

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Bojan VEGI

VPLIV SUŠENJA GRANULATA NA LASTNOSTI BRIZGANIH KOSOV

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

VPLIV SUŠENJA GRANULATA NA LASTNOSTI BRIZGANIH DELOV

Diplomsko delo

Študent:	Bojan VEGI
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	viš. pred. Silvester BOLKA

Slovenj Gradec, september 2024

IZJAVA

Podpisani/a Vegi Bojan 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

Zahvalil bi se svojemu mentorju, viš. pred. Silvestru Bolki, za pomoč pri pisanju ter izvedbi diplomskega dela. Zahvala gre tudi laboratoriju Fakultete za tehnologijo polimerov, še posebej laborantu Rajku Bobovniku za pomoč pri izvedbi eksperimentalnega dela. Prav tako gre zahvala mojim bližnjim 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. Vendar so izražena stališča in mnenja izključno avtorjev in ne odražajo nujno stališč in mnenj Evropske unije ali Izvajalske agencije Evropskega sveta za inovacije in MSP (EISMEA). Niti Evropska unija niti organ, ki dodeljuje sredstva, zanje ne moreta biti odgovorna.



**Funded by
the European Union**

POVZETEK

Vpliv sušenja granulata na lastnosti brizganih kosov

V diplomskem delu smo največji poudarek pri raziskovanju namenili sušenju granulata pred procesom predelave. Zanimalo nas je ali samo sušenje granulata vpliva na končne mehanske in termične lastnosti izdelanega kompozitnega materiala. Material, katerega smo uporabili za sušenje s tremi različnimi tipi sušenja, je poliamid 6 (PA6). Za PA6 je znano, da lahko absorbira večjo količino vode, zato je bila vsebnost vlage v materialu pomemben dejavnik našega eksperimentalnega dela. Izdelali smo kompozitni material, pri katerem smo za matrico uporabili PA6 z vsebnostjo vlage pod 0,02 %, kar smo na začetku s sušenjem materiala želeli tudi doseči. Kot ojačevalo kompozita smo uporabili steklena vlakna recikliranega duroplastičnega kompozita. Izdelali smo šest različnih vzorcev, ki so se med seboj razlikovali po načinu sušenja in sestavi zmesi, katere smo uporabili pri izdelavi naših vzorcev. Vzorce smo karakterizirali z mehanskimi in termičnimi analizami z namenom, da iz rezultatov analiz poskušamo ugotoviti kakšen vpliv ima sušenje granulata na lastnosti izdelanega kompozita.

Ključne besede:

Poliamid, poliamid 6, steklena vlakna, kompozit, vlaga, sušenje materiala, sušilnik

SUMMARY

The effect of granulate drying on the properties of the injection molded parts.

In the thesis, the main focus of the research was on the drying of the granulate prior to processing. We were interested in whether the drying of the granulate itself influences the final mechanical and thermal properties of the composite material produced. The material we used for drying with three different types of drying is polyamide 6 (PA6). PA6 is known to be able to absorb a higher amount of water, so the moisture content of the material was an important factor in our experimental work. We have produced a composite material using PA6 as the matrix with a moisture content below 0.02%, which is what we initially wanted to achieve by drying the material. We used glass fibres from recycled duroplastic composite as reinforcing agent of the composite. Six different samples were produced, differing in the drying method and the composition of the mixtures used to produce our samples. Samples were characterised by mechanical and thermal analyses in order to try to determine from the results of the analyses what effect the drying of the granulate has on the properties of the composite produced.

Keywords:

Polyamide, polyamide 6, glass fibres, composite, moisture, drying the material, dryer

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Poliamid	3
2.1.1	Vrste poliamidov	4
2.2	Sušenje termoplastov	4
2.2.1	Sušilci za sušenje granulirane plastike	6
2.3	Kompozitni materiali	9
3	EKSPERIMENTALNI DEL	11
3.1	Uporabljeni materiali	11
3.1.1	Poliamid 6	11
3.1.2	Steklena vlakna	11
3.1.3	Kompatibilizator	12
3.1.4	Dodatek Cesa Slip	12
3.2	Sušenje materiala	12
3.3	Sestava kompozita	16
3.4	Ekstrudiranje in brizganje	17
3.5	Karakterizacijske metode	19
3.5.1	Natezni test	19
3.5.2	Upogibni test	20
3.5.3	Udarna trdnost (žilavost) po Charpyju	21
3.5.4	Diferenčna dinamična kalorimetrija	23
3.5.5	Termogravimetrična analiza	23
3.5.6	Dinamična mehanska analiza	23
3.5.7	Indeks tečenja taline	24
3.5.8	Optična mikroskopija	25
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	26
4.1	Natezne lastnosti	26
4.2	Upogibne lastnosti	26
4.3	Udarna trdnost oz. žilavost	27
4.4	Analiza DSC	27
4.5	Analiza TGA	28
4.6	Analiza DMA	29
4.7	Analiza MFI	29
4.8	Optično mikroskopiranje	30
5	SKLEP	32
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	34
	SEZNAM SLIK	36
	SEZNAM TABEL	38
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	39

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	40
PRILOGE	41
Priloga 1: Grafi nateznih testov	41
Priloga 2: Grafi upogibnih testov	47
Priloga 3: Grafi DSC analize	53
Priloga 4: Grafi analiz TGA	55
Priloga 5: Grafi DMA analiz	57
Priloga 6: Optična mikroskopija	60

1 UVOD

Poliamid sestavlja skupino materialov s pretežno linearno strukturo, za katero je značilna ponavljajoča se amidna skupina. Poliamid nastaja s polimerizacijo diamina in aminokislin. Zaradi polarne strukture poliamid povzroča nastanek sekundarnih vodikovih vezi med polimernimi verigami. Te sekundarne vezi povzročijo polkristalno strukturo, s tem pa visoko trdnost, visoko togost, dobro žilavost, transparentnost in dobro odpornost proti abraziji. Če poliamidu dodamo steklena vlakna, pa s tem še znatno povečamo trdnost, togost, temperaturo toplotne deformacije in odpornost proti obrabi. V primeru poliamida 6 (PA6), za razliko od drugih polimerov, to dosežemo brez izgube udarne trdnosti, vendar se deformacija pri zlomu zmanjša. Na splošno je treba poliamid previdno uporabljati pri aplikacijah, kjer se pričakuje prisotnost vode. Razlog za to je njihova visoka sposobnost absorpcije vode, kar je lahko velika pomanjkljivost, saj voda v materialu ne spremeni le njegovih mehanskih lastnosti, ampak tudi geometrijske dimenzije [1]. Zato je potrebno pred samimi predelavami zagotoviti dobro osušenost materiala, največkrat s sušenjem granulata v sušilnikih. Sušenje granulata pred predelavo je pomemben del priprave materiala na brizganje. V primeru polimernih materialov je namen zmanjšati ali odpraviti zaplete, ki jih lahko povzroči prevelika količina vlage v plastičnem materialu. Stopnja vlage vpliva na kakovost oblikovanega dela, prav tako pa vpliva na čas sušenja in tehnologijo sušenja [2]. Sušenje polimera pred predelavo ohranja zmogljivostne značilnosti uporabljenega materiala, z zmanjšanjem količine odpadnega materiala pa se izognemo dodatnim stroškom, zato ga je mogoče upoštevati kot strategijo za ohranjanje konkurenčnosti. Pri poliamidih, predelanih z brizganjem, pri temperaturah znatno nad temperaturo taljenja, odvečna vlaga povzroči hidrolizno razgradnjo, izgubo fizikalnih lastnosti in krhkost materiala. Prav tako se lahko pojavijo slabe mehanske lastnosti med uporabo, zlasti pri nizkih temperaturah uporabe [3]. Polimerni kompoziti so kompoziti, ki so sestavljeni iz dveh različnih materialov. Sestavljen je iz matrice in ojačevala. V našem primeru je matrica poliamid 6, za ojačevalo pa smo izbrali steklena vlakna. Ojačitev s steklenimi vlakni prinaša veliko prednosti, kot so povečana togost in trdnost. Zaradi prisotnosti steklenih vlaken je material manj podvržen krčenju med ohlajanjem, zaradi tega pa se poveča dimenzijska stabilnost. Steklena vlakna povečajo odpornost materiala na udarce, kar podaljšuje življenjsko dobo izdelkov iz tega kompozita. Cilj diplomskega dela je bil ugotoviti, kako sušenje vpliva na lastnosti končnega izdelka. Pri tem smo uporabili tri različne sušilnike z različnimi tipi sušenja. Zagotoviti smo želeli čim manjšo vsebnost vlage pri poliamidu 6 pred samimi procesi predelave. Kompozitni material smo izdelali na Fakulteti za tehnologijo polimerov na tamkajšnjem kompavnderju. Za vsak sušilec posebej smo na brizgalnem stroju nabrizgali testne epruvete, katere smo v laboratoriju med seboj primerjali s termičnimi in mehanskimi analizami. Predpostavili smo, da bomo z dodatkom zmletega odpadnega duroplastičnega kompozita, kot ojačevala, termoplastični matrici izboljšali mehanske lastnosti termoplastičnega kompozitnega materiala, kot so togost, trdnost in temperaturna obstojnost. Pri samem delu pričakujemo probleme predvsem pri zagotavljanju dobre interakcije med matrico in ojačitvijo. Težave pričakujemo tudi pri sušenju, pri zagotavljanju enake stopnje

vlažnosti termoplastičnega kompozita v različnih sušilcih. Nižja vlažnost termoplastičnega kompozita lahko negativno vpliva na mehanske lastnosti. Prav tako se nam lahko pri daljšem sušenju material razbarva ali spremeni svojo prvotno obliko.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Poliamid

Poliamid (PA) je polimer s karakterističnimi amidnimi vezmi -CONH- v makromolekulah. Poliamid ima na splošno dobre termomehanske lastnosti, kot so visoka temperatura mehčanja, visoka temperatura termične razgradnje, visoka togost. Naštete lastnosti omogočajo široko uporabo predvsem za zahtevne polimerne izdelke [4].

Po strukturi razlikujemo dve skupini PA [5]:

- če polimerizira en monomer, dobimo tipe PA6, PA11 in PA12. Številke pomenijo število ogljikov (C-atomov) med amidnimi vezmi;
- če polimerizirata dva različna monomera med seboj (običajno sta to diamin in dikarboksilna kislina), potem dobimo tipe PA46, PA66, PA6 10. Številke pomenijo na prvem mestu število C-atomov v diaminu, na drugem mestu pa število C-atomov v dikarboksilni kislini.

PA6 je ena najpogostejših komercialnih vrst PA za brizgane dele in je sestavljen iz šestih ogljikovih atomov med amidnimi vezmi. Poliamidi so zelo razprostranjeni tudi v naravi. Volna, naravna svila in kazein so samo nekatere snovi, ki po svoji kemijski strukturi pripadajo poliamidom [5].

Neodvisno od strukture so glavne značilnosti poliamidov sledeče [5]:

- velika trdnost, togost in trdota,
- velika toplotna odpornost,
- dobre drsne lastnosti in velika odpornost proti obrabi,
- dobra sposobnost dušenja,
- dobra odpornost proti topilom, pogonskim snovem in mazivom,
- zdravstveno neoporečen,
- aromatični poliamidi so visoko transparentni,
- alifatski poliamidi so delnokristalinični in neprosojni,
- veliko vpijanje vlage; zato je kritična dimenzijska stabilnost in spremenljive so mehanske lastnosti ter
- v vlažnem stanju so mehkejši in zelo žilavi.

Poliamidi so zaradi polarne narave občutljivi na vlago, higroskopični in dovzetni za hidrolizo. Pred uporabo je potrebno poliamide posušiti, da bi po predelavi ohranili dobre mehanske lastnosti. Zato je sušenje materiala pred predelavo zelo pomembno, da bi dobili izdelke z želenimi lastnostmi. Kljub temu pa se lahko poliamidi, ki so dlje časa izpostavljeni sušenju, nekoliko razbarvajo in njihove lastnosti se lahko poslabšajo. Zelo pomemben je tudi čas oz. obdobje sušenja, saj ta izrazito vpliva na končno vsebnost vlage v zmletih ostankih kompozitov. Danes se vse več časa namenja tudi samemu recikliranju trdih polimernih odpadkov. Pri vseh tehnikah

predelave nastanejo določeni ostanki materiala, kot so granulati, odrezki oblikovanih delov ali deli slabe kakovosti. Del teh industrijskih odpadkov sestavljajo tudi tehnični polimeri, kot so poliamidi (ali najlon). Recikliranje teh vrst industrijskih odpadkov ima pomembne tehnične in ekonomske vidike. Materiali na osnovi poliamidov imajo odlično toplotno stabilnost. Iz njih pridobljene ostanke pa je mogoče ob predelavi pod ustreznimi pogoji nenehno ponovno uporabljati. Zato je pomemben tudi čas oz. obdobje sušenja, saj izrazito vpliva na končno vsebnost vlage v zmletih ostankih kompozitov PA6. Čas sušenja vpliva tudi na stopnjo kristaliničnosti, natezno trdnost, vrednost raztezka pri nateznem obremenjevanju ter na vrednost upogibne trdnosti [6].

2.1.1 Vrste poliamidov

Poznamo tri vrste poliamidov [4]:

- Alifatski poliamidi: se komercialno proizvajajo s polikondenzacijo diaminov z diacidi ali diacidnimi kloridi, s kondenzacijo aminokislin in polimerizacijo laktamov z odpiranjem obroča. Iz čistega monomera se pripravi polimer z visoko molekulsko maso, stehiometrično razmerje monomerov pa vpliva na lastnosti poliamida; iz ekvimolarne zmesi nastane sol, ki se imenuje solni monomer ali najlonska sol [4].
- Aromatski poliamidi: imajo visoke termomehanske lastnosti (odpornost na raztezanje), kemično so odporni na alkalije ter so hidrolitsko stabilni. Uporabni so za visoko zmogljive tehnologije in lahko zato v prihodnosti izpolnijo povpraševanje po togih termomehanskih materialih. Zaradi visoke P_h vrednosti in kemične odpornosti jih je mogoče čistiti s kislinami in različnimi raztopinami. Vendar so aromatski poliamidi slabo topni in jih je težko predelati. Kar pa omejuje njihovo uporabo [4].
- Drugi poliamidi: alifatski poliamidi se zaradi svoje visoke mehanske trdnosti in trajnosti pogosto uporabljajo v različnih industrijah, najpogosteje v tekstilni industriji. Aromatski poliamidi imajo odlične lastnosti, vendar slabo topnost, medtem ko imajo alifatsko-aromatski poliamidi, ki vključujejo diacid ali diamin s prožnim alifatskim segmentom, odlične lastnosti in dobro topnost. Aromatsko-alifatski poliamidi imajo višje temperature taljenja, temperature steklastega prehoda in mehanske lastnosti.

2.2 Sušenje termoplastov

Termoplastični materiali se zaradi svojih ugodnih lastnosti pogosto uporabljajo v tehniki in pri proizvodnji potrošniških izdelkov. Zahteve glede kakovosti so vedno večje. Zato je pomembno poznati značilnosti dobrega plastičnega materiala ter možnosti in omejitve, ki izhajajo iz njih. V povezavi s termoplastičnimi materiali ima pojav absorpcije tako negativen kot pozitiven pomen. Problem absorpcijske sposobnosti je povezan tudi s številnimi težavami pri uporabi termoplastov in njihovi predelavi. V primeru brizganja, ki je trenutno prevladujoča metoda predelave termoplastov, vključno z uporabljenimi inženirskimi termoplasti, obstaja veliko načinov za zmanjšanje ali odpravo škodljivih vplivov na absorpcijsko sposobnost predelave, kot sta skladiščenje in sušenje polimernih materialov. Drug način vplivanja na velikost pojavnosti absorpcijskih

materialov je spreminjanje različnih polnil. Pojav absorpcije vpliva na lastnosti termoplastov, prav tako pa njihovo uporabo. Absorpcija tekočine v plastiko, predvsem vode, lahko povzroči spremembe njihovih mehanskih lastnosti, kot so elastičnost, natezna trdnost in udarna trdnost. Absorpcija snovi lahko povzroči tudi spremembe mase in dimenzij izdelkov zaradi nabrekanja. Napetost, ki jo nabrekanje povzroči, pa lahko privede do poškodb elementa ali celotne konstrukcije. Pojav absorpcije je še posebej škodljiv za plastične izdelke, ki so v stiku z absorbiranimi snovmi (cevi, posode, rezervoarji). Vlažen material je tudi bolj prepusten za pline. Pri vlažnem PA6 je prepustnost za CO₂ trikrat večja kot pri suhem PA6. Prisotnost vlage v strukturi materiala vpliva tudi na poslabšanje toplotne izolacije in električnih lastnosti. Absorpcija in prisotnost vlage v polimerni strukturi je eden od dejavnikov, ki povzročajo staranje materiala. V industrijskih okoljih zrak vsebuje agresivne dejavnike, kot so žvepovi, ogljikovi in dušikovi oksidi, ki nastanejo v povezavi z vlago, ter močne organske kisline, dolgotrajni učinki vode in vodnih raztopin kislin ter delovanje alkalne hidrolize. Zaradi procesa staranja se spremenijo videz materiala in mehanske, toplotne, optične, električne, fizikalne in kemijske lastnosti. Prisotnost vlage pomembno vpliva na lastnosti materiala [7]. Absorpcija vode v plastiki je pomemben vidik pri obdelavi termoplastov, zlasti pri brizganju. Nekateri polimerni materiali absorbirajo več vlage, nekateri manj. Hidrofobni materiali vodo absorbirajo minimalno. Voda prihaja predvsem iz vlage, ki kondenzira na površini granul. Delno kristalinični materiali imajo boljše lastnosti od amorfnih materialov. Vendar pa lahko zaradi svojih higrofilnih lastnosti sprejme vodo v notranjost strukture. Če se pri postopku brizganja uporablja vlažen granul, lahko v fazi plastifikacije poteče hidroliza. Hidroliza povzroči strukturne spremembe v materialu (degradacijo). Posledica pa je zmanjšanje molske mase in posledično upad mehanskih lastnosti, zlasti žilavosti in odpornosti na udarce. Prisotnost prekomerne vlage zniža viskoznost plastike, kar je vzrok za številne težave pri predelavi. Vlaga v materialu vpliva tudi na končni videz izdelka. Takšne napake pa so zaradi svoje obsežnosti zlahka vidne. Pomemben dejavnik pri uporabi poliamida je prav tako absorpcija vlage. Posušeni poliamid je krhek, ampak ima visoko natezno in upogibno trdnost. S poviševanjem vsebnosti vlage se povečujeta odpornost proti udarcem in prožnost. Izgublja pa se na trdnosti, pri čemer se zmanjšuje tudi modul elastičnosti. Tudi pri poliamidih vpliva vlažnost na pogoje obdelave materiala in na lastnosti izoblikovanega izdelka. Pri brizganju se pojavi prisotnost mehurčkov v toku taline za brizganje. Pri samem oblikovanju taline pa se pojavi prisotnost prog v smeri toka materiala ter povečana količina mehurčkov [7]. Da bi zagotovili brizganje visoko kakovostnih končnih izdelkov, je treba izvesti kvaliteten postopek sušenja ali dobavljen že osušen material, takoj predelati (preventivni ukrepi).

Preventivni ukrepi morajo biti izpeljani že v postopku skladiščenja [7]:

- uporaba vrečk s posebno plastjo aluminija, ki omejuje prodiranje vlage v notranjost,
- z zapiranjem embalaže,
- skladiščenje mletega materiala in ostankov v zaprtih posodah ter
- uporaba zaprtih zalogovnikov.

Preventivni ukrepi lahko znatno zmanjšajo vsebnost vlage v materialu, vendar je zaradi zelo higroskopičnih lastnosti nekaterih materialov potrebno izvesti postopek sušenja. S tem pa se podaljšuje proizvodni proces, prav tako pa tudi stroški proizvodnje. Pojav absorpcije materialov lahko znatno zmanjšamo z modifikacijo različnih polnil. Eden od načinov je dodajanje modificiranega polnila v obliki steklenih vlaken. Modifikacija steklenih vlaken zmanjša absorpcijo granulata za nekajkrat. Uporaba modificirane predelave surovih steklenih vlaken omogoča omejitev negativnega vpliva vlage. To omogoča skrajšanje postopka sušenja, zaradi manjše absorpcije in s tem prihranek energije. Lastnosti izdelkov iz modificirane plastike se sicer zmanjšajo, ko so izpostavljeni vlagi. Vendar imajo še vedno boljše mehanske lastnosti kot nemodificiran material [7]. Za dober razvoj delnokristaliničnih termoplastov, ojačenih z (naravnimi) vlakni, je treba upoštevati dve lastnosti materiala: toplotno stabilnost in stopnjo kristaliničnosti. Pri sušenju je zelo pomembna začetna temperatura termične razgradnje termoplasta. Različne metode sušenja vplivajo na temperaturo začetka termične razgradnje (on-set temperatura termične razgradnje) [8].

2.2.1 Sušilci za sušenje granulirane plastike

Sušenje termoplastičnega granulata za brizganje se uporablja v dveh primerih [3]:

- ko se uporablja hidrofilni material, sušenje pa je tehnološka nujnost;
- za končni izdelek so zahteve glede kakovosti stroge, prav tako glede estetike in mehanske trdnosti. Tudi če uporabljeni material ni hidrofilen, je odstranitev preostale vlage rešitev za zmanjšanje stopnje neskladnosti pri mehanskih preizkusih.

Dolga leta je bilo potrebno izbirati med sušilniki na vroč zrak ter med sušilniki s sušilnim sredstvom. Uporaba pa je bila omejena zaradi upoštevanja vrste materiala, katerega je bilo potrebno posušiti, in z izbiro pravilne prostornine sušilnika glede na porabo materiala v procesu [3].

Sušilniki z vročim zrakom (slika 1): so najstarejša, najpreprostejša in najcenejša tehnologija sušenja, ki uporablja tok segretega zraka za odstranjevanje površinske vlage zaradi kondenzacije, če je bil material izpostavljen visoki vlažnosti in spreminjajočim temperaturam. Pogosto imajo ti sušilniki z vročim zrakom le nekaj opreme. Sestavljena je iz puhala, grelnika in sistema za uravnavanje temperature, ki je včasih izboljšana z vakuumsko črpalko na vrhu sušilnika. Novejše različice sušilnikov z vročim zrakom za majhne in srednje velike stroje za oblikovanje uporabljajo grelne trakove ali toplotne cevi za hitro in sevalno porazdelitev toplote v zalogovniku od vrha do dna [3].



Slika 1: Sušilec z vročim zrakom [2]

Sušilniki s sušilnim sredstvom (slika 2): ti sušilniki, ki danes predstavljajo vsaj 80 % vseh sušilnikov v uporabi, so dražji od sušilnikov z vročim zrakom in so bili dolgo časa najboljša izbira za sušenje higroskopičnih termoplastov. Kemijska struktura teh termoplastov je zelo podobna vodi. Uporaba sušilnega sredstva iz dveh ali več plasti pospeši ekstrakcijo vlage iz prostornine obdelanega materiala. Čas sušenja v takšnem sušilniku je za polovico krajši od časa sušenja v sušilniku z vročim zrakom [3].



Slika 2: Sušilec s sušilnim sredstvom [9]

Sušilniki na stisnjen zrak (slika 3): v teh napravah stisnjen zrak, ki se vpihuje na dnu sušilnika in se nato v sušilniku razširi na atmosferski tlak, točko rosišča zniža za 10 °C. Zrak se nato segreje, da se njegova sušilna zmogljivost še poveča, preden gre navzgor skozi rezervoar za granulato. Priporočljivo jih je uporabljati za sušenje nekaterih higroskopskih termoplastov, pa tudi za materiale, ki zahtevajo nižjo točko rosišča. Pri večjih modelih konfiguracija sušilnika zmanjšuje porabo energije, saj ločuje predgrevanje granulata od odstranjevanja vlage [3].



Slika 3: Sušilec na stisnjen zrak [2]

Sušilnik na stisnjen zrak z membrano: ta sušilnik prav tako uporablja ogrevan stisnjen zrak. Vendar ima posebne membrane za odstranjevanje vlage. Te membrane se lahko čistijo samodejno ter neprekinjeno. Z uporabo membran in hladilnega sistema lahko ti sušilniki dosežejo nižje točke rosišča, zato lahko sušijo tudi najbolj higroskopične termoplaste. Edina pomanjkljivost, katero je treba omeniti, je omejena velikost razpoložljivih membran [3].

Vakuumsko sušenje (slika 4): namesto vročega zraka se uporablja vakuum za znižanje vrelišča vode in za odstranjevanje vlage iz termoplastičnega granulata. Ta tehnologija omogoča veliko nižje temperature sušenja, odpravlja regeneracijsko ogrevanje in hlajenje. Porabi do 70 % manj energije kot sušenje s sušilnim sredstvom. Prav tako potrebuje minimalno vzdrževanje in lahko suši najbolj higroskopične termoplaste [3].



Slika 4: Sušilec z vakuumskim sušenjem [10]

V običajnem okolju, ki so mu polimeri izpostavljeni, so lahko molekule vode prisotne v obliki pare, tekočine ali obojega. Polimerni materiali vsebujejo določeno količino vode. Eni manj, drugi več. Izsuševanje ali sušenje polimerov pred obdelavo je pomemben del brizganja. V primeru polimernih surovin je namen zmanjšati ali odpraviti zaplete, ki jih lahko povzroči prevelika količina vlage v granulatu. Že manjša količina vlage v termoplastični talini cilindar brizgalnega stroja spremeni v paro, ki se pomeša s talino in na brizganih delih povzroči značilno napako: razpršitev. Stopnja vlage vpliva na kakovost oblikovanega dela in je odvisna od vrste uporabljenega polimera, časa

sušenja in tehnologije sušenja. Pri ocenjevanju vpliva vlage na kakovost izdelka se moramo zavedati, da vse težave niso nujno vidne. Skrite pomanjkljivosti, kot je zmanjšana mehanska trdnost, je mogoče odkriti le z uporabo ustreznih analiznih metod ter z ustreznim testiranjem. Na splošno lahko material s previsoko vsebnostjo vlage negativno vpliva na oblikovane dele praktično v vseh pogledih. Ne le na njihove mehanske lastnosti, temveč tudi na njihove optične, kemične in fizikalne lastnosti. Najočitnejše težave vključujejo proge, luknje in mehurčke na površini. Sušenje polimera pred predelavo ohranja zmogljivostne značilnosti uporabljenega materiala, z zmanjšanjem količine odpadnega materiala pa se izognemo dodatnim stroškom, zato ga je mogoče upoštevati kot strategijo za ohranjanje konkurenčnosti. Poliamidi imajo na splošno večjo absorpcijo vlage kot drugi tehnični polimeri. Molekule vode, katere so pomešane med makromolekule, lahko delujejo kot mehčalec, lahko pa tudi kemično vplivajo na polimer. To privede do znižanja temperature steklastega prehoda, sprememb dimenzij končnih delov. Te oblike interakcije vplivajo tudi na mehanske lastnosti (elastičnost, natezna trdnost, udarna trdnost) in električne izolacijske lastnosti. Do same razgradnje polimera ali nepravilnosti pri oblikovanju načeloma ne pride, če je vsebnost vlage manjša od določene meje in je v skladu s podatkovnim listom surovine. Pri poliamidih, predelanih z brizganjem, pri temperaturah znatno nad temperaturo taljenja, odvečna vlaga povzroči hidrolizno razgradnjo, izgubo fizikalnih lastnosti in krhkost materiala. Prav tako se lahko pojavijo slabe mehanske lastnosti med uporabo, zlasti pri nizkih temperaturah uporabe [3]. Pravilno sušenje materiala ter vzdrževanje in spremljanje zadostne stopnje sušenja sta bistvena vidika zagotavljanja kakovosti pri proizvodnji oblikovanih delov in polizdelkov. Pri brizganju se to sušenje običajno izvaja v obliki sušenja trdih delcev pred obdelavo. Pri ekstrudiranju se pogosto uporablja odzračevanje taline v obliki odsevanja na cilindru ekstruderja. Zadostno sušenje prispeva tudi k ohranjanju virov. Preprečuje izmet, zaustavitve proizvodnje in reklamacije. Prav tako pa je nemogoče reciklirati material, ki je zaradi predelave v vlažnem stanju doživel hidrolitsko razgradnjo [2].

