

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Luka RACMAN KNEZ

**VPLIV KOMBINACIJE KOMPATIBILIZATORJEV
NA LASTNOSTI TERMOPLASTIČNIH
KOMPOZITOV S PA66 MATRICO**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, junij 2025

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

**VPLIV KOMBINACIJE KOMPATIBILIZATORJEV
NA LASTNOSTI TERMOPLASTIČNIH
KOMPOZITOV S PA66 MATRICO**

Magistrsko delo

Študent: Luka RACMAN KNEZ
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentor: izr. prof. dr. Blaž NARDIN
Somentor: viš. pred. Silvester BOLKA

Slovenj Gradec, junij 2025

IZJAVA

Podpisani Luka Racman Knez izjavljam, da:

- je bilo predloženo magistrsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo magistrsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo magistrskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve magistrskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi magistrsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Iskreno se zahvaljujem mentorju izr. prof. dr. Blažu Nardinu ter somentorju viš. pred. Silvestru Bolki za strokovno vodenje, usmerjanje, posredovano znanje in podporo pri eksperimentalnem delu. Posebna hvala tudi za priložnost, da sem magistrsko delo lahko izvedel v takšnem obsegu.

Zahvaljujem se tudi g. Ursu Jörimannu za omogočeno izvedbo eksperimentalnega dela v podjetju Mettler Toledo. Hvaležen sem celotnemu kolektivu podjetja za pomoč pri delu, deljenje znanja in boljše razumevanje termične analize.

Na koncu se zahvaljujem še svoji družini in bližnjim za vso podporo in spodbudo vsa študijska leta.

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 kombinacije kompatibilizatorjev na lastnosti termoplastičnih kompozitov s PA66 matrico

Ozaveščanje o onesnaženju s plastiko je spodbudilo raziskave na področju recikliranja in ponovni uporabi polimernih materialov. Eden ključnih izzivov pri recikliranju termoplastičnih kompozitov, zlasti tistih s steklenimi vlakni, je poslabšanje mehanskih lastnosti med postopkom recikliranja. V magistrskem delu smo raziskovali vpliv kombinacij ojačeval in dodatkov na lastnosti kompozitov z matrico PA66 (poliamid 66). Osredotočali smo se na izboljšanje mehanskih lastnosti recikliranih kompozitov z vključitvijo duroplastičnih odpadkov vetrnih elektrarn, ki služi kot ojačitev in poliestrskega mlevca za izboljšanje kristalizacije PA66. Mehansko recikliranje smo izvedli s postopkom ekstrudiranja in brizganja, pri čemer smo izdelali testne vzorce standardnih oblik. Mehanske in termične lastnosti novonastalih kompozitov smo analizirali z različnimi eksperimentalnimi tehnikami, kot so diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC), termogravimetrična analiza (TGA), dinamična mehanska analiza (DMA), natezni in upogibni preizkusi ter udarni preizkusi. Vpliv dodatkov in ojačeval na kristalizacijo PA66 smo primerjali z uporabo ultra hitre diferenčne dinamične kalorimetrije (Flash DSC). Po nateznih preizkusih smo z optično mikroskopijo analizirali lomne površine vzorcev ter izmerili dolžine vlaken. Z mikroskopijo smo po meritvah TGA določili dolžine in širine steklenih vlaken pri različnih povečavah. Tekom raziskovanja oksidacijskega indukcijskega časa (OIT) vzorcev smo se soočali z izzivi, zaradi katerih smo dodatno uporabili DSC mikroskopijo in termogravimetrično analizo z mikro plinsko kromatografijo in masno spektrometrijo (TGA-mikro-GC/MS). Z uporabo mehanske analize smo ugotovili, da dodatek duroplastičnega odpada poveča togost in trdnost kompozita, vendar nekoliko zmanjša njegovo žilavost. Dodatek poliestrskega mlevca je pospešil kinetiko kristalizacije PA66 ter povečal delež kristalinične faze. Dodatek, kot sta kompatibilizator in drsno sredstvo, nista imela bistvenega vpliva na mehanske lastnosti, vendar sta izboljšala predelovalne lastnosti vzorcev. V sklopu magistrskega dela smo uspešno pripravili optimiziran kompozit z izboljšanimi lastnostmi, kar dokazuje ponovno uporabo recikliranih kompozitov v visoko zmogljivih aplikacijah.

Ključne besede:

PA66, duroplastični odpad, kompatibilizator, polimerni kompozit, mehansko recikliranje.

