

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Jasmina VIDRIH

**ŠTUDIJ VPLIVA VEZNIH SREDSTEV NA
MEHANSKE IN TOPLOTNE LASTNOSTI
POLIMERNIH KOMPOZITOV**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2024

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

ŠTUDIJ VPLIVA VEZNIH SREDSTEV NA MEHANSKE IN TOPLOTNE LASTNOSTI POLIMERNIH KOMPOZITOV

Diplomsko delo

Študentka:	Jasmina VIDRIH
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	doc. dr. Iztok ŠVAB

Slovenj Gradec, september 2024

IZJAVA

Podpisana Jasmina Vidrih izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršne koli 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 mentorju doc. dr. Iztoku ŠVABU za pomoč, vložen čas, nasvete, napotke in vodenje pri pisanju diplomskega dela.

Za pomoč pri eksperimentalnem delu v laboratoriju hvala laborantu Rajku BOBOVNIKU, asistentoma Marku VERČKOVNIKU in Teji PEŠL ter višjemu predavatelju Silvestru BOLKI.

Posebna zahvala tudi moji družini, ki me je vseskozi spodbujala in podpirala.

POVZETEK

Študij vpliva veznih sredstev na mehanske in toplotne lastnosti polimernih kompozitov

V diplomski nalogi smo preučevali vpliv veznih sredstev na mehanske in toplotne lastnosti polimernih kompozitov. Natezne lastnosti smo določili s pomočjo trgalnega stroja, trdoto smo izmerili z merilcem trdote po Shore D, žilavost pa po Charpyju. Toplotne lastnosti polimernih kompozitov smo preučili s termogravimetrično analizo (TGA) in diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC). Na podlagi rezultatov smo ugotovili, da dodatek veznih sredstev vpliva na mehanske in toplotne lastnosti polimernih kompozitov. Rezultati so pokazali izboljšanje nateznih lastnosti in trdoto polimernih kompozitov. Študija je potrdila, da lahko pravilna izbira veznih sredstev in polnil bistveno izboljšata učinkovitost polimernih kompozitov, zato je pri načrtovanju in proizvodnji polimernih kompozitov pomembno upoštevati delež veznih sredstev za doseganje želenih lastnosti polimernega kompozita.

Ključne besede:

Polimerni kompoziti, polimer, polnila, vezna sredstva, mehanske lastnosti, toplotne lastnosti.

SUMMARY

Study of the influence of coupling agents on the mechanical and thermal properties of polymer composites

In this thesis, we examined the influence of coupling agents on the mechanical and thermal properties of polymer composites. Tensile properties were determined using a tensile testing machine, hardness was measured with a Shore D durometer, and toughness was assessed using the Charpy impact test. The thermal properties of polymer composites were studied using thermogravimetric analysis (TGA) and differential scanning calorimetry (DSC). Based on the results, we found that adding coupling agents affects the mechanical and thermal properties of polymer composites. The results showed an improvement in the tensile properties and hardness of the polymer composites. The study confirmed that the correct selection of coupling agents and fillers can significantly improve the efficiency of polymer composites, making it important to consider the proportion of coupling agents in the design and production of polymer composites to achieve the desired properties.

Keywords:

Polymer composites, polymer, fillers, coupling agents, mechanical properties, thermal properties.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
2	TEORETIČNI DEL	3
2.1	Opis izbranih polimernih materialov	3
2.1.1	Polipropilen (PP)	3
2.2	Polnila	4
2.2.1	Lesna moka	5
2.2.2	Talk	5
2.3	Vezna sredstva	6
2.3.1	Splošno	6
2.3.2	Vrste veznih sredstev	6
2.4	Mehanske lastnosti polimernih kompozitov	7
2.5	Toplotne lastnosti polimernih kompozitov	8
3	EKSPERIMENTALNI DEL	11
3.1	Uporabljeni materiali	11
3.2	Priprava vzorcev	11
3.2.1	Kompavndiranje na dvopolžnem ekstruderju	11
3.2.2	Priprava preizkušancev na brizgalnem stroju	12
3.3	Metode preiskav	13
3.3.1	Natezni preizkus in trdota Shore D	13
3.3.2	Udarne žilavost po Charpyju	14
3.3.3	Termogravimetrična analiza (TGA)	14
3.3.4	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	15
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	17
4.1	Natezne lastnosti in trdota	17
4.2	Udarne žilavost po Charpyju	20
4.3	Termogravimetrična analiza (TGA)	21
4.4	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	22
5	SKLEP	26
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	27
	SEZNAM SLIK	29
	SEZNAM TABEL	30
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	31
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	32

1 UVOD

Razvoj in uporaba termoplastičnih polimernih kompozitov danes naraščata zaradi njihovih ugodnih in edinstvenih lastnosti: visokega razmerja med trdnostjo in maso, enostavnosti obdelave in (pre)oblikovanja, možnosti recikliranja, dobrih mehanskih lastnosti ter odpornosti na korozijo in kemikalije. Zaradi navedenega so idealni za široko uporabo, ki vključuje avtomobilsko industrijo, gradbeništvo in široko potrošnjo.

Termoplastični polimerni kompoziti izkazujejo prednosti v smislu stroškov izdelave. Lahko jih stalimo in ponovno oblikujemo, kar nam omogoča lažje in bolj vsestranske postopke predelave, kot so brizganje, ekstrudiranje in toplotno preoblikovanje. Ta možnost v izdelavi ne zmanjša le proizvodnih stroškov, temveč omogoča razvoj zahtevnejših materialov z lastnostmi, ki jih ne moremo doseči s tradicionalnimi snovmi. Poleg tega je možnost recikliranja termoplastov skladna z naraščajočo skrbjo za okolje in regulativnimi pritiski, kar zagotavlja boljši trajnostni učinek v primerjavi s kompozitnimi materiali na osnovi duromerov, ki jih je težje reciklirati.

Uporaba veznih sredstev v polimernih kompozitih ima ključno vlogo pri njihovi uporabi. Vezna sredstva, kot so različni silani, titanati in polimeri s cepljenim (graftiran) malein anhidridom, delujejo kot vmesni člen med hidrofobno polimerno matrico in pogosto hidrofilnimi ojačitvenimi vlakni ali polnili. S povečanjem kompatibilnosti in disperzije teh komponent vezna sredstva pomagajo povečati adhezije med komponentami, zmanjšujejo nastajanje medpraznin in koncentracijo napetosti. Posledica tega so kompoziti z izboljšanimi mehanskimi lastnostmi, vključno s povišano natezno trdnostjo, togostjo in žilavostjo, ki so bistvenega pomena za uporabo kompozitnih materialov v zahtevnejših aplikacijah [1].

Glavni cilj diplomskega dela je preučiti vpliv veznega sredstva na mehanske in toplotne lastnosti polimernih kompozitov. V ta namen smo izvedli karakterizacijo preučevanih polimernih kompozitov. Z uporabo trgalnega stroja smo določili natezne lastnosti polimernih kompozitov, trdoto po Shore D z merilcem trdote, s termogravimetrično metodo (TGA) in diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) pa smo analizirali toplotne lastnosti polimernih kompozitov. Na osnovi polipropilena kopolimera (PP-K) smo preučevali polimerni kompozit, ki smo mu dodali lesno moko oz. talk ter različne vsebnosti veznega sredstva.

Sprotni cilji diplomskega dela so bili: priprava materiala, kompavndiranje na dvopolžnem ekstruderju, brizganje na stroju za brizganje ter določitev mehanskih in toplotnih lastnosti.

Teza diplomskega dela je, da lahko z dodatkom veznega sredstva izboljšamo mehanske lastnosti polimernega kompozita.

V diplomskem delu smo najprej predstavili uporabljen polimerni material in polnila ter podali nekaj teoretičnih osnov o vrstah veznih sredstev in o mehanskih in toplotnih lastnosti polimernih kompozitov. Eksperimentalni del temelji na pripravi vzorcev in njihove karakterizacije. Preučevali smo vpliv veznih sredstev na mehanske in toplotne lastnosti polimernih kompozitov. Rezultate smo ustrezno diskutirali.

2 TEORETIČNI DEL

Polimeri se uporabljajo v najrazličnejših aplikacijah, vključno z vrečkami za živila, v posodah, igračah, lepilih, gospodinjskih aparatih, inženirski plastiki, avtomobilski industriji in protetičnih vsadkih. Lahko so amorfni ali delno kristalinični in se obnašajo kot termoplasti ali elastomeri ali duromeri. Izdelani so iz monomerov, ki jih v osnovi sestavljajo ogljikovi in vodikovi atomi [2].

Polipropilen (PP), odkrit leta 1954, ima najnižjo gostoto med osnovnimi polimeri, odlično kemijsko odpornost in je primeren za različne metode preoblikovanja. Pridobiva se iz propilena in ima visoko temperaturno odpornost. Je brezbarvni material z odličnimi mehanskimi lastnostmi in visoko stopnjo kristaliničnosti (med 40 in 60 %). PP ima odlično odpornost na kisline, alkohole in baze ter omejeno odpornost na aromatske in halogenirane ogljikovodike. Njegove lastnosti se lahko prilagajajo z različnimi postopki in dodatki, kar povečuje njegovo vsestranskost in uporabo v industriji [3].

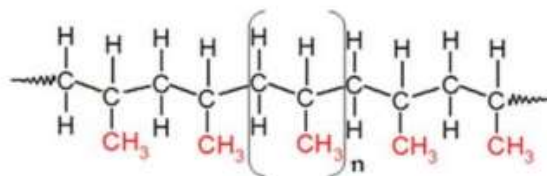
Da pridobimo njihove nove lastnosti, so kompoziti sestavljeni iz različnih materialov. Polimerni kompoziti so kombinacija polimerov in drugih materialov. Polnjeni polimerni kompoziti vključujejo delce polnila v polimerni matrici, medtem ko se večkomponentni polimerni kompoziti oblikujejo z dodatnimi polimeri. Polimerni kompoziti so ob hkratnem ohranjanju trdnosti kot alternativa kovinam nastali zaradi njihove manjše teže, odpornosti proti koroziji in nižjih stroškov [4].

Za dodajanje polnila je sprva veljalo, da zmanjšuje stroške kompozita, danes pa vemo, da polnila spreminjajo lastnosti materiala, kar je lahko koristno ali nezaželeno. Zaradi tega je pri načrtovanju pomembno uravnotežiti lastnosti in stroške ter upoštevati vse dejavnike, ki vplivajo na spremembe materiala [4].

2.1 Opis izbranih polimernih materialov

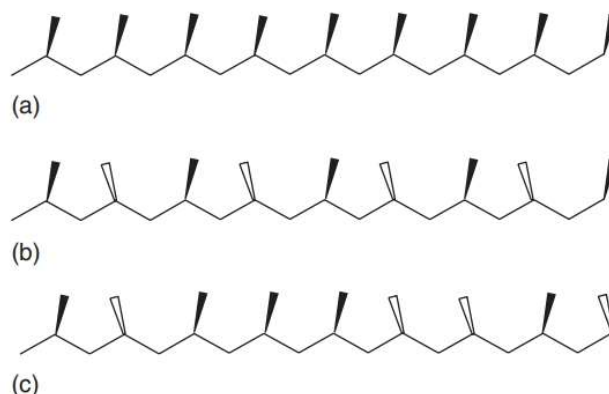
2.1.1 Polipropilen (PP)

Polipropilen (PP) je termoplastični polimerni material, eden najbolj razširjenih polimerov, ki ga uvrščamo med najbolj uporabljene termoplaste, in sicer zaradi njegovih dobrih mehanskih, termičnih in kemijskih lastnosti. Spada v skupino poliolefinov. V industriji se najpogosteje uporablja zaradi enostavne predelave in nizkih stroškov. PP je lahek, odporen proti večini organskih topil (topi se pri temperaturah nad 100 °C), mazivom in anorganskim kemikalijam ter ne vpija vlage. Na sliki 1 je prikazana struktura PP.