2.3 Kompozitni materiali

Kompozit je sestavljen material, ki nastane s kombinacijo materialov, ki se razlikujejo v sestavi in obliki z namenom pridobitve novega materiala s specifičnimi lastnostmi. S pojmom polimerni kompozit definiramo material, ki predstavlja kombinacijo polimerov in nepolimerov [11]. Polimerni kompoziti predstavljajo pomembno kategorijo materialov, saj imajo v primerjavi s tradicionalnimi materiali dve veliki prednosti, kot sta boljše fizikalno-mehanske lastnosti in cenovno nezahtevno obdelavo. Eden najpomembnejših razredov polimernih kompozitov so z vlakni ojačani poliamidni kompoziti, kateri so po trdnosti in žilavosti primerljivi ali boljši od tradicionalnih kovinskih materialov. Zaradi manjše gostote, specifične trdnosti in modula se lahko ti, z vlakni ojačani poliamidi, štejejo za dobre nadomestke kovin v številnih aplikacijah, ki so kritične za težo. V literaturi je veliko študij o poliamidih, ojačenih s steklenimi vlakni. Te so pokazale, da so dobre mehanske lastnosti odvisne od lastnosti matrice in steklenih vlaken ter od prenosa obremenitve na stiku matrica – steklena vlakna [12].

Mehanske lastnosti kompozitov na osnovi poliamidov se občutno zmanjšajo zaradi absorpcije vode in drugih polarnih tekočin. Ko jih združimo s steklenimi vlakni, pričakujemo, da se bodo te mehanske lastnosti izboljšale [13]. Zato so vsebnost vlaken, njihov premer in medfazna trdnost zelo pomembne za končno ravnovesje lastnosti, ki nam jih ponujajo termoplastični kompoziti izdelani z brizganjem. Vlakna pa so tudi prevladujoča sestavina kompozitnih materialov [14]. Na obnašanje kompozitov PA6, ojačenih s steklenimi vlakni, pri lomljenju vplivajo različni parametri, vključno s hitrostjo udarca, geometrijo vzorca, velikostjo udarca, energijo udarca, načinom vpenjanja, lastnosti matrice in geometrijo ojačitve [12].

Obstajajo številni možni načini poškodb v polimernih kompozitih, kot so [12]:

- deformacija matrice,
- mikrorazpoke,
- medfazno ločevanje,
- cepljenje lamel,
- delaminacija,
- lomljenje vlaken in
- izvlek vlaken.

V nekaterih primerih, ko poškodbe ni mogoče vizualno zaznati, bodo poškodovani deli še naprej opravljali svojo funkcijo, razen če poškodba očitno vpliva na varnost konstrukcije ali estetski vidik [12]. Večina kompozitov je ojačana z dolgimi neprekinjenimi ali s kratkimi rezanimi vlakni. Vlakna so večinoma na osnovi ogljika ali stekla. Po drugi strani pa je matrica lahko duroplastična ali termoplastična. Do nekaj desetletij nazaj je bila večina kompozitnih matric iz duroplastov. Razlog je predvsem nizka viskoznost duroplastičnih smol. Zaradi nizke viskoznosti je izdelava kompozitov razmeroma preprosta. Večino duroplastičnih matric predstavljajo epoksidi, katere je enostavno obdelati, saj imajo majhno krčenje pri zamreževanju, dobre električne lastnosti, visoko kemijsko odpornost in se dobro oprijemajo številnih ojačitvenih materialov. Vendar imajo epoksidi temperaturne in okoljske omejitve pri uporabi. Poleg tega so zaradi vedno večjih zahtev po recikliranju neprivlačni. V nasprotju z duroplastičnimi materiali termoplastični materiali nimajo zamrežene strukture. Zato jih je mogoče reciklirati v enake izdelke. Poleg tega imajo termoplastične matrice v primerjavi s svojimi vrstniki iz duroplastov možnost za bolj ekonomično obdelavo velikih količin ter nižje stroške predelave pri velikih količinah. Termoplasti imajo tudi neskončen rok uporabe, krajše ciklus čase, odpornost proti obrabi in odpornost proti UV-žarkom [15].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

Za pripravo termoplastičnega kompozita smo uporabili več materialov. Glavna materiala, katera smo uporabili za izdelavo lastnega kompozita, sta bila PA6 z dodanimi steklenimi vlakni (PA6 GF50) s komercialno oznako Durethan BKV50H3.0 proizvajalca Lanxess in reciklat duroplastičnega kompozita (mehansko reciklirani odpadni kraki vetrnih elektrarn). PA6 smo uporabili za matrico, zato je v našem primeru matrica termoplastična. Steklена vlakna pa smo uporabili kot ojačevalo. Uporabili smo tudi kompatibilizator ter dodatek proti trenju. Material PA6 smo predhodno sušili v treh različnih sušilcih. Pripravili smo šest mešanic oz. serij, katere smo označili z 01, 02, 03, 04, 05, 06.

3.1.1 Poliamid 6

Polimerne mešanice in kompoziti so del vsakdanje rabe in postajajo vse bolj priljubljeni v inženirski industriji, saj imajo veliko natezno in udarno trdnost. PA6 ima odlične lastnosti. Ena izmed teh lastnosti je vodikova vez v molekularnih verigah poliamida, zaradi česar je ena glavnih in visoko zmogljivih plastičnih mas. Zato je primeren za polimerne mešanice in za izdelavo kompozitov. Je tudi eden najbolj razširjenih poliamidov [16].

3.1.2 Steklена vlakna

Steklена vlakna GF (ang. Glass fiber) imajo odlične lastnosti, kot so visoka trdnost, prožnost, togost in odpornost na kemične poškodbe. Poznamo več vrst steklenih vlaken, katera se v različnih oblikah uporabljajo pri izdelavi polimernih kompozitov. Mehansko obnašanje kompozita, kateri je ojačan s steklenimi vlakni, je odvisen od trdnosti, dolžine, vrste vlaken, kemične stabilnosti, trdnosti matrice in od vmesne vezi med matrico in vlakni. S pravilno izbiro vlaken ter njihovo sestavo so želene lastnosti in funkcionalne značilnosti kompozitov enake jeklu. Imajo večjo togost kot aluminij, specifična teža glede na jeklo pa je četrtinska. Steklена vlakna se delijo na različne vrste, odvisno od kemične sestave in specifičnih lastnosti, ki so prilagojene različnim aplikacijam [17]. Glavne vrste steklenih vlaken in njihove lastnosti so prikazane v tabeli 1.

Tabela 1: Vrsta steklenih vlaken in njihove lastnosti [17]

Vrsta vlaken	Gostota (g/cm ³)	Natezna trdnost (GPa)	Youngov modul (GPa)	Raztezek (%)
E-steklo	2,58	3,45	72,3	4,8
C-steklo	2,52	3,31	68,9	4,8
S2-steklo	2,46	4,89	86,9	5,7
A-steklo	2,44	3,31	68,9	4,8
D-steklo	2,11-2,14	2,42	51,7	4,6
R-steklo	2,54	4,14	85,5	4,8
EGR-steklo	2,72	3,45	80,3	4,8
AR-steklo	2,70	3,24	73,1	4,4

3.1.3 Kompatibilizator

Večina polimerov je med seboj nemešljivih in nekompatibilnih. V ta namen pogosto uporabljamo kompatibilizator kot dodatke, ki izboljšujejo kompatibilnost polimera, ter na ta način izboljšajo morfologijo in končne lastnosti mešanic polimerov. Uporaba kompatibilizatorjev v polimernih kompozitih je eden izmed načinov učinkovite disperzije delcev polnil v polimerni matrici. Razvoj kompatibilizacijske tehnologije je odločilnega pomena za doseganje učinka kompatibilizatorjev pri načrtovanju materialov z optimalnimi lastnosti. Kompatibilizacija je v širšem pomenu vsak fizikalni ali kemijski proces modifikacije medfazne površine ali nastanek medfaznega sloja, kar vodi do preprečevanja ločitve faz v večkomponentnih polimernih sistemih. TPU-*g*-MA je posebne vrste termoplastičnih poliuretanov, ki so bili kemično modificirani, da izboljšajo njihovo združljivost z drugimi polimeri. SEBS je linearni, nenasičeni blokkopolimer, ki je sestavljen iz stirenskih blokov, med katerimi se nahaja blok sestavljen iz etilena in butilena. [11]. V našem primeru smo uporabili kompatibilizator TPU-*g*-MA (TU S5265) proizvajalca Kuraray ter SEBS-MAH (Graftabond 02520) proizvajalca Graft Polymers.

3.1.4 Dodatek Cesa Slip

Uporabili smo Cesa Slip (6103) proizvajalca Clariant, ki deluje kot plastifikator za izboljšanje pretoka polimera oz. materiala skozi procese predelave (ekstrudiranje, brizganje). Z njim dosežemo tudi nižji koeficient trenja in večji sijaj končnega izdelka [18].

3.2 Sušenje materiala

Kot je že znano, je PA6 zelo občutljiv na vlago. Ker smo želeli ohraniti dobre mehanske lastnosti, smo PA6 pred samimi postopki predelave sušili v sušilnikih. Uporabili smo tri različne vrste sušilnikov, in sicer sušilno komoro Memmert proizvajalca Memmert (slika 5), sušilnik Vismec proizvajalca Vismec (slika 6) ter vakuumski sušilnik MaGuire Ultra 150 proizvajalca MaGuire (slika 7). Za sušenje steklenih vlaken smo uporabili samo sušilno komoro Memmert.



Slika 5: Sušilna komora Memmert

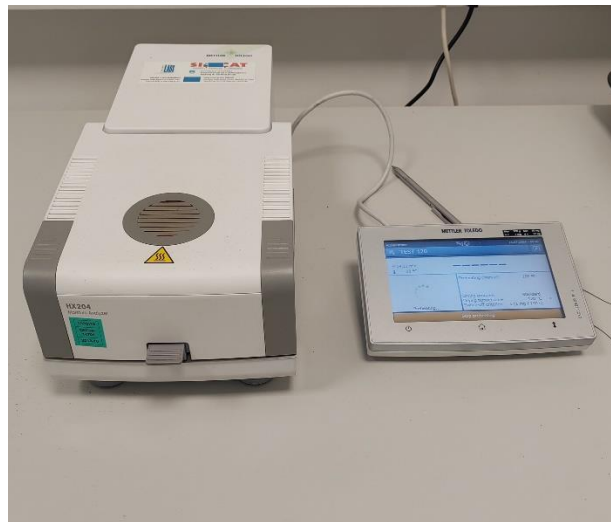


Slika 6: Sušilnik Vismec



Slika 7: Sušilnik MaGuire Ultra 150

Za vsak sušilnik posebej smo za sušenje natehtali 2800 g zmletega PA 6. Temperatura sušenja pri vseh sušilnikih je bila 80 °C. Želeli smo doseči, vsebnost vlage pod 0,25 %, zato se končni časi sušenja sušilcev razlikujejo. Za merjenje vsebnosti vlage smo uporabili analizator vlage znamke Mettler Toledo HX204 (slika 8).



Slika 8: Analizator vlage Mettler Toledo

V tabeli 2 so prikazani rezultati vrednosti vlage za sušilno komoro Memmert. Material smo sušili 24 ur. Meritve vsebnosti vlage smo izvedli trikrat, in sicer po 3-urah sušenja, 5-urah sušenja in po 24-urah sušenja.

Tabela 2: Časi sušenja in vrednosti vlage za sušilno komoro Memmert

Čas sušenja	Vsebnost vlage
Začetna vrednost vlage	1,40 %
3 h sušenja	0,28 %
5 h sušenja	0,30 %
24 h sušenja	0,16 %

V tabeli 3 so prikazani rezultati vsebnosti vlage za sušilec Vismec. Čas sušenja smo nastavili na 300 minut, katerega smo nato podaljšali zaradi prevelike vsebnosti vlage. Med samim sušenjem smo večkrat izmerili vsebnost vlage.

Tabela 3: Časi sušenja in vrednosti vlage za sušilec Vismec

Čas sušenja	Vsebnost vlage
Začetna vrednost vlage	1,40 %
2,5 h sušenja	0,46 %
5 h sušenja	0,37 %
10 h sušenja	0,34 %
15 h sušenja	0,25 %

V tabeli 4 so prikazani rezultati vsebnosti vlage ter cikli sušenja za sušilec MaGuire Ultra 150. Predgretje materiala je potekalo 20 minut, katerega pa smo kasneje spremenili na 45 minut, zaradi prevelike vsebnosti vlage. Glavno sušenje je po vseh predgretjih potekalo 20 minut pri temperaturi 82 °C.

Tabela 4: Časi sušenja in vrednosti vlage za sušilec MaGuire Ultra 150

Čas sušenja		Vsebnost vlage	
PREDSUŠENJE	SUŠENJE	PREJ:	POTEM:
20 minut	20 minut	1,36 %	0,55 %
20 minut	20 minut	0,55 %	0,56 %
20 minut	20 minut	0,56 %	0,45 %
20 minut	20 minut	0,45 %	0,45 %
45 minut	20 minut	0,45 %	0,47 %
45 minut	20 minut	0,47 %	0,31 %
45 minut	20 minut	0,31 %	0,34 %
45 minut	20 minut	0,34 %	0,30 %
45 minut	20 minut	0,30 %	0,32 %

Kot smo že omenili, smo pred postopki predelave posušili tudi steklena vlakna. Steklена vlakna smo sušili v sušilni komori Memmert. Vлага pred sušenjem je znašala 0,49 %. Po končanem sušenju je vsebnost vlage v steklenih vlaknih znašala 0,16 %, pred samim ekstrudiranjem pa 0,18 %.

3.3 Sestava kompozita

Naš kompozit je bil sestavljen iz PA6, ki je služil kot termoplastična matrica kompozita; zmletga odpada duroplastičnih kompozitov, ojačenih s steklenimi vlakni, ki je služila kot duroplastična armatura kompozita, kompatibilizatorja, s katerimi smo dosegli homogeno zmes z dodatkom oz. sredstvom boljše tečenje polimera med predelavami. Pripravili smo šest različnih vzorcev oz. zmesi, katere smo označili s številkami od 01 do 06. Zmesi 01 in 04 sta bili sušeni v sušilni komori Memmert. Zmesi 04 smo dodali 1 % dodatka Casa Slip. Zmesi 02 ter 05 sta bili sušeni v sušilniku Vismec. Zmesi 05 smo dodali 1 % dodatka Casa Slip. Zmesi 03 ter 06 sta bili sušeni v vakuumskem sušilniku MaGuire. Zmesi 06 smo dodali 1 % dodatka Casa Slip. Ker smo zmesem 04, 05, 06 dodali 1 % dodatka Casa Slip, smo 1 % mase odvzeli rPA6. Točni podatki sestave vzorcev se nahajajo v tabeli 5. Vsak vzorec je imel težo 1500 g. Vsako zmes smo posebej kompavndirali, jo nabrizgali v testne vzorce, katere smo uporabili za karakterizacijo.

Tabela 5: Sestava vzorcev

Številka vzorca	Opis vzorca	Sušilec
1	85 % rPA6, 10 % rGF, 4,5 % C1, 0,5 % C2	Memmert
2	85 % rPA6, 10 % rGF, 4,5 % C1, 0,5 % C2	Vismec
3	85 % rPA6, 10 % rGF, 4,5 % C1, 0,5 % C2	MaGuire
4	84 % rPA6, 10 % rGF, 4,5 % C1, 0,5 % C2, 1 % D1	Memmert
5	84 % rPA6, 10 % rGF, 4,5 % C1, 0,5 % C2, 1 % D1	Vismec
6	84 % rPA6, 10 % rGF, 4,5 % C1, 0,5 % C2, 1 % D1	MaGuire

Pomen materialnih oznak:

- rPA - recikliran poliamid rPA6 GF50 (Durethan BKV50H3.0),
- rGF - recikliran duroplastičen kompozit: FIBER 1 - POLIMI2 - RIV2 - RIV3,

- C1 - kompatibilizator: GRAFTABOND SEBS MAH 02520,
- C2 - kompatibilizator: TU S 5265,
- D1 - dodatek za zmanjševanje trenja: CESA SLIP 6103.

3.4 Ekstrudiranje in brizganje

Vse materiale smo zmešali v razmerjih, ki so podani v tabeli 5. Skupaj smo zmešali vse materiale, razen steklenih vlaken. Zmešane materiale smo kompavndirali ločeno od steklenih vlaken. Kompavndirali smo na dvopolžnem ekstruderju LABTECH-LTE 2-44, ki ga je mogoče krotiti, s premerom vijakov 20 mm in razmerjem L/D 44:1 (slika 9). Ekstruder se uporablja za pripravo mešanic, kompozitov ali regeneratov. Material smo nasuli v zalogovnike, ki so bili pritrjeni na gravimetrične dozirnike. Ti dozirniki so nam omogočili nastavljanje razmerij dodajanja materialov. V našem primeru smo na desni strani ekstruderja nasuli zmleta steklena vlakna, na levi pa ostali zmešan material. To smo ponovili šestkrat, saj smo imeli šest različnih zmesi.



Slika 9: Dvopolžni ekstruder z vodno kopeljo

S trganjem filamenta, katerega smo vodili skozi vodno kopel, nismo imeli težav. Parametri ekstrudiranja se nahajajo v tabeli 6. Filament smo nato granulirali s pomočjo granulatorja SHEER S GS 25-E4. Material smo nato ločen po vzorcih dali v sušilno komoro Memmert na 80 °C, z namenom, da bi dosegli čim manjšo vsebnost vlage.

Tabela 6: Parametri ekstrudiranja

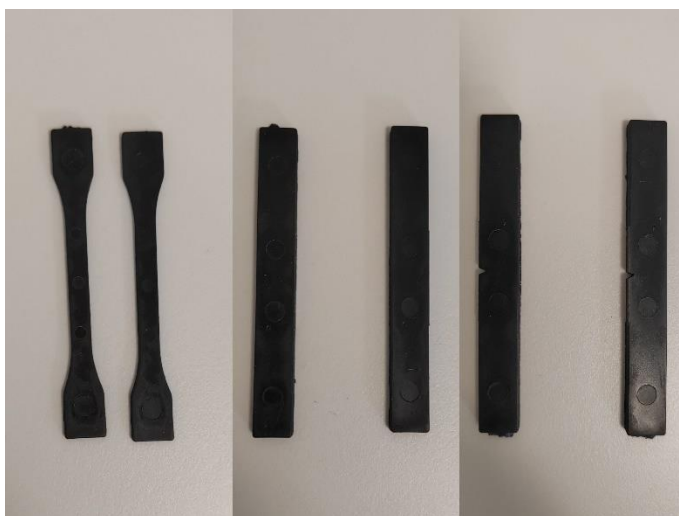
	Nastavljene vrednosti
Temperature od nasipa do matrice	250, 260, 265, 270, 275, 275, 275, 280, 280, 280 in 280°C
Vrtenje vijakov	200 vrtljajev na minuto
Doziranje	5 kg/min

Pred samim brizganjem smo našim vzorcem še enkrat izmerili vsebnost vlage. Rezultati se nahajajo v tabeli 7.

Tabela 7: Vsebnost vlage izmerjena tik pred brizganjem

Vzorec	Vsebnost vlage	Sušilec
1	0,176 %	Memmert
2	0,186 %	Vismec
3	0,123 %	MaGuire
4	0,118 %	Memmert
5	0,128 %	Vismec
6	0,110 %	MaGuire

Testne vzorce oz. epruvete smo nabrizgali na stroju Krauss Mafeei CX-150, ki ima premer polža 30 mm in zapiralno silo 50 ton (oziroma 500 kN). Z orodjem, ki je bilo vpeto v stroj, smo nabrizgali testne vzorce po standardih ISO 527 in ISO 178, z izmenjavo vložka v orodju pa smo nabrizgali testne vzorce po standardu ISO 179 (slika 10). Nabrizgali smo 180 testnih vzorcev oz. epruvet. Od tega je bilo 80 epruvet po ISO 527, 60 epruvet je bilo po ISO 178, 20 epruvet pa je bilo po standardu 179. Parametri brizganja so prikazani v tabeli 8. Testne vzorce smo označili od 01 do 80 po vrsti, kakor so bili nabrizgani. Testne vzorce smo nato z odvečnim materialom zapakirali v neprepustne vrečke (slika 11).



Slika 10: Testni vzorci oz. epruvete po standardih ISO 527, ISO 178, ISO 179

Tabela 8: Parametri brizganja

	Nastavljene vrednosti
Temperature cilindra od lijaka do šobe	265, 270, 275, 280 in 280 °C
Pot plastificiranja	18 mm
Dekompresija	1 mm
Obrati plastificiranja	60 obr/min.
Protitlak plastificiranja	15 barov
Točka preklopa	6 mm
Hitrost brizganja	50 mm/s, zadnja 2 mm 20 mm/s
Naknadni tlak	300 barov 2 s, 600 barov 9 s, 100 barov 1 s
Temperatura tempiranja	80 °C
Čas hlajenja	10 s



Slika 11: Nabrizgani testni vzorci in odvečen material

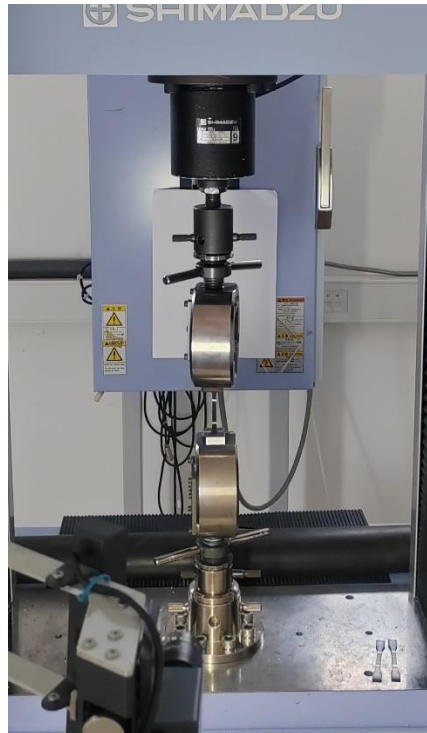
3.5 Karakterizacijske metode

V nadaljevanju so navedene mehanske in termične analize, katere smo uporabili za ugotavljanje lastnosti našega izdelanega kompozita. Vse karakterizacijske metode smo opravili na FTPO v laboratoriju za mehansko in termično analizo.

3.5.1 Natezni test

Test služi za določitev vzdržljivosti plastičnih materialov pri enoosni obremenitvi na nateg in konstantni hitrosti odmikavanja vpenjalnih čeljusti. Test je primeren za toge, pol toge, polnjene in ojačane plastične mase. Obnašanje testnega vzorca je odvisno od priprave vzorca, kot tudi od pogojev preizkušanja. Med testom se meri obremenitev vzorca in raztezek. Prav tako lahko z nateznim testom določimo trdnost, togost, absorpcijo energije odvisno od hitrosti raztezka [19]. Določimo lahko tudi vrednosti nateznega oz. E-modula (E_t), natezno trdnost (σ_m), raztezek pri natezni trdnosti (ϵ_m), pretržno trdnost (σ_{tb}) in raztezek pri pretrgu (ϵ_{tb}). Natezni preizkusi so bili izvedeni v skladu s standardom ISO 527 na napravi Shimadzu AG-X plus, opremljeni z merilno celico za največ 10 kN, s hitrostjo pomikanja čeljusti 1mm/min do raztezanja 0,4 % in

nato 50 mm/min do preloma, pri čemer je bila deformacija izmerjena na sredini razpona vsakega vzorca z optičnim ekstenzometrom Shimadzu TRViewX. Za vrednotenje rezultatov je bila uporabljena programska oprema TrapeziumX, različica 1.3.1. Testni vzorci so široki 5 mm in debeli 2 mm. Dolžina paralelnega dela vzorca je bila 20 mm, razdalja vpetja pa 50 mm (slika 12). Imeli smo šest serij, pri vsaki seriji pa pet paralelek, katerim smo izvedli natezni test, jim izračunali vrednosti ter natezne lastnosti.



Slika 12: Vpeti vzorec za natezni test na napravi Shimadzu

3.5.2 Upogibni test

Upogibni test je metoda testiranja mehanskih lastnosti materialov. Material se izpostavi upogibanju, tako da vzorec postavimo na dva nosilca in ga obremenimo s silo na sredini, s čimer povzročimo upogibanje. S tem lahko določimo upogibno trdnost, togost in elastičnost. Upogibni preizkusi so bili izvedeni v skladu s standardom ISO 178 na napravi Shimadzu AG-X plus, opremljeni z merilno celico z največ 10 kN, pri hitrosti pomika čeljusti 2 mm/min in razdalji med podporama 64 mm (slika 13). Za vrednotenje rezultatov je bila uporabljena programska oprema TrapeziumX, različica 1.3.1. Za vsako serijo je bilo testiranih pet paralelek, iz česar smo izračunali povprečne vrednosti in standardne deviacije upogibnih lastnosti našega materiala. Vzorci so bili široki 10 mm in debeli 4 mm.



Slika 13: Vzorec, nameščen pri upogibnem testu na napravi Shimadzu

3.5.3 Udarna trdnost (žilavost) po Charpyju

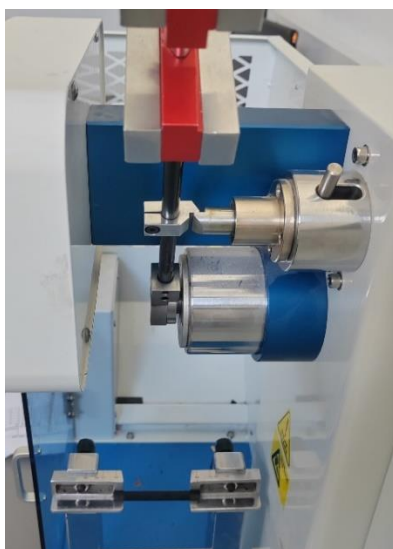
Ta metoda služi za preučevanje obnašanja testnega vzorca pri testu udarne žilavosti in nam daje informacijo o krhkosti oz. žilavosti. Metoda je primerna za nadzor priprave in predelave materiala. Rezultati testa so odvisni od pogojev priprave testnega vzorca, kot tudi od same izvedbe preizkusa. Pri metodi merimo udarno žilavost na testnem vzorcu ali epruveti brez zareze in zarežno udarno žilavost na vzorcu z zarezo. Pri preizkusu je epruveta vpeta na obeh koncih, z nihajnim kladivom pa udarimo na sredino testnega vzorca. Charpy-udarna žilavost je energija, ki jo absorbira epruveta brez zareze pri udarcu nihajnega kladiva in jo merimo v kilodžulih na kvadratni meter (kJ/m^2). Charpy zarezna udarna žilavost je energija, ki jo absorbira epruveta z zarezo pri udarcu nihajnega kladiva in jo merimo v kJ/m^2 [19]. Charpyjev preizkus je bil izveden z napravo LY-XJJDS (slika 14) skladno s standardom ISO 179 (vzorci z zarezami) in nihalom 1 J (slika 15). Ter s standardom ISO 178 (vzorci brez zareze) in nihalom 4 J (slika 16). Pri vsakem preizkusu je pomembno, kako namestimo testni vzorec v napravo. Razdalja med podporami oz. razpon je bila 60 mm. Preizkusi so bili opravljeni pri sobni temperaturi. Za vsak preizkus smo naredili deset paralelk pri šestih serijah. Za vsako serijo smo izračunali povprečne vrednosti in odstopanja udarne trdnosti.