SUMMARY

Influence of the combination of compatibilizers on the properties of thermoplastic composites with PA66 matrix

Awareness of plastic pollution has encouraged research in the field of recycling and reusing polymeric materials. One of the key challenges in recycling thermoplastic composites, especially those with glass fibers, is the deterioration of mechanical properties during the recycling process. In this master's thesis, we investigated the effects of different combinations of reinforcements and additives on the properties of composites with a PA66 (polyamide 66) matrix. We focused on improving the mechanical properties of recycled composites by incorporating thermoset waste from wind turbines as reinforcement and polyester waste to enhance the crystallization of PA66. Mechanical recycling was carried out using extrusion and injection molding processes, during which we produced test samples of standard shapes. The mechanical and thermal properties of the newly developed composites were analyzed using various experimental techniques, such as differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA), tensile and flexural tests, and impact tests. The effect of additives and reinforcements on the crystallization of PA66 was compared using ultra-fast differential scanning calorimetry (Flash DSC). After the tensile tests, we analyzed the fracture surfaces of the samples with optical microscopy and measured fiber lengths. Using microscopy, we determined the lengths and widths of glass fibers at different magnifications after TGA measurements. During the investigation of the oxidation induction time (OIT) of the samples, we encountered challenges that required additional use of DSC microscopy and thermogravimetric analysis with micro gas chromatography and mass spectrometry (TGA-micro-GC/MS). Mechanical analysis revealed that the addition of thermoset waste increased the stiffness and strength of the composite but slightly reduced its toughness. The addition of polyester waste accelerated the crystallization kinetics of PA66 and increased the proportion of the crystalline phase. Additives, such as a compatibilizer and a slip agent, did not significantly affect the mechanical properties but improved the processing characteristics of the samples. As part of this master's thesis, we successfully developed an optimized composite with enhanced properties, demonstrating the potential for reusing recycled composites in high-performance applications.

Keywords:

PA66, thermoset waste, compatibilizer, polymer composite, mechanical recycling.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Opis področja raziskovalnega dela	1
1.2	Cilji, hipoteze in omejitve	2
1.3	Metode magistrskega dela	2
2	TEORETIČNI DEL	4
2.1	Kompoziti	4
2.1.1	Poliamid 66	5
2.1.2	Polnila	7
2.1.3	Kompatibilizatorji	10
2.2	Vpliv kompatibilizatorjev na lastnosti kompozitov	12
2.3	Mehansko recikliranje kompozitov	13
2.4	Vpliv mehanskega recikliranja na lastnosti materiala	14
2.5	Predelava kompozitov	15
2.5.1	Kompavdiranje	15
2.5.2	Brizganje	16
2.6	Tehnike karakterizacij lastnosti kompozitov	18
2.6.1	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC, OIT, Temperaturno modulirana DSC meritev (TOPEM), Flash)	18
2.6.2	Termogravimetrična analiza (TGA)	21
2.6.3	Natezni testi	22
2.6.4	Upogibni testi	23
2.6.5	Dinamična mehanska analiza (DMA)	23
2.6.6	Termomehanska analiza (TMA)	24
2.6.7	Udarne in zarezne udarne žilavost	25
2.6.8	Merjene dolžine steklenih vlaken v termoplastičnih kompozitih	26
3	EKSPERIMENTALNI DEL	27
3.1	Uporabljeni materiali	27
3.1.1	Polimerna matrica – recikliran poliamid 66 (PA66)	27
3.1.2	Ojačevalo 1 – mlevec poliestrskega kompozita	27
3.1.3	Ojačevalo 2 – duroplastični odpad vetrnih elektrarn	27
3.1.4	Dodatek 1 – kompatibilizator	28
3.1.5	Dodatek 2 – drsno sredstvo	28
3.2	Uporabljeni instrumenti	28
3.3	Priprava vzorcev	29
3.4	Tehnike karakterizacij lastnosti kompozitov	32
3.4.1	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC, OIT, TOPEM, Flash)	32
3.4.2	Termogravimetrična analiza (TGA)	37
3.4.3	Natezni testi	37
3.4.4	Upogibni testi	38
3.4.5	Dinamična mehanska analiza (DMA)	38
3.4.6	Termomehanska analiza (TMA)	39

3.4.7	Udarna in zarezna udarna žilavost	40
3.4.8	Optična mikroskopija	40
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	42
4.1	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC, OIT, TOPEM, Flash)	42
4.1.1	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	42
4.1.2	Določitev oksidacijskega indukcijskega časa (OIT)	49
4.1.3	Temperaturno modulirana DSC meritev (TOPEM)	54
4.1.4	Flash DSC	56
4.2	Termogravimetrična analiza (TGA)	66
4.3	Natezni testi	68
4.4	Upogibni testi	73
4.5	Dinamična mehanska analiza (DMA)	77
4.6	Termomehanska analiza (TMA)	86
4.7	Udarna in zarezna udarna žilavost	89
4.8	Optična mikroskopija	92
4.8.1	Dolžina in širina vlaken vzorcev	92
4.8.2	Analiza lomnih površin po nateznem preizkusu	95
5	SKLEP	100
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	102
	SEZNAM SLIK	106
	SEZNAM TABEL	113
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	115
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	116
	PRILOGE	117
	Priloga 1: Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	117
	Priloga 2: Določitev oksidacijskega indukcijskega časa (OIT)	130
	Priloga 3: Temperaturno modulirana DSC meritev (TOPEM)	131
	Priloga 4: Termogravimetrična analiza (TGA)	143
	Priloga 5: Natezni testi	155
	Priloga 6: Upogibni testi	164
	Priloga 7: Dinamična mehanska analiza (DMA)	173
	Priloga 8: Termo mehanska analiza (TMA)	186

1 UVOD

1.1 Opis področja raziskovalnega dela

Onesnaževanje s plastiko je ena največjih groženj za naše okolje in zdravje, zato si prizadevamo, da bi znali vsak plastični odpadek ali potrošni material predelati in ponovno uporabiti. Kljub temu recikliranje plastičnih materialov, zlasti kompozitov, še vedno predstavlja velik izziv.