Slika 1: Struktura PP [3]

Polimerizacija PP poteka s koordinativnimi katalizatorji (Ziegler-Natta, metaloceni), ko nastane pretežno izotaktični polipropilen. Molekule slednjega zavzamejo konformacijo vijačnice, ki omogoča kristalizacijo in s tem dobre mehanske lastnosti. Pri izotaktičnem PP so metilne skupine na isti strani glavne verige; pri sindiotaktičnem PP so skupine razporejene alternirajoče na obeh straneh verige; pri ataktičnem PP so metilne skupine naključno razporejene vzdolž verige (prikaz na sliki 2).



Slika 2: Vrste PP: a) izotaktični, b) sindiotaktični, c) ataktični [2]

PP je na voljo kot homopolimer (PP-H) in kopolimer (PP-K). PP-H je najpogostejše uporabljen PP, ima dobro kemijsko odpornost in visoko zmogljivost pri toplotnem oblikovanju, je bolj tog in močnejši od PP-K. PP-K je nekoliko mehkejši od homopolimera, vendar ima večjo udarno žilavost, je trpežnejši, odpornejši na razpoke in bolj žilav pri nižjih temperaturah [2, 5].

2.2 Polnila

S polnili lahko izboljšamo lastnosti polimera. Z njihovim dodajanjem vplivamo na gostoto materiala in izboljšamo optične, površinske, termične, električne in mehanske lastnosti kompozitnih materialov, prepustne in predelovalne lastnosti ter kemijsko odpornost. Najpogostejše uporabljena polnila so: talk, kalcijev karbonat, wollastonit, steklena vlakna, sljuda in lesna moka [4].

2.2.1 Lesna moka

Pri lesnih polimernih kompozitih se za povečanje specifičnih mehanskih lastnosti termoplastov in zmanjševanja stroškov ponovno uporabljajo celulozni ostanki (lesna moka, lesna vlakna in celulozna vlakna). Proizvodnja termoplastičnih kompozitov z dodatkom lesne moke ima okoljske in ekonomske prednosti. Čeprav uporaba lesnih polnil ni tako priljubljena kot uporaba mineralnih ali anorganskih polnil, imajo ta zaradi majhne gostote, prilagodljivosti med obdelavo in sprejemljive specifične trdnosti materiala več prednosti pred tradicionalnimi polnili in ojačitvenimi materiali [6].

Z združevanjem PP in lesne moke v različnih koncentracijah polnila lahko dobimo kompozitne materiale z izboljšanimi mehanskimi lastnostmi. Glavna težava pri uporabi lesne moke je njena slaba združljivost z večino termoplastov [6].

Lesna moka je material na osnovi lignoceluloze. Posledično je zelo hidrofilna, medtem ko je PP po naravi hidrofoben. To dejstvo zmanjšuje interakcije med PP in lesno moko, kar ima za posledico slabše mehanske in toplotne lastnosti [6].

Lesna moka, ki se pridobiva iz različnih lesnih odpadkov, je cenovno ugodna in jo lahko uporabljamo v običajnih opreмах za predelavo plastike. Proizvaja se iz različnih vrst lesa – bora, javorja in hrasta. Lastnosti vlaken in delcev se lahko bistveno razlikujejo glede na vrsto lesa, iz katerega so pridobljeni. Lesna moka kot polnilo v PP, PE in PS poveča njihovo gostoto, čeprav imajo ti materiali nižjo gostoto od gostote pred brizganjem [7].

2.2.2 Talk

Talk je drugo najpogostejše uporabljeno polnilo v industriji poliolefinskih materialov. Je naravno hidriran magnezijev silikatni mineral: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$. Je relativno mehek (Mohsova trdota: 1) in ima podobne učinke kot kalcijev karbonat v poliolefinski matrici, čeprav običajno bolj poveča upogibni modul in zmanjša udarno trdnost materiala. Je anorgansko polnilo, odporno na kisline, težko taljiv in zelo mazav. Pogosteje je površinsko obdelan s polarnimi funkcionalnimi skupinami, kot so aminosilani, kar izboljša adhezijo. Pomembno vpliva na lastnosti PE in PP. Pri PP talk bistveno poveča temperaturno obstojnost oblike. Nekateri proizvajalci ponujajo vrste talka, ki ima večjo gostoto, kar omogoča izboljšane lastnosti v končnih kompozitih. Napredne tehnike predelave omogočajo prilagoditev lastnosti talka specifičnim potrebam aplikacij, kar še dodatno povečuje njegovo vsestranskost in uporabnost v industriji polimerov. S temi lastnostmi postaja talk vse pomembnejši v razvoju in proizvodnji visoko zmogljivih poliolefinskih materialov, kjer je ključnega pomena doseganje optimalnega ravnovesja med trdnostjo, togostjo in obdelovalnimi lastnostmi [1, 4].

2.3 Vezna sredstva

2.3.1 Splošno

Vezna sredstva omogočajo kemično povezovanje različnih materialov. To so večfunkcionalne skupine, ki vsebujejo različne vrste molekul za povečevanje molekularne interakcije na površini med polimernimi verigami in polnili. Na ta način lahko ena skupina kemično reagira s polimerno matrico, medtem ko druga skupina tvori kemične vezi z ojačitvijo in tako poveže obe sestavini. Vezna sredstva tako izboljšajo medfazno adhezijo in znatno povečajo zmogljivost polimernega kompozita. Uporaba veznih sredstev je učinkovit pristop k izboljšanju medfazne združljivosti kompozitov. Kopolimeri, ki vsebujejo anhidrid maleinske kisline, so najpogostejše uporabljena vezna sredstva v lesnih polimernih kompozitih. Silani so poznani kot učinkovita vezna sredstva, saj jih je mogoče hidrolizirati [6].

2.3.2 Vrste veznih sredstev

Učinkovita metoda za povečanje adhezije med steklenimi vlakni ali celuloznimi vlakni lesa s poliolefini je uporaba maleinskega anhidrida (MA), ki je vezan na polimer ali kopolimer (g-MA) in zmešan s polimerno matrico. Vezno sredstvo se proizvaja v dvofaznem postopku, kjer se osnovni polimer (kot je poliolefin) proizvede v reaktorju, nato pa se MA-monomeri vežejo na njegovo verigo. Ko dodamo polimer g-MA v kompozit v le nekaj odstotkih, se polarne funkcionalne skupine MA vežejo s hidroksilnimi skupinami na površini vlaken ali polnila, medtem ko polimerna komponenta g-MA ostaja združljiva z glavno poliolefinsko matrico. Graftirana MA-vezna sredstva povečajo fizikalne lastnosti kompozitov, ki so ojačani z vlakni, kot so elastičnost in gostota lesnih polimernih kompozitov (WPCs). Izboljšanje lastnosti je običajno sorazmerno s koncentracijo MA, ki je vezana na njegovo verigo [1].

Malein anhidrid (MA) nastane s cepljenjem maleinskega anhidrida na osnovi PP in PE. Funkcionalnost maleinske kisline zagotavlja združljivost s površinami lesnih vlaken, medtem ko je polimerna osnova združljiva z matrično smolo. Poliolefin, cepljen z MA, predstavlja pomembno vejo reaktivno modificiranih polimerov. PP, cepljen z MA, se uporablja kot: (1) kompatibilizator v polimernih kompozitih, (2) pospeševalec adhezije polimerov in kompozitov, (3) vezno sredstvo za polimere. V kompozitnih materialih se polimeri s cepljenimi MA uporabljajo za izboljšanje adhezije med polimerno matrico in ojačitvenim materialom [8].

Uporabljena so prav tako organosilanska vezna sredstva, zlasti za vezavo anorganskih silikatnih polnil in vlaken (kot so talk, glina in steklo), kovin in kovinskih oksidov na poliolefinsko matrico. Poleg kemičnega spajanja na zunanje površine delcev polnila s poliolefinom delujejo silanova vezna sredstva podobno kot MA. Kot dispergirna sredstva za polnila preprečujejo aglomeracijo polnil in omogočajo večje obremenitve polnil ter izboljšane lastnosti. Silicijevi atomi v silanih so vezani na funkcionalne

(alkoksi) skupine, ki se vežejo (ali adsorbirajo) na aktivno površino delcev polnila. Silanov silicij je prav tako vezan na funkcionalne organske (alkilne) skupine, ki so združljive s polimerom. Povezovanje polnila in polimera znižuje površinsko energijo polnila, izboljšuje njegovo interaktivnost in omočenje z nizkoenergijskim poliolefinom. Prav tako preprečuje, da bi se delci polnila vezali z drugimi delci polnila. Ti mehanizmi pomagajo, da silan služi kot vezno sredstvo z visokoenergijskimi polnili, kot so (razvrščeni so od najučinkovitejših do najmanj učinkovitih): silicijev dioksid, steklena vlakna, sljuda, kaolin, wolastonit, aluminijev trihidrat (ATH), talk, titanov dioksid, kalcijev karbonat in saje [1].

Silanova vezna sredstva so manj učinkovita pri interaktivnosti z nižje energijskimi polnili, kot so saje in CaCO_3 . Za povečanje adhezivnosti med temi polnili se pogosto uporabljajo organsko-kovinski kompleksi na osnovi »neoalkoksi«² titanatov in cirkonatov kot veznih sredstev [1].

2.4 Mehanske lastnosti polimernih kompozitov

Mehanske lastnosti polimerov najpogosteje določamo s parametri, kot so modul elastičnosti, natezna trdnost in žilavost. Posebnost polimernih materialov je, da so njihove mehanske lastnosti močno odvisne od temperature, hitrosti deformacije in okolja. Polimeri imajo nizek faktor utrjevanja v plastičnem območju. Do porušitve pride, ko napetost preseže kohezijsko trdnost. Z višanjem temperature se modul elastičnosti in natezna trdnost močno zmanjšata, medtem ko se močno spremenita plastičnost in duktilnost. Hitrost deformacije ima nasprotni učinek kot temperatura. Višja hitrost povečuje modul elastičnosti in natezno trdnost, zmanjšuje pa plastičnost in duktilnost. Duromeri in elastomeri se na zunanjo silo odzovejo elastično, medtem ko se termoplasti odzovejo elastično, plastično ali visoko elastično. Pri visoko elastičnem obnašanju deformacija ni odvisna le od obremenitve, ampak tudi od njenega trajanja. Termoplasti se pod temperaturo steklastega prehoda (T_g) obnašajo elastično, nad temperaturo tališča (T_t) pa kot viskozna talina. Vmes, med T_g in T_t , se obnašajo visoko elastično, pri čemer na deformacijo vplivata trajanje obremenitve in viskoznost materiala, ki je odvisna od temperature. Napetost povzroči drsenje verig in plastično deformacijo, ki je odvisna od časa in hitrosti deformacije. Počasna obremenitev pri majhni napetosti omogoča drsenje verig, medtem ko pri sunkoviti obremenitvi z veliko napetostjo drsenje ni mogoče, kar vodi do krhkega preloma materiala [9].