Slika 14: Naprava za udarno trdnost (Charpyjev test)



Slika 15: Charpyjev preizkus z zarezo



Slika 16: Charpyjev preizkus brez zareze

3.5.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) se uporablja predvsem v primerih, kjer se reverzibilni toplotni efekti (steklasti prehod, taljenje) prekrivajo z ireverzibilnimi efekti (izhlapevanje npr. vlage, sproščanje notranjih napetosti kot posledica predelave). Naslednja prednost DSC meritve je karakterizacija ΔC_p (sprememba specifične toplote pri konstantnem tlaku) v temperaturnem območju meritev, kar je pomemben podatek za izvedbo simulacij pri predelavi polimerov. Ločeni reverzibilni signal ima dobro vidnost toplotnih efektov, zato je možno določiti tudi steklasti prehod. Namen DSC metode je karakterizacija steklastega prehoda, taljenja, vsebnosti vlage in določevanje zaostalih napetosti kot posledica predelave [20]. Vsi vzorci so bili testirani na kalorimetru Mettler Toledo DSC 2. Uporabili smo standardne 40 μ l Al lončke s tremi luknjicami v pokrovčku, masa vzorcev je bila med 10 in 30 mg. Meritve so potekale v dušikovi atmosferi (20 ml/min). Vzorce smo najprej 1 minuto temperirali pri 0 °C. Vzorci so se nato segrevali od 0 °C do 280 °C, s hitrostjo segrevanja 10 °C/min. Nato smo vzorce 5 minut držali pri 280 °C in jih ohladili od 280 °C do 0 °C, s hitrostjo ohlajanja 10 °C/min.

3.5.5 Termogravimetrična analiza

Termogravimetrična analiza ali TGA je analitična tehnika, pri kateri kot funkcijo temperature ali časa merimo spremembe v masi vzorca. TGA uporabljamo za določanje masnega deleža hlapnih sestavin vzorca in spremljanje poteka oz. temperature degradacije (T_d) [21]. Masa vzorca, pri katerem spremljamo spremembe, je od 1 mg do nekaj deset miligramov, do temperature 1600 °C [22]. Termogravimetrična analiza je bila izvedena na napravi Mettler Toledo TGA/DSC 3+. Analiza je bila izvedena v dušikovi atmosferi (20 ml/min) od 40 °C do 600 °C s hitrostjo segrevanja 10 °C/min, po preklopu na kisik je bil vzorec segret od 600 °C do 700 °C in nato 30 minut pri 700 °C v kisikovi atmosferi (20 ml/min).

3.5.6 Dinamična mehanska analiza

Dinamična mehanska analiza znana tudi kot DMA, je laboratorijska tehnika, pri kateri se material izpostavi dinamičnim obremenitvam, medtem ko se meri njegov odziv. Z DMA določamo modul elastičnosti, dušenje ter fazni premik med obremenitvijo in deformacijo [23]. Dinamično-mehanske lastnosti smo preverili z dinamičnim mehanskim analizatorjem Perkin Elmer DMA 8000 (slika 17). Dinamične analize so bile opravljene na vzorcih, širokih približno 5 mm in debelih 2 mm. Vzorci so se segrevali s hitrostjo segrevanja 2 °C/min od 25 °C do 220 °C v zračni atmosferi. V načinu dvojne primeže preizkusa je bila uporabljena frekvenca 1 Hz in amplituda 20 μ m.



Slika 17: Dinamični mehanski analizator (Perkin Elmer DMA 8000)

3.5.7 Indeks tečenja taline

Indeks tečenja taline (MFI) služi za ocenitev sposobnosti tečenja raztaljenih termoplastov. Indeks tečenja taline je izražen s količino mase taline, ki preteče v točno določenem času, pod določeno obremenitvijo in pri določeni temperaturi skozi preizkusno napravo. MFI je primeren za primerjavo ojačanih in neojačanih materialov [19]. Meritve indeksa tečenja taline so bile opravljene v skladu s standardom ISO 1133, z napravo LILI MFI LY-RP. Napravo smo segreli na 275 °C. Nato smo za vsak vzorec izračunali čas odrezka. Pri vzorcu 01 je bil čas odrezka 10 sekund, pri vseh ostalih vzorcih pa je bil čas odrezka 20 sekund. Iz vsake serije smo vzeli (vzorec) granulato, kateri je ostal od brizganja in ga nasuli v cilindar. Cilinder smo otežili z batom. Bat smo obremenili z utežmi z maso 2,16 kg. Pod predpisano obremenitvijo je bat potiskal raztaljen material skozi odprtino. Ko je spodnja oznaka na batu dosegla zgornji rob cilindra, je naprava začela z odrezavanjem iztekajočega materiala. Naprava je odrezala vsakič, ko je pretekel točno določen čas, v našem primeru po 10 oz. 20 sekundah. Odrezovanje se je končalo, ko je zgornja oznaka na batu dosegla zgornji rob cilindra. Vsak odrezek, ki je imel vidne nepravilnosti, smo zavrgli. Pri vsakem vzorcu smo naredili pet odrezkov, katere smo stehali ter iz njihovih povprečnih mas izračunali indekse tečenja talin ter njihove standardne deviacije. Na sliki 18 je naprava za merjenje indeksa tečenja taline med odrezovanjem iztekajočega materiala.



Slika 18: Naprava LILI MFI LY-RP za merjenje indeksa tečenja taline

3.5.8 Optična mikroskopija

Vse vzorce smo podrobno analizirali pod mikroskopom Keyence VHX-7000 (slika 19), ki ima možnost 2000-kratne povečave. Uporabili smo 50-kratno, 100-kratno ter 200-kratno povečavo. Pri vsakem vzorcu smo izmerili povprečne dolžine in premer vlaken.



Slika 19: Mikroskop Keyence VHX-7000

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Natezne lastnosti

V prilogi 1 so na slikah od 20 do 25 podane krivulje nateznih testov, za vsak vzorec posamezno. Vsi rezultati meritev nateznih testov so zbrani v tabeli 9.

Tabela 9: Rezultati nateznega testa

	E_t (GPa)	σ_m (MPa)	ϵ_m (%)	ϵ_{tb} (%)
Vzorec 1	$11,67 \pm 0,16$	$150,8 \pm 0,6$	$4,34 \pm 0,98$	$4,55 \pm 0,94$
Vzorec 2	$12,54 \pm 0,18$	$153,7 \pm 11,1$	$3,83 \pm 0,40$	$4,00 \pm 0,48$
Vzorec 3	$12,86 \pm 0,15$	$163,9 \pm 5,9$	$3,93 \pm 0,09$	$4,17 \pm 0,16$
Vzorec 4	$11,67 \pm 0,22$	$164,7 \pm 5,4$	$3,99 \pm 0,09$	$4,24 \pm 0,23$
Vzorec 5	$10,91 \pm 0,41$	$153,6 \pm 6,8$	$3,97 \pm 0,16$	$4,25 \pm 0,21$
Vzorec 6	$11,67 \pm 0,12$	$149,0 \pm 7,1$	$3,84 \pm 0,21$	$4,05 \pm 0,39$

Najvišji modul elastičnosti ima vzorec 3 ($12,86 \pm 0,15$ GPa), kar pomeni, da je ta vzorec najbolj tog. Vzorec 5 ima najnižji modul elastičnosti ($10,91 \pm 0,41$ GPa). Največjo natezno trdnost ima vzorec 4 ($164,7 \pm 5,4$ MPa), kar pomeni, da je najtrdnjši med vsemi. Vzorec 6 ima najnižjo natezno trdnost ($149,0 \pm 7,1$ MPa), kar kaže na nekoliko manjšo trdnost. Vzorec 1 ima najvišjo deformacijo pri največji napetosti ($4,34 \pm 0,98$ %), kar pomeni, da se ta vzorec lahko najbolj raztegne pred doseganjem največje trdnosti. Vzorec 2 ima najnižjo ϵ_m ($3,83 \pm 0,40$ %), kar pomeni, da se najmanj raztegne pred doseganjem največje trdnosti. Vzorec 1 ima tudi najvišjo deformacijo pri pretrganju ($4,55 \pm 0,94$ %), kar pomeni, da je bolj duktilen, medtem ko ima vzorec 2 najnižjo ϵ_{tb} ($4,00 \pm 0,48$ %), kar kaže na manjšo duktilnost. Na splošno so vsi vzorci mehansko stabilni, vendar obstajajo razlike v togosti, trdnosti in duktilnosti.

4.2 Upogibne lastnosti

V prilogi 2 so na slikah od 26 do 31 podane krivulje upogibnih testov, za vsak vzorec posamezno. Vsi rezultati upogibnih testov so zbrani v tabeli 10.

Tabela 10: Rezultati upogibnega testa

	E_t (GPa)	σ_{fm} (MPa)	ϵ_{fm} (%)
Vzorec 1	$10,21 \pm 0,26$	$216,8 \pm 1,9$	$3,68 \pm 0,12$
Vzorec 2	$10,42 \pm 0,15$	$219,7 \pm 2,0$	$3,66 \pm 0,03$
Vzorec 3	$10,49 \pm 0,18$	$216,6 \pm 2,3$	$3,57 \pm 0,06$
Vzorec 4	$10,21 \pm 0,27$	$212,5 \pm 0,9$	$3,65 \pm 0,06$
Vzorec 5	$10,05 \pm 0,16$	$209,9 \pm 1,9$	$3,77 \pm 0,10$
Vzorec 6	$10,21 \pm 0,18$	$206,7 \pm 0,3$	$3,76 \pm 0,08$

Vrednosti modula elastičnosti pri upogibanju se gibljejo med 10,05 GPa (vzorec 5) in 10,49 GPa (vzorec 3). Vzorec 3 ima najvišji modul elastičnosti, kar pomeni, da je najbolj tog pri upogibanju. Vzorec 5 ima najnižji modul elastičnosti, kar kaže na

nekoliko nižjo togost. Najvišjo upogibno trdnost ima vzorec 2 ($219,7 \pm 2,0$ MPa), kar pomeni, da je ta vzorec najmočnejši pri upogibanju. Najnižjo upogibno trdnost ima vzorec 6 ($206,7 \pm 0,3$ MPa), kar pomeni, da ta vzorec prenese nekoliko manjšo napetost pred pretrgom. Deformacija pri največji upogibni trdnosti se giblje od 3,57 % (vzorec 3) do 3,77 % (vzorec 5). Vzorec 5 ima najvišjo vrednost deformacije, kar pomeni, da je nekoliko bolj upogljiv kot ostali vzorci. Vzorec 3 ima najnižjo vrednost deformacije, kar kaže na manjšo upogljivost.

4.3 Udarne trdnost oz. žilavost

V tabeli 11 so zbrani rezultati udarne žilavosti. Zbrani so tudi rezultati Charpyja z in brez zareze.

Tabela 11: Rezultati udarne trdnosti

	Udarne žilavost (kJ/m ²)	Standardna deviacija (kJ/m ²)	Zarezna udarna žilavost (kJ/m ²)	Standardna deviacija (kJ/m ²)
Vzorec 1	55,5	2,9	12,2	0,5
Vzorec 2	50,5	4,7	12,2	0,7
Vzorec 3	51,2	4,2	11,4	0,9
Vzorec 4	50,4	3,8	11,6	0,8
Vzorec 5	50,5	3,3	11,7	0,7
Vzorec 6	48,1	3,4	11,6	0,7

Vzorec 1 ima najvišjo udarno žilavost (55,5 kJ/m²), kar pomeni, da je najbolj odporen na udarne obremenitve med vsemi vzorci. Vzorec 6 ima najnižjo udarno žilavost (48,1 kJ/m²), kar kaže na nekoliko manjšo odpornost proti udarcem. Zarezna udarna žilavost se giblje od 11,4 kJ/m² (vzorec 3) do 12,2 kJ/m² (vzorec 2). To pomeni, da imajo vsi vzorci precej podobno odpornost na udarne obremenitve v prisotnosti zareze. Vzorec 2 ima najvišjo zarezno udarno žilavost (12,2 kJ/m²), kar pomeni, da se v prisotnosti zareze bolje upira udarcem v primerjavi z ostalimi vzorci. Pri udarni žilavosti ima vzorec 2 najvišjo standardno deviacijo (4,7 kJ/m²), kar pomeni, da so rezultati za ta vzorec najbolj variabilni. Pri zarezni udarni žilavosti ima vzorec 3 najvišjo standardno deviacijo (0,9 kJ/m²), kar kaže na večjo razpršenost rezultatov v primerjavi z drugimi vzorci.

4.4 Analiza DSC

V prilogi 3 so na slikah od 32 do slike 37 podane krivulje analiz DSC. Rezultati analiz DSC so zbrani v tabeli 12.

Tabela 12: Rezultati analize DSC

	OHLAJANJE				SEGREVANJE						
	T_{C1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_{C2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	T_g (°C)	Δc_p (J/gK)	T_{m1} (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	T_{m2} (°C)	ΔH_{m2} (J/g)	W_{ch} (%)
Vzorec 1	-	-	189,4	21,9	55,0	0,027	-	-	219,1	28,1	26
Vzorec 2	-	-	190,1	20,4	54,0	0,025	-	-	218,4	26,1	24
Vzorec 3	-	-	190,1	21,7	55,2	0,019	-	-	218,7	27,1	25
Vzorec 4	89,6	0,28	189,9	22,8	58,0	0,015	107,1	0,29	219,2	28,0	26
Vzorec 5	89,9	0,32	190,4	22,6	53,9	0,019	106,5	0,34	218,5	24,4	23
Vzorec 6	89,3	0,32	190,4	22,8	54,8	0,024	107,1	0,33	219,2	29,1	27

Vzorci 4, 5 in 6 imajo dve fazi kristalizacije. Pri T_{C1} in vzorcih 3, 4, in 5 se je kristalizacija začela v razmiku 0,6 °C. Talilna entalpija pri teh vzorcih je nizka, kar nam pove, da gre za majhno količino materiala, ki je kristaliziral. T_{C2} je pri prvih treh vzorcih dokaj enaka, kar kaže na dosledno kristalizacijo pri 190 °C. Talilna entalpija pri teh vzorcih kaže na majhne razlike v količini kristalizirane faze. Pri vzorcih 4, 5 in 6, T_{C2} in ΔH_{m2} pri ohlajanju so skladni z vzorci 1, 2 in 3, kar kaže na podobno kristalizacijo druge faze. Steklasti prehod kaže na majhne razlike med vzorci. Δc_p vrednosti kažejo na spremembe v specifični toploti med steklastim prehodom. Vrednosti T_{m1} in T_{m2} pri segrevanju so prav tako zelo podobne in kažejo, da se vsi vzorci talijo pri podobnih temperaturah z rahlimi razlikami v entalpiji taljenja.

4.5 Analiza TGA

V prilogi 4 so na slikah od 38 do 43 prikazane krivulje analiz TGA. Vsi rezultati so zbrani v tabeli 13.

Tabela 13: Rezultati analize TGA

	T_{dt} (°C)	Razpad 1 (%)	Saje (%)	Anorganski ostanek
Vzorec 1	451,1	51,8	0,7	47,5
Vzorec 2	452,3	50,4	1,7	47,9
Vzorec 3	447,8	50,4	1,5	48,1
Vzorec 4	449,3	51,5	1,3	47,2
Vzorec 5	449,2	51,2	1,2	47,6
Vzorec 6	451,1	51,1	1,7	47,2

Temperature razpada se gibljejo med približno 447,8°C in 452,3°C, kar kaže, da imajo vzorci podobno termično stabilnost, saj se razpad začne pri približno isti temperaturi. Delež razpadne mase se giblje od 50,4 % do 51,8 %. To pomeni, da približno polovica mase vzorca izgine med prvim razpadnim procesom, kar nakazuje na podobno organsko sestavo med vzorci. Vzorec 1 ima najnižjo vsebnost saj (0,7 %), medtem ko imata vzorca 2 in 6 najvišjo (1,7 %). Anorganski ostanek se giblje med 47,2 % in 48,1 %, kar pomeni, da skoraj polovica mase materiala ostane tudi po popolnem termičnem

razpadu. Vzorec 3 ima največji anorganski ostanek (48,1 %), kar bi lahko kazalo na nekoliko višjo vsebnost anorganskih snovi v tem vzorcu v primerjavi z drugimi.

4.6 Analiza DMA

V prilogi 5 so na slikah od 44 do 49 prikazane krivulje analiz DMA. Vsi rezultati so zbrani v tabeli 14.

Tabela 14: Rezultati analize DMA

	E_d pri 30°C (GPa)	E (GPa)	T_g pri modulu izgub (°C)	T_g pri δ (°C)	$\tan \delta$ (-)	HDT (°C)
Vzorec 1	8,06	0,48	56,9	64,7	0,092	> 220
Vzorec 2	8,22	0,48	58,0	66,5	0,091	> 220
Vzorec 3	7,93	0,46	57,6	65,8	0,090	> 220
Vzorec 4	7,47	0,46	58,2	65,9	0,092	> 220
Vzorec 5	7,51	0,45	56,1	64,7	0,093	> 220
Vzorec 6	7,00	0,40	55,6	63,6	0,087	> 220

Vzorca 1 in 2 imata najvišji dinamični E modul (8,06 in 8,22 GPa), kar pomeni, da sta najbolj toga med preučeni vzorci. Vzorec 6 ima najnižji dinamični E modul (7,00 GPa), kar kaže na nekoliko manjšo togost. Vzorci se med seboj le malo razlikujejo glede na modul izgub, ki se giblje med 0,40 in 0,48 GPa. To kaže na podobno sposobnost materialov za dušenje vibracij. Steklasti prehod pri modulu izgub se giblje od 55,6 °C (vzorec 6) do 58,2 °C (vzorec 4). Steklasti prehod pri $\tan \delta$ je nekoliko višji, s temperaturnim razponom od 63,6 °C (vzorec 6) do 66,5 °C (vzorec 2). To pomeni, da se različni vzorci začnejo mehčati pri nekoliko različnih temperaturah. Vzorec 6 ima najnižjo vrednost $\tan \delta$ (0,087), kar pomeni, da je ta vzorec nekoliko manj učinkovit pri dušenju energije v primerjavi z drugimi vzorci. Vsi vzorci imajo HDT nad 220 °C, kar pomeni, da so vsi zelo odporni proti toplotnemu mehčanju.

4.7 Analiza MFI

V tabeli 15 so zbrani vsi rezultati testa MFI.

Tabela 15: Rezultati testa MFI

	Vzorec 1	Vzorec 2	Vzorec 3	Vzorec 4	Vzorec 5	Vzorec 6
MFI (g/10 min)	7,31	6,25	6,02	7,77	6,16	6,53
STD (g/10 min)	0,33	0,22	0,18	0,10	0,09	0,77

Vzorec 4 ima najvišji MFI (7,77 g/10 min), kar pomeni, da ima najnižjo viskoznost taline in je najbolj tekoč pri temperaturi predelave med preučeni vzorci. To lahko nakazuje na material, ki ga je lažje predelovati pri visokih temperaturah. Vzorec 3 ima najnižji MFI (6,02 g/10 min), kar pomeni, da ima najvišjo viskoznost taline pri temperaturi predelave in je manj tekoč. Drugi vzorci imajo vrednosti MFI vmes med tema dvema

skrajnostma, kar kaže na različne viskoznosti taline v odvisnosti od načina sušenja materiala.

Vzorec 4 ima najnižjo standardno deviacijo (0,10 g/10 min), kar pomeni, da so rezultati MFI za ta vzorec zelo konsistentni in ponovljivi. Vzorec 6 ima najvišjo standardno deviacijo (0,77 g/10 min), kar kaže na večjo variabilnost v rezultatih MFI. To bi lahko kazalo na nestabilnost materiala ali na nepravilnosti v merjenju.

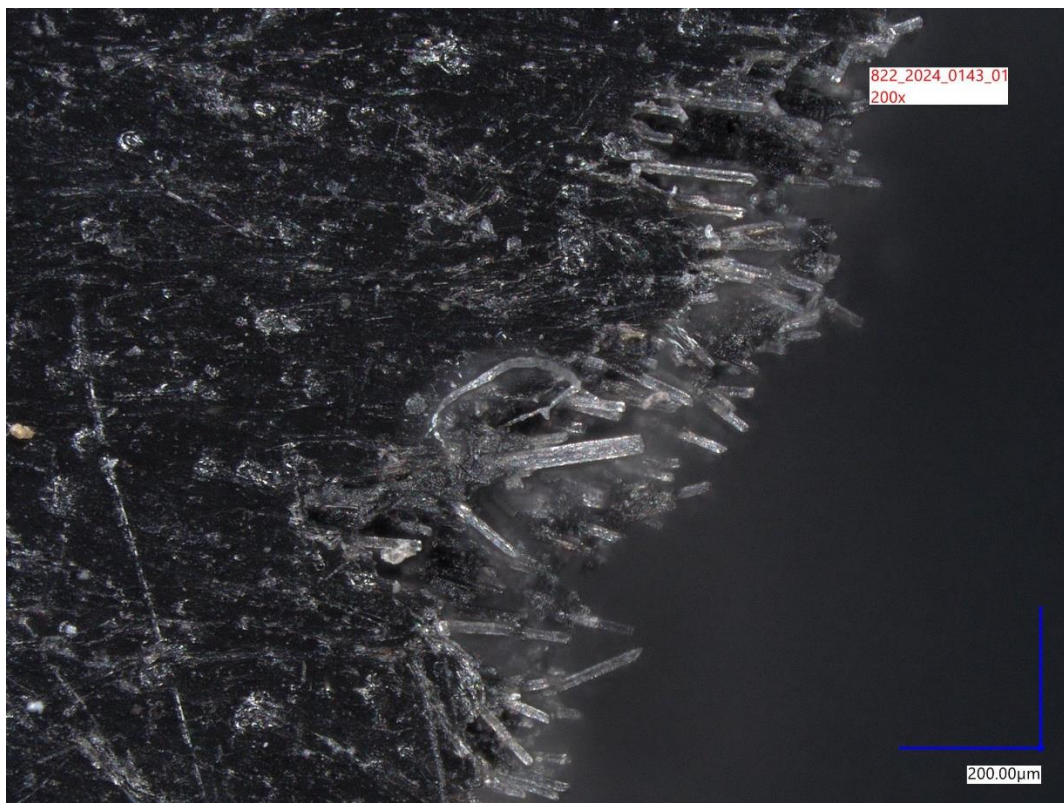
4.8 Optično mikroskopiranje

V prilogi 6 so na slikah od 50 do slike 73 posnetki mikroskopa pri povečavi 50x dolžina vlaken, pri povečavi 100x dolžina in premer vlaken, pri povečavi 200x pa premer vlaken. Prav tako je pri povečavi 200x prikazan še presek vzorcev. V tabeli 16 so zbrani rezultati povprečnih dolžin in premera vzorcev.

Tabela 16: Povprečne vrednosti dolžin in premera vlaken optičnega mikroskopiranja

	Povprečna dolžina vlaken (μm)	Povprečni premer vlaken (μm)
Vzorec 1	271,8	15,1
Vzorec 2	221,8	16,3
Vzorec 3	212,6	15,0
Vzorec 4	224,0	17,9
Vzorec 5	295,5	15,5
Vzorec 6	311,1	17,9

Pri optični mikroskopiji smo za vse vzorce izračunali srednje vrednosti dolžin in premera. Po dolžini najbolj izstopa vzorec 6, nato vzorec 5 in vzorec 1. Ostali vzorci 2, 3 in 4 imajo podobno dolžino. Pri premeru pa izstopata vzorca 4 in 6 slika. Pri slikah preseka vzorcev (slika 20) smo ugotovili, da smo z dodatkom kompatibilizatorja dosegli dobre interakcije med matrico in steklenimi vlakni, saj je večina vlaken omočenih s PA6 matrico.



Slika 20: Primer preseka vlaken

5 SKLEP

V diplomskem delu smo proučevali različne tipe sušenja ter njihove vplive na lastnosti materiala v končnem izdelku. Največ literature smo pregledali na temo sušenja ter o poliamidih. Prav tako pa tudi literaturo o samih polimernih kompozitih, največ o ojačevalih. Uporabili smo tri vrste sušilnikov, in sicer sušilno komoro Memmert, sušilec Vismec in MaGuire. Vse tri smo uporabili za sušenje granulata. Najbolje se je pri sušenju izkazal Memmert, saj smo edino z njim dosegli vsebnost vlage pod 0,2 %, sledi Vismec in na koncu MaGuire. Nabrizgali smo testne vzorce sestavljene iz termoplastične matrice in ojačevala iz reciklata duroplastičnega kompozita. Pri tem je bila matrica iz poliamida 6 (PA6), ojačevalo pa zmleti odpad duroplastičnih kompozitov. Testne vzorce smo nato z mehanskimi in termičnimi analizami karakterizirali. Dobljene rezultate smo med seboj primerjali in poskušali ugotoviti, kateri tip sušenja najbolj vpliva na mehanske in termične lastnosti kompozitnega materiala. Z dodanim dodatkom za zmanjševanje trenja se natezna togost zniža. Natezna trdnost je odvisna od tipa sušilnika. Pri Memmert sušilniku se zviša, pri Vismec sušilniku dodatek za zmanjševanje trenja nima vpliva na natezno trdnost, pri MaGuire sušilniku se za dodatkom za zmanjševanje trenja natezna trdnost zniža. Višja vsebnost vlage pri vzorcih brez dodatka za zmanjševanje trenja zniža tako natezno togost kot natezno trdnost. Pri vzorcih z dodatkom za zmanjševanje trenja višja vsebnost vlage zniža natezno togost, na natezno trdnost pa ne vpliva. Najvišjo natezno togost in natezno trdnost brez dodatka za zmanjševanje trenja smo dobili pri vzorcih sušenih v sušilniku MaGuire, pri vzorcih z dodanim dodatkom za zmanjševanje trenja pa pri vzorcih sušenih v sušilniku Memmert. Z dodanim dodatkom za zmanjševanje trenja se upogibna togost in upogibna trdnost znižata. Upogibna togost je najnižja pri Memmert sušilniku, pri Vismec in MaGuire je praktično enaka. Upogibna trdnost ni odvisna od tipa sušilnika. Z dodanim dodatkom za zmanjševanje trenja se udarna žilavost zniža, prav tako zarezna udarna žilavost. Najvišjo udarno žilavost dobimo pri Memmert sušilniku, najnižjo pa pri Vismec sušilniku, če ni dodanega dodatka za zmanjševanje trenja, zarezna udarna žilavost pa je najnižja pri MaGuire sušilniku. Če je dodan dodatek za zmanjševanje trenja potem udarna in zarezna udarna žilavost nista odvisni od tipa sušilnika. Dodatek za zmanjševanje trenja ne vpliva na temperaturo kristalizacije, niti na tališče, prav tako tudi tip sušilnika nima vpliva na toplotne lastnosti. Dodatek za zmanjševanje trenja razpada pri nižji temperaturi, dobimo tudi več saj. Dodatek za zmanjševanje trenja zniža dinamični E modul, na steklasti prehod karakteriziran z DMA praktično nima vpliva. Dinamično mehanske lastnosti pa so odvisne od tipa sušilnika. Najvišji dinamični modul E dobimo pri vzorcih sušenih v Vismec sušilniku, najnižji dinamični E modul dobimo pri vzorcih sušenih v MaGuire sušilniku. Indeks tečenja taline se zviša pri vzorcih z dodanim dodatkom za zmanjševanje trenja. Tip sušilnika ima opazen vpliv na MFI. Najnižji je pri vzorcih sušenih v MaGuire in Vismec sušilnikih, najvišji pri vzorcih sušenih v Memmert sušilniku. Dodatek za zmanjševanje trenja vpliva na daljša vlakna v vzorcih po predelavi, tip sušilnika pa nima zaznanega vpliva, ker je rezultat pri vzorcih brez in z dodatkom za zmanjševanje trenja ravno obraten.