Kompozitni materiali, ki združujejo lastnosti več različnih materialov v eno funkcionalno celoto, so zaradi svoje vzdržljivosti in odličnih mehanskih lastnosti široko uporabljeni v številnih industrijskih aplikacijah. Njihova uporaba se je še posebej razširila v drugi polovici 20. stoletja, ko so sintetični kompoziti zaradi izboljšanih mehanskih lastnosti in večje trajnosti začeli nadomeščati tradicionalne materiale, kot so kovine in keramika. Vendar njihova kompleksna sestava otežuje učinkovito recikliranje in ponovno uporabo, kar vodi v kopičenje odpadkov in povečano obremenitev okolja [1].

Eden izmed najbolj uporabljenih polimerov v inženirskih aplikacijah je poliamid 66 (PA66), ki ga odlikuje visoka natezna trdnost, toplotna odpornost in dobra kemijska odpornost. Pogosto se ojači s steklenimi vlakni, kar dodatno izboljša njegove mehanske lastnosti. Kljub tem prednostim pa PA66 v kombinaciji s steklenimi vlakni predstavlja določene izzive pri recikliranju. Med postopkom mehanskega recikliranja pride do krajšanja steklenih vlaken, kar povzroči zmanjšanje mehanskih lastnosti materiala, kar bistveno vpliva na njegovo uporabnost v industriji [2 – 4].

Mehansko recikliranje je ena najbolj raziskanih metod ponovne uporabe kompozitov, saj omogoča zmanjšanje odpadkov in ponovni vnos recikliranih materialov v proizvodni proces. V naši raziskavi smo poskušali ustvariti kompozit z izboljšanimi lastnostmi. To smo dosegli z dodajanjem duroplastičnega odpada iz vetrnih elektrarni v matrici PA66 s steklenimi vlakni, kjer odpad služi kot glavno ojačitveno sredstvo. Tako smo povečali delež steklenih vlaken v kompozitu, kar se odraža v izboljšanih mehanskih lastnostih. Poleg tega smo skušali izboljšati proces kristalizacije kompozita z dodatkom poliestrskega mlevca, kar je prispevalo k boljši vezavi med vlakni in matrico. Kljub temu mehansko recikliranje pogosto vodi v poslabšanje mehanskih lastnosti zaradi degradacije polimerne matrice in krajšanja vlaken. Zato se vse pogosteje uporabljajo kompatibilizatorji, ki izboljšajo adhezijo med matrico in ojačitvenimi vlakni ter zmanjšajo negativne učinke mehanske degradacije [5, 6].

V magistrskem delu smo pozornost namenili poliamidu 66 (PA66) ter duroplastu, polnjenim s steklenimi vlakni in ponovni uporabi teh. Skušali smo vključiti tudi poliestrski mlevec, s čimer smo izboljšali kristaliničnost kompozita. Naš cilj je bil poiskati način, kako predelati te materiale, jih ponovno uporabiti in ustvariti reciklirane kompozite z odličnimi mehanskimi lastnostmi. Raziskali smo kompatibilnost ojačeval z matrico ter problem adhezije med njimi. To težavo smo skušali rešiti z dodatkom

kompatibilizatorja, ki izboljša homogenost vzorcev in hkrati ohranja njihove mehanske lastnosti. S postopki mehanskega recikliranja, kot sta kompavdiranje ter brizganje, smo pripravili povsem nov in uporaben material, ki prispeva k trajnostnemu upravljanju odpadkov. Posvetili smo se tudi metodam karakterizacije ter interpretaciji rezultatov vzorcev, pridobljenih z meritvami. Tako smo dobili nov kompozit, ki je stodontno izdelan iz že uporabljenih materialov in obenem kaže izboljšane mehanske lastnosti.

1.2 Cilji, hipoteze in omejitve

Glavni cilj magistrskega dela je bil pripraviti kompozit, ki ima reciklirano termoplastično matrico, ki ji dodamo recikliran zmet odpad duroplastičnega kompozita. Želimo doseči visoko togost ter trdnost kompozita ob čim manjšem znižanju žilavosti. S tem prispevamo k zmanjšanju polimernega odpada in hkrati materialom ponudimo novo življenje v visoko zahtevanih okoljih.

Namen magistrskega dela je bil raziskati lastnosti novonastalih kompozitov ter izpostaviti najboljše, ki bi lahko ustrezale želenim aplikacijam.

Sprotni cilji magistrskega dela so bili:

- priprava različnih šarž granulata ustrezno recikliranih kompozitov s postopkom kompavdiranja,
- iz kompavdiranega granulata pripraviti ustrezne testne vzorce s postopkom brizganja, kjer smo optimizirali proces brizganja,
- izbira pravih pristopov in ustreznih metod karakterizacije vzorcev,
- uspešno opravljene karakterizacije vzorcev kompozita in
- izvesti interpretacijo rezultatov novonastalih kompozitov.

Hipoteza 1: Dodajanje duroplastičnega odpada v reciklirano matrico PA66 z dodatkom ustreznega kompatibilizatorja bo vplivalo na znižanje žilavosti in višanje togosti kompozita.