Natezna trdnost je največja obremenitev, ki jo material lahko prenese, preden se poruši. Je merilo sposobnosti materiala, da se upre deformaciji pri nateznih ali razteznih silah. Pri velikih nateznih obremenitvah se krhki materiali približajo zlomu. Ta proces se začne z enakomerno deformacijo po celotnem vzorcu, ki ji sledi povečevanje dolžine in zmanjševanje širine z enako hitrostjo. Natezno trdnost, na katero vplivajo različni dejavniki, kot sta temperatura in hitrost deformacij, določamo z nateznim preizkusom [10].

Najpogostejše uporabljena metoda za določanje udarne žilavosti je Charpyjev udarni preizkus, pri katerem merimo količino energije, ki je potrebna za prelom vzorca. Pri tem uporabljamo vzorce z U- ali V-zarezo, ki so standardizirani po standardu ISO. Vzorec položimo na podporo tako, da je zareza obrnjena stran od udarnega kladiva. Kladivo dvignemo v začetni položaj, običajno pod kotom 160° . Njegova potencialna energija se, ko kladivo spustimo, pretvori v kinetično. Ko kladivo udari v ravnovesno lego vzorca, se slednji deformira najprej elastično, nato pa še plastično. Pri določenem upogibu se na natezni strani ob zarezi pojavi razpoka, ki napreduje do popolne ločitve obeh delov vzorca. Energija, porabljena za plastično deformacijo in napredovanje razpoke, se imenuje udarna žilavost. Dodatek polnil lahko pomembno vpliva na žilavost polimernih kompozitov, učinki pa so odvisni od vrste polnila in njegove disperzije v polimeru in same sestave polimerne matrice. Polnila, kot so kalcijev karbonat ali talk, lahko različno vplivajo na žilavost kompozita. Na slednjega vpliva tudi velikost in oblika delcev polnila. Manjši delci dajejo večjo trdnost in lahko bolje porazdelijo napetost in povečajo žilavost, medtem ko večji delci ali delci nepravilnih oblik povzročijo napetosti in zmanjšajo žilavost. Dodajanje lesne moke v polimere lahko zmanjša žilavost, saj ta deluje kot krhko polnilo, ki zmanjša sposobnost materiala za absorpcijo energije pred prelomom [9, 11].

Za določanje trdote polimernih materialov se uporablja merjenje trdote po Shoru. Standardizirani sta metodi Shore A in Shore D. Pri obeh je vtiskalno telo valjček z vrhom, ki je oblikovan v prisekan stožec, pri čemer je ta pri metodi Shore D ostrejši. Sila vzmeti deluje preko vtiskalne igle na preizkušanelec oziroma vzorec. Igla se vtisne v preizkušanelec, dokler ne doseže ravnovesja med silo vzmeti in silo, ki izhaja iz elastične deformacije preizkušanca. Pri trših materialih je vtis manjši kot pri mehkejših [9].

2.5 Toplotne lastnosti polimernih kompozitov

Med najuporabnejšimi analitskimi metodami pri različnih področjih so toplotne oziroma termične metode. Omogočajo analizo vseh vrst materialov, vključno z organskimi, anorganskimi, s plastičnimi, kovinskimi in keramičnimi. Termična analiza je ključna v kemijski analizi, saj z njo določamo pomembne fizikalne lastnosti, kot so termična stabilnost, entalpija, temperatura tališča in kristalizacije, temperatura steklastega prehoda. Vključuje metode, kjer se fizikalne lastnosti vzorca merijo kot funkcija temperature. Med pomembne termične metode uvrščamo diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), termogravimetrično analizo (TGA), dinamično mehansko analizo (DMA) in termomehansko analizo (TMA). Pogosto se, da dobimo celovite informacije o termičnih lastnostih materiala, uporablja kombinacija metode TGA z DSC. TGA določa, kdaj in koliko vzorec izgubi mase, medtem ko DSC kaže, ali je reakcija endotermna (taljenje) ali eksotermna (razpad). Termične metode imajo široko uporabo, vključno z določanjem termičnih lastnosti, kot so temperatura tališča, specifična toplota, toplotna prevodnost, fazni prehodi, strukturne spremembe, termična stabilnost, termični razpad. Pri študiju polimernih materialov se termične metode

pogosto uporabljajo za določanje termične stabilnosti in oceno materialov, ki se uporabljajo za konstrukcijske namene. Z njimi se določa stopnja polimerizacije in vpliv dodanih snovi na končne lastnosti polimera. Komercialni polimeri vsebujejo monomere, polnilo in stabilizator, vsaka komponenta pa vpliva na lastnosti polimera [12].

Pri nizki temperaturi so vsi polimeri v steklastem stanju, kar pomeni, da so relativno trdi in neelastični. Pri določeni temperaturi, ki je značilna za vsak polimer, postane material mehek in prožen ter tako preide v gumeno stanje. Ta sprememba je steklasti prehod in se zgodi pri temperaturi steklastega prehoda [13].

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) je toplotna analiza, ki preučuje, kako se entalpija materiala spreminja glede na temperaturo. Vzorec mase segrevamo ali ohlajamo, s tem pa spreminjamo njegovo temperaturo, pri čemer spremljamo spremembe njegove toplotne kapacitete in spremembo toplotnega toka. S tem pridobimo prehode, kot so temperatura taljenja (T_t), temperatura steklastega prehoda (T_g) in stopnja kristaliničnosti. DSC je najpogostejša tehnika toplotne analize in jo najdemo v številnih postopkih: pri nadzoru procesov, zagotavljanju kakovosti, v laboratorijih za raziskave in razvoj [14].

Termogravimetrična analiza (TGA) se uporablja za določanje lastnosti materialov, vključno z anorganskimi, organskimi, s plastičnimi, keramičnimi in steklenimi. Masa snovi se spreminja v odvisnosti od temperature ali časa, ko je vzorec podvržen kontrolirani temperaturni spremembi v kontrolirani atmosferi. S TGA je mogoče določiti izgubo vode, izgubo topila, oksidacijo, razgradnjo, določanje masnega deleža in spreminjanje degradacije. Med analizo spremljamo spremembe mase snovi glede na temperaturo in čas pri kontroliranem spreminjanju temperature v kontrolirani atmosferi, kar nam omogoča pridobitev termogravimetrične krivulje. Je učinkovita tehnika za merjenje toplotne stabilnosti materialov, saj meri spremembe mase vzorca pri poviševanju temperature [15, 16].

Metoda DMA mehansko povzroča deformacijo vzorca materiala in meri njegov odziv. Omogoča določanje T_g in sekundarnih prehodov, vpliv frekvence na module in T_g , vpliv polnil in dodatkov, vpliv tehnoloških procesov, stabilnost dimenzij, lezenje, relaksacijske napetosti, določitev dinamičnega E-modula (E') in modula izgub (E''), ki predstavlja viskozni odziv pri deformaciji. DMA je postala priljubljena tehnika v analitičnih laboratorijih za analiziranje dinamičnih mehanskih lastnosti polimerov. Za razliko od reologije, ki prav tako preučuje deformacije in tečenje materiala ter zahteva obsežno matematično znanje, DMA ne potrebuje posebnih enačb za karakterizacijo polimernih materialov. Uporablja se za preučevanje mehanskih in viskoelastičnih lastnosti polimerov s sinusoidno obremenitvijo materiala in z merjenjem njegovega odziva [17–19].

Termomehanska analiza (TMA) se uporablja za karakterizacijo fizikalnih lastnosti materialov, ko je uporabljena sila pri določenih temperaturah in časovnih obdobjih.

TMA je koristna za preučevanje lastnosti viskoelastičnih materialov, kot so organski polimeri. Ti materiali kažejo tako viskozne kot elastične lastnosti, ki vplivajo na njihov odziv na mehanske obremenitve. Pri naraščajoči temperaturi pod stalno obremenitvijo lahko viskoelastični materiali kažejo spremembe v prostornini, ki so povezane s spremembami lastnostmi, kot so krčenje, širjenje, nabrekanje in mehčanje [20].

V splošnem polnila različno vplivajo na toplotne lastnosti polimerov. Lahko povečajo toplotno prevodnost polimerov. Mineralna polnila imajo višjo toplotno prevodnost kot polimeri, zato dodatek teh polnil izboljša prevodnost kompozita, kar izboljša odvajanje toplote. Polnila vplivajo na toplotno raztezanje. Njihov dodatek poveča dimenzijsko stabilnost in zmanjša termične napetosti. Na učinek polnil vpliva tudi velikost delcev, saj lahko manjši delci učinkoviteje zmanjšajo koeficient raztezanja zaradi boljšega prenosa napetosti med polnilom in polimerno matrico. Polnila, kot so steklena vlakna, lahko izboljšajo toplotno odpornost polimerov, kar omogoča uporabo materialov pri višjih temperaturah brez degradacije. Prav tako polnila vplivajo na difuzijo toplote, saj vplivajo na hitrost, s katero se toplota širi skozi material [11, 21].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

V eksperimentalnem delu smo pripravili 10 vzorcev in uporabili materiale, ki jih prikazuje tabela 1.

Tabela 1: Pregled uporabljenih materialov

Material	Osnovne lastnosti
PP-K	MFI: 0,7 g/10 min. (230 °C/2,16 kg) Gostota: 0,91 g/cm ³ Visoko molekularni polipropilen blokkopolimer za gubane plošče in cevi, ekstrudirane plošče in platenke.
Lesna moka	Sušena lesna moka iz mehkega lesa Gostota: 120–160 kg/m ³ Velikost delcev: < 200 µm
Talk	Gostota: 2,8 kg/m ³ Trdota (Mohs): 1 Velikost delcev (d50): 3,3 µm Velikost delcem (d95): 9,4 µm
Vezno sredstvo 1	PP-g-MA MFI: 470 g/10 min. (190 °C/2,16 kg) Gostota: 0,904 kg/m ³
Vezno sredstvo 2	PP-g-MA MFI: > 500 g/10 min. (190 °C/2,16 kg) Gostota: 0,91 kg/m ³

3.2 Priprava vzorcev

V tabeli 2 so prikazane oznake vzorcev z njihovimi opisi in sestavami.