Z rezultati analiz smo prišli do zaključka, da so se naše hipoteze oz. trditve pred izvedbo eksperimentalnega dela izkazale za pravilne. Mehanske lastnosti materiala so se z uporabo sušenja bistveno izboljšale. S pravilno uporabo različnih vrst sušilnikov lahko dosežemo oz. izboljšamo mehanske lastnosti materialov, ne da bi pri tem uporabili raznovrstne dodatke, ki to drugače omogočajo. Sušenje materiala oz. granulata bi moralo postati del proizvodnega procesa, saj z njim ne dosežemo le dobrih mehanskih lastnosti, ampak izboljšamo sam delovni proces, izognemo se napakam na izdelku, s tem pa se zmanjša tudi količina odpadnega materiala.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] D. Ferreño, I. Carrascal, E. Ruiz, J.A. Casado, Characterisation by means of a finite element model of the influence of moisture content on the mechanical and fracture properties of the polyamide 6 reinforced with short glass fibre, *Polym. Test.* 30 (2011) 420–428. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2011.03.001>.
- [2] D. Menge, *Injection Molding of High-Quality Molded Parts-Drying*, (2016).
- [3] D. V. Stan, Considerations on the drying of the raw material and consequences on the quality of the injected products, *Mater. Plast.* 57 (2020) 46–56. <https://doi.org/10.37358/MP.20.1.5311>.
- [4] A. Ali, *Encyclopedia of Polymeric Nanomaterials*, *Encycl. Polym. Nanomater.* (2015). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-29648-2>.
- [5] A. Glojek, *Polimerni materiali*, (2008) 1–13. <https://docplayer.org/47903525-Polimerni-materiali-andrej-glojek-slovenj-gradec-2008-polimerni-materiali-1-62.html>.
- [6] A.G. Pedroso, L.H.I. Mei, J.A.M. Agnelli, D.S. Rosa, The influence of the drying process time on the final properties of recycled glass fiber reinforced polyamide 6, *Polym. Test.* 21 (2002) 229–232. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00074-5).
- [7] J. Gaska, A. Krzyżak, B. Duleba, Water absorption of thermoplastic matrix composites with polyamide 6, *Zesz. Nauk. / Akad. Morska w Szczecinie.* 33 (2013) 62–68.
- [8] Y. Peng, D.J. Gardner, Y. Han, A. Kiziltas, Z. Cai, M.A. Tshabalala, Influence of drying method on the material properties of nanocellulose I: Thermostability and crystallinity, *Cellulose.* 20 (2013) 2379–2392. <https://doi.org/10.1007/s10570-013-0019-z>.
- [9] Vismec, *Vismec sušilci DW serije*, (2022).
- [10] T.D. Sheet, A. Cost, T.O. Dry, *ULTRA 150 Dryer The First ULTRA Low Energy Dryer*, (1827).
- [11] M. Vojko, I. Švab, *Polimerni kompoziti - zbrano gradivo* (1), 1 (2019) 105–112.
- [12] Domnica-Angelica Botezatu, *Sem Study on Fracture Behavior for Pa 6 Composites Used on Automotive Parts*, 6 (2012) 19–22.
- [13] J.L. Thomason, The influence of fibre properties of the performance of glass-fibre-reinforced polyamide 6,6, *Compos. Sci. Technol.* 59 (1999) 2315–2328. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(99\)00083-4](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(99)00083-4).
- [14] K. Benzarti, X. Colin, Understanding the durability of advanced fibre-reinforced polymer (FRP) composites for structural applications, *Adv. Fibre-Reinforced Polym. Compos. Struct. Appl.* (2013) 361–439. <https://doi.org/10.1533/9780857098641.3.361>.
- [15] R.L. Clark, T.C. Ward, *Influence of the Interphase on the Mechanical Properties of Nylon 66 Composites*, (1996).
- [16] F. Hamid, S. Akhbar, K.H.K. Halim, Mechanical and thermal properties of polyamide 6/HDPE-g-MAH/high density polyethylene, *Procedia Eng.* 68 (2013) 418–424. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.12.201>.

-
- [17] T.P. Sathishkumar, S. Satheeshkumar, J. Naveen, Glass fiber-reinforced polymer composites - A review, *J. Reinf. Plast. Compos.* 33 (2014) 1258–1275. <https://doi.org/10.1177/0731684414530790>.
- [18] Avient, PRODUCT SELECTION GUIDE CESATM Slip Additives, (2022).
- [19] A. Glojek, PREIZKUŠANJE MATERIALOV IN ZAGOTAVLJANJE KAKOVOSTI, (2013).
- [20] Fakulteta za tehnologijo polimerov, TOPEM DSC (metode in tehnologije), (2022) 1.
- [21] M. Žigon, Uvod v polimere (Zapiski predavanj), Kem. Inštitut Ljubljana. (2009).
- [22] N. Saadatkhan, A. Carillo Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G.S. Patience, J. Chaouki, Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA, *Can. J. Chem. Eng.* 98 (2020) 34–43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>.
- [23] PerkinElmer Inc., Dynamic Mechanical Analysis (DMA) - A Beginner's Guide, Introd. to DMA. (2008) 1–23. https://www.perkinelmer.com/CMSResources/Images/44-74546GDE_IntroductionToDMA.pdf.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Sušilec z vročim zrakom [2]	7
Slika 2: Sušilec s sušilnim sredstvom [9]	7
Slika 3: Sušilec na stisnjen zrak [2]	8
Slika 4: Sušilec z vakuumskim sušenjem [10]	8
Slika 5: Sušilna komora Memmert	13
Slika 6: Sušilnik Vismec	13
Slika 7: Sušilnik MaGuire Ultra 150	14
Slika 8: Analizator vlage Mettler Toledo	14
Slika 9: Dvopolžni ekstruder z vodno kopeljo	17
Slika 10: Testni vzorci oz. epruvete po standardih ISO 527, ISO 178, ISO 179	18
Slika 11: Nabrizgani testni vzorci in odvečen material	19
Slika 12: Vpeti vzorec za natezni test na napravi Shimadzu	20
Slika 13: Vzorec, nameščen pri upogibnem testu na napravi Shimadzu	21
Slika 14: Naprava za udarno trdnost (Charpyjev test)	22
Slika 15: Charpyjev preizkus z zarezo	22
Slika 16: Charpyjev preizkus brez zareze	22
Slika 17: Dinamični mehanski analizator (Perkin Elmer DMA 8000)	24
Slika 18: Naprava LILI MFI LY-RP za merjenje indeksa tečenja taline	25
Slika 19: Mikroskop Keyence VHX-7000	25
Slika 20: Primer preseka vlaken	31
Slika 21: Natezni preizkus vzorca 1	41
Slika 22: Natezni preizkus vzorca 2	42
Slika 23: Natezni preizkus vzorca 3	43
Slika 24: Natezni preizkus vzorca 4	44
Slika 25: Natezni preizkus vzorca 5	45
Slika 26: Natezni preizkus vzorca 6	46
Slika 27: Upogibni preizkus vzorca 1	47
Slika 28: Upogibni preizkus vzorca 2	48
Slika 29: Upogibni preizkus vzorca 3	49
Slika 30: Upogibni preizkus vzorca 4	50
Slika 31: Upogibni preizkus vzorca 5	51
Slika 32: Upogibni preizkus vzorca 6	52
Slika 33: DSC termogram vzorca 1	53
Slika 34: DSC termogram vzorca 2	53
Slika 35: DSC termogram vzorca 3	53
Slika 36: DSC termogram vzorca 4	54
Slika 37: DSC termogram vzorca 5	54
Slika 38: DSC termogram vzorca 6	54
Slika 39: TGA termogram vzorca 1	55
Slika 40: TGA termogram vzorca 2	55
Slika 41: TGA termogram vzorca 3	55
Slika 42: TGA termogram vzorca 4	56

Slika 43: TGA termogram vzorca 5	56
Slika 44: TGA termogram vzorca 6	56
Slika 45: Test DMA vzorca 1	57
Slika 46: Test DMA vzorca 2	57
Slika 47: Test DMA vzorca 3	58
Slika 48: Test DMA vzorca 4	58
Slika 49: Test DMA vzorca 5	59
Slika 50: Test DMA vzorca 6	59
Slika 51: Dolžina vlaken pri povečavi 50x za vzorec 1	60
Slika 52: Dolžina in premer vlaken pri povečavi 200x za vzorec 1	60
Slika 53: Premer vlaken pri povečavi 1000x za vzorec 1	61
Slika 54: Presek vlaken pri povečavi 200x za vzorec 1	61
Slika 55: Dolžina vlaken pri povečavi 50x za vzorec 2	62
Slika 56: Dolžina in premer vlaken pri povečavi 200x za vzorec 2	62
Slika 57: Premer vlaken pri povečavi 1000x za vzorec 2	63
Slika 58: Presek vlaken pri povečavi 200x za vzorec 2	63
Slika 59: Dolžina vlaken pri povečavi 50x za vzorec 3	64
Slika 60: Dolžina in premer vlaken pri povečavi 200x za vzorec 3	64
Slika 61: Premer vlaken pri povečavi 1000x za vzorec 3	65
Slika 62: Presek vlaken pri povečavi 200x za vzorec 3	65
Slika 63: Dolžina vlaken pri povečavi 50x za vzorec 4	66
Slika 64: Dolžina in premer vlaken pri povečavi 200x za vzorec 4	66
Slika 65: Premer vlaken pri povečavi 1000x za vzorec 4	67
Slika 66: Presek vlaken pri povečavi 200x za vzorec 4	67
Slika 67: Dolžina vlaken pri povečavi 50x za vzorec 5	68
Slika 68: Dolžina in premer vlaken pri povečavi 200x za vzorec 5	68
Slika 69: Premer vlaken pri povečavi 1000x za vzorec 5	69
Slika 70: Presek vlaken pri povečavi 200x za vzorec 5	69
Slika 71: Dolžina vlaken pri povečavi 50x za vzorec 6	70
Slika 72: Dolžina in premer vlaken pri povečavi 200x za vzorec 6	70
Slika 73: Premer vlaken pri povečavi 1000x za vzorec 6	71
Slika 74: Presek vlaken pri povečavi 200x za vzorec 6	71

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Vrsta steklenih vlaken in njihove lastnosti [17]	12
Tabela 2: Časi sušenja in vrednosti vlage za sušilno komoro Memmert	14
Tabela 3: Časi sušenja in vrednosti vlage za sušilec Vismec	15
Tabela 4: Časi sušenja in vrednosti vlage za sušilec MaGuire Ultra 150	16
Tabela 5: Sestava vzorcev	16
Tabela 6: Parametri ekstrudiranja	17
Tabela 7: Vsebnost vlage izmerjena tik pred brizganjem	18
Tabela 8: Parametri brizganja	19
Tabela 9: Rezultati nateznega testa	26
Tabela 10: Rezultati upogibnega testa	26
Tabela 11: Rezultati udarne trdnosti	27
Tabela 12: Rezultati analize DSC	28
Tabela 13: Rezultati analize TGA	28
Tabela 14: Rezultati analize DMA	29
Tabela 15: Rezultati testa MFI	29
Tabela 16: Povprečne vrednosti dolžin in premera vlaken optičnega mikroskopiranja	30

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

E_f - upogibni E modul (GPa)

σ_f - maksimalna upogibna trdnost (MPa)

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

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

E_t - natezni E modul (GPa)

σ_m - natezna trdnost (MPa)

ε_m - raztezek pri natezni trdnosti (%)

σ_{tb} - pretržna trdnost (MPa)

ε_{tb} - raztezek pri pretrgu (%)

T_d - temperatura degradacije (°C)

T_m - tališče (°C)

T_d - temperatura kristalizacije (°C)

T_g - temperatura steklastega prehoda (°C)

ΔH_m - talilna entalpija (J/g)

ΔH_c - entalpija kristalizacije (J/g)

