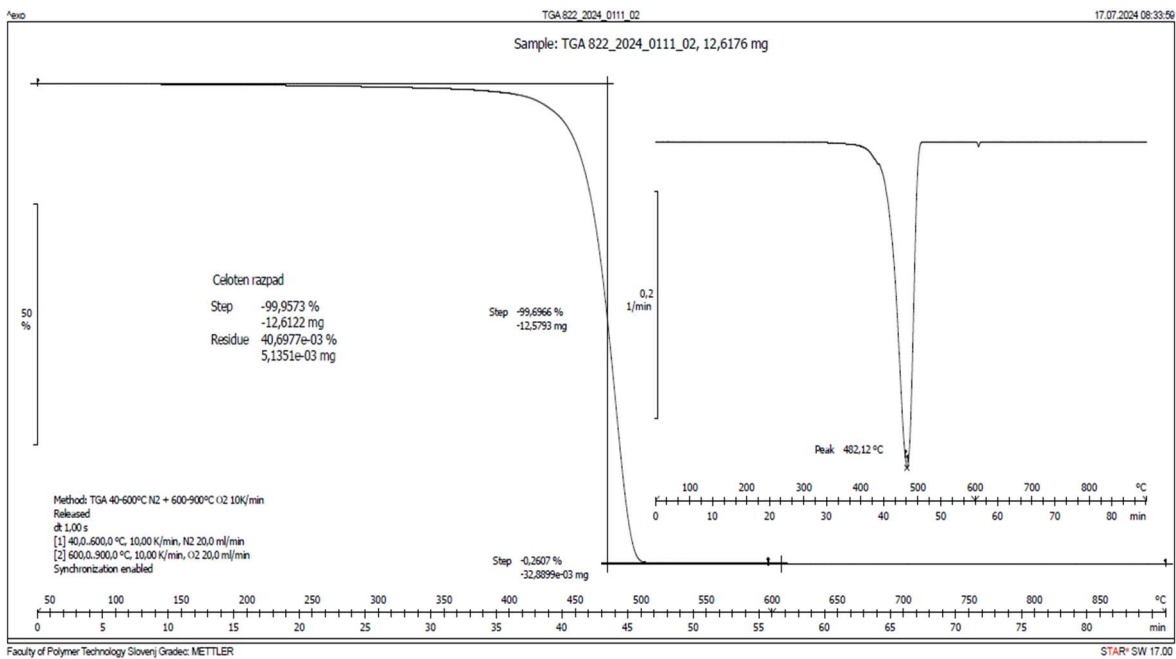
Slika 34: Graf TGA analize za vzorec 822_2024_0111_REF



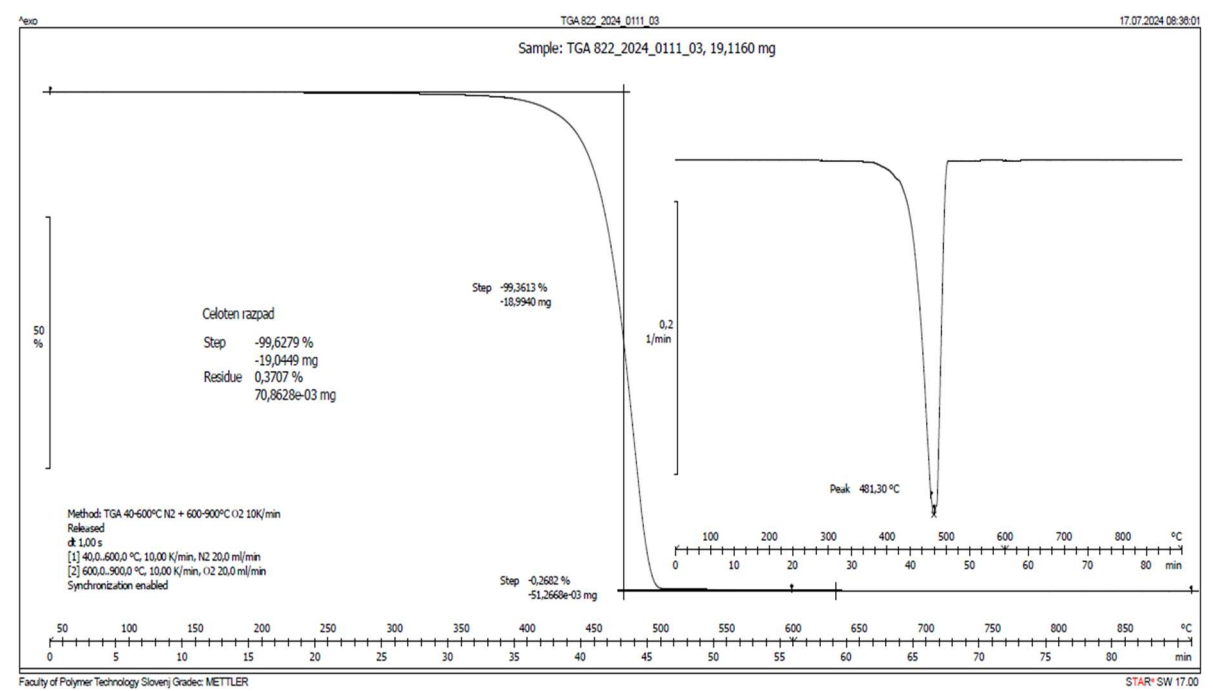
Slika 35: Graf TGA analize za vzorec 822_2024_0111_00