Tabela 2: Oznake vzorcev z opisi

Oznaka vzorca	Komponente	Sestava (m.%)
Vzorec 1	PP-K/lesna moka	80/20
Vzorec 2	PP-K/lesna moka/vezno sredstvo 1	79/20/1
Vzorec 3	PP-K/lesna moka/vezno sredstvo 1	77/20/3
Vzorec 4	PP-K/lesna moka/vezno sredstvo 2	79/20/1
Vzorec 5	PP-K/lesna moka/vezno sredstvo 2	77/20/3
Vzorec 6	PP-K/talk	80/20
Vzorec 7	PP-K/talk/vezno sredstvo 1	79/20/1
Vzorec 8	PP-K/talk/vezno sredstvo 1	77/20/3
Vzorec 9	PP-K/talk/vezno sredstvo 2	79/20/1
Vzorec 10	PP-K/talk/vezno sredstvo 2	77/20/3

3.2.1 Kompavndiranje na dvopolžnem ekstruderju

Kompavndiranje je proces, v katerem se material vodi skozi kompavnder, kjer se stali. Med tem procesom se trden material dodaja v ekstruder, kjer se stali in nato vodi skozi

šobo. Filament, ki izhaja iz šobe, se ohladi v vodni kopeli in nato vodi do granulatorja, kjer se nareže na granule želene dolžine. Končni produkt so polimerne granule.

Kompavndiranje smo izvajali v laboratoriju FTPO na dvopolžnem ekstruderju, ki je prikazan na sliki 3.



Slika 3: Dvopolžni ekstruder z vodno kopeljo in dozirniki ter granulator filameta

V prvi dozirnik smo dali polimer in vezno sredstvo, v drugega pa polnilo. Ekstrudiran filament smo vodili skozi vodno kopel, da se je ohladil, nato pa do granulatorja. Granulat smo sušili v sušilniku. Med procesom ekstrudiranja smo naleteli na težave, in sicer pri lesni moki: ekstrudiran filament se je trgal, zato smo recepturo ustrezno prilagodili, da smo dobili ustrezen filament. V tabeli 3 so prikazani parametri ekstrudiranja.

Tabela 3: Parametri ekstrudiranja

	Nastavljene vrednosti
Temperatura od lijaka do šobe	165, 170, 175, 180, 185, 185, 185, 190, 190 in 190 °C
Obrati ekstruderja	304 RPM
Kapaciteta doziranja	10 kg/h

3.2.2 Priprava preizkušancev na brizgalnem stroju

Brizganje smo izvajali v laboratoriju na FTPO, in sicer smo brizgali vzorce na brizgalnem stroju znamke ARBURG, ALLROUNDER 320 C GOLDEN EDITION (prikazan na sliki 4), ki ima premer polža 20 mm in zapiralno silo 500 kN. Za vsak vzorec smo nabrizgali 80 testnih epruvet, od teh jih je bilo 60 skladnih s standardom ISO 527, 20 pa s standardom ISO 179 (z zarezo).



Slika 4: Brizgalni stroj znamke ARBURG, ALLROUNDER 320 C GOLDEN EDITION

3.3 Metode preiskav

V nadaljevanju so predstavljene metode preiskav, ki smo jih uporabili pri raziskavi.

3.3.1 Natezni preizkus in trdota Shore D

Natezni test smo izvajali v laboratoriju za mehansko karakterizacijo na FTPO. Izvedli smo ga na trgalnem stroju Shimadzu AG-X plus v skladu s standardom ISO 527 (slika 5). Na epruvete smo najprej narisali vidni črti, ki sta merilo za merjenje raztezka. Izmerili smo 5 epruvet vsakega vzorca. Hitrost testiranja je bila 50 mm/min.



Slika 5: Trgalni stroj Shimadzu AG-X plus

Trdoto po Shore D smo izmerili v podjetju *Uteksol*, d. o. o. Testirali smo 10 epruvet, to je za vsak material eno epruveto, in sicer v skladu s standardom ISO 868.

3.3.2 Udarne žilavost po Charpyju

Vzorci smo testirali na napravi CHARPY LY-XJJDS (slika 6) v skladu s standardom ISO 179. Testirali smo 20 epruvet, od tega 10 epruvet vsakega vzorca z zarezo in 10 epruvet vzorca brez zareze. Za vzorce z zarezo smo uporabili kladio 2 J, pri vzorcih brez zareze pa 5 J.



Slika 6: Naprava za merjenje udarne žilavosti CHARPY LY-XJJDS

Vzorci smo namestili med podporami. Epruvete z zarezo smo postavili tako, da je bila zareza obrnjena stran od udarnega kladiwa, tiste brez zareze pa smo postavili pokončno. Kladio smo dvignili na začetni položaj, nato smo ga spustili, da je udarilo v sredino vzorca. Energija, ki jo kladio porabi pri tem procesu, se imenuje udarna žilavost.

3.3.3 Termogravimetrična analiza (TGA)

Na sliki 7 je termogravimetrični analizator (TGA) z DSC-signalom, proizvajalca METTLER TOLEDO, TGA-DSC 3+, na katerem smo analizirali vzorce. Analizo smo izvajali na FTPO, v laboratoriju za termično karakterizacijo. Iz vsake epruvete smo odščipnili majhen košček vzorca, ki smo ga nato z lončkom vstavili v TGA. Vzorce smo segrevali od 40 °C do 600 °C s hitrostjo 10 K/min., v dušikovi atmosferi, pri pretoku dušika 20 ml/min. Nato smo preklopili na kisikovo atmosfero in vzorec segrevali od 600 °C do 900 °C s hitrostjo 10 K/min., pri pretoku kisika 20 ml/min.



Slika 7: Termogravimetrični analizator z DSC-signalom

3.3.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Na sliki 8 je diferenčni dinamični kalorimeter, proizvajalca METTLER TOLEDO, DSC 2, na katerem smo analizirali vzorce. Analizo smo izvajali na FTPO, v laboratoriju za termično karakterizacijo. Majhen košček vzorca smo stehali, ga nato dali v lonček, ki smo ga zaprli, in vanj naredili tri manjše luknjice. Mase vzorcev, ki smo jih testirali z enakim postopkom, so bile med 9,046 mg in 15,749 mg. Test je bil izveden v sedmih korakih, pri čemer je vsak korak potekal v dušikovi atmosferi, s pretokom dušika 20 ml/min:

- segrevanje od $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ s hitrostjo 10 K/min. ,
- izotermni segment pri $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ za 5 min. ,
- ohlajanje z $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ s hitrostjo 10 K/min. ,
- izotermni segment pri $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ za 5 min. ,
- segrevanje od $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ s hitrostjo 10 K/min. ,
- izotermni segment pri $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ za 5 min. ,
- ohlajanje z $210\text{ }^{\circ}\text{C}$ na $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$ s hitrostjo 10 K/min.

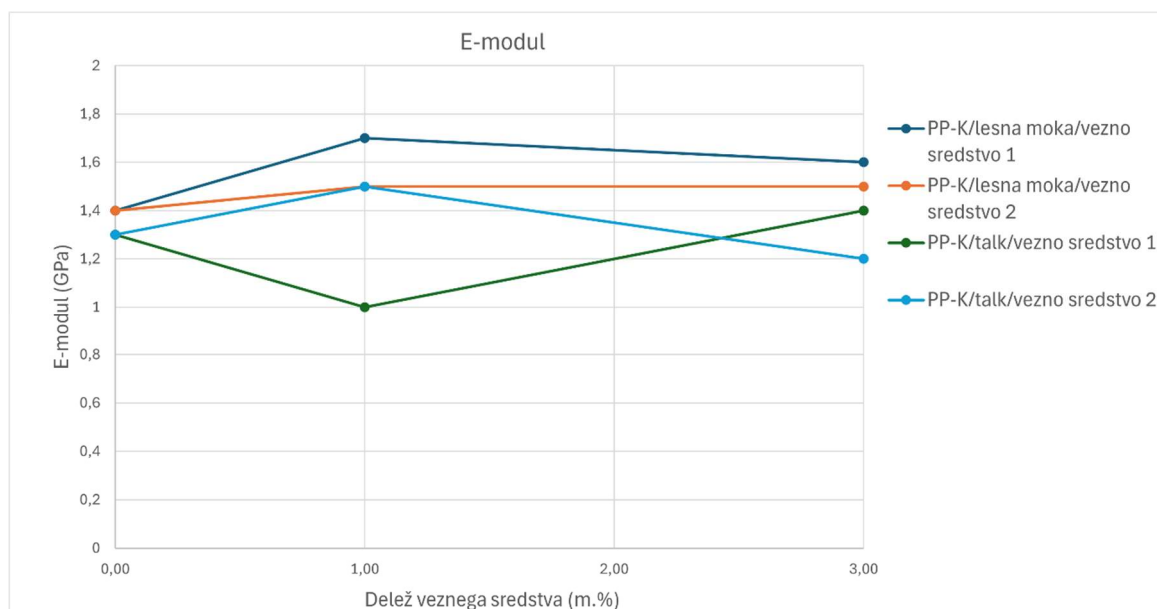


Slika 8: Diferenčni dinamični kalorimeter METTLER TOLEDO, DSC 2

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Natezne lastnosti in trdota

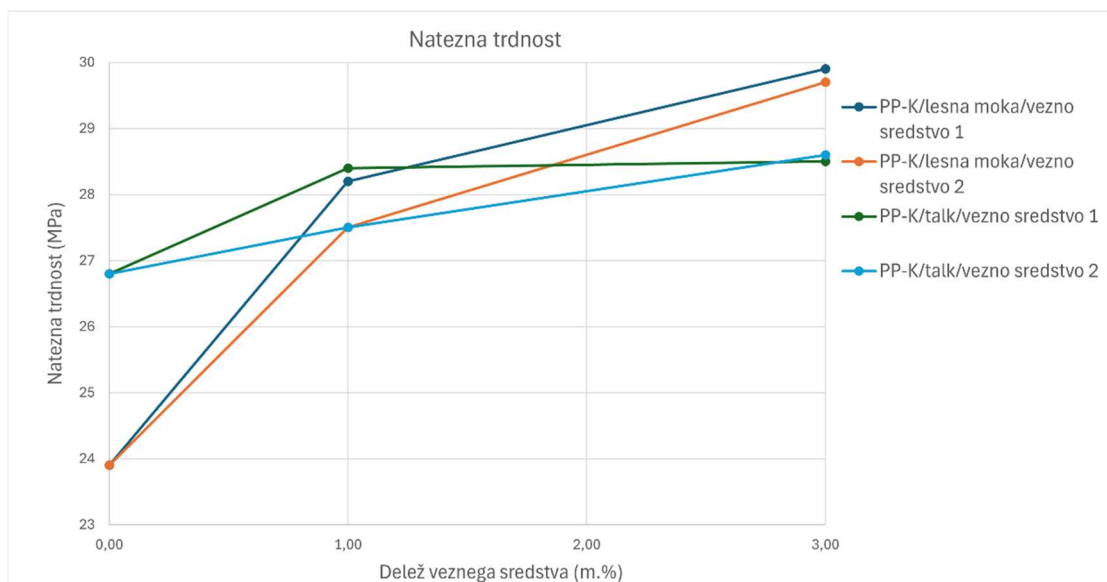
Na podlagi nateznih meritev smo določili E-modul, natezno trdnost, raztezek pri natezni trdnosti in raztezek ob pretrgu. Na sliki 9 je grafični prikaz spreminjanja E-modula v odvisnosti od deleža veznega sredstva (m.%). E-modul PP-K/lesna moka kompozita z dodatkom veznega sredstva 1 z 1 m.% se je povečal za 0,3 GPa, z dodatkom 3 m.% veznega sredstva 1 pa se je povečal za 0,2 GPa. E-modul PP/lesna moka kompozita z dodatkom veznega sredstva 2 se je povečal za 0,1 GPa v obeh deležih veznih sredstev. E-modul PP-K/talk kompozita z dodatkom veznega sredstva 1 z 1 m.% zmanjša modul elastičnosti iz 1,3 GPa na 1 GPa, medtem ko se z 3 m.% veznega sredstva poveča za 0,1 GPa. Dodatek veznega sredstva 2 k PP-K/talk kompozitu nekoliko poveča E-modul. Ugotovimo lahko, da 1 m.% veznega sredstva poveča E-modul, medtem ko povečevanje vsebnosti veznega sredstva (3 m.%) nima učinka na zvišanje E-modula pri obeh uporabljenih veznih sredstvih.