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

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

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

PA - poliamid

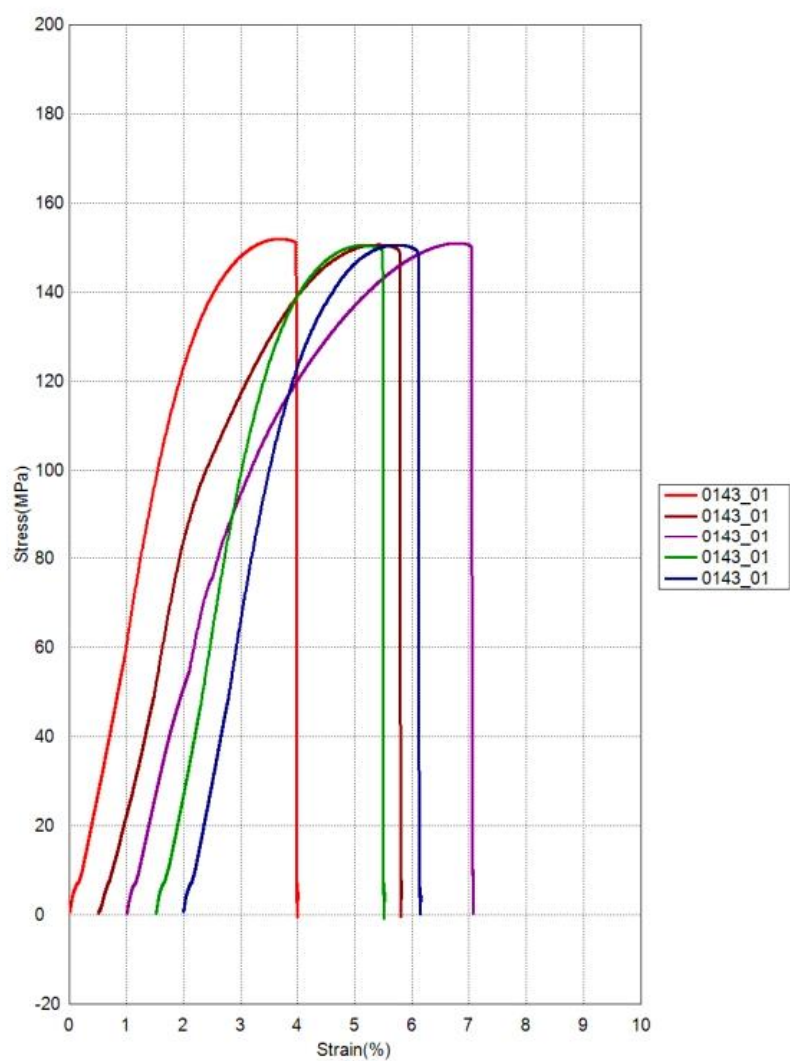
PA 6 - poliamid 6

DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija

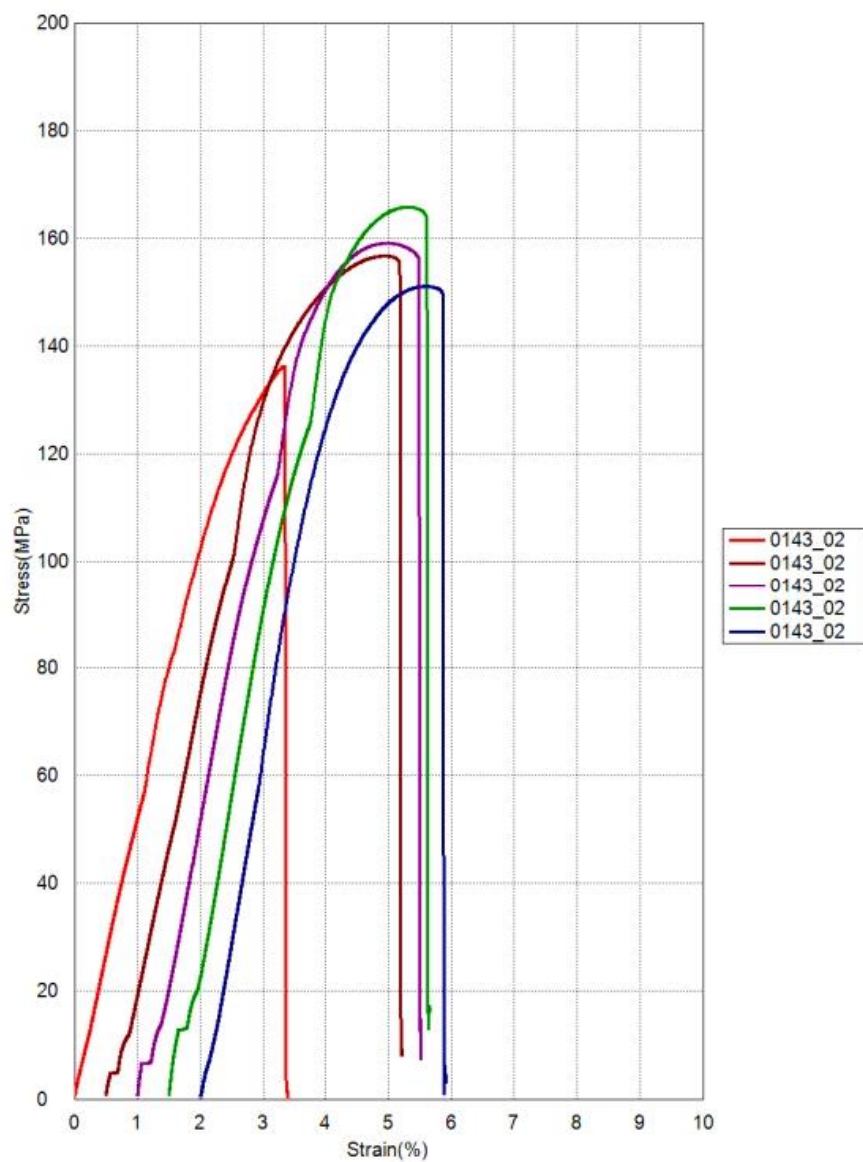
TGA - termogravimetrična analiza

DMA - dinamična mehanska analiza

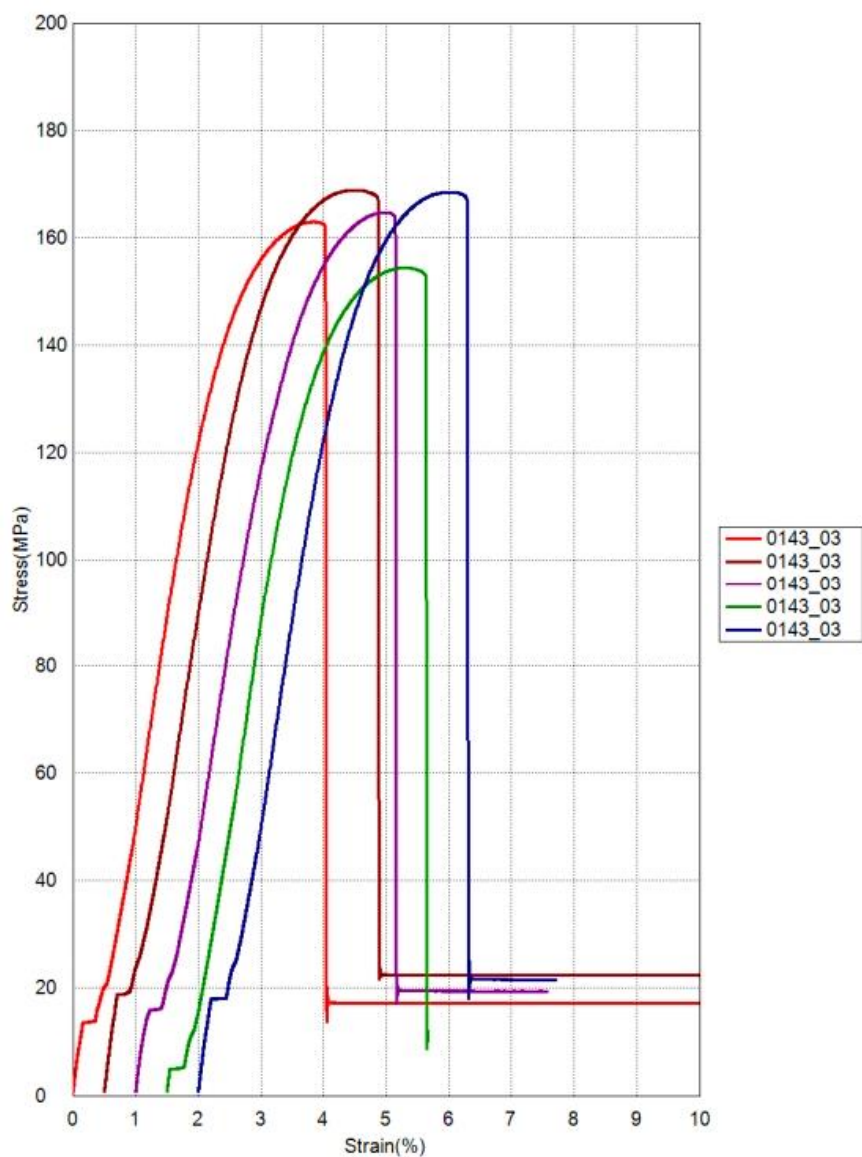
MFI - indeks tečenja taline

PRILOGE**Priloga 1: Grafi nateznih testov**

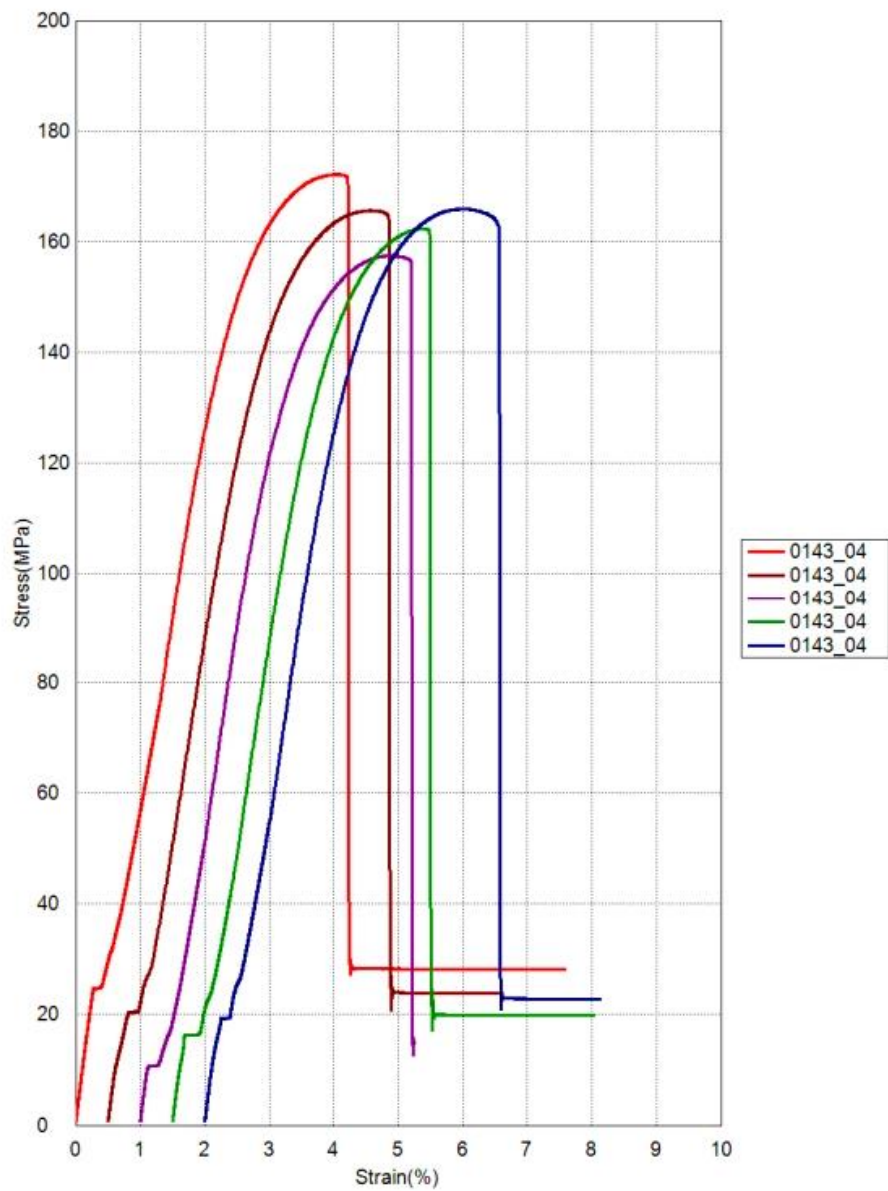
Slika 21: Natezni preizkus vzorca 1



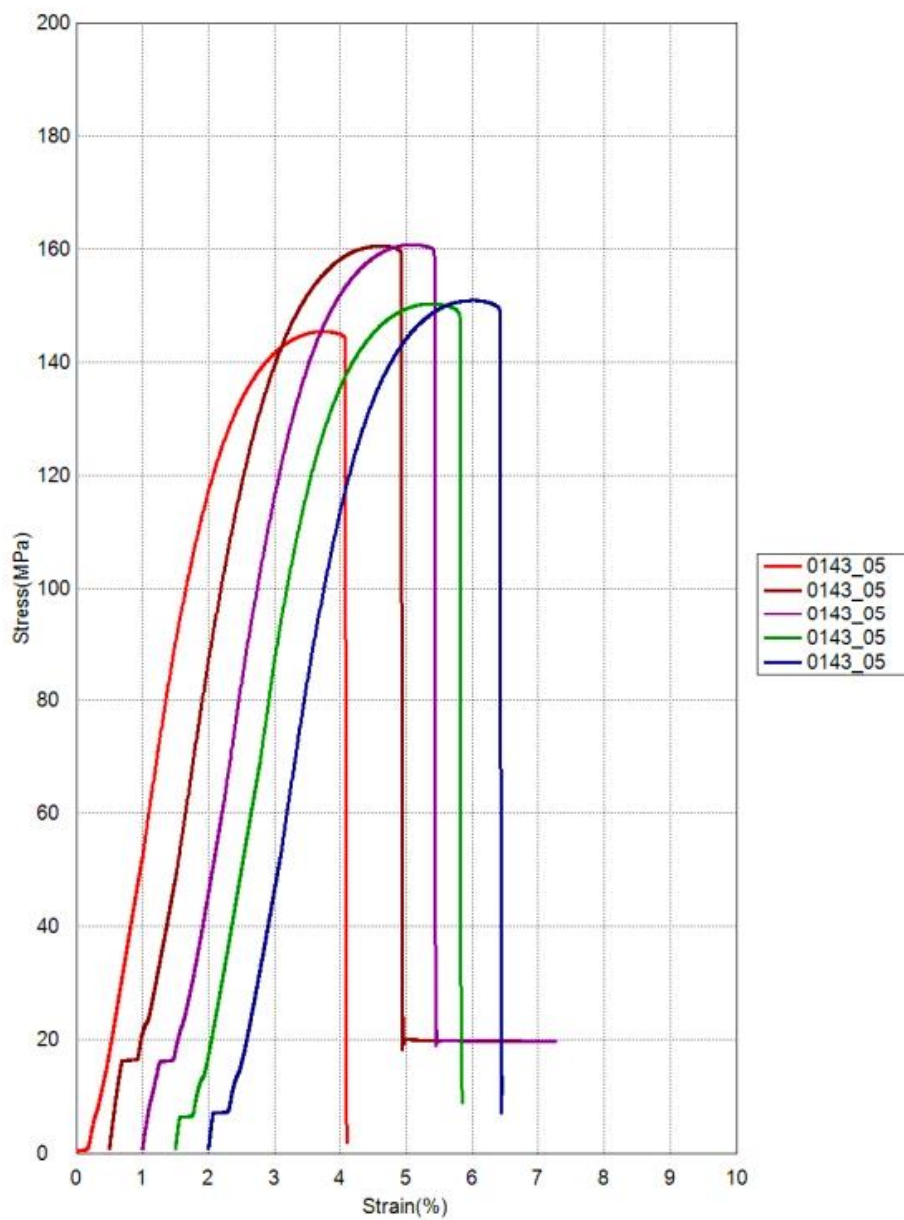
Slika 22: Natezni preizkus vzorca 2



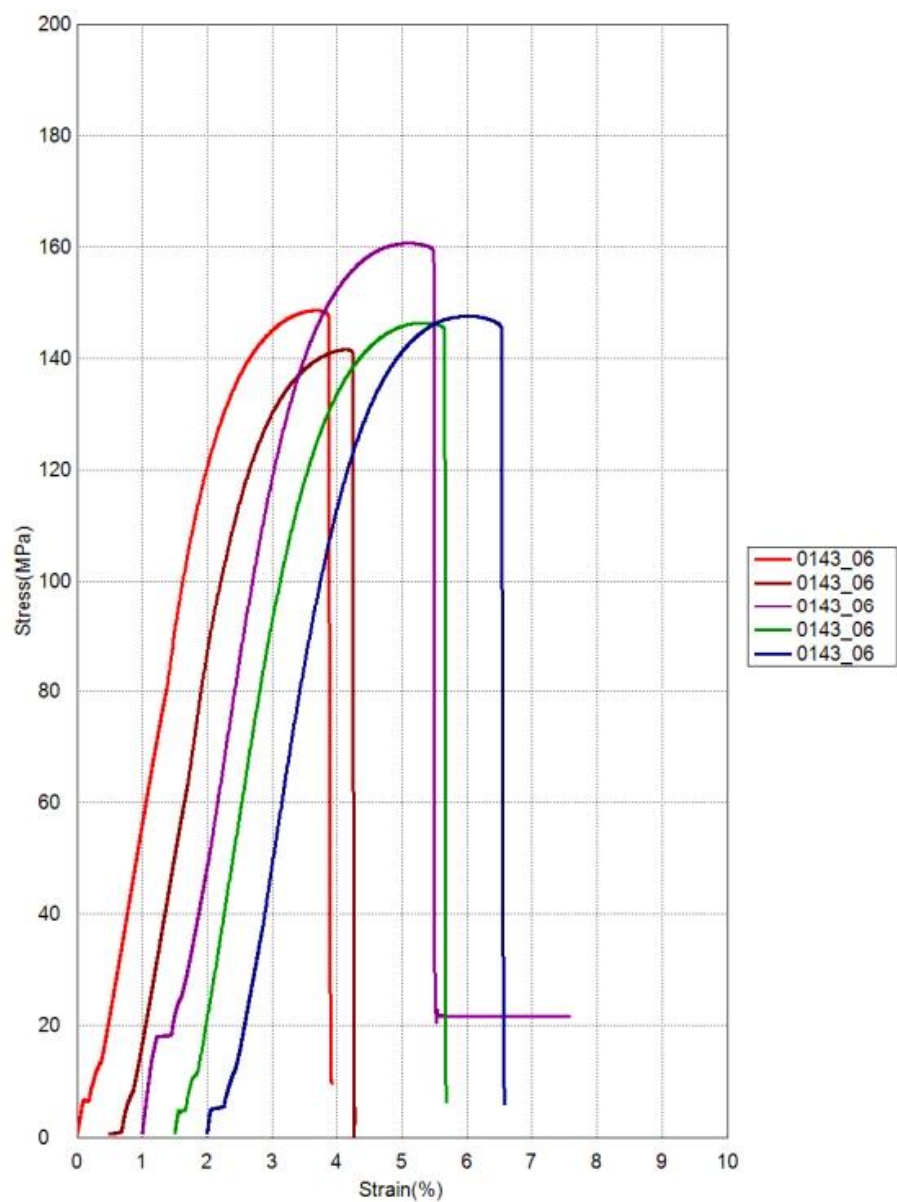
Slika 23: Natezni preizkus vzorca 3



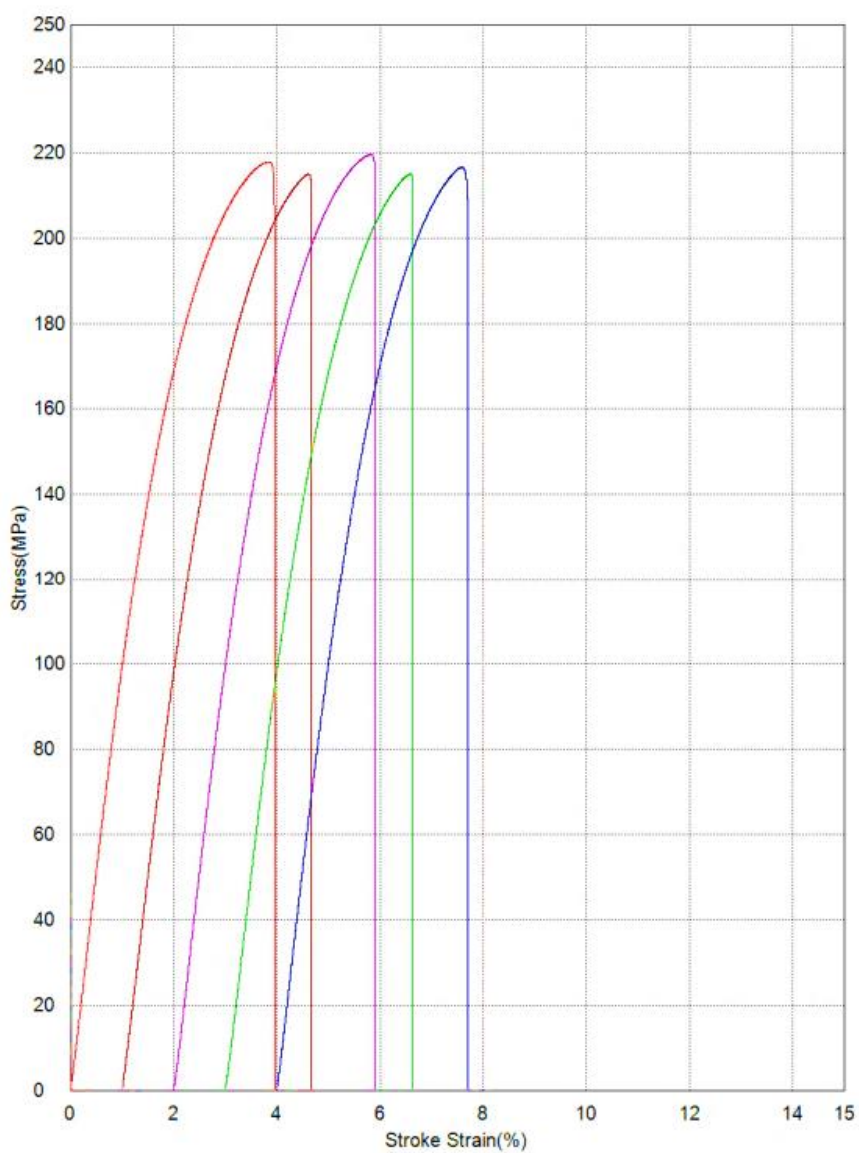
Slika 24: Natezni preizkus vzorca 4



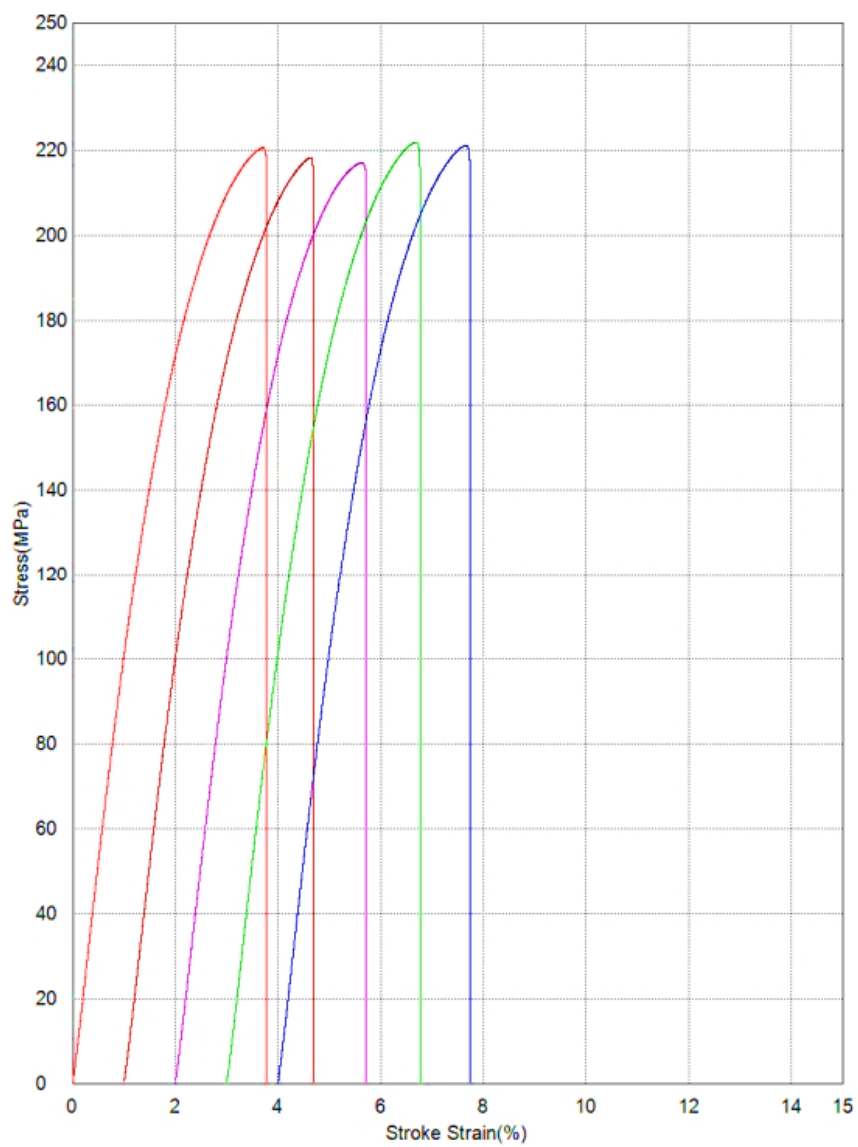
Slika 25: Natezni preizkus vzorca 5



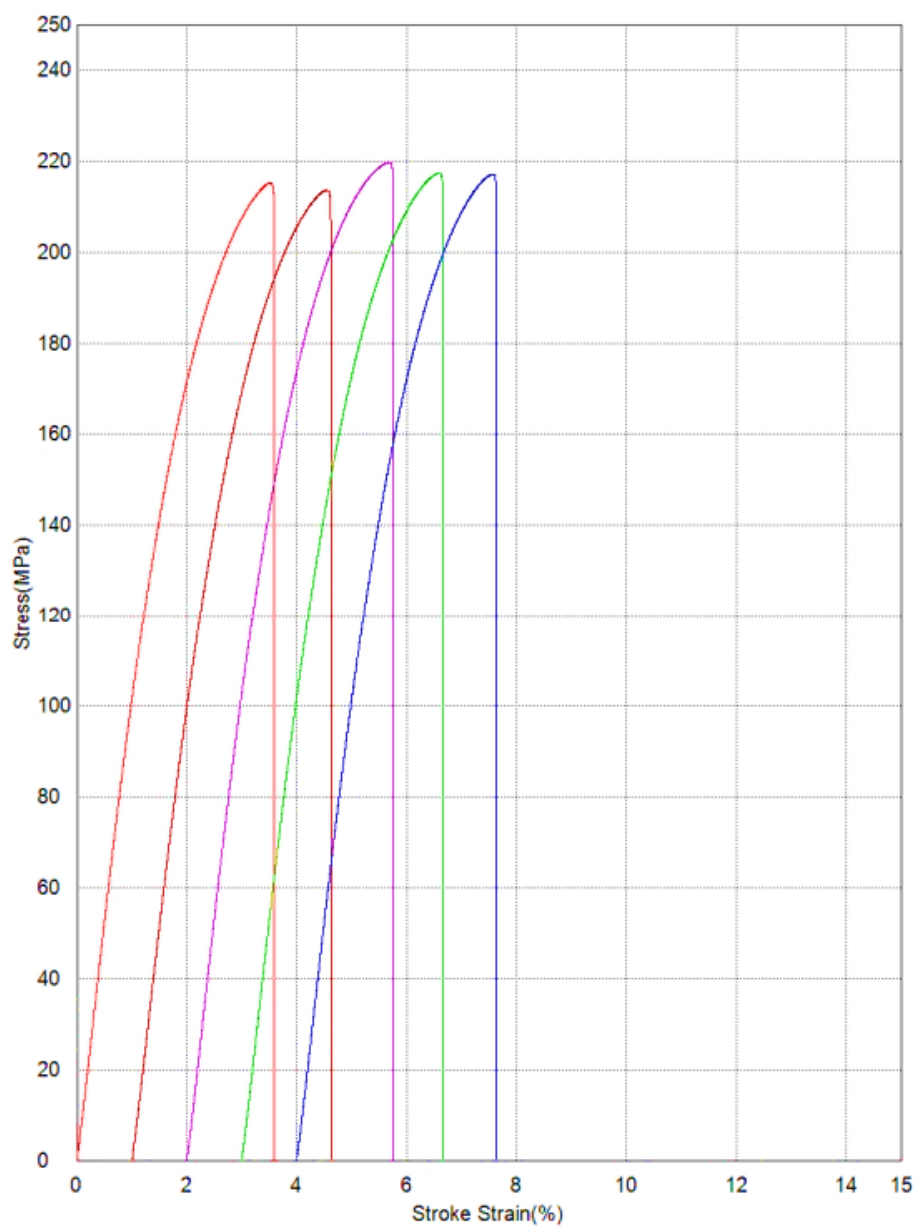
Slika 26: Natezni preizkus vzorca 6

Priloga 2: Grafi upogibnih testov

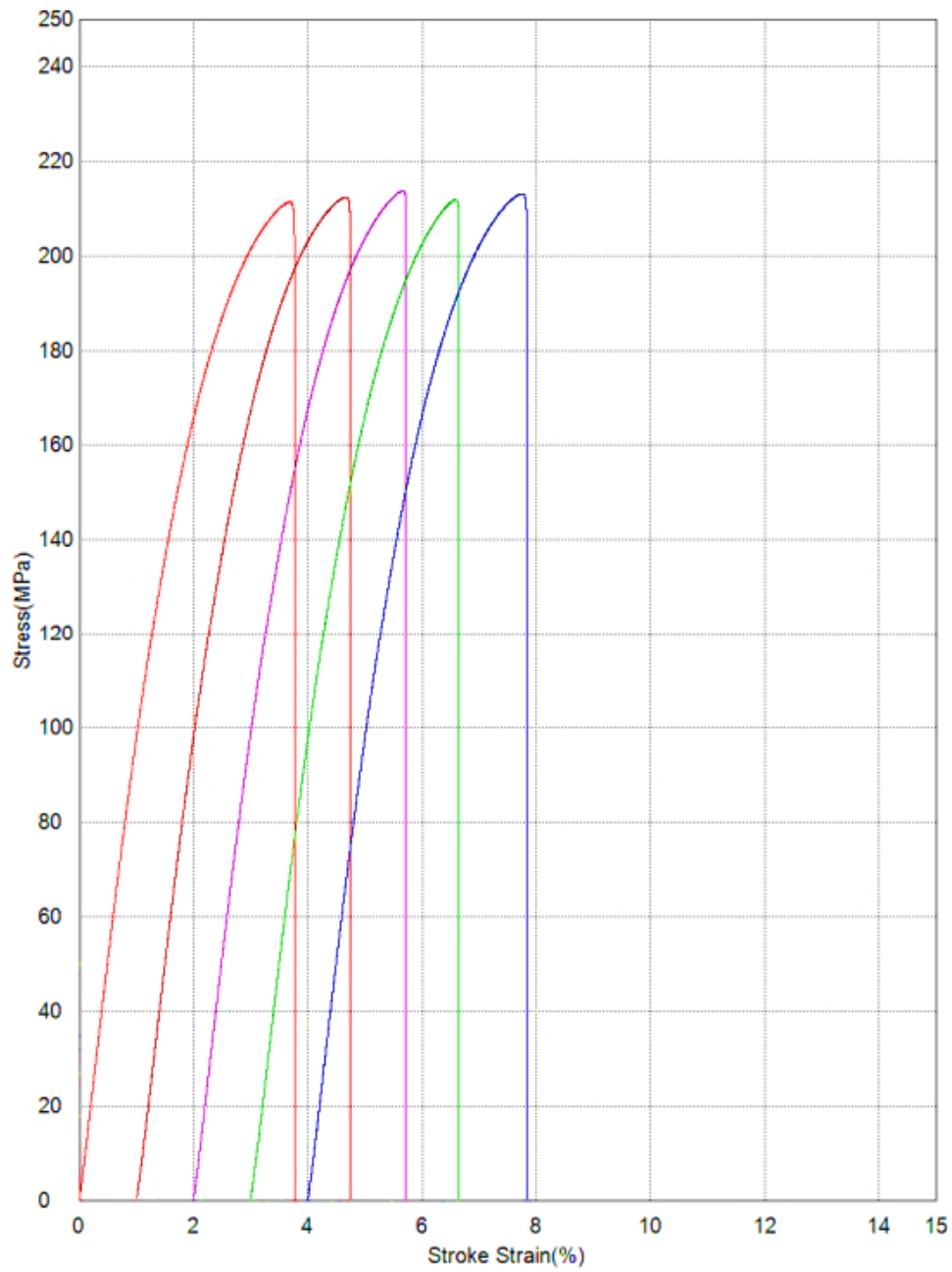
Slika 27: Upogibni preizkus vzorca 1



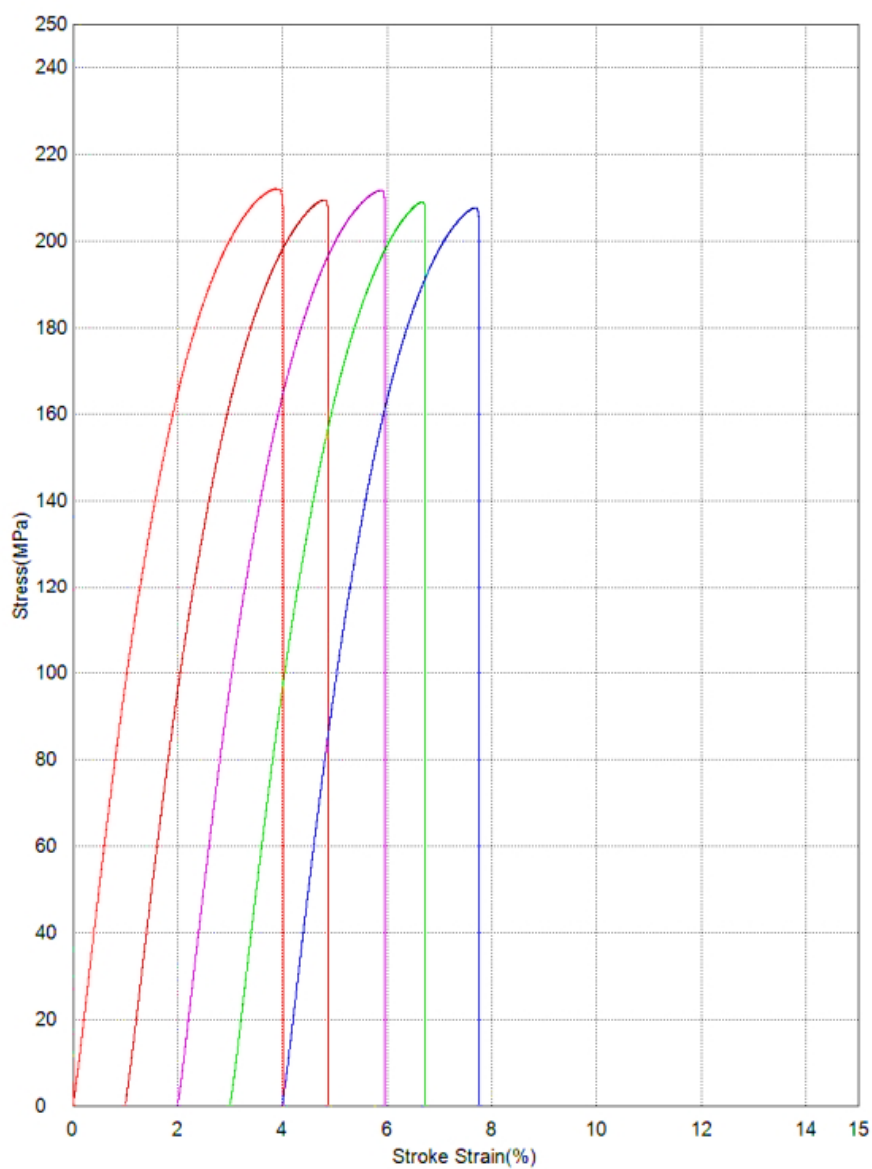
Slika 28: Upogibni preizkus vzorca 2



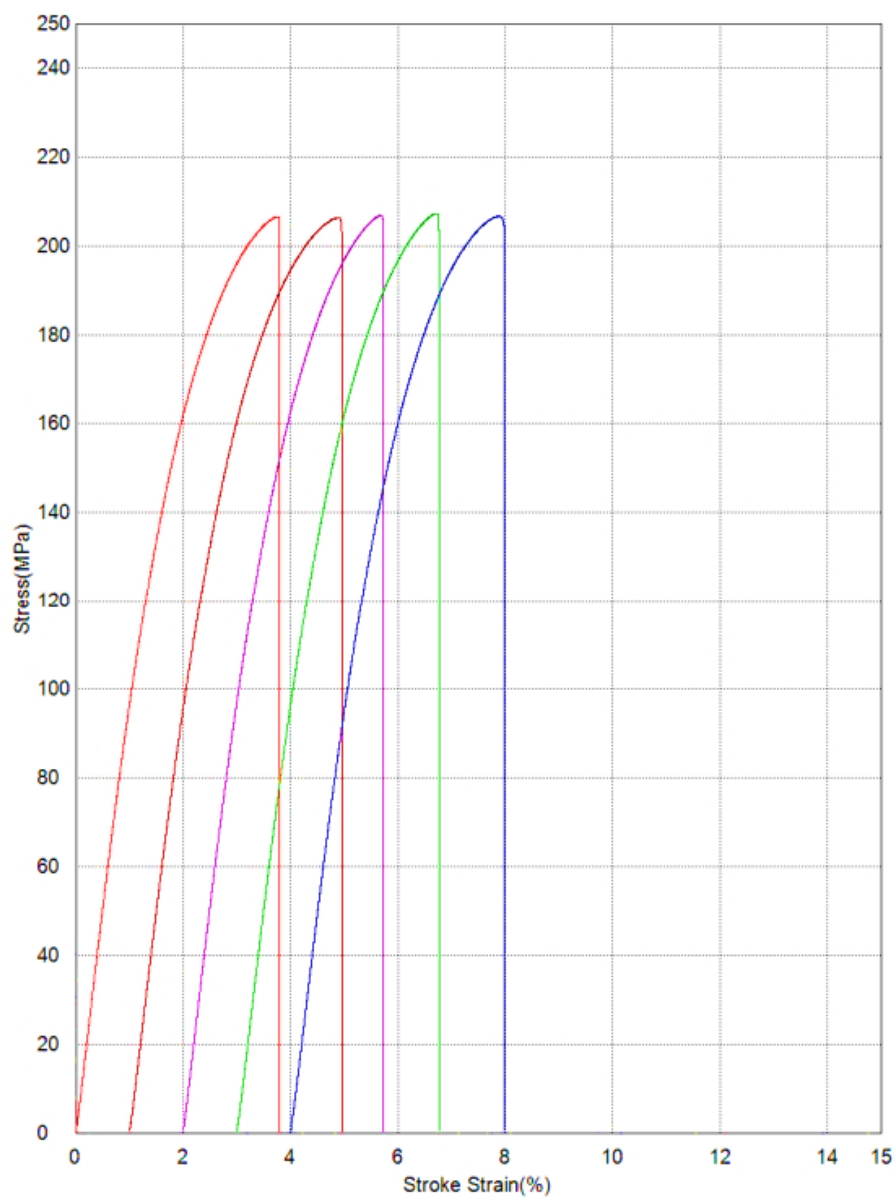
Slika 29: Upogibni preizkus vzorca 3



Slika 30: Upogibni preizkus vzorca 4