Hipoteza 2: Dodajanje duroplastičnega odpada v reciklirano matrico PA66 z dodatkom ustreznega kompatibilizatorja bo vplivalo na znižanje žilavosti in višanje trdnosti kompozita.

Hipoteza 3: Dodajanje najmanjših frakcij duroplastičnega odpada v reciklirano matrico PA66 vpliva na višjo stopnjo kristaliničnosti kompozita.

1.3 Metode magistrskega dela

Med pripravo magistrskega dela smo:

- zbrali, pregledali in preučili literaturo s področja recikliranja alifatskih poliamidov, možnosti ponovne uporabe duroplastičnega odpada – s področja medfaznih interakcij v kompozitih ter s področja karakterizacij kompozitov,

- zagotovili primerne količine surovin (reciklati),
- kompavdirali serije granul kompozitov z različnimi kombinacijami masnih deležev (PA66, duroplastičnega odpada, poliestrskega mlevca, kompatibilizatorja in drsnega sredstva),
- iz pripravljenih različnih serij granul nabrizgali standardne preskušance (vzorci),
- izbrali in prilagodili ustrezne metode karakterizacij vzorcev,
- analizirali in evalvirali dobljene rezultate in
- obdelane rezultate ustrezno interpretirali in primerjali med različnimi vzorci.

Eksperimentalni del je bil sestavljen iz dveh sklopov. Prvi sklop je obsegal pripravo granulata (kompavdiranje) in brizganje vzorcev z materialom, ki je bil zagotovljen iz strani FTPO. Celotno predelavo smo opravili na strojih na FTPO. Drugi sklop je vključeval karakterizacijo nabrizganih vzorcev. Celotno mehansko karakterizacijo in optično analizo smo izvedli na FTPO. Termično karakterizacijo smo izvedli najprej na FTPO in potem še v podjetju Mettler Toledo. Karakterizacija vzorcev je vključevala naslednje metode:

- merjenje nateznih lastnosti PA66 kompozita s trgalnim strojem,
- merjenje upogibnih lastnosti PA66 kompozita s trgalnim strojem,
- merjenje udarne in zrezne žilavosti PA66 kompozita s Charpy metodo,
- merjenje toplotnih lastnosti PA66 kompozitov z DSC metodo,
- merjenje termične stabilnosti PA66 kompozita z DSC OIT metodo,
- merjenje termičnih lastnosti ter toplotnih kapacitet PA66 kompozita z DSC TOPEM metodo,
- merjenje kinetike kristalizacije PA66 kompozita s Flash DSC metodo,
- merjenje mehansko toplotnih lastnosti PA66 kompozita z DMA metodo,
- merjenje termomehanskih lastnosti PA66 kompozita s TMA metodo,
- merjenje temperature razpada in anorganskih dodatkov PA66 kompozita s TGA metodo,
- optična analiza steklenih vlaken PA66 kompozita po TGA testu z digitalnim optičnim mikroskopom in
- optična analiza lomnih površin preskušancev po nateznih preizkusih.

Glede na predhodno opravljene raziskave recikliranih kompozitov na osnovi alifatske matrice lahko pričakujemo, da bomo z dodatkom duroplastičnega odpada znatno povečali delež steklenih vlaken, kar bo povečalo trdnost in natezno trdnost kompozita. Z dodatkom manjših količin poliestrskega mlevca pričakujemo zvišano stopnjo kristaliničnosti vzorcev. Dodatek kompatibilizatorja bo izboljšal medfazne interakcije površine duroplastičnega odpada in PA66 matrice, kar naj bi izboljšalo togost in trdnost novonastalih kompozitov.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Kompoziti

Kompozitni materiali so najnaprednejši in najbolj prilagodljivi inženirski materiali, kar jih poznamo. Po definiciji so to sestavljeni materiali, ki so izdelani iz dveh ali več materialov. Kompoziti so se prvič pojavili na področju Mezopotamije in so se redno uporabljali v Starem Egiptu. Uporabljali so naravne kompozite, kot so les, kosti in slamo ojačano glino. Sčasoma se je poudarek preusmeril na kovine, zlasti jeklo, ki je v inženirstvu prevladovalo do sredine 20. stoletja. V drugi polovici 20. stoletja se je zgodil ključen preobrat, saj so zaradi napredka v proizvodnji in oblikovanju v ospredje stopili sintetični kompoziti, polimeri in keramika. Za razliko od predhodnikov ti sintetični kompoziti kažejo boljše mehanske lastnosti, jih je mogoče hitreje proizvesti in so bolj obstojni [1].

Kompoziti v večini primerov vsebujejo matrico, v katero je dodana ojačitev. V običajni terminologiji govorimo o matrici in ojačitvi ali z drugo besedo o ojačevalu. Cilj matrice je povezati ojačitev z matrico, tako da se na ojačitev učinkovito prenesejo zunanje obremenitve, kar služi kot zaščita ojačitve pred zunanjimi neugodnimi vplivi okolja. Medtem ko matrica daje kompozitu obliko, površinski videz, zaščito pred zunanjimi vplivi in trajnost, je vloga ojačitve, da prenaša večino strukturnih obremenitev in tako v veliki meri določa makroskopsko togost in trdnost celotnega kompozita [1].