Slika 9: Grafični prikaz E-modula v odvisnosti od deleža veznega sredstva

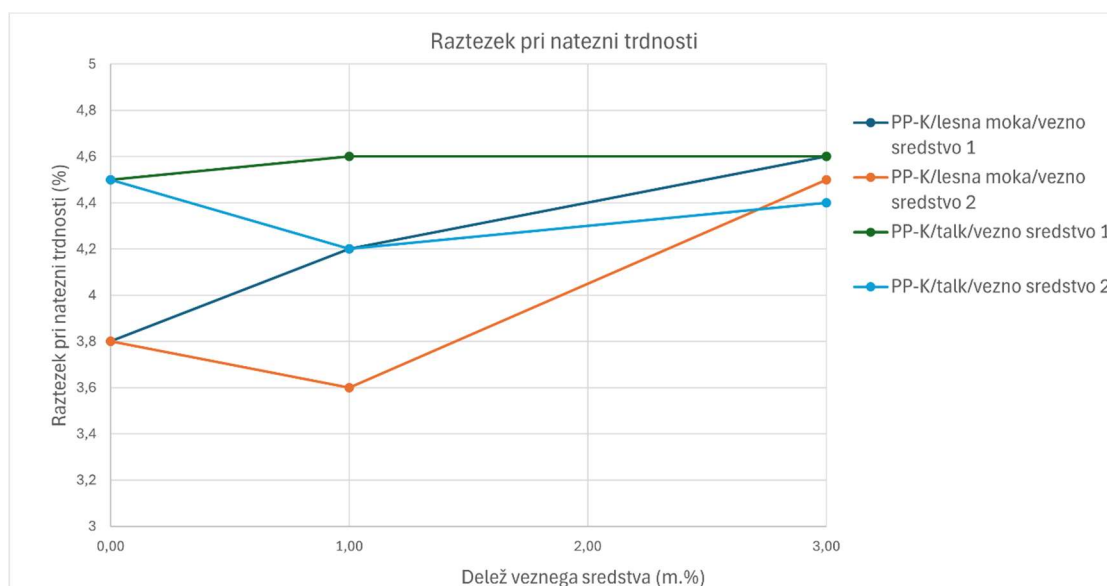
Na sliki 10 je grafično prikazana natezna trdnost v odvisnosti od deleža posameznega veznega sredstva v določenem kompozitu. Razvidno je, da se vsem vzorcem z višjim deležem veznega sredstva poveča natezna trdnost, kar nakazuje na pozitiven vpliv veznih sredstev na natezne trdnosti polimernih kompozitov. PP-K/lesna moka in vezno sredstvo 1 imata boljše vrednosti natezne trdnosti v primerjavi z veznim sredstvom 2. Natezna trdnost PP-K/lesna moka kompozita je 23,9 MPa, z dodatkom 1 m. % veznega sredstva 1 se natezna trdnost poviša na 28,2 MPa, s 3 m.% dodatka veznega sredstva pa se poviša na 29,9 MPa. Kompozitu PP-K/lesna moka z veznim sredstvom 2 se vrednost poviša iz 23,9 MPa na 27,5 MPa z 1 m.% veznega sredstva, s 3 m.% veznega sredstva pa na 29,7 MPa. Kompozitu PP/talk se natezna trdnost poveča iz 26,8 na 28,4 MPa z 1 m.% veznega sredstva 1, s 3 m.% veznega sredstva 1 pa se

poveča na 28,5 MPa. Z veznim sredstvom 2 se natezna trdnost poveča iz 26,5 MPa na 27,5 MPa z 1 m.% veznega sredstva in na 28,6 MPa s 3 m.% veznega sredstva. Dodatek veznih sredstev vpliva na povečanje natezne trdnosti kompozitov PP-K z lesno moko in s talkom.



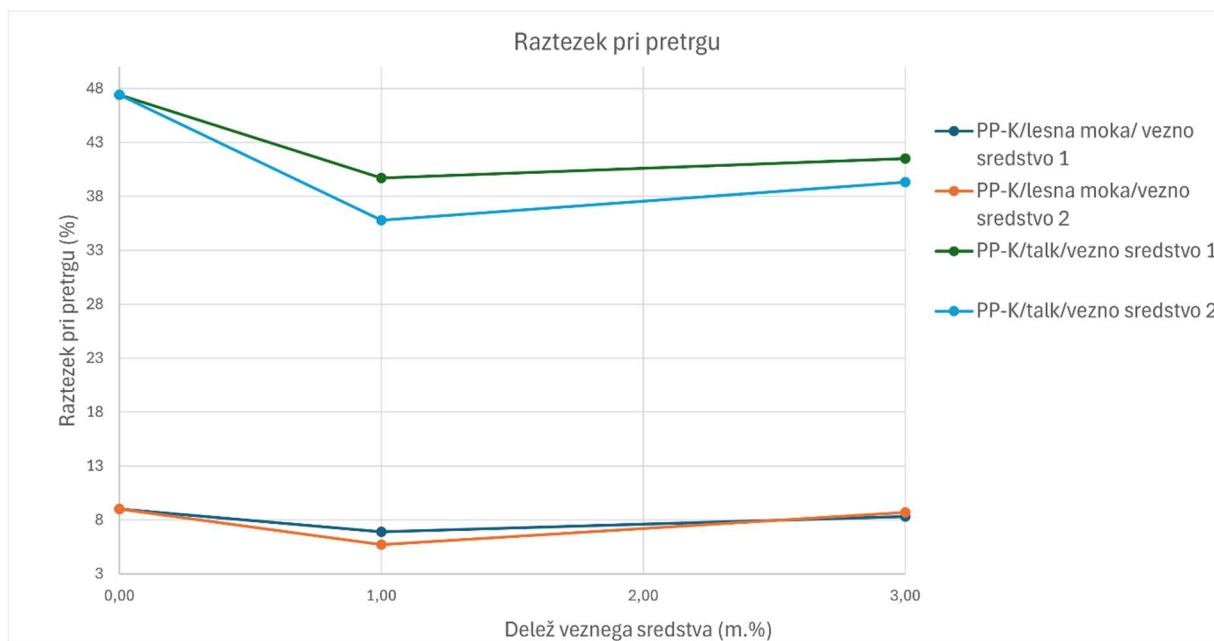
Slika 10: Grafični prikaz natezne trdnosti v odvisnosti od deleža veznega sredstva

Na sliki 11 je grafično prikazan raztezek (%) pri natezni trdnosti v odvisnosti od deleža veznega sredstva (m.%). Največji raztezek pri natezni trdnosti je pri PP-K/lesna moka kompozitu z veznim sredstvom 2, saj se je iz 3,8 % raztezek povišal na 4,2 % z 1 m.% veznega sredstva in s 3 m.% na 4,6 %. Dodatek veznih sredstev nekoliko poveča raztezek pri natezni trdnosti pri vseh vzorcih, ne glede na polnilo, kar kaže na izboljšano duktilnost polimernih kompozitov.



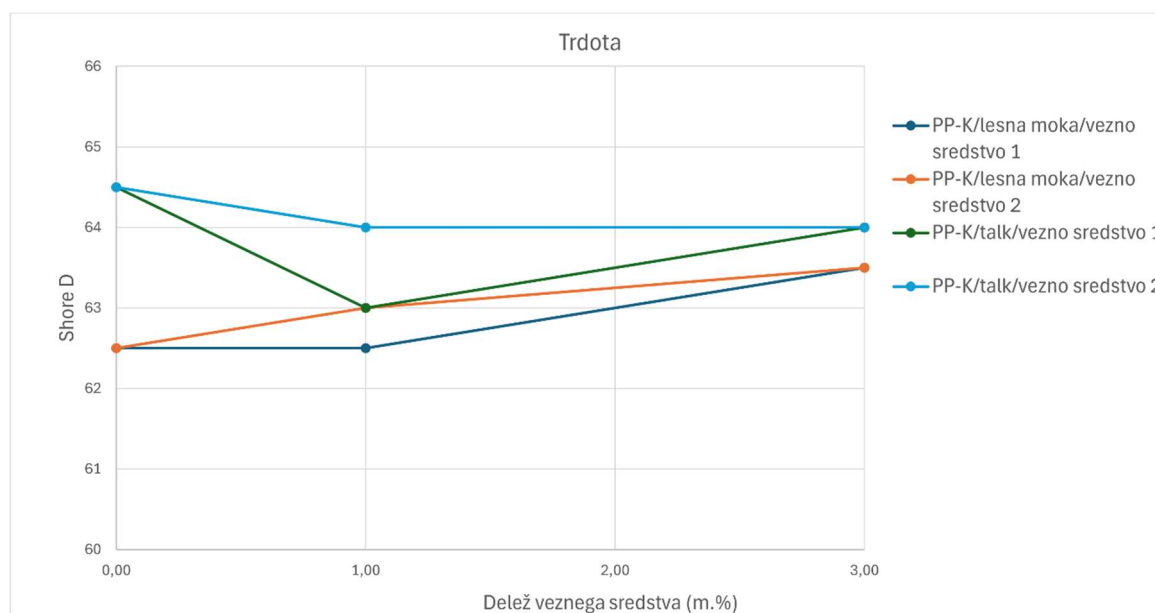
Slika 11: Grafični prikaz raztezka pri natezni trdnosti v odvisnosti od deleža veznega sredstva

Na sliki 12 je grafično prikazan raztezek pri pretrgu v odvisnosti od deleža veznega sredstva. Razberemo lahko, da vezna sredstva nekoliko zmanjšajo raztezek pri pretrgu, zlasti pri polnilu talk. Kompozit PP-K/talk ima bistveno višje vrednosti raztezka pri pretrgu v primerjavi z lesno moko, kar nakazuje na boljšo elastičnost in odpornost pri pretrgu pri talku kot polnilu. Dodatek veznih sredstev ima različne vplive na mehanske lastnosti polimernih kompozitov, odvisno od vrste polnila. Pri vzorcih z lesno moko in s talkom vezna sredstva izboljšujejo modul elastičnosti in natezno trdnost.