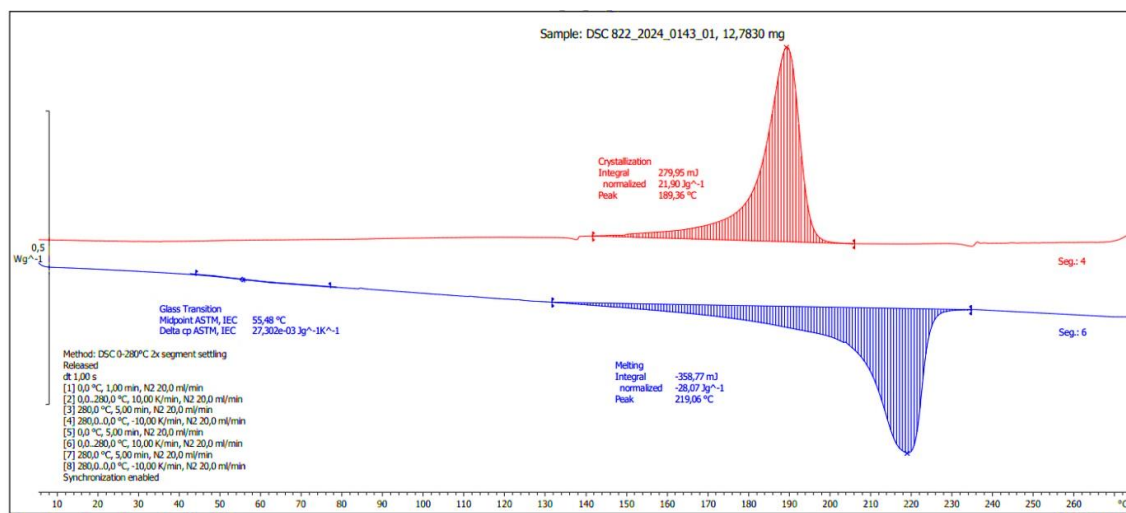


Slika 31: Upogibni preizkus vzorca 5

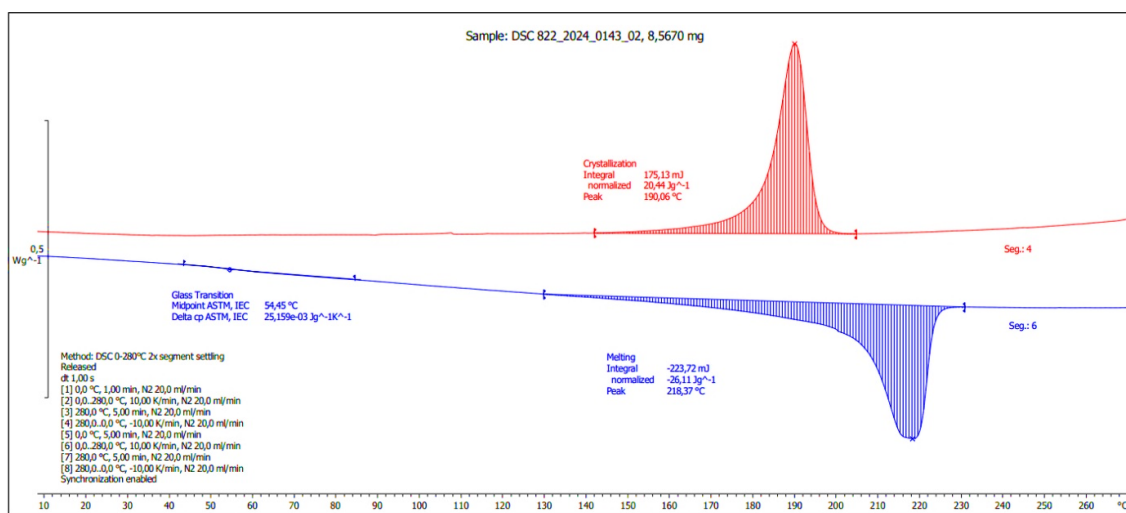


Slika 32: Upogibni preizkus vzorca 6

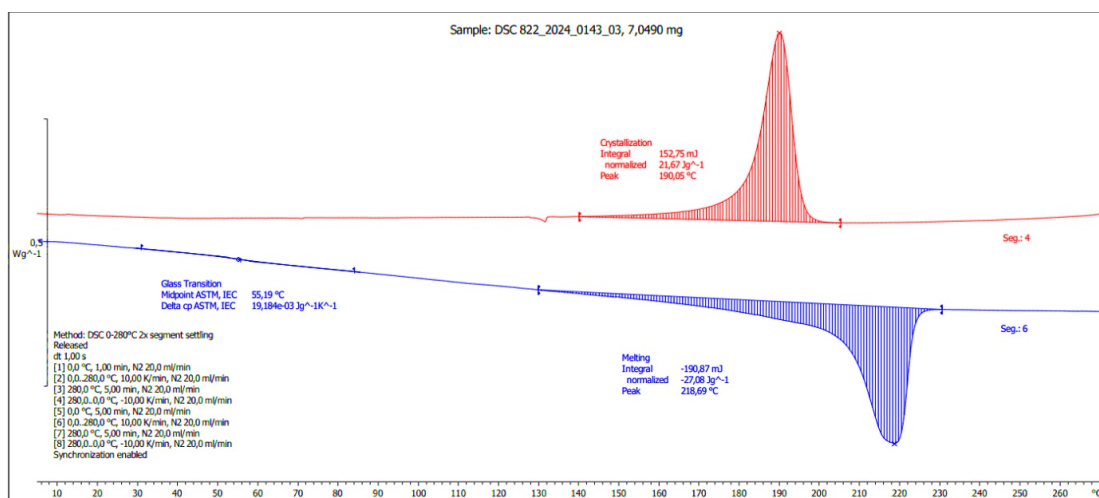
Priloga 3: Grafi DSC analize



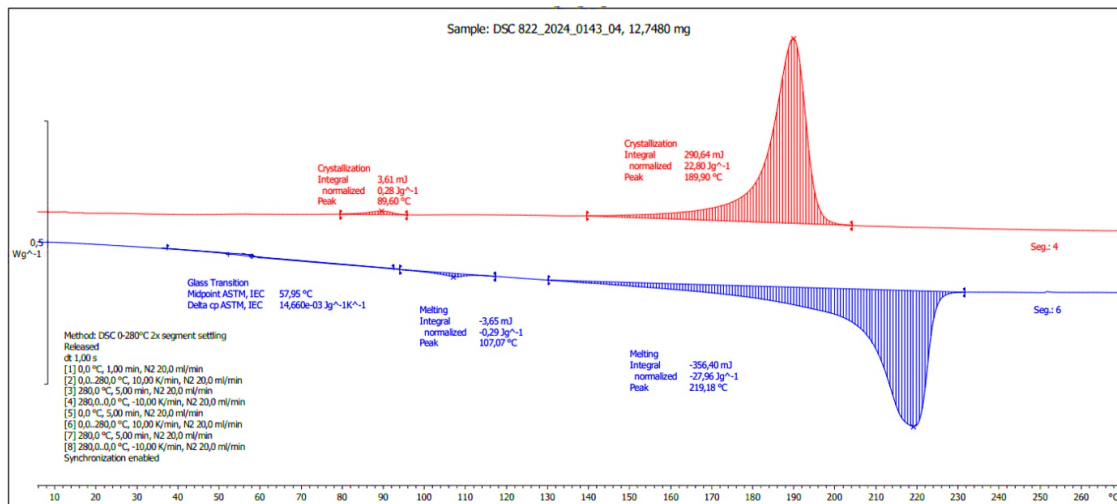
Slika 33: DSC termogram vzorca 1



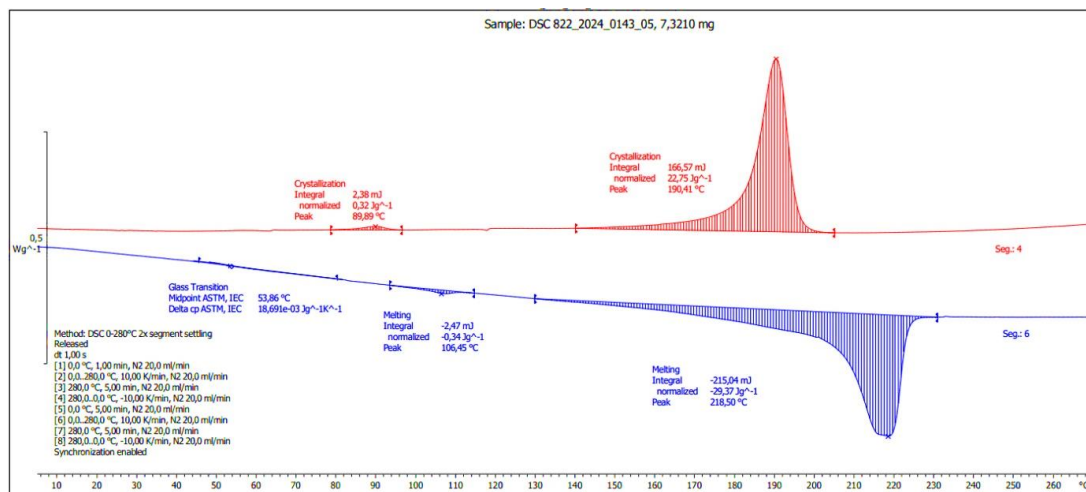
Slika 34: DSC termogram vzorca 2



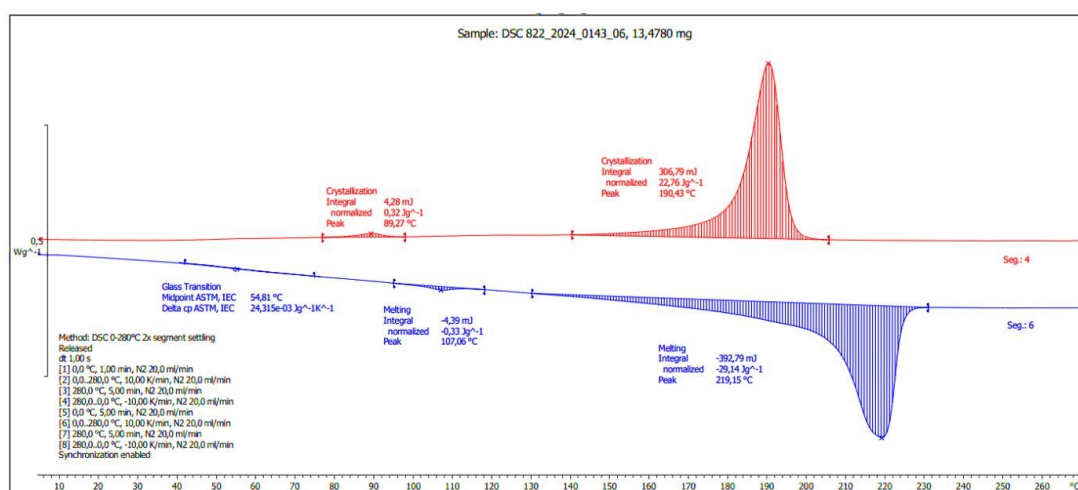
Slika 35: DSC termogram vzorca 3



Slika 36: DSC termogram vzorca 4

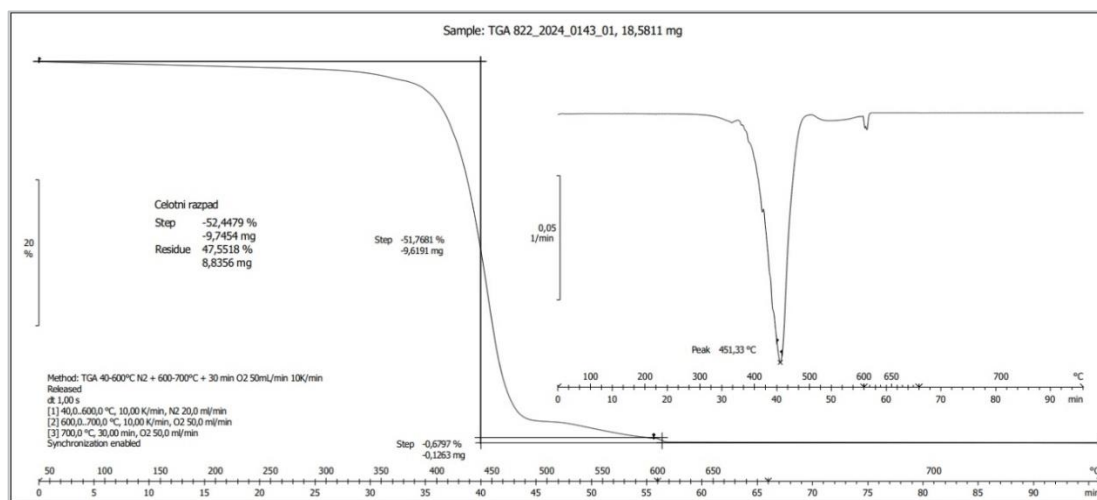


Slika 37: DSC termogram vzorca 5

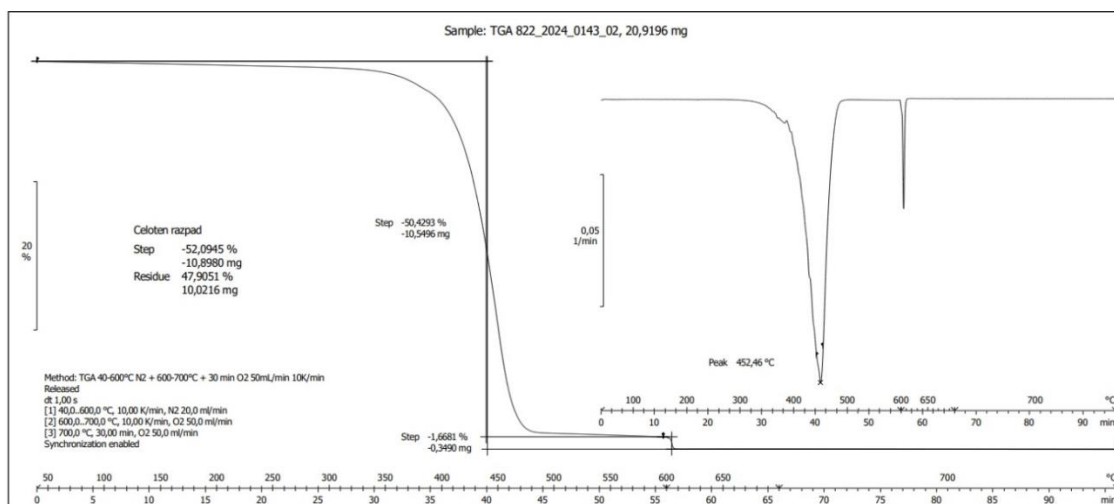


Slika 38: DSC termogram vzorca 6

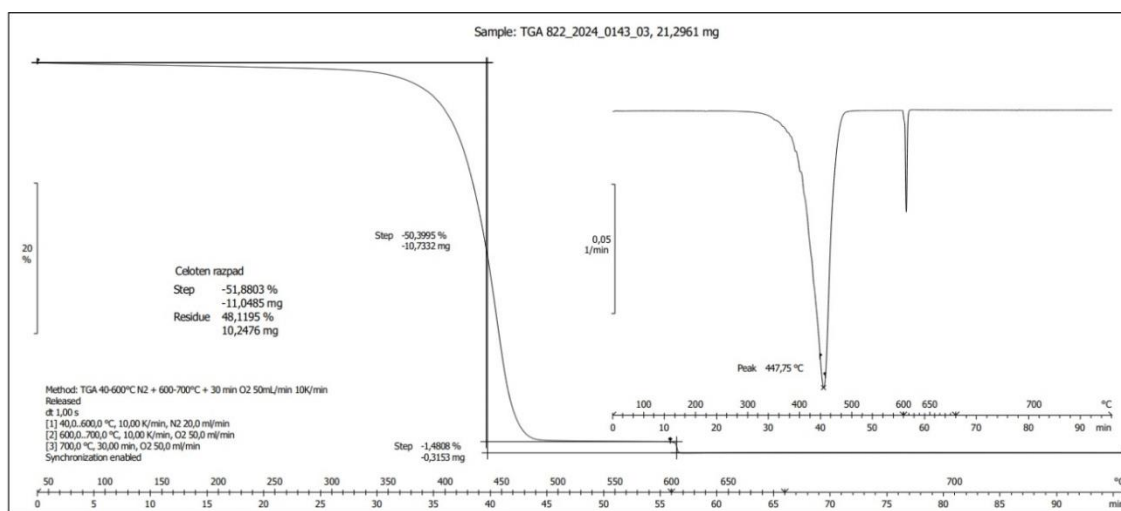
Priloga 4: Grafi analiz TGA



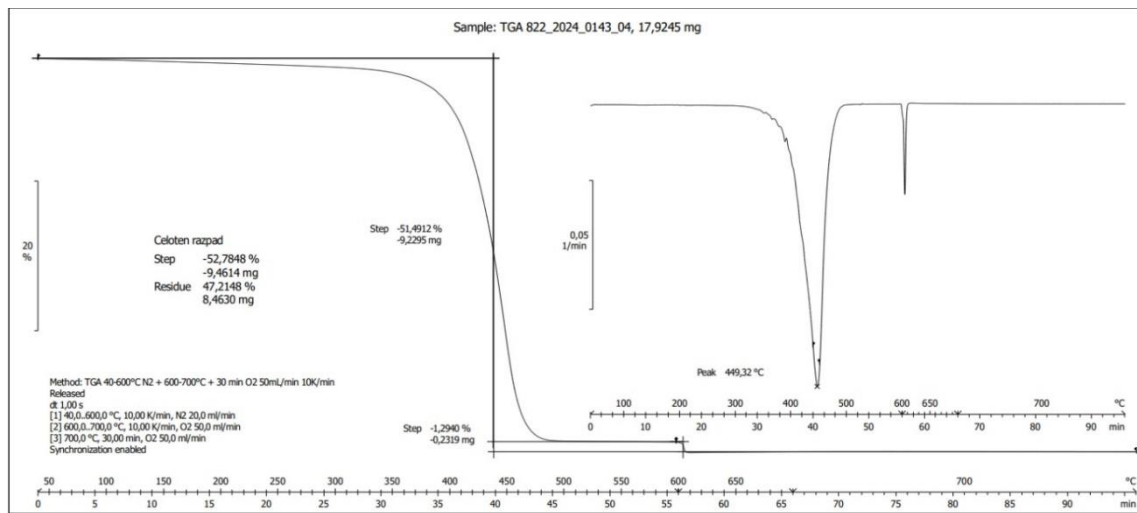
Slika 39: TGA termogram vzorca 1



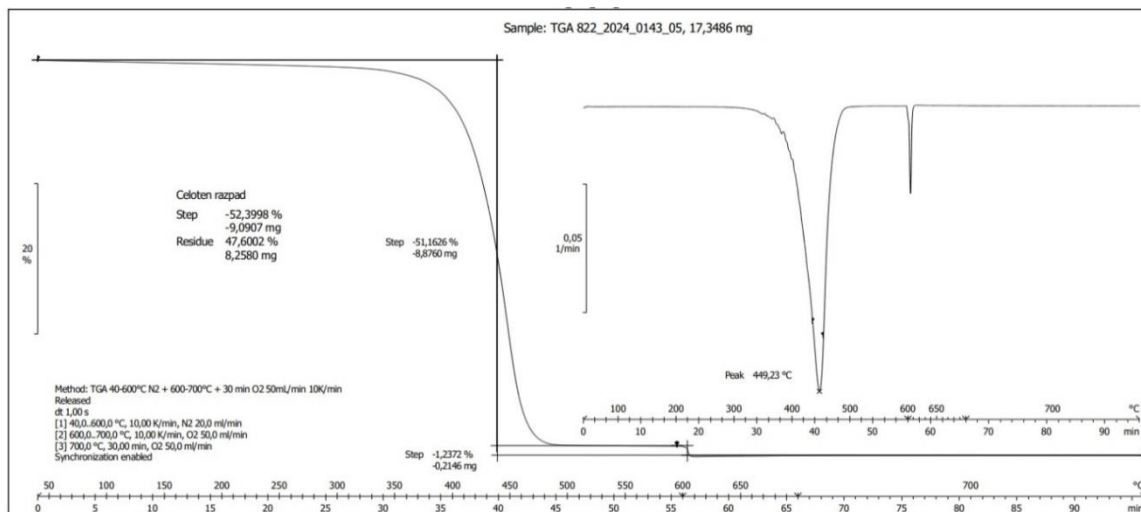
Slika 40: TGA termogram vzorca 2



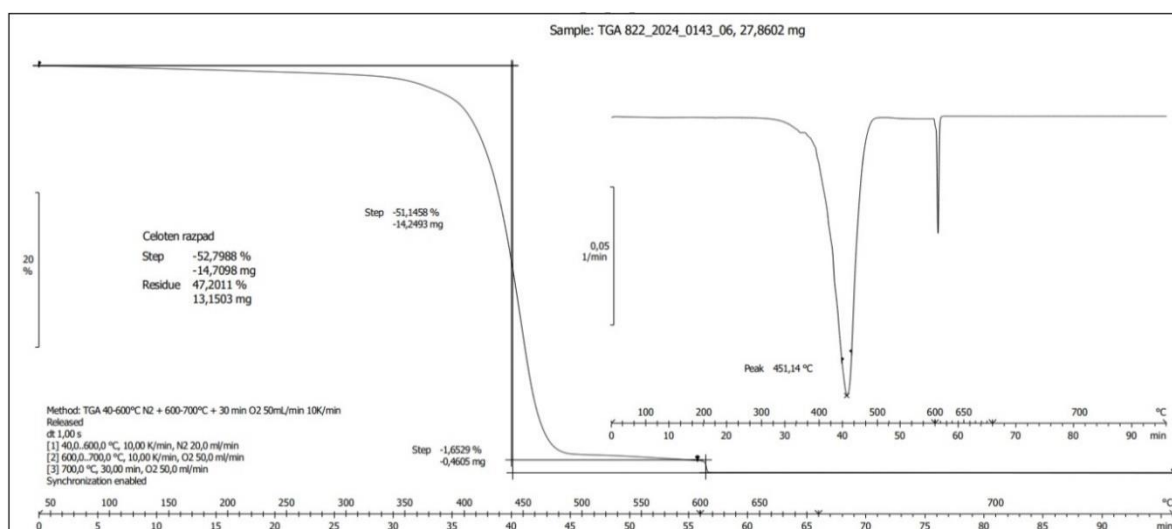
Slika 41: TGA termogram vzorca 3



Slika 42: TGA termogram vzorca 4

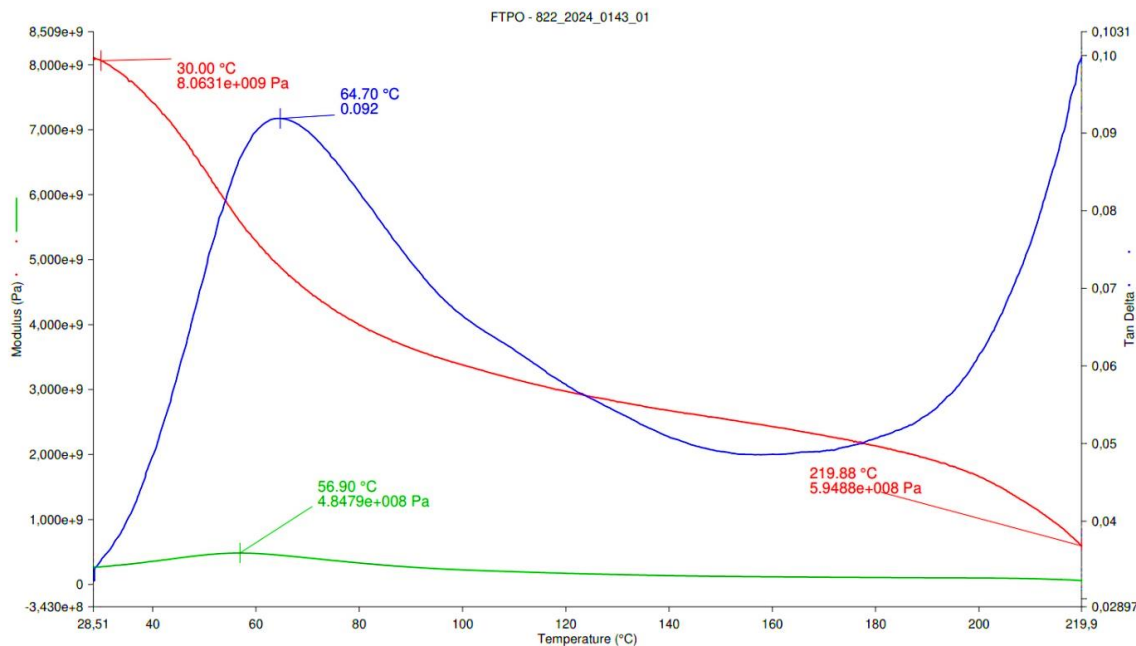


Slika 43: TGA termogram vzorca 5

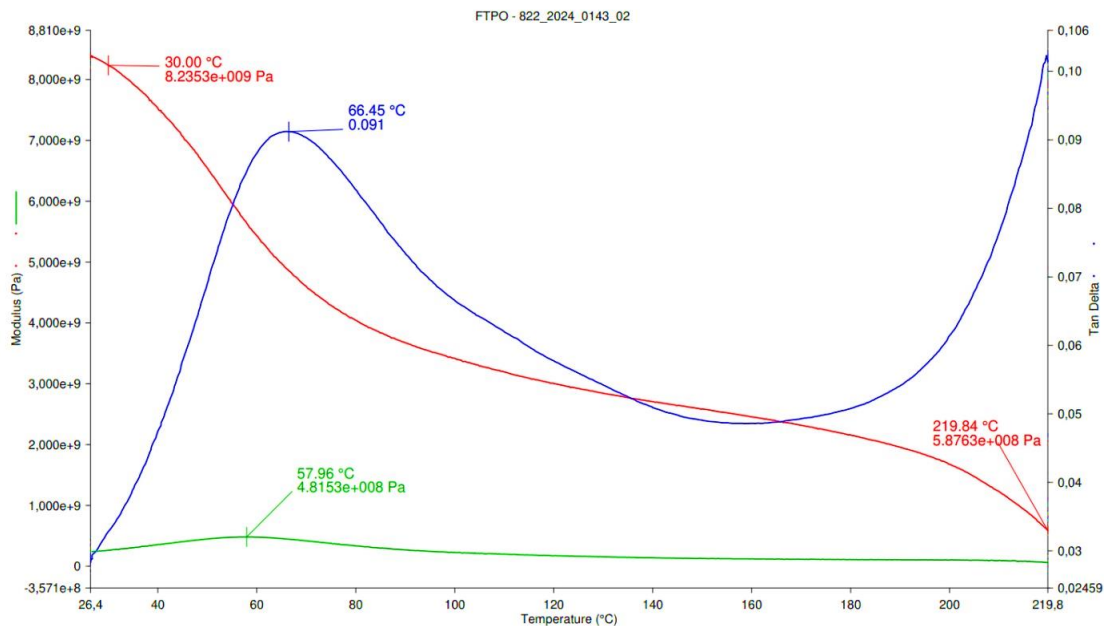


Slika 44: TGA termogram vzorca 6

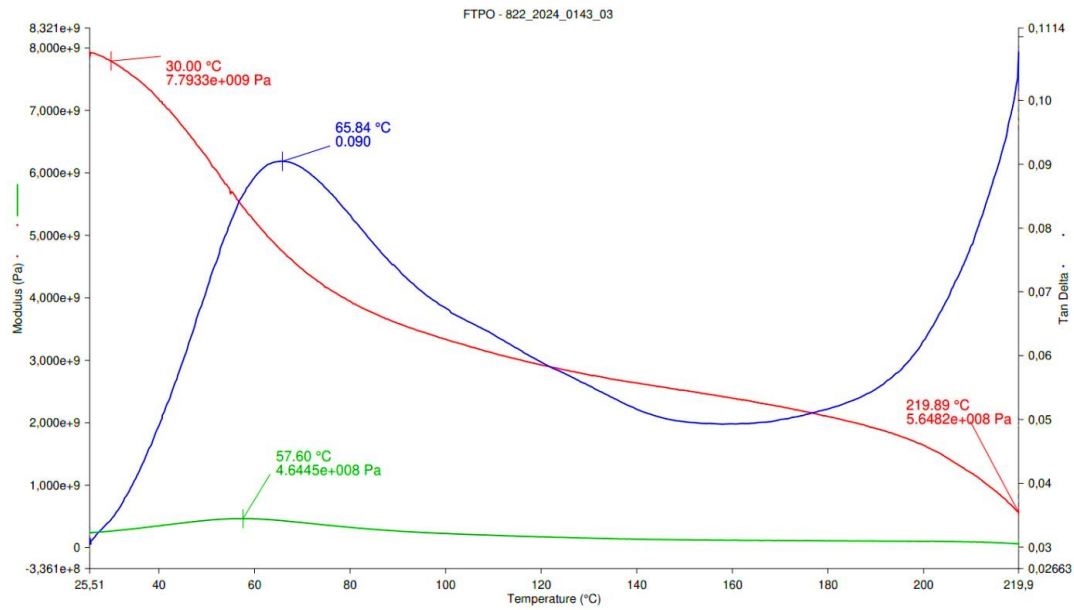
Priloga 5: Grafi DMA analiz



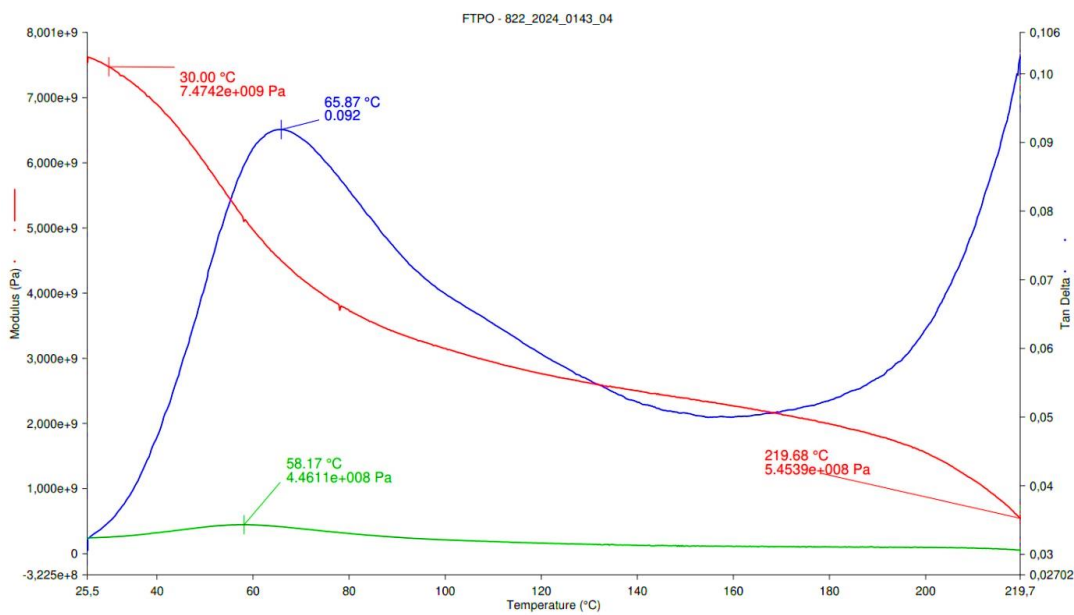
Slika 45: Test DMA vzorca 1