Večina visokozmogljivih kompozitov je danes izdelana iz sintetičnih komponent. Na voljo je veliko različnih materialov, ki se lahko uporabijo za matrico. Matrica je lahko kovinska, keramična ali polimerna. Kovinske ter keramične matrice se večinoma uporabljajo v konstrukcijskih kompozitih. Trenutno so zelo aktualne polimerne matrice in se jim posveča veliko pozornosti. Polimerne matrice delimo v dve glavni družini, ki sta duroplasti in termoplasti. Duroplasti se zamrežijo s kemično reakcijo, kjer pride do zamreženja v fazi polimerizacije, običajno s pomočjo toplote, svetlobe in katalizatorjev. Termoplasti se razlikujejo od duroplastov po tem, da jih je mogoče staliti, oblikovati v želeno obliko in nato ohladiti, ne da bi pri postopku prišlo do kakršne koli kemične reakcije [1, 7].

Glavne vrste ojačitev, ki se uporabljajo v kompozitnih materialih, so neprekinjena vlakna, prekinjena vlakna, podolgovati monokristali, delci in številne oblike vlaknastih struktur (tkanine in pletenine). Ker so kompoziti močno heterogeni materiali, se lastnosti na različnih mestih kompozita lahko med seboj razlikujejo. Številni sintetični kompoziti, še zlasti tisti, ki so ojačani z vlakni, so anizotropni. Anizotropija je fizikalna lastnost, ki nam pove, da se lastnosti materiala spreminjajo glede na smer. Ta lastnost se pogosto pojavlja pri naravnih vlaknastih kompozitih. Kompoziti z delci so lahko učinkovito izotropni, če so delci približno enakih dimenzij v vseh treh pravokotnih smereh oziroma so delci enakih proporcij (aspektno razmerje okoli 1) [7].

Polimerni kompoziti imajo v primerjavi z običajnimi materiali, kot so kovine, keramika in monolitni polimeri, številne prednosti predvsem zaradi prilagojenih mehanskih in fizikalnih lastnosti. Imajo izjemno visoko trdnost in togost glede na svojo maso, zaradi česar so ugodni v aplikacijah, kjer so ključnega pomena lahki ter vzdržljivi materiali. Dosežejo lahko višjo specifično trdnost in togost kot običajni konstrukcijski kovini, kot sta jeklo in aluminij. Poleg tega so polimerni kompoziti izjemno odporni na utrujanje, lezenje in korozijo, kar povečuje njihovo življenjsko dobo ter zanesljivost v različnih inženirskih aplikacijah. Zaradi te odpornosti so primerni tudi za kemijsko agresivna okolja in so lahko podvrženi močnim nihanjem napetosti. Imajo nizek linearni koeficient toplotnega raztezanja, kar je koristno za aplikacije, ki zahtevajo dimenzijsko stabilnost pri različnih temperaturah. V primerjavi s keramiko in monolitnimi kovinami imajo kompoziti številne pomembne proizvodne prednosti. Z vlakni ojačane polimere in keramiko je enostavneje izdelati v večjih kompleksnejših oblikah, ki bi jih bilo z drugimi materiali težje ali nemogoče izdelati. Takšna vrsta izdelave izdelkov zmanjša stroške predelave in prihrani čas sestavljanja. Poleg mehanskih in strukturnih prednosti imajo polimerni kompoziti tudi odlične toplotne lastnosti. Z ustreznim oblikovanjem lahko dosežemo visoko toplotno prevodnost kompozita, kar je bistveno pri embalaži elektronike in drugih toplotno občutljivih aplikacijah. Z možnostjo prilagajanja toplotnih razteznih lastnosti kompozitov še poveča njihovo uporabnost v kompleksnih aplikacijah, kjer so vključeni različni materiali in s tem zmanjša tveganje toplotnih napetosti. Na splošno je uporaba polimernih kompozitov pogosta izbira na različnih področjih, od letalstva do vetrnih elektrarn [7].

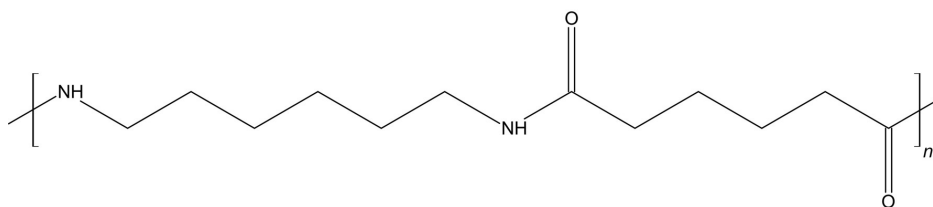
2.1.1 Poliamid 66

Pogostejša uporaba poliamidov v industrijskih aplikacijah se je začela s prvotno komercializacijo poliamidov, vendar se je poliamid 66 (PA66) prvič pojavil leta 1938 v vlaknih zobne ščetke podjetja DuPont. Sedaj PA66 velja za enega izmed najbolj globalno uporabljenih poliamidov. Poliamidi so bili prvi, ki spadajo v skupino inženirske plastike in še vedno predstavljajo največji ter najpomembnejši razred tovrstnih materialov. Kombinacija dobrih mehanskih in toplotnih lastnosti omogoča specifične aplikacije. V nekaterih konstrukcijah lahko PA66 nadomesti tudi kovine. Prvotno je bil razvoj PA66 usmerjen v proizvodnjo vlaken, kjer so bile najpomembnejše lastnosti trdnost, elastičnost, visoka absorpcija barvila in visoka temperaturna obstojnost. PA66 odlikujeta relativna visoka natezna trdnost ter togost s kombinacijo dobre žilavosti; poleg tega ima visoko temperaturo tališča in kemijsko odpornost. V večji ali manjši meri so te lastnosti prisotne v celotni družini delnokristaliničnih poliamidov [2].