Slika 12: Grafični prikaz raztezka pri pretrgu v odvisnosti od deleža veznega sredstva

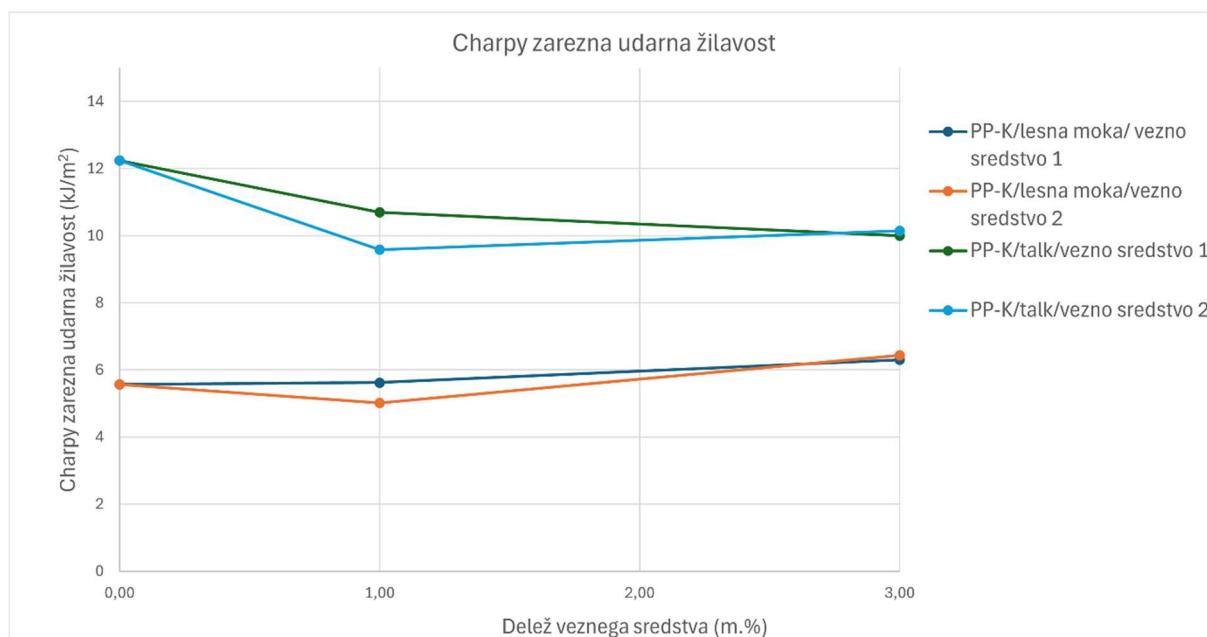
Iz grafičnega prikaza na sliki 13 razberemo, da vezni sredstvi 1 in 2 vplivata na trdoto kompozitov s polnilom lesne moke, saj povečata trdoto, z večjim učinkom pri večjem deležu veznega sredstva. Vezna sredstva vplivajo tudi na kompozit s talkom, kjer se trdota zmanjša glede na delež veznega sredstva. Izbira veznega sredstva in njegovega deleža vplivata na trdoto, pri čemer je učinek odvisen od vrste polnila.



Slika 13: Grafični prikaz trdote Shore D v odvisnosti od deleža veznega sredstva

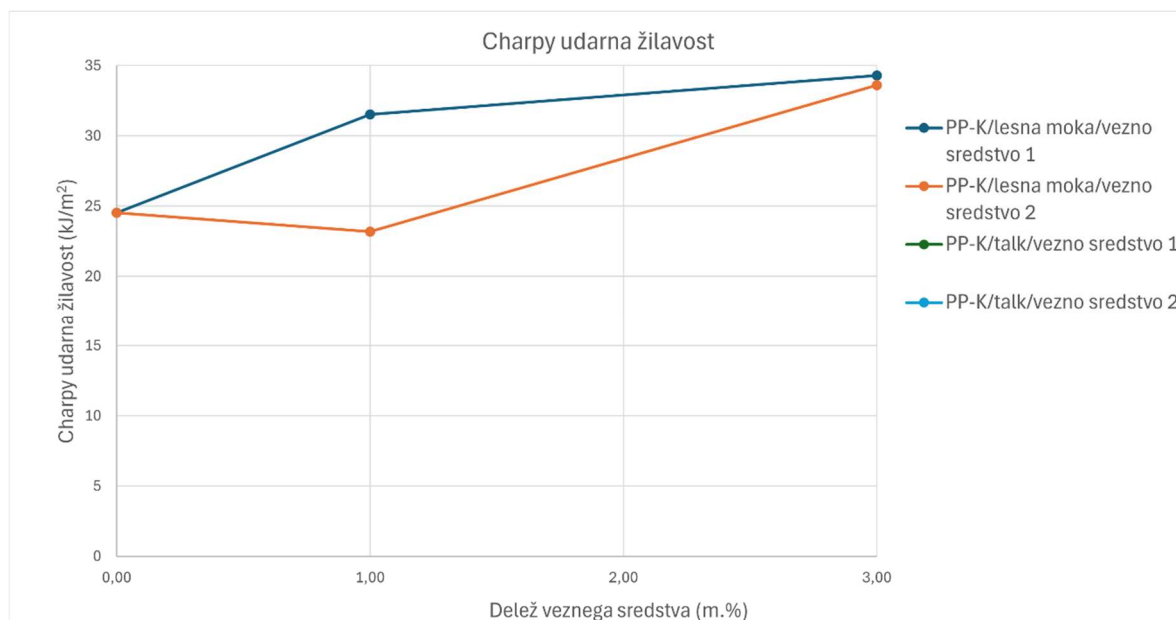
4.2 Udarne žilavost po Charpyju

Na sliki 14 je prikazan graf, kjer os x predstavlja delež veznega sredstva, os y pa zarezno udarno žilavost. Pri kompozitu PP-K/lesna moka se zarezna udarna žilavost z dodatkom veznega sredstva ni bistveno spremenila v obeh deležih veznega sredstva. Pri kompozitu PP-K/talk se je zarezna udarna žilavost z veznim sredstvom 1 in 2 nekoliko zmanjšala, in sicer ne glede na delež veznega sredstva, kar je sicer v nasprotju s pričakovanji.



Slika 14: Grafični prikaz zarezne žilavosti v odvisnosti od deleža veznega sredstva

Na sliki 15 je grafični prikaz udarne žilavosti brez zareze. Največjo udarno žilavost ima kompozit PP-K/talk z veznim sredstvom 1 in 2, saj epruvete kljub največjem kladivu 5 J niso počile; zaradi tega tudi vrednosti niso vnesene v graf. Udarne žilavost se je z dodatkom veznih sredstev izboljšala pri vseh vzorcih, pri čemer ima talk kot polnilo večji vpliv na povišanje žilavosti kot lesna moka.



Slika 15: Grafični prikaz udarne žilavosti v odvisnosti od deleža veznega sredstva

4.3 Termogravimetrična analiza (TGA)

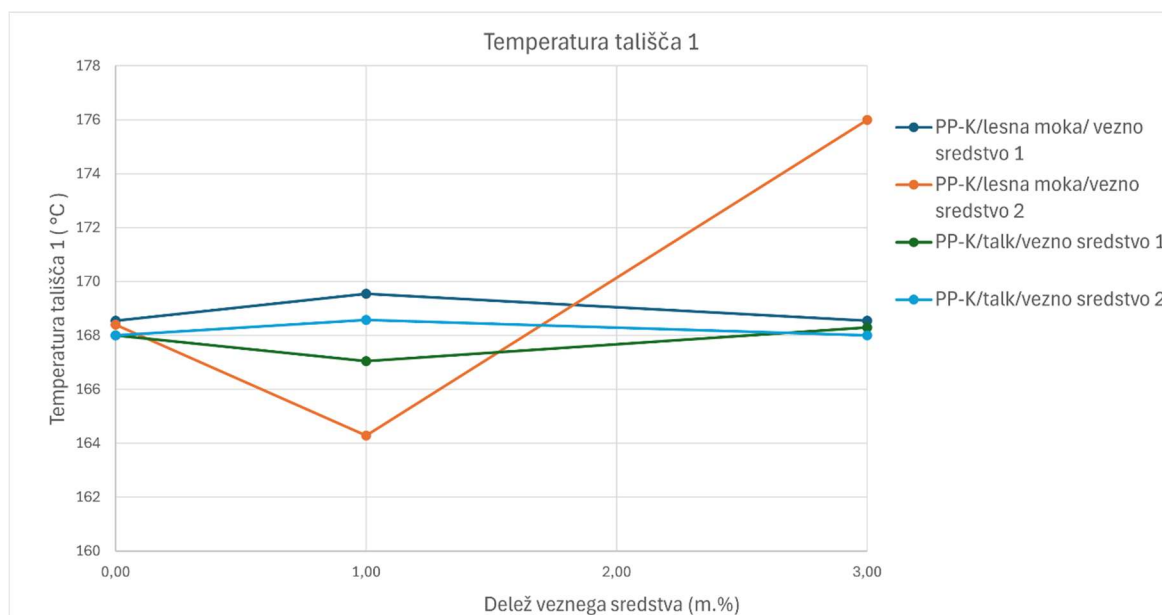
V tabeli 4 so prikazani rezultati TGA. Pri vzorcih 1–5 opazimo temperaturi degradacije (T_{d1} in T_{d2}). Prva temperatura degradacije z dodatkom veznega sredstva se minimalno povečuje, prav tako tudi druga temperatura. Slednja se je vzorcu 2 in 3 minimalno povečala, medtem ko se je vzorcu 4 minimalno zmanjšala. Povečal se je tudi razpad pri vzorcu 2 in 3; na vzorcu 4 pa se je zmanjšal razpad za 0,1 %. Opazimo, da imajo vzorci 6–10 samo eno temperaturo degradacije. Z dodatkom 1 m. % veznega sredstva 1 se temperatura degradacije zniža iz 460,28 °C na 459,82 °C, s 3 m.% veznega sredstva 1 pa se poviša na 463,64 °C. Pri veznem sredstvu 2 opazimo povišanje temperature degradacije v obeh deležih veznega sredstva. Razpad se z dodajanjem veznega sredstva nekoliko zmanjšuje. Ostanki mase so bili pri vseh vzorcih minimalni. Kljub minimalnim spremembam lahko ugotovimo, da dodatek veznih sredstev bistveno ne vpliva na temperaturo degradacije.