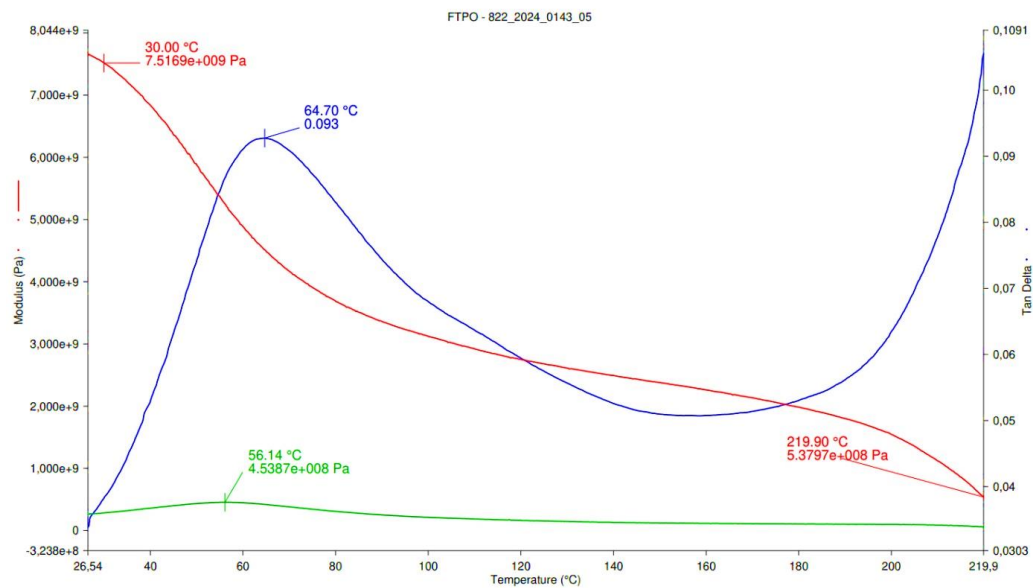
Slika 46: Test DMA vzorca 2



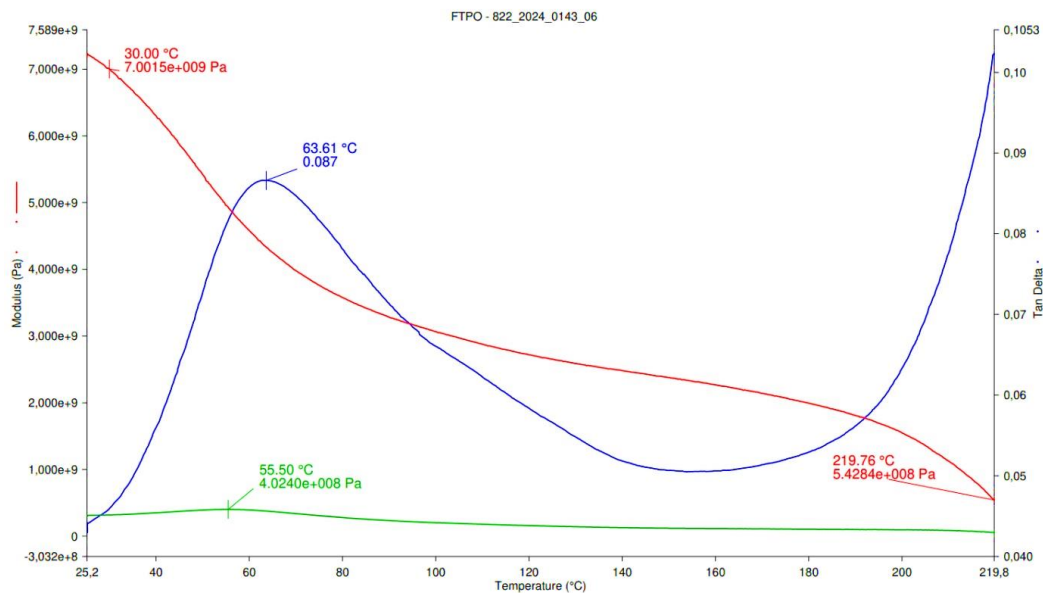
Slika 47: Test DMA vzorca 3



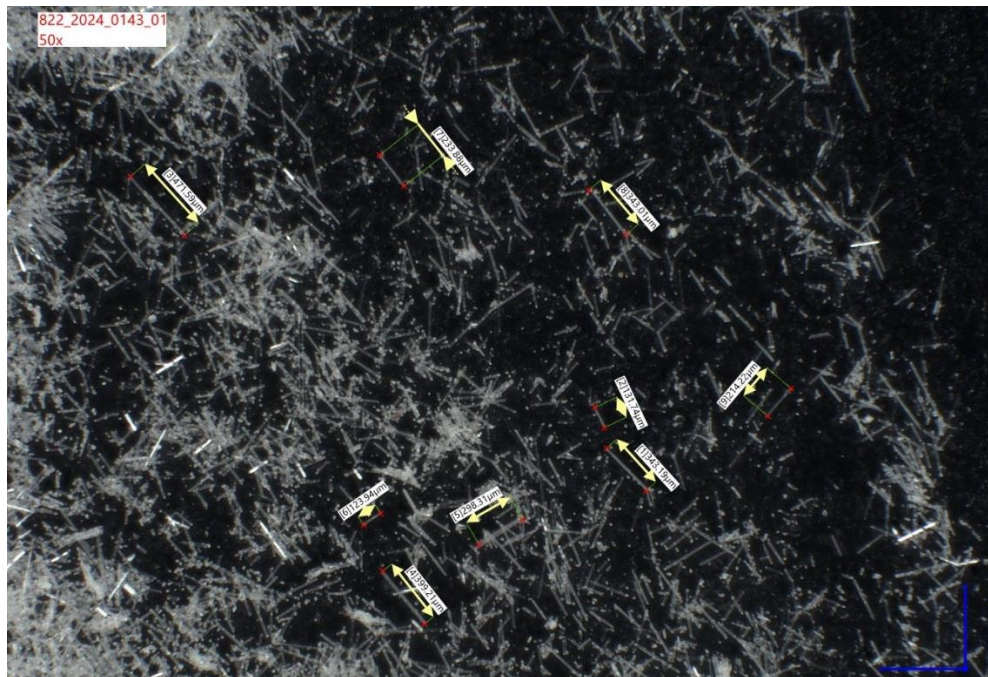
Slika 48: Test DMA vzorca 4



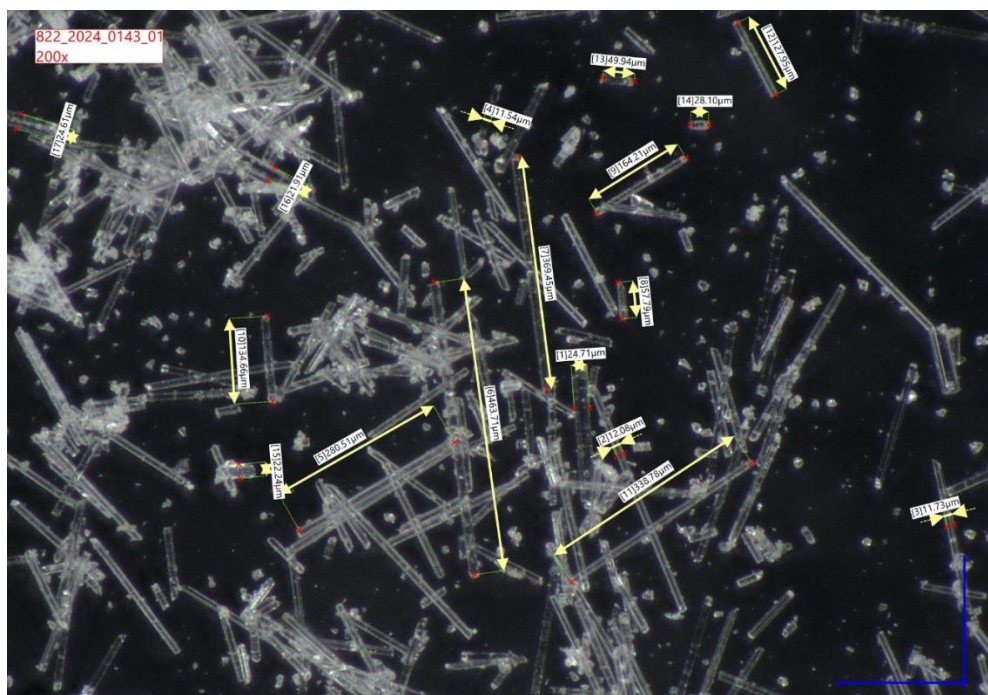
Slika 49: Test DMA vzorca 5



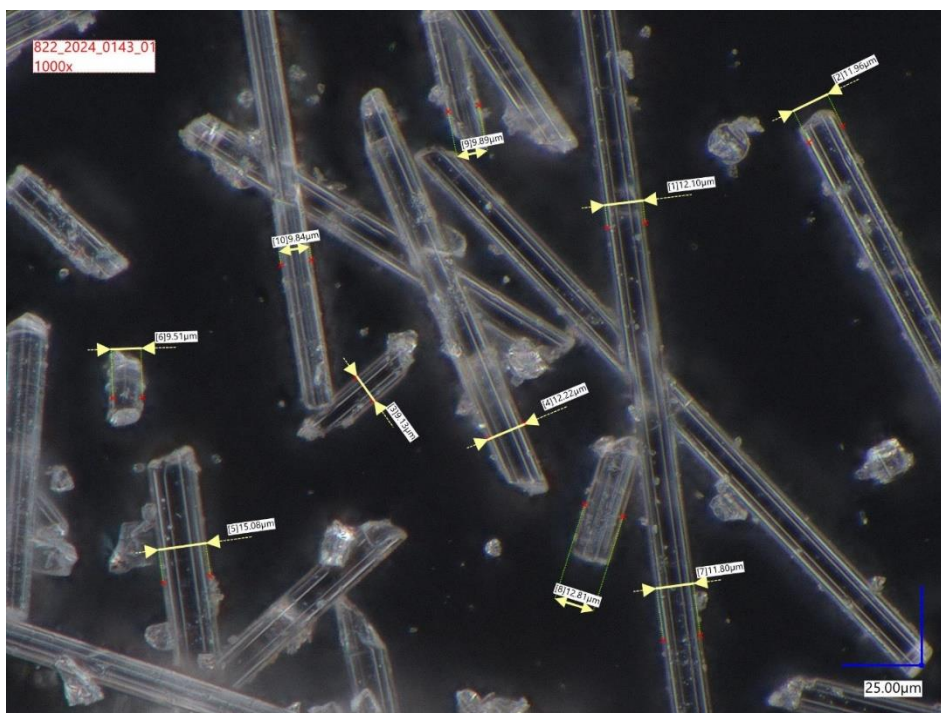
Slika 50: Test DMA vzorca 6

Priloga 6: Optična mikroskopija

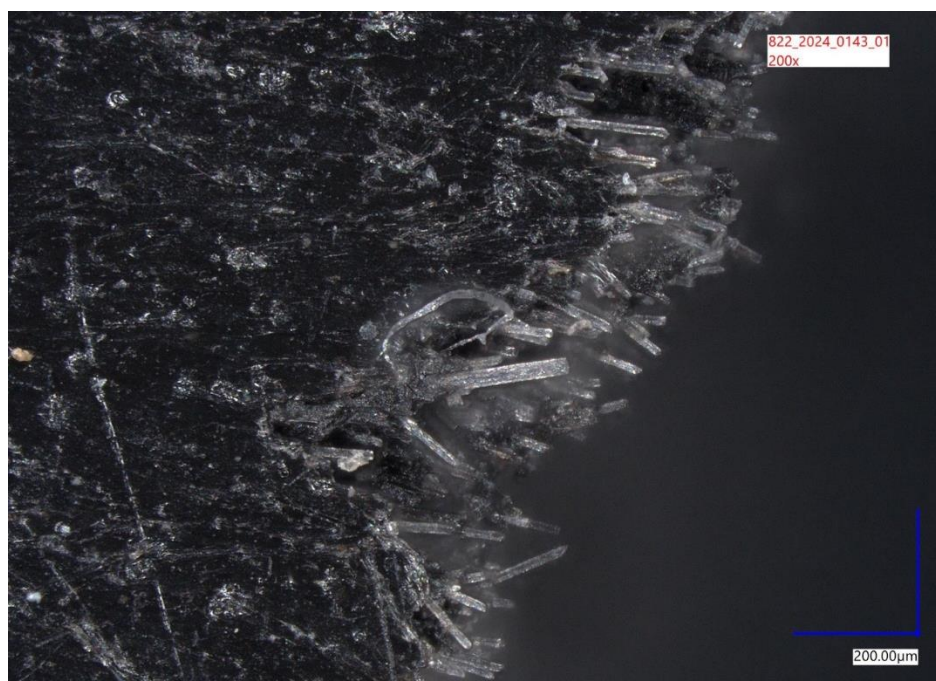
Slika 51: Dolžina vlaken pri povečavi 50x za vzorec 1



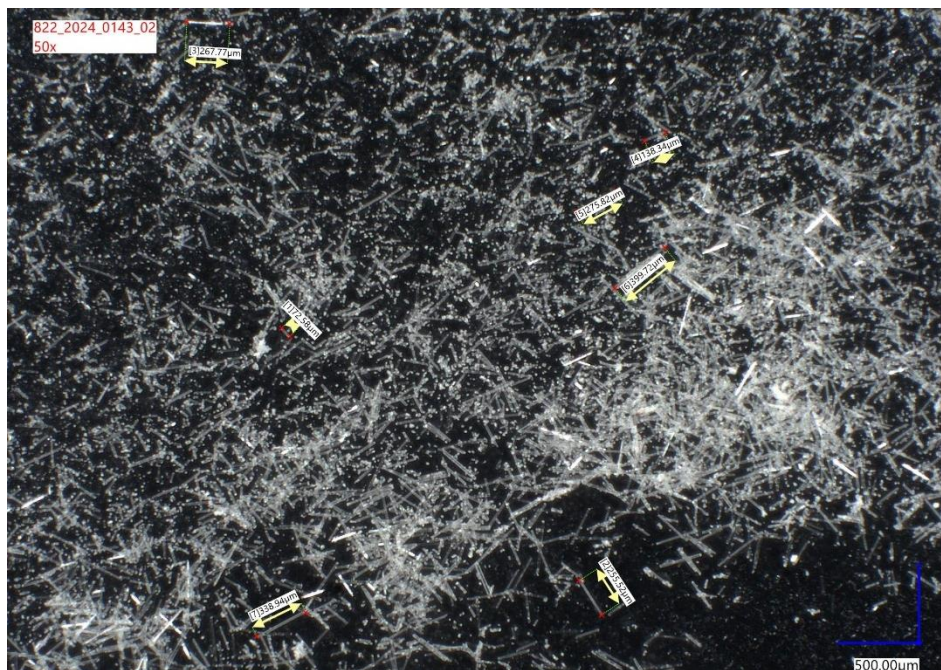
Slika 52: Dolžina in premer vlaken pri povečavi 200x za vzorec 1



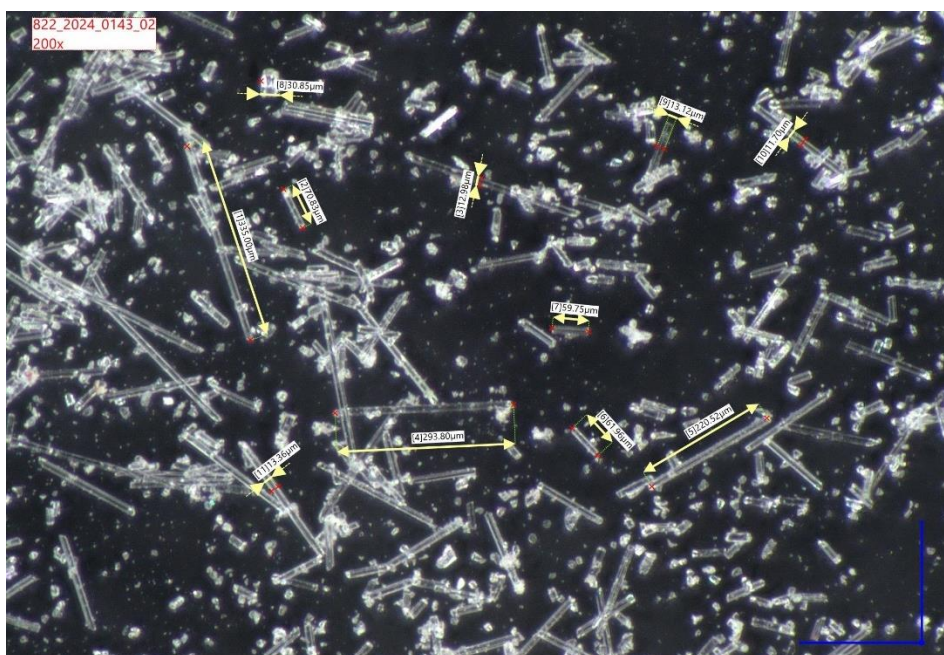
Slika 53: Premer vlaken pri povečavi 1000x za vzorec 1



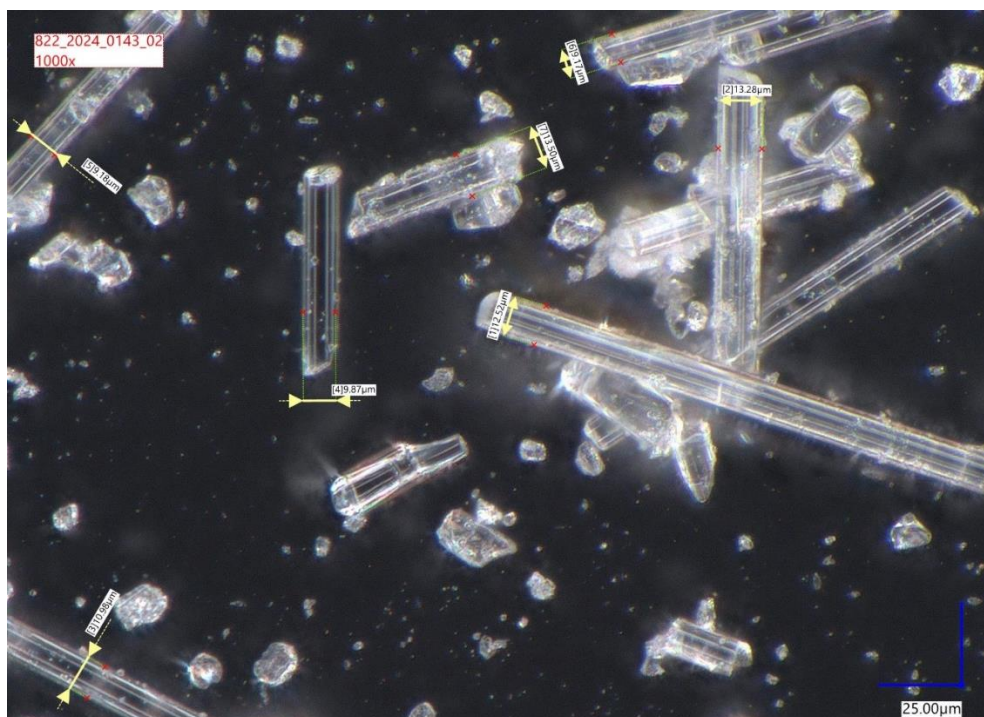
Slika 54: Presek vlaken pri povečavi 200x za vzorec 1



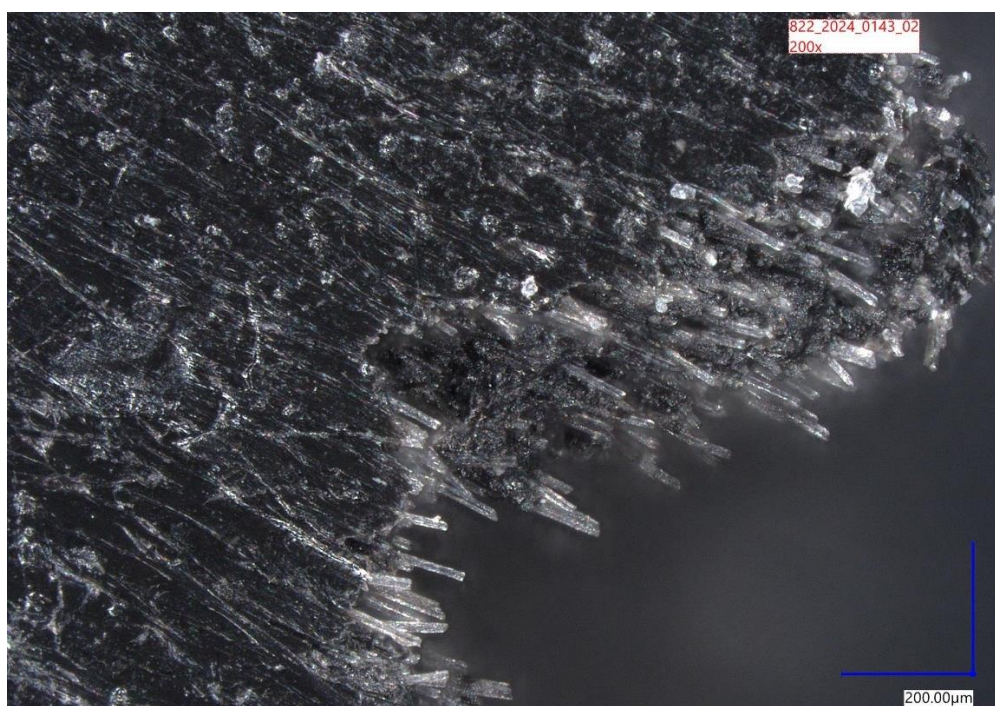
Slika 55: Dolžina vlaken pri povečavi 50x za vzorec 2



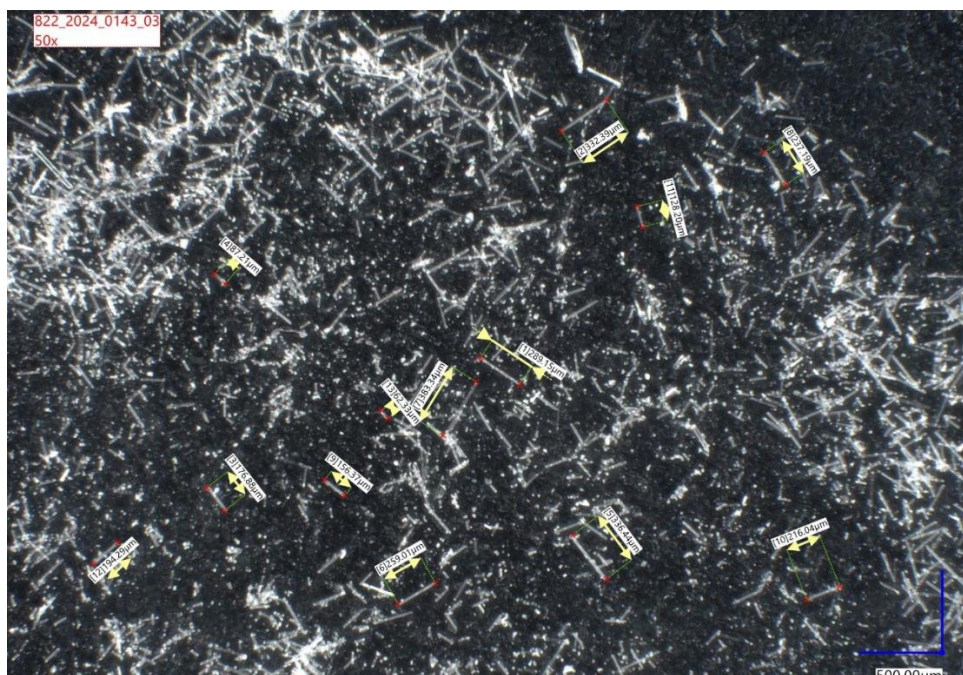
Slika 56: Dolžina in premer vlaken pri povečavi 200x za vzorec 2



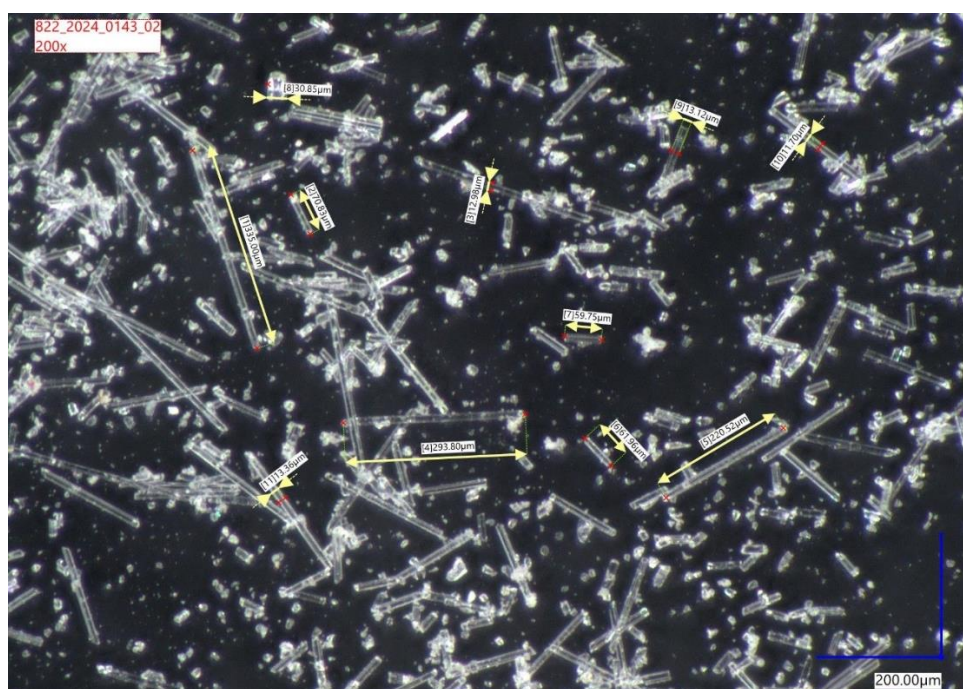
Slika 57: Premer vlaken pri povečavi 1000x za vzorec 2



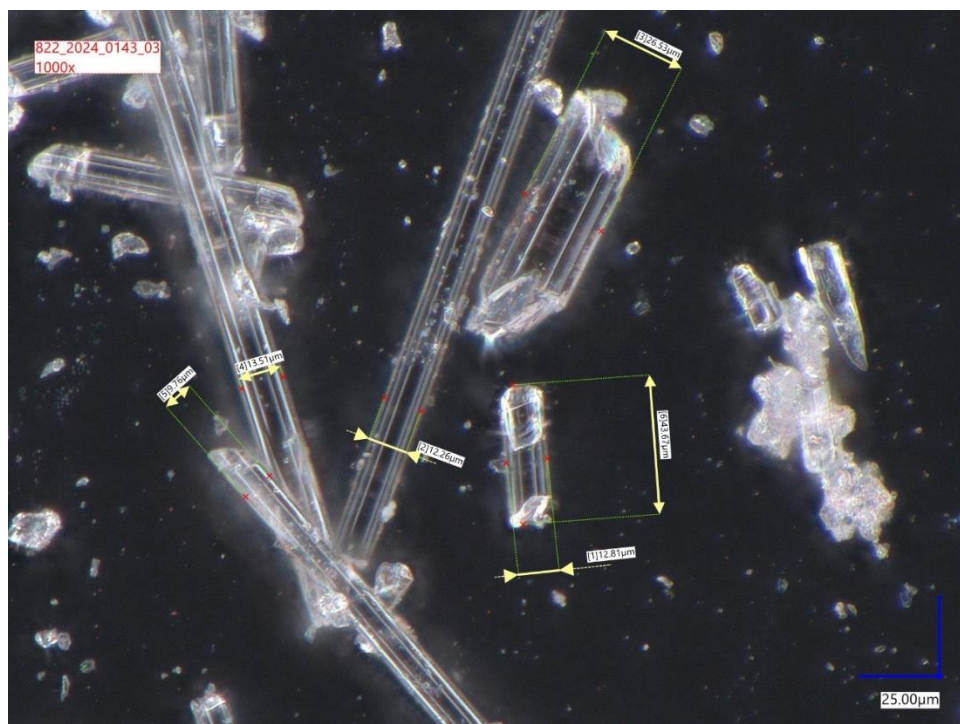
Slika 58: Presek vlaken pri povečavi 200x za vzorec 2



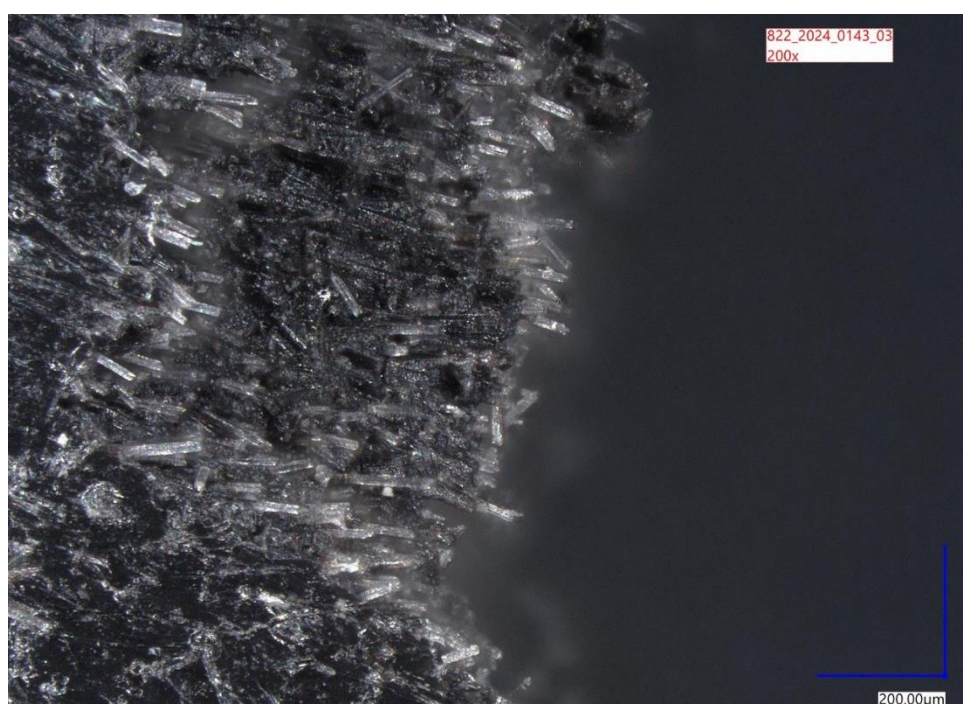
Slika 59: Dolžina vlaken pri povečavi 50x za vzorec 3