PA66 je delnokristalinični termoplast, ki vsebuje kombinacijo urejenih kristalnih območij in naključno razporejenih amorfnih območij. Nastanek kristalinične strukture povzročijo poravnane prostorske razporeditve polarnih amidnih skupin, ki omogočajo visoko stopnjo nastanka vodikovih vezi. Kristalinična območja prispevajo k togosti, trdnosti, kemijski odpornosti, odpornosti proti lezenju, temperaturni stabilnosti in električnim lastnostim. Amorfnost prispevajo lastnostim, kot sta odpornost proti udarcem

in velikemu raztezku. Substituti, ki se vežejo na verigo, lahko otežijo proces poravnave verig, kar vodi do zmanjšanja stopnje kristaliničnosti v materialu [2].

Močne vodikove vezi med verigami in kristalnimi strukturami pripomorejo k visokem tališču in ohranjanju togosti nad temperaturami steklastega prehoda (T_g). Ta učinek se še poveča, če so dodane ojačitve, kot so steklena vlakna. Z večanjem dolžine alifatske verige med amidnimi vezmi se temperatura tališča PA66 niža. Značilna lastnost poliamida 66 je, da absorbira velike količine vode. Ta lastnost je povezana s polarnostjo amidnih skupin, na katere se koordinirajo molekule vode. Absorpcija vode je običajno prisotna v amorfnih delih polimera, kjer plastificira material, prekine polimerne vodikove vezi in naredi material bolj prožen ter poveča žilavost. Hkrati se tudi zniža temperatura steklastega prehoda. Slika 1 ponazarja strukturno formulo PA66 [2].



Slika 1: Strukturna formula PA66

Kristalinična struktura poliamidov zagotavlja visoko trdnost, medtem ko amorfnost prispeva k dobri žilavosti. Na mehanske lastnosti poliamida vplivajo vrsta poliamida, molekulska masa, vsebnost vlage, temperatura in prisotnost dodatkov. Natezna trdnost in togost se povečujeta z večanjem gostote amidnih skupin in stopnje kristaliničnosti, udarna trdnost ter raztezek pa se manjšata. Večanje molekulske mase prispeva k večanju udarne trdnosti in hkrati ne vpliva na spremembo natezne trdnosti. Pri povečanju vlažnosti se poliamidu poveča udarna trdnost zaradi vse večje plastifikacije. Z večanjem temperature se strižni modul v PA66 s steklenimi vlakni manjša, medtem ko udarna žilavost s temperaturo enakomerno narašča. Lastnosti, kot sta togost in trdnost, se lahko znatno povečata z dodajanjem ojačevalnega sredstva polimeru. To se še posebno odraža z dodatkom steklenih ali ogljikovih vlaken. Polnilo ali ojačitev povzroči, da material odpove na krhek in ne na žilav način. Mehanske lastnosti se lahko spremenijo tudi z dodatkom plastifikatorjev, ki imajo podoben učinek na poliamid kot voda. Plastifikatorji povečajo prožnost, žilavost in udarno trdnost. Lastnosti poliamidov so v večini termoplastičnih mas odvisne tudi od časa. Med predelavo v kalupih prihaja do deformacij, saj se te sčasoma povečujejo. Sčasoma se povečuje raztezek, medtem ko se napetost sprošča. Ojačitev poliamida s steklenimi vlakni znatno izboljša lastnosti lezenja. Poliamidi so dobro odporni proti dinamičnemu utrujanju, zato so uporabni pri cikličnih obremenitvah. Velik vpliv na to imajo frekvenca in oblika nihanja frekvence, vlaga, temperatura in prisotnost zarez. Tudi tukaj steklena vlakna znatno pripomorejo k izboljšanju števila ciklov, ki jih material lahko zdrži. Še dve lastnosti, kjer ima poliamid prednost pred drugimi polimeri, sta odpornost proti

obrabi in nizek koeficient trenja. Z dodatkom ojačitvenih vlaken se PA66 pogosto uporablja v gibljivih delih, kjer je potrebno nizko trenje med materiali [2].

2.1.2 Polnila

Polnila ali ojačitve v kompozitnih materialih so ključnega pomena za optimizacijo mehanskih lastnosti polimernih kompozitov. Glede na predvideno uporabo kompozitov se lahko polimeri ojačajo z delci in vlakni.