Tabela 4: Rezultati TGA meritev

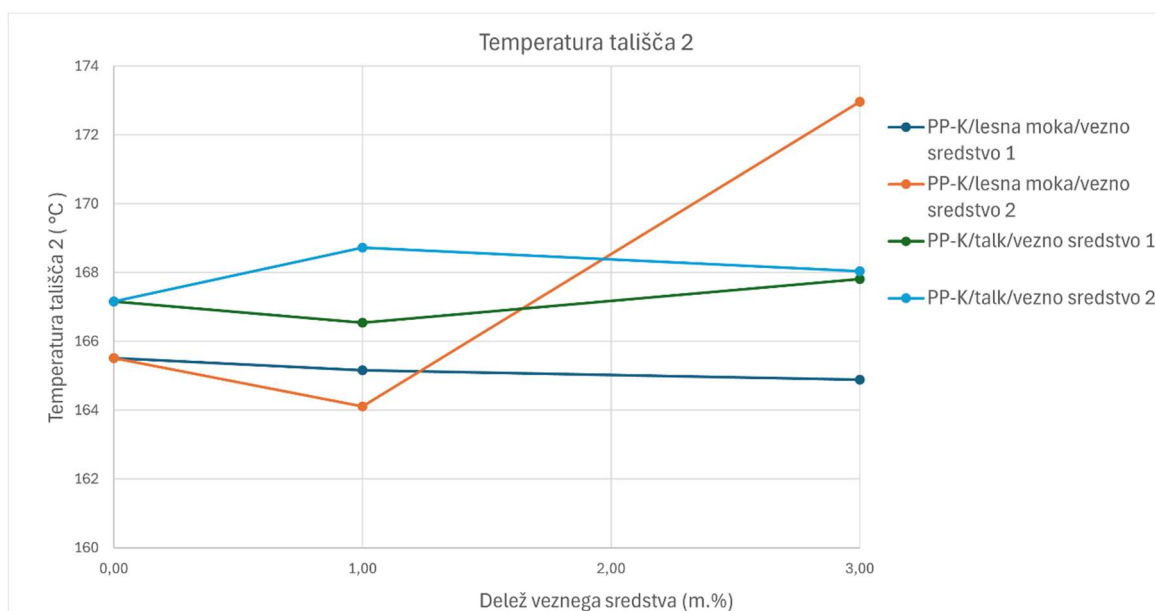
Vzorec	T_{d1} (°C)	Razpad 1 (%)	T_{d2} (°C)	Razpad 2 (%)	Saje (%)	Anorganski ostanek (%)
1	363,14	14,86	465,61	82,12	2,99	0,03
2	368,77	15,70	465,64	81,46	2,80	0,04
3	367,45	15,57	466,33	81,56	2,75	0,12
4	363,92	15,00	465,42	82,00	2,85	0,15
5	367,00	14,74	466,41	82,00	2,70	0,56
6	460,28	82,36	/	/	/	17,64
7	459,82	82,03	/	/	/	17,97
8	463,64	82,16	/	/	/	17,84
9	464,70	81,55	/	/	/	18,45
10	464,12	81,84	/	/	/	18,16

4.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Na slikah 16 in 17 sta grafično prikazani T_{m1} in T_{m2} vzorcev. Opazimo, da vezno sredstvo minimalno vpliva na temperaturo tališča. Porast je opaziti le pri kompozitu PP-K/lesna moka z veznim sredstvom 2, kar je lahko posledica težav pri izvedbi meritve. Rahlo povišanje temperature taljenja se zgodi pri T_{m2} vzorca PP-K/talk z 1 m.% veznega sredstva 2.

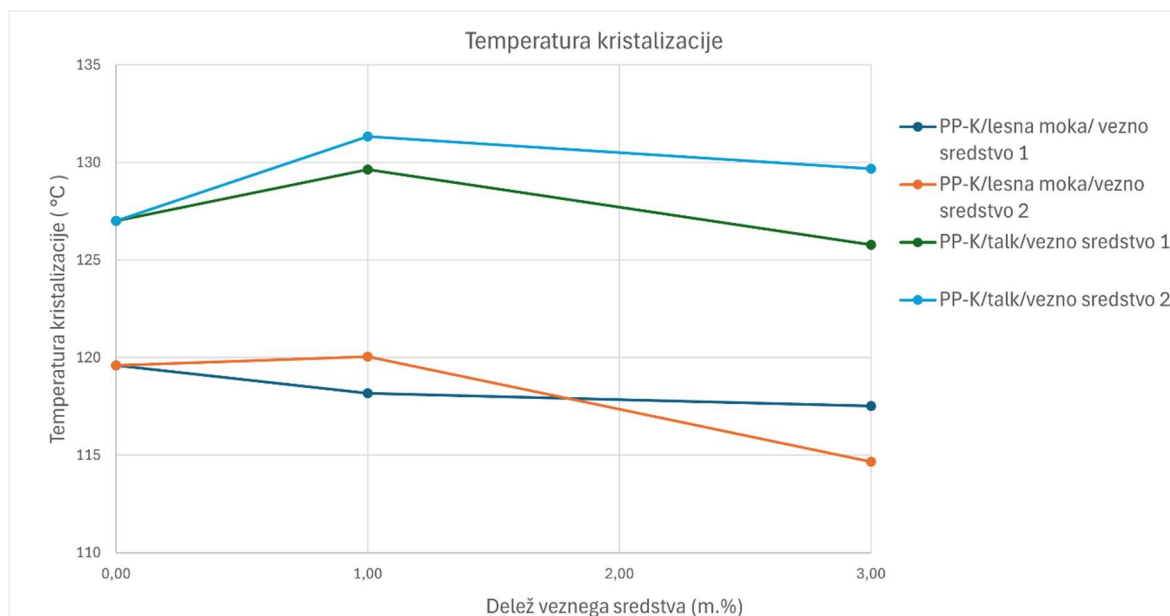


Slika 16: Grafični prikaz T_{m1} v odvisnosti od deleža veznega sredstva



Slika 17: Grafični prikaz T_{m2} v odvisnosti od deleža veznega sredstva

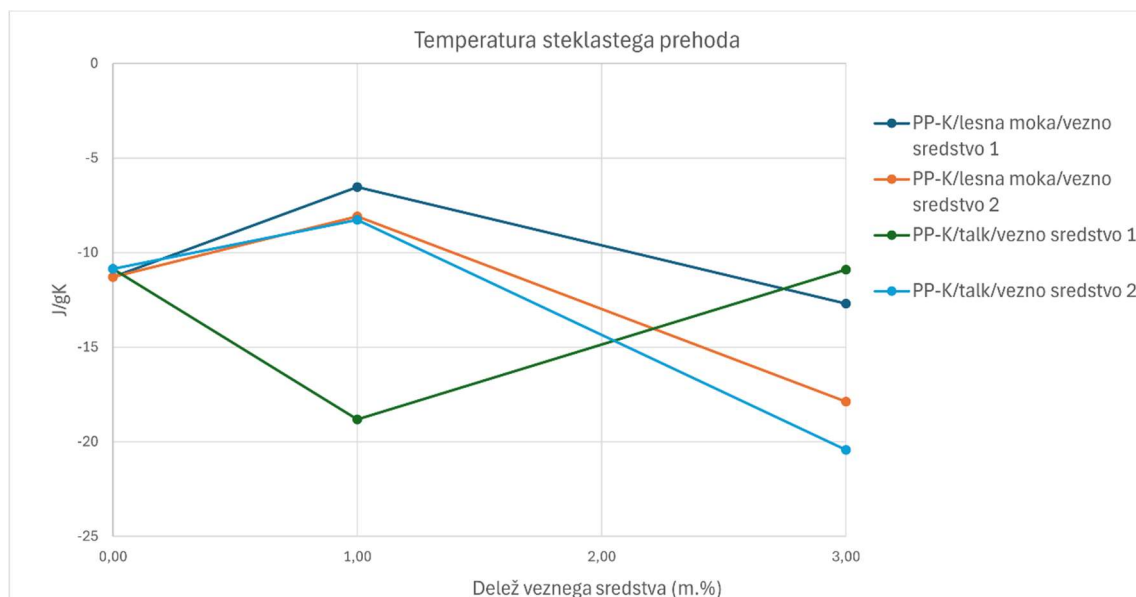
Na sliki 18 je grafično prikazana temperatura kristalizacije (T_c) v odvisnosti od deleža veznega sredstva. Opazimo, da vezni sredstvi 1 in 2 z 1 m.% vplivata na kompozit PP-K/talk, saj se T_c nekoliko zviša. Pri kompozitu PP-K/lesna moka in veznim sredstvom se T_c pri 1 m.% veznega sredstva 2 nekoliko zviša, nato pa pade s povišanjem deleža veznega sredstva.



Slika 18: Grafični prikaz T_c v odvisnosti od deleža veznega sredstva

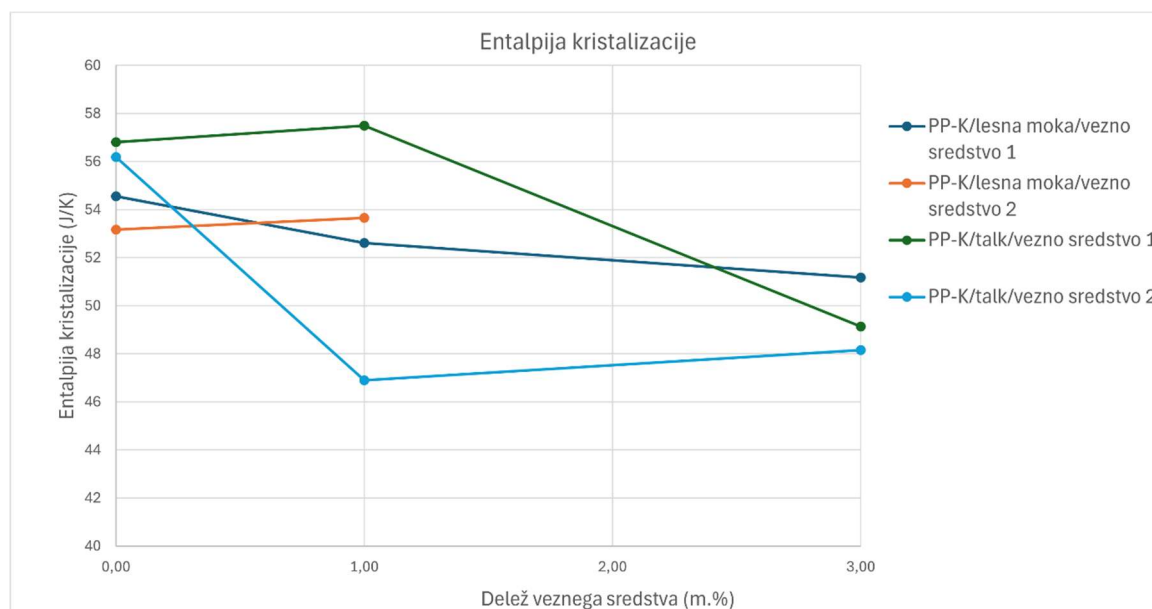
Na sliki 19 je grafični prikaz T_g v odvisnosti od deleža veznega sredstva. Opazimo, da se temperatura steklastega prehoda z 1 m.% veznih sredstev poviša pri vseh vzorcih, razen pri vzorcu PP-K/talk z veznim sredstvom 1, kjer temperatura steklastega prehoda pade z $-10,86$ °C na $-18,82$ °C. Pri vzorcih s 3 m.% dodanega veznega

sredstva pa vzorcem temperatura steklastega prehoda pade, razen pri vzorcu PP-K/talk z veznim sredstvom 1 se temperatura steklastega prehoda poviša.



Slika 19: Grafični prikaz T_g v odvisnosti od deleža veznega sredstva

Na sliki 20 je grafično prikazana entalpija kristalizacije v odvisnosti od dodanega veznega sredstva, kjer opazimo, da vezna sredstva bistveno ne vplivajo na entalpijo kristalizacije. Pri vzorcu s 3 m.% dodanega veznega sredstva 2 k PP-K/lesni moki je prišlo do težav pri meritvi, zato rezultat ni upoštevan.



Slika 20: Grafični prikaz ΔH_c v odvisnosti od deleža veznega sredstva

V tabeli 5 so zbrani DSC-rezultati meritev vseh vzorcev.