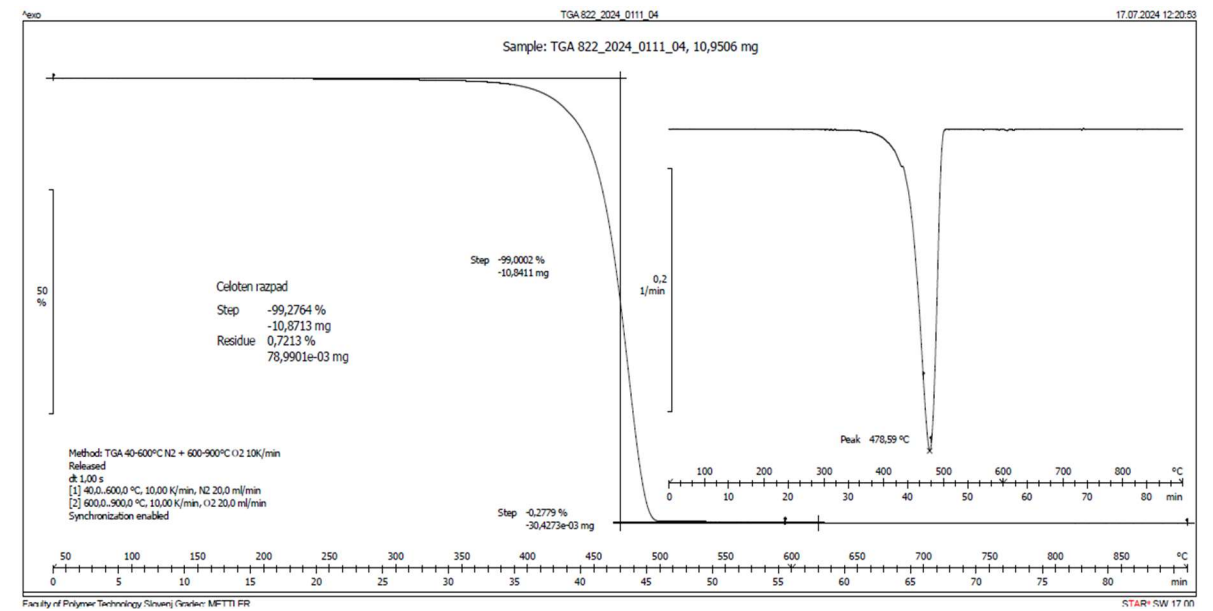
Slika 36: Graf TGA analize za vzorec 822_2024_0111_01



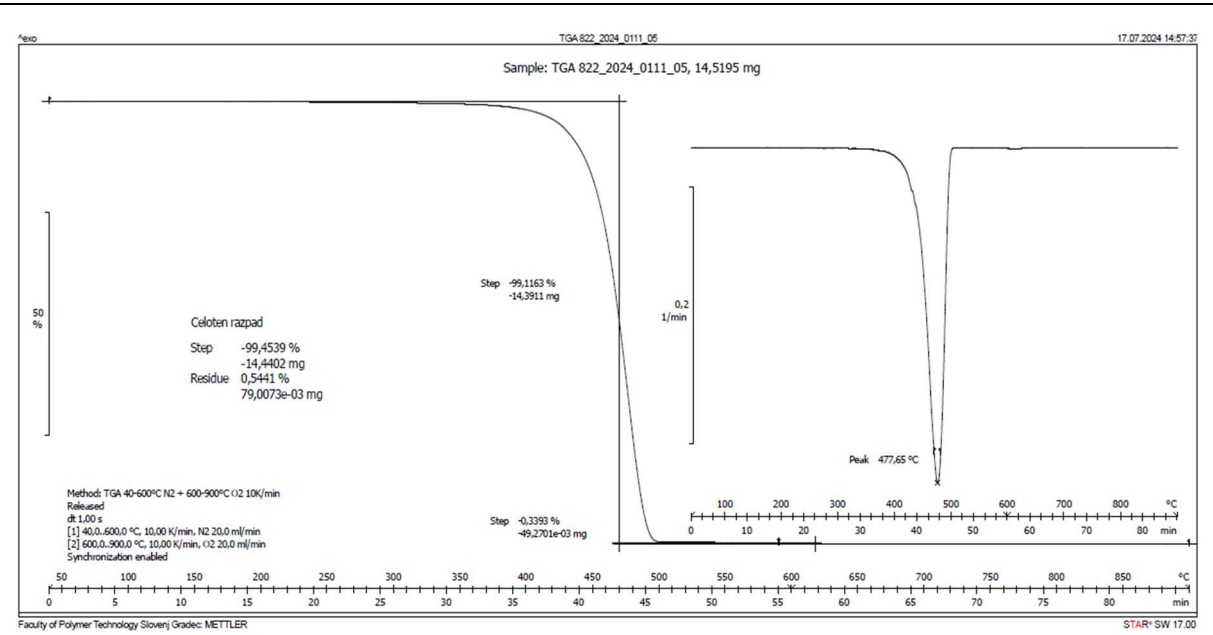
Slika 37: Graf TGA analize za vzorec 822_2024_0111_02



Slika 38: Graf TGA analize za vzorec 822_2024_0111_03



Slika 39: Graf TGA analize za vzorec 822_2024_0111_04



Slika 40: Graf TGA analize za vzorec 822_2024_0111_04