Glavni razlogi za dodajanje ojačitvenega polnila termoplastični matrici so [8]:

- zmanjšanje stroškov,
- izboljšanje togosti in dimenzijske stabilnosti pri nizkih in visokih temperaturah ter odpornosti proti udarcem,
- izboljšanje odpornosti proti obrabi in praskam in
- zmanjšanje absorpcije vode ali sprememba prepustnosti za plin.

V večini primerov te pozitivne učinke spremljajo tudi nekateri negativni učinki, kot so zmanjšanje natezne trdnosti, raztezka pri pretrgu in izguba optične prosojnosti [8].

Steklena vlakna

Steklena vlakna so najpogosteje uporabljena ojačitvena vlakna za kompozite s polimerno matrico.

To so materiali, izdelani iz izjemno tankih steklenih vlaken, ki so amorfni materiali s kratkotrajno mrežno strukturo in nimajo značilne mikrostrukture. Mehanske lastnosti, ki jih določata predvsem sestava in površinska obdelava, so izotropne. Obstaja več skupin stekel, na primer silicijeva, oksinitridna, fosfatna in halogenidna stekla, vendar so z vidika kompozitne tehnologije trenutno najpogostejša silicijeva stekla. Vlakna so izdelana s tehniko segrevanja in vlečenja v drobna vlakna, ki pa je znana že tisočletja. Dve vrsti steklenih vlaken, ki se običajno uporabljata v industriji z vlakni ojačane plastike, sta E-steklo in S-steklo. Tretja vrsta, znana kot C-steklo, se uporablja v kemičnih aplikacijah, ki zahtevajo večjo korozijsko odpornost na kisline. E-steklo ima najnižjo ceno med vsemi komercialno dostopnimi vlakni za ojačitev, kar je razlog za njegovo široko uporabo v industriji. S-steklo, ki je bilo prvotno razvito za komponente letal in ohišja izstrelkov, ima najvišjo natezno trdnost med vsemi uporabljenimi vlakni, vendar je zaradi razlike v sestavi in višjih proizvodnih stroškov dražje od E-stekla [3, 9].

Steklena vlakna se proizvajajo v različnih oblikah, ki so prilagojena različnim uporabam. Neprekinjena vlakna so osnova, ki se navijejo na kolute in so primerni za oblikovanje ali za predhodno impregnacijo s smolo. Sesekljana vlakna, narezana na različne dolžine, se uporabljajo za brizganje ali za izdelavo podlog za ročno laminiranje, ki zagotavljajo večsmerno trdnost. Zmleta vlakna se zmeljejo na kratke dolžine, ki se uporabljajo kot polnila za plastiko. Poleg tega se vlakna tkejo v tkanine,

ki se zaradi svoje trdnosti, odvisne od načina tkanja, uporabljajo v različnih aplikacijah [9].

Glavne prednosti steklenih vlaken so nizka cena, visoka natezna trdnost, kemijska odpornost in odlične izolacijske lastnosti. Slabosti steklenih vlaken so razmeroma nizek natezni modul, visoka gostota, razmeroma nizka odpornost proti utrujanju, občutljivost na obrabo med predelavo in visoka trdota. Visoka trdota steklenih vlaken povzroča večjo obrabo orodij za oblikovanje in rezanje. Povprečna natezna trdnost sveže pripravljenih steklenih vlaken lahko presega 3,45 GPa, vendar se zaradi površinskih poškodb, ki nastanejo zaradi abrazije med procesom, običajno zmanjša na vrednost 1,72-2,07 GPa. Natezna trdnost steklenih vlaken se zmanjša tudi v prisotnosti vode ali pri dolgotrajnih obremenitvah. Medtem ko je natezna trdnost odvisna od celovitosti površine vlaken, je upogibna trdnost odvisna od premera steklenega vlakna. Stekljena vlakna so ustrezna zaradi velikega razmerja med površino in maso. V snopih vlaken z ujetim zrakom so tudi odlični toplotni izolatorji. Stekljena vlakna izboljšajo lastnosti termoplastičnih polimerov, kot sta poliamid in polipropilen, ter zagotavljajo visoko trdnost, togost in odpornost proti udarcem, zato so idealna za uporabo v avtomobilski industriji in gospodinjstvu [3, 9].

Reciklirani duroplast

Z nastankom sintetičnih polimerov se je začela tudi potreba po dodatku polnil. Prvotno je bila uporaba polnil glavni razlog za znižanje cene končnega izdelka, medtem ko jih danes uporabljamo predvsem za izboljšanje lastnosti. Izboljšajo lahko mehanske, termične, predelovalne lastnosti in zmanjšajo obrabo ter trenje.