Tabela 5: Zbrani rezultati DSC-meritev

Vzorec	T_{m1} (°C)	T_{m2} (°C)	T_c (°C)	T_g (°C)	ΔH_{m1} (J/g)	ΔH_{m2} (J/g)	ΔH_c (J/g)	ΔC_{pg} (J/gK)
1	168,54	165,51	119,60	-11,29	-57,60	-59,58	54,55	12,407
2	169,54	165,16	118,17	-6,54	-56,46	-57,88	52,61	11,005
3	168,54	164,88	117,53	-12,71	-51,22	-56,23	51,17	18,608
4	164,29	164,11	120,05	-8,09	-59,49	-59,10	53,66	23,098
5	176,00	172,96	114,66	-17,89	33,42	30,87	-26,99	54,315
6	168,00	167,16	127,00	-10,86	-52,81	-64,93	56,81	22,151
7	167,04	166,54	129,65	-18,82	-53,24	-61,84	57,50	7,468
8	168,50	167,81	125,78	-10,90	-45,30	-54,29	49,14	30,175
9	168,57	168,72	131,33	-8,28	-42,68	-48,54	46,90	5,658
10	168,06	168,04	189,68	-20,43	-44,49	-53,25	48,15	7,707

5 SKLEP

V diplomskem delu smo preučevali vpliv veznih sredstev na mehanske in toplotne lastnosti polimernih kompozitov PP-K/lesna moka in PP-K/talka. S pomočjo trgalnega stroja smo določili natezne lastnosti kompozitov, z merilcem trdote po Shore D pa smo izmerili trdoto. Udarno in zarezno žilavost smo naredili po Charpyju. Toplotne lastnosti smo določili s termogravimetrično analizo (TGA) in diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC).

Pri nateznem preizkusu smo ugotovili, da se z dodajanjem veznega sredstva že pri nižjih vsebnostih poviša modul elastičnosti. Natezna trdnost se z dodatkom veznega sredstva poveča, zmanjša pa se raztezek pri pretrgu. Dodatek veznega sredstva vpliva tudi na trdoto po Shore D, saj se je trdota kompozita PP-K/lesna moka povečala z večjim učinkom pri višjem deležu veznega sredstva.

Z dodajanjem veznih sredstev smo ugotovili, da se kompozitu PP-K/lesna moka zarezna žilavost z dodatkom veznega sredstva ni bistveno spremenila v obeh deležih veznega sredstva. Pri kompozitu PP-K/talk se je zarezna žilavost z veznim sredstvom 1 in 2 nekoliko zmanjšala, in sicer ne glede na delež veznega sredstva, kar je sicer v nasprotju s pričakovanji. Udarna žilavost se je z dodatkom veznih sredstev izboljšala pri vseh vzorcih, pri čemer ima talk kot polnilo večji vpliv na povišanje žilavosti kot lesna moka.

Pri termogravimetrični analizi (TGA) smo pri vzorcih 1–5 ugotovili dve temperaturi degradacije. Z dodajanjem veznih sredstev se je temperatura degradacije povišala, medtem ko se je razpad malenkost znižal. Pri vzorcih 6–10 smo ugotovili eno temperaturo degradacije, ki se je z dodajanjem veznih sredstev znižala.

Pri diferenčni dinamični kalorimetriji (DSC) smo ugotovili, da dodatek veznega sredstva minimalno vpliva na temperaturo taljenja preučevanih kompozitov. Opazili smo, da se temperatura steklastega prehoda z 1 m.% veznih sredstev poviša pri vseh vzorcih, razen pri vzorcu PP-K/talk z veznim sredstvom 1, kjer temperatura steklastega prehoda pade z $-10,86\text{ °C}$ na $-18,82\text{ °C}$. Dodatek veznega sredstva ne vpliva bistveno na temperaturo kristalizacije in entalpijo kristalizacije.

Na podlagi analiz ugotavljamo, da dodatek veznih sredstev vpliva na mehanske in toplotne lastnosti polimernih kompozitov. Dodatek veznih sredstev izboljša nekatere mehanske lastnosti in toplotne lastnosti. Zato je pravilna izbira veznega sredstva in polnila ključna pri načrtovanju polimernih kompozitov in za doseganje želenih lastnosti.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] M. Tolinski, Additives for polyolefins, in: Addit. Polyolefins, Second edi, Elsevier, 2015: pp. 3–170. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-35884-2.00019-3>.
- [2] T. Glass, Introduction to polyolefins, Soc. Plast. Eng. - 25th Annu. Blow Molding Conf. ABC 2009 (2009). <https://doi.org/10.1002/9783527646944.ch1>.
- [3] Hisham A. Maddah, Polypropylene as a Promising Plastic: A Review, Am. J. Polym. Sci. (2016). <https://doi.org/10.5923/j.ajps.20160601.01>.
- [4] M. Vojko, I. Švab, Polimerni kompoziti - zbrano gradivo (1), 1 (2019) 105–112.
- [5] M. Žigon, Uvod v polimere: zapiski predavanj. Ljubljana: Kemijski inštitut, (2009).
- [6] C. Zárate-Pérez, R. Ramírez-Aguilar, E.A. Franco-Urquiza, C. Sánchez-Alvarado, The Role of Coupling Agents in the Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene/Wood Flour Composites, Macromol 3 (2023) 65–78. <https://doi.org/10.3390/macromol3010006>.
- [7] M.J. Spear, A. Eder, M. Carus, Wood polymer composites, in: Wood Compos., Elsevier Inc., 2015: pp. 195–249. <https://doi.org/10.1016/B978-1-78242-454-3.00010-X>.
- [8] Y.Z. Yong Zhang, Melt grafting of maleic anhydride onto low-density polyethylene/polypropylene blends, (2024). <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014294180200079X?via%3Dihub> (accessed 18 May 2024).
- [9] F. Zupanič, I. Anžel, Gradiva, (2007) 177–235.
- [10] What is a Tensile Strength?, Defin. from Corrosionpedia (2023). <https://www.corrosionpedia.com/definition/1072/tensile-strength> (accessed 18 May 2024).
- [11] C.S. Reddy, R.N. Mahaling, C.K. Das, Particulate-filled vinyl polymer composites, Second Edi, 2016. <https://doi.org/10.1201/9781420015133.ch16>.
- [12] U. Sevšek, Diplomsko delo, (2008) 16–17. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [13] G. Critchlow, General introduction to surface treatments, 2018. https://doi.org/10.1007/978-3-319-55411-2_7.
- [14] J.D. Menczel, L. Judovits, R.B. Prime, H.E. Bair, M. Reading, S. Swier, Differential Scanning Calorimetry (DSC), Therm. Anal. Polym. Fundam. Appl. (2008) 7–239. <https://doi.org/10.1002/9780470423837.ch2>.
- [15] Perkin Elmer, Guide to Thermogravimetric Analysis (TGA), Perkin Elmer (2004) 3–19. https://www.perkinelmer.com/lab-solutions/resources/docs/FAQ_Beginners-Guide-to-Thermogravimetric-Analysis_009380C_01.pdf.
- [16] S. Ebnesajjad, Surface and Material Characterization Techniques, (2014) 65–68. https://books.google.si/books?hl=sl&lr=&id=USgeAAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=S.+Ebnesajjad,+Surface+and+Material+Characterization+Techniques,+2014&ots=4PHzRqwabY&sig=NZ0yNI9KgbD317B2rFr5Ik9XrNk&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (accessed 18 May 2024).

-
- [17] Raziskovalna oprema, FTPO (2024). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema/dinamicni-mehanski-analizator-perkin-elmer-dma-8000> (accessed 17 May 2024).
- [18] Perkin Elmer, Dynamic Mechanical Analysis Basics : Part 1 How DMA Works, (1961) 1–4.
- [19] K.P. Menard, Dynamic Mechanical, CRC Press. Taylor Fr. Gr. Second Edi (2008) 1–35.
- [20] EAG Laboratories, Thermomechanical analysis (TMA), (2024). <https://www.eag.com/techniques/phys-chem/thermomechanical-analysis-tma/>.
- [21] G. Vaggar, Effect of Filler Materials on Thermal Properties of Polymer Composite Materials: A Review, Int. J. Eng. Res. Technol. (2021). https://www.researchgate.net/publication/353879392_Effect_of_Filler_Materials_on_Thermal_Properties_of_Polymer_Composite_Materials_A_Review (accessed 17 May 2024).

SEZNAM SLIK

Slika 1: Struktura PP [3]	4
Slika 2: Vrste PP: a) izotaktični, b) sindiotaktični, c) ataktični [2]	4
Slika 3: Dvopolžni ekstruder z vodno kopeljo in dozirniki ter granulator filamenta	12
Slika 4: Brizgalni stroj znamke ARBURG, ALLROUNER 320 C GOLDEN EDITION	13
Slika 5: Trgalni stroj Shimadzu AG-X plus	13
Slika 6: Naprava za merjenje udarne žilavosti CHARPY LY-XJJDS	14
Slika 7: Termogravimetrični analizator z DSC-signalom	15
Slika 8: Diferenčni dinamični kalorimeter METTLER TOLEDO, DSC 2	16
Slika 9: Grafični prikaz E-modula v odvisnosti od deleža veznega sredstva	17
Slika 10: Grafični prikaz natezne trdnosti v odvisnosti od deleža veznega sredstva	18
Slika 11: Grafični prikaz raztezka pri natezni trdnosti v odvisnosti od deleža veznega sredstva	18
Slika 12: Grafični prikaz raztezka pri pretrgu v odvisnosti od deleža veznega sredstva	19
Slika 13: Grafični prikaz trdote Shore D v odvisnosti od deleža veznega sredstva	20
Slika 14: Grafični prikaz zarezne žilavosti v odvisnosti od deleža veznega sredstva	20
Slika 15: Grafični prikaz udarne žilavosti v odvisnosti od deleža veznega sredstva	21
Slika 16: Grafični prikaz T_{m1} v odvisnosti od deleža veznega sredstva	22
Slika 17: Grafični prikaz T_{m2} v odvisnosti od deleža veznega sredstva	23
Slika 18: Grafični prikaz T_c v odvisnosti od deleža veznega sredstva	23
Slika 19: Grafični prikaz T_g v odvisnosti od deleža veznega sredstva	24
Slika 20: Grafični prikaz ΔH_c v odvisnosti od deleža veznega sredstva	24

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Pregled uporabljenih materialov	11
Tabela 2: Oznake vzorcev z opisi	11
Tabela 3: Parametri ekstrudiranja	12
Tabela 4: Rezultati TGA meritev	22
Tabela 5: Zbrani rezultati DSC-meritev	25

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

CaCO_3 - kalcijev karbonat

E' - modul elastičnosti (GPa)

E'' - modul izgub (MPa)

ΔH_c - enentalpija kristalizacije (J/g)

ΔC_{pg} - sprememba specifične toplote (J/gK)

ΔH_m - talilna enentalpija (J/g)

$m. \%$ - masni delež

T_c - temperatura kristalizacije ($^{\circ}\text{C}$)

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

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

T_t - temperatura taljenja ($^{\circ}\text{C}$)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

ATH - aluminijev trihidrat
DMA - dinamično mehanska analiza
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija
FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov
g-MA - kopolimer maleinskega anhidrida
ISO - angl. *International Standard Organisation*
MA - malein anhidrid
PE - polietilen
PP - polipropilen
PP-H - polipropilen homopolimer
PP-K - polipropilen kopolimer
TGA - termogravimetrična analiza
TMA - termomehanska analiza
WPC - lesni polimerni kompozit