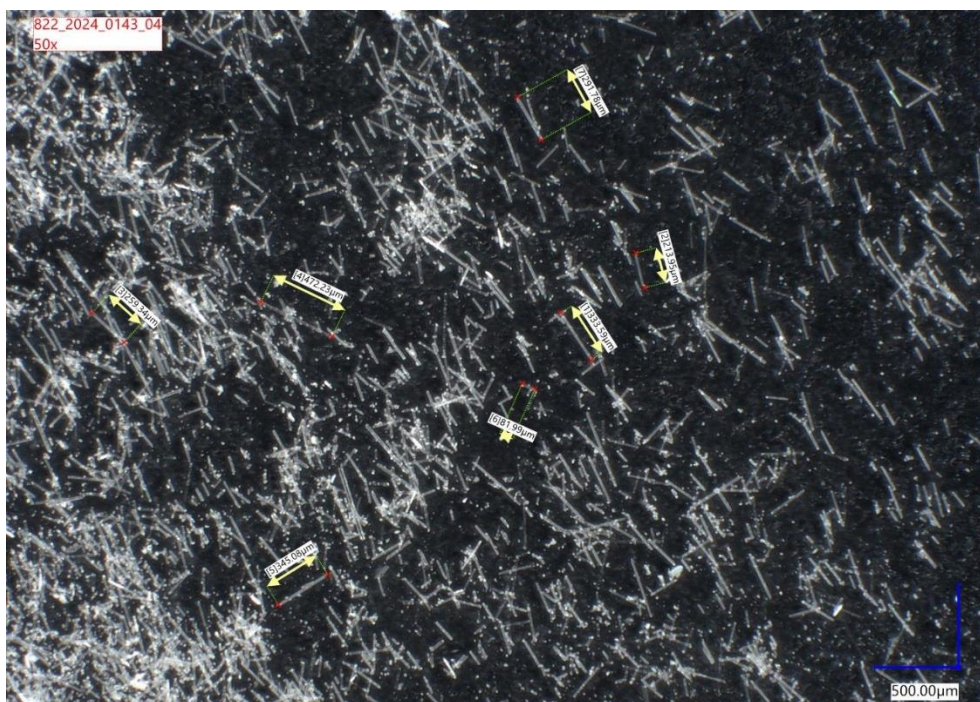
Slika 60: Dolžina in premer vlaken pri povečavi 200x za vzorec 3



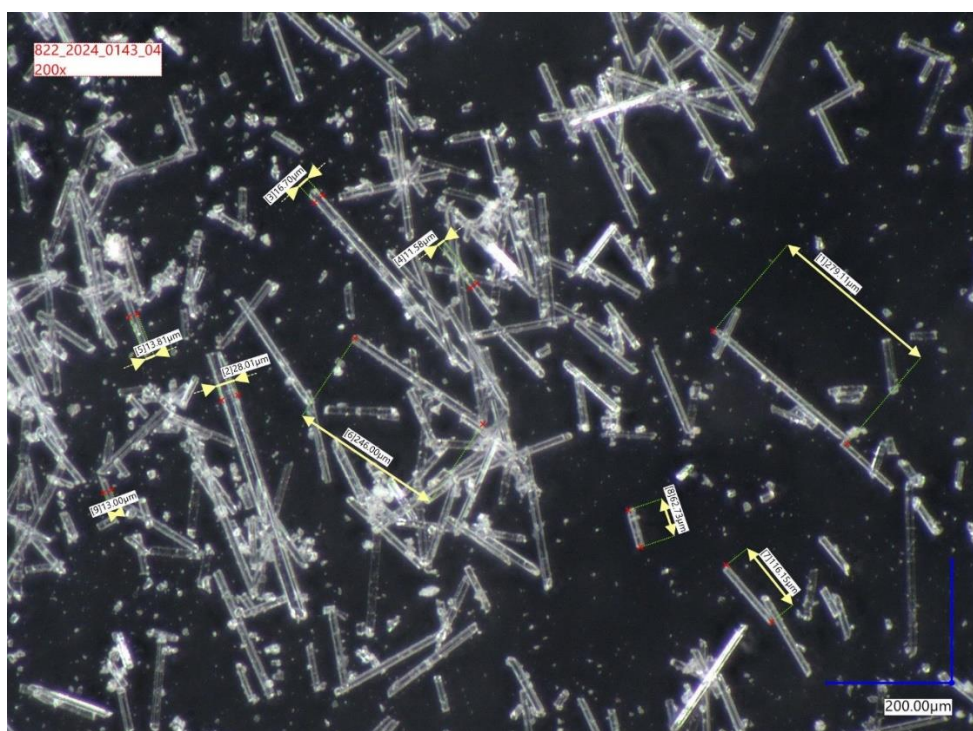
Slika 61: Premer vlaken pri povečavi 1000x za vzorec 3



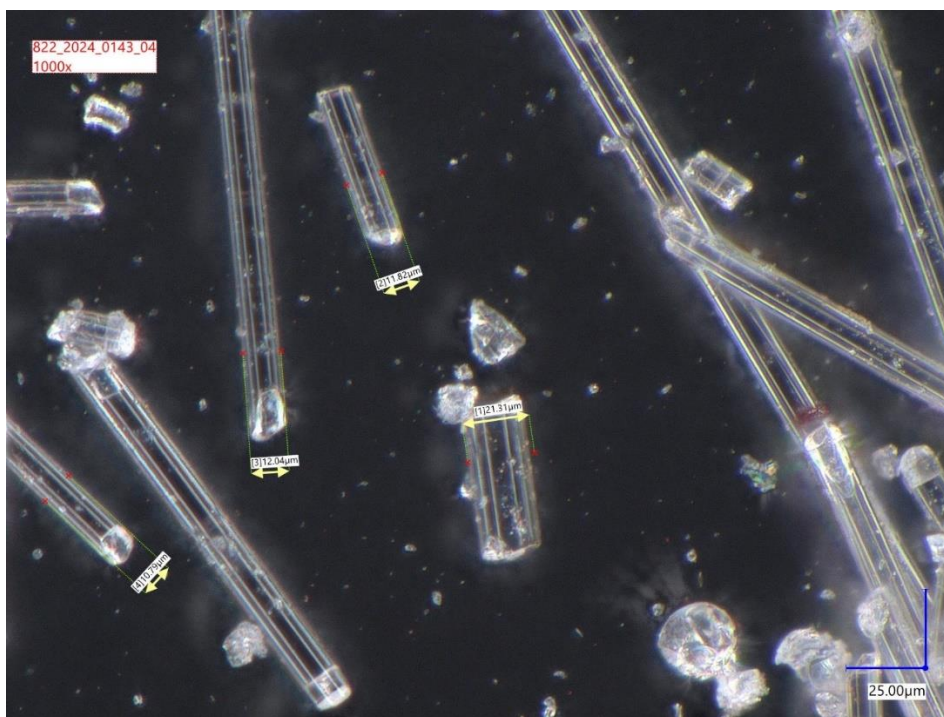
Slika 62: Presek vlaken pri povečavi 200x za vzorec 3



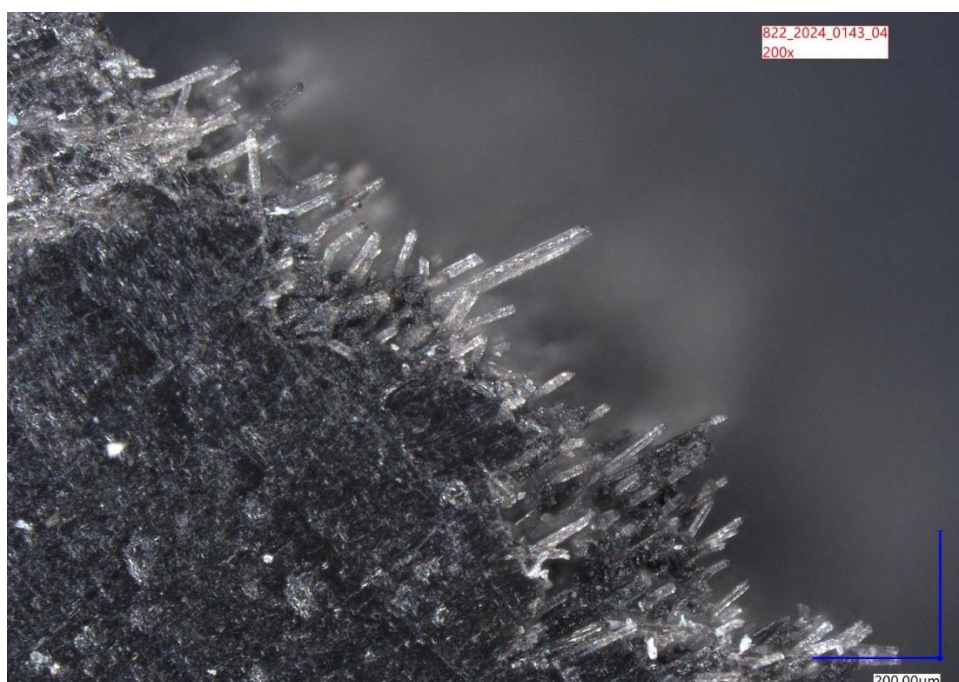
Slika 63: Dolžina vlaken pri povečavi 50x za vzorec 4



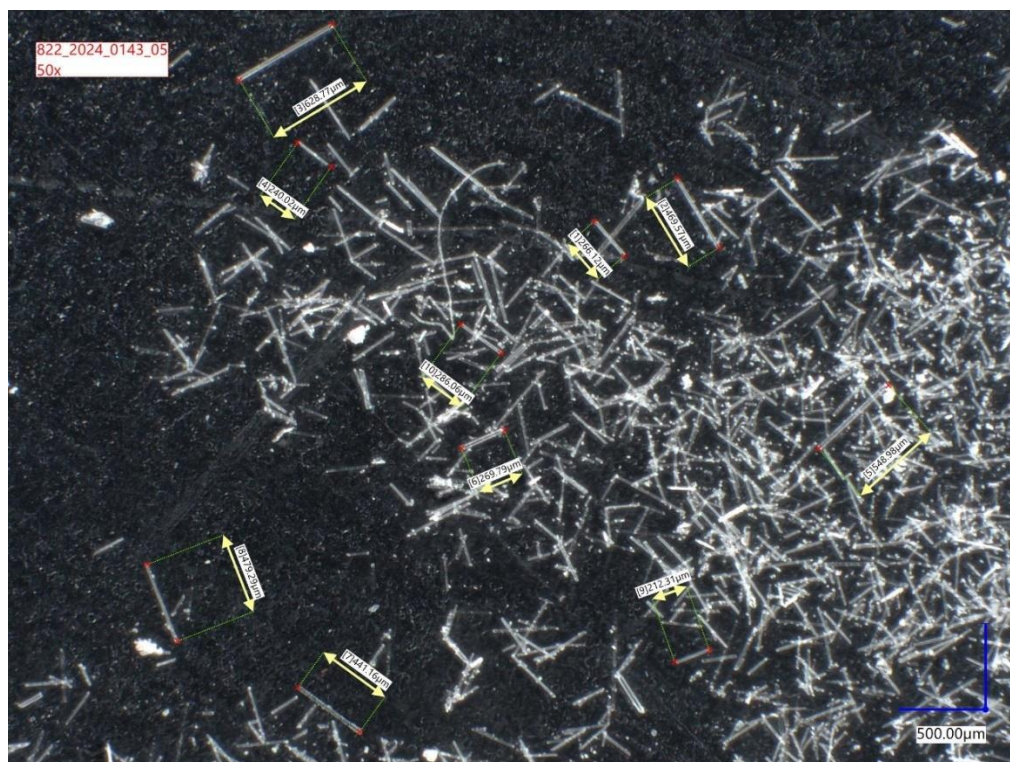
Slika 64: Dolžina in premer vlaken pri povečavi 200x za vzorec 4



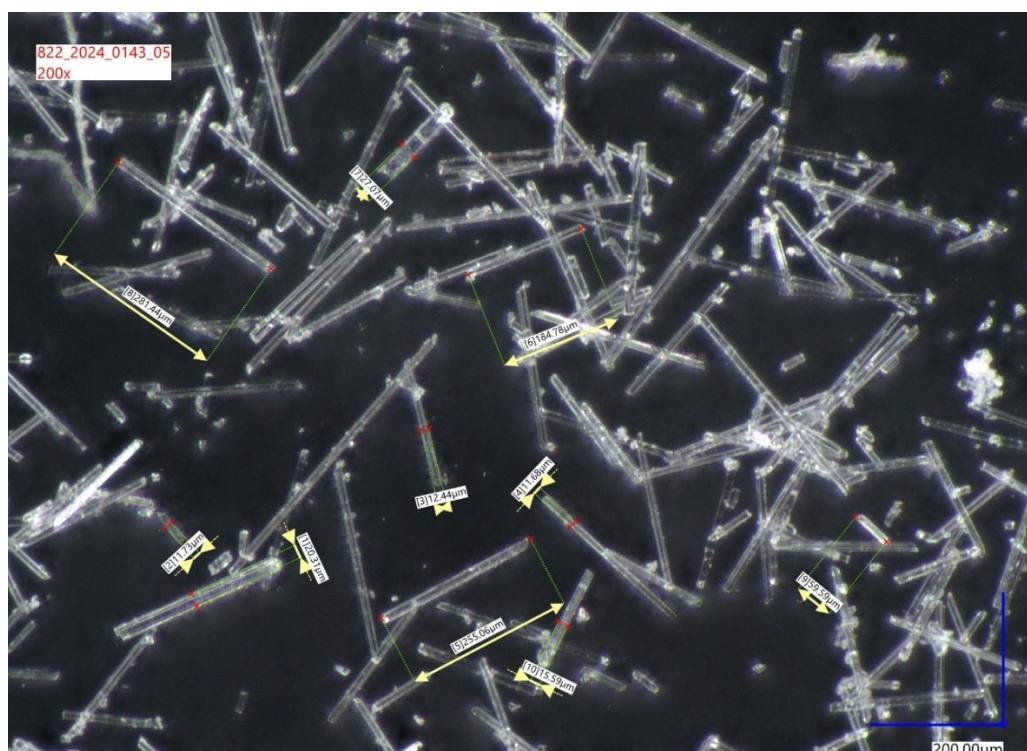
Slika 65: Premer vlaken pri povečavi 1000x za vzorec 4



Slika 66: Presek vlaken pri povečavi 200x za vzorec 4



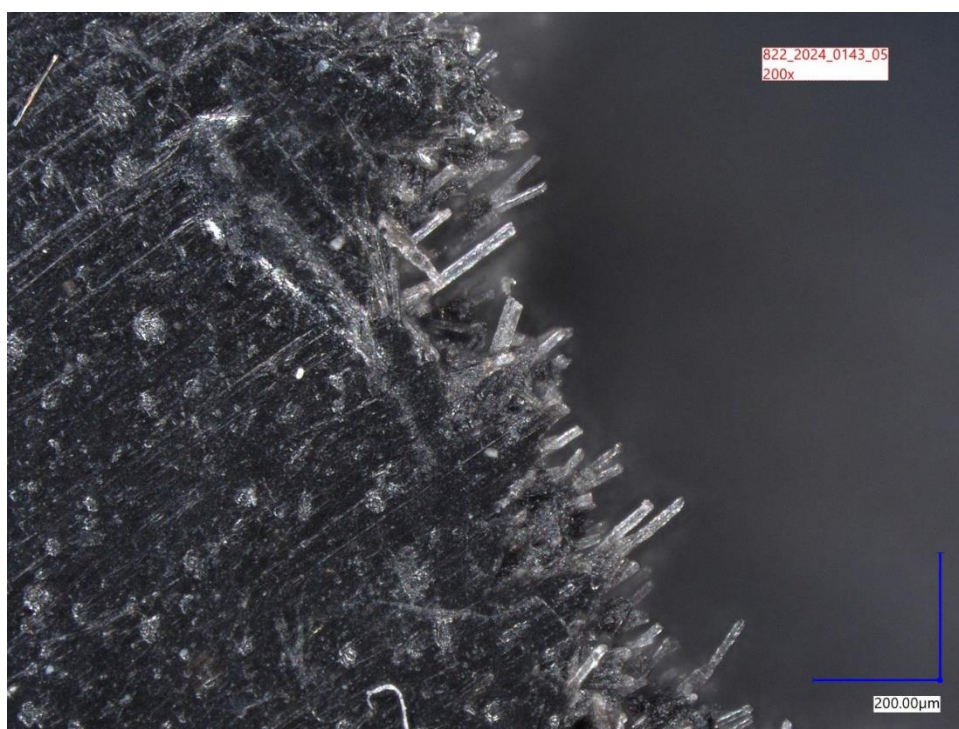
Slika 67: Dolžina vlaken pri povečavi 50x za vzorec 5



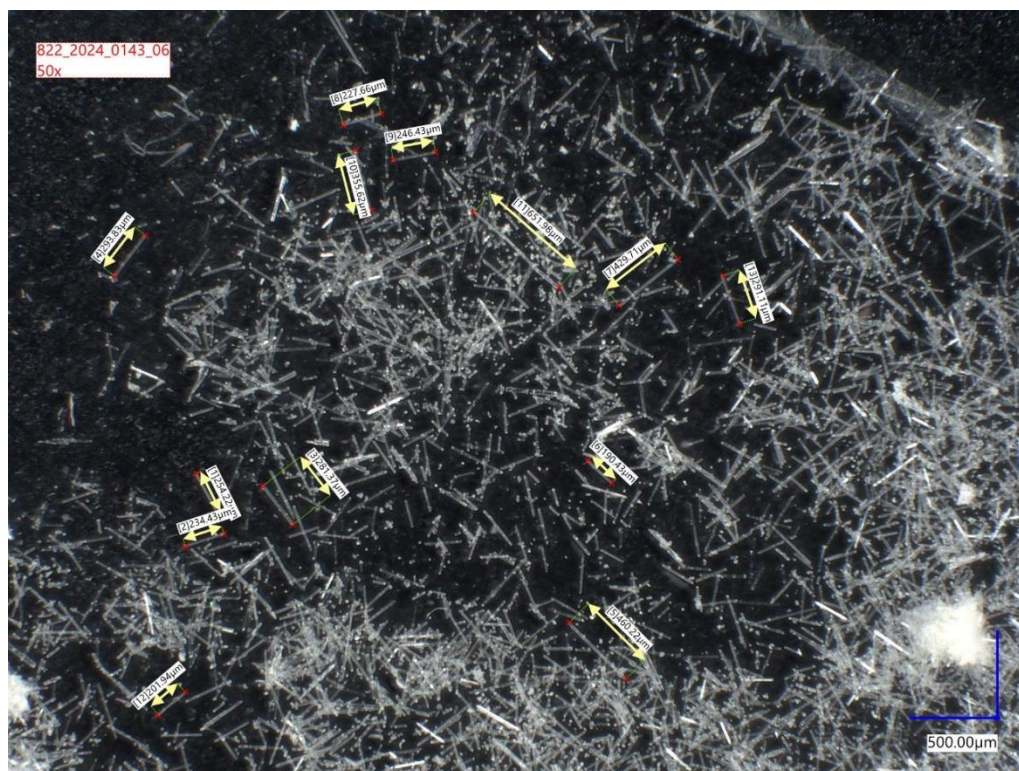
Slika 68: Dolžina in premer vlaken pri povečavi 200x za vzorec 5



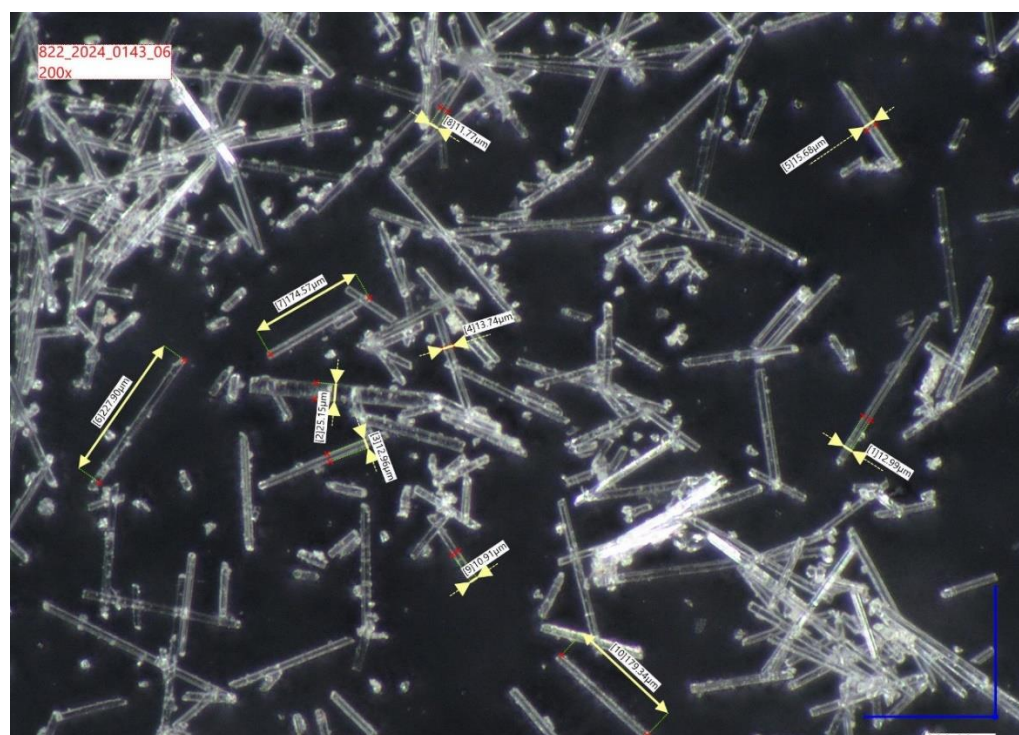
Slika 69: Premer vlaken pri povečavi 1000x za vzorec 5



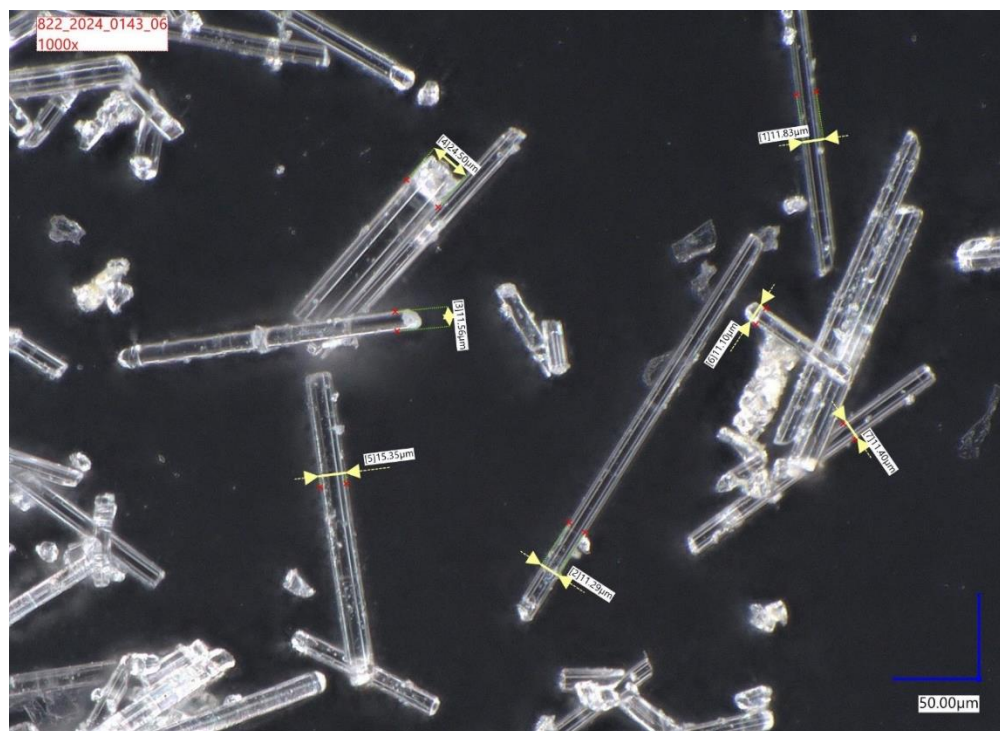
Slika 70: Presek vlaken pri povečavi 200x za vzorec 5



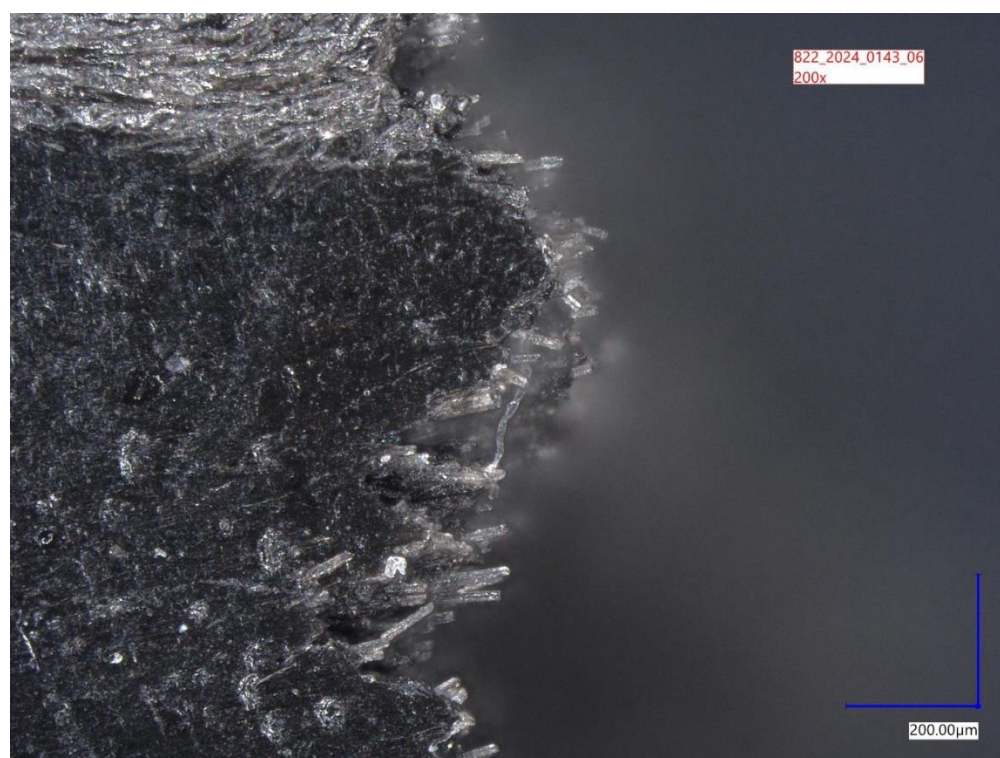
Slika 71: Dolžina vlaken pri povečavi 50x za vzorec 6



Slika 72: Dolžina in premer vlaken pri povečavi 200x za vzorec 6



Slika 73: Premer vlaken pri povečavi 1000x za vzorec 6



Slika 74: Presek vlaken pri povečavi 200x za vzorec 6