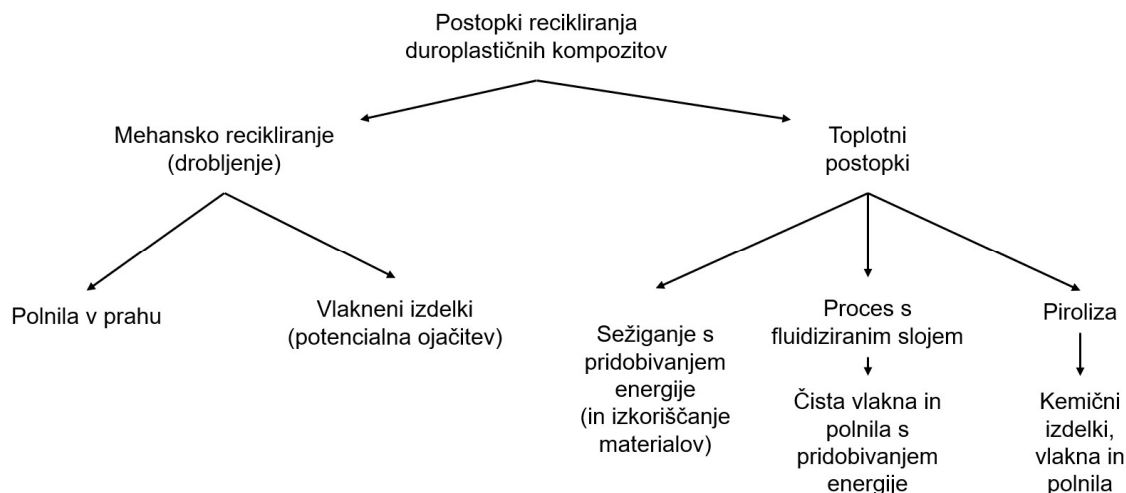
Duroplastični kompozitni materiali s poliestrsko matrico, ki so polnjeni s steklenimi vlakni, so tipični predstavniki aplikacij v avtomobilski industriji, v beli tehniki, v pomorstvu, v elektrotehniki in v infrastrukturi. Pri duroplastičnih kompozitih pride do ireverzibilne reakcije zamreženja. Kovalentno so vezani med polimernimi verigami in jih ni mogoče ponovno oblikovati v primerjavi s termoplastičnimi polimeri, ki jih je mogoče zlahka pretaliti in ponovno oblikovati. Duroplastični material je tog in krhek ter se ga z višanjem temperature ne da spremeniti. Uporaba toplote po strjevanju le razgradi zamreženo polimerno matrico in je ne stali tako, kot je to mogoče pri termoplastičnih maticah. To je tudi razlog, da so možnosti recikliranja duroplastičnih kompozitov ob koncu življenjske dobe omejene. Še vseeno je možnost ponovne uporabe duroplastičnih kompozitov, kot je na primer sežig, s čimer pridobimo energijo, vendar je ta okolju neprijazen postopek. Tudi postopek pirolize nam omogoča ločiti vlakna ali polnila od polimerne matrice s termično razgradnjo, pri čemer se ojačitvena vlakna, kot so steklena ali ogljikova, lahko ponovno uporabijo v novih kompozitnih materialih. Enostavnejši način je, da odpadni duroplastični kompozit zmeljemo in ga uporabimo kot polnilo z nizko ceno v novem kompozitu [5, 10].

Poliestrski kompoziti in njihovi izdelki se proizvajajo na več različnih načinov. Katera metoda predelave kompozita je izbrana, ni odvisno samo od oblike izdelka, ampak tudi

od zelenega deleža polnila. Brizganje se uporablja pri masovni proizvodnji poliestrskih kompozitov s kratkimi steklenimi vlakni. Strižne sile, ki nastanejo v brizgalni enoti, poškodujejo steklena vlakna in jih tako skrajšajo. Razsute oblikovalne mase (BMC) predelujemo s postopkom brizganja, kjer se doda 12-25 vol.% steklenih vlaken skupaj s 50 ut.% frakcije polnila. Tako pridobimo avtomobilske dele in ostale potrošniške izdelke. Oblikovanje s stiskanjem je postopek predelave pod visokim tlakom, kjer je gibanje vlaken omejeno. Končni deli so preprostejši in večji. Čas cikla je daljši; medtem se vlakna manj poškodujejo in posledično je dolžina vlaken daljša. Tudi vsebnost vlaken je večja; doda se 15-60 vol.% steklenih vlaken. Tretji pogost postopek predelave poliestrskih kompozitov je laminacija. Pri obdelavi laminatov se uporabljajo neprekinjena vlakna, ki so usmerjena v določenih smereh, da ustrezajo zahtevam obremenitve. Poliestrski kompoziti so idealni za visoko zmogljive aplikacije, pri katerih so potrebne zahtevane odlične mehanske lastnosti [10, 11].

Z mehanskim recikliranjem duroplastičnih kompozitov, ki je preprosta in ekonomična metoda, lahko zmanjšamo količino odpadkov in jih ponovno uporabimo kot praškasto polnilo ali ojačitev, tako v novih termoplastičnih kompozitih kot tudi v asfaltu in cementu. Zbiranju in sortiranju odpadkov, ki nista preprosta in hitra postopka, sledi drobljenje in preobdelava odpadkov, kjer se odpadne komponente zmanjšajo na manjše kose. Nato se z uporabo visoko vrtljivega mlina pridobi fini prah. Ta prah sestoji iz polimerov, vlaken in polnil, katerih velikost sega od majhnih vlaknatih materialov dolžine 10 mm do drobnih delcev, velikih manj kot 50 mikronov. Vlaknati izdelek je bogat z vlakni in se uporablja kot ojačitev, prah pa je bogat z matrico in se pogosto uporablja kot polnilo. Mehansko recikliranje ima veliko prednosti in ne onesnažuje ozračja v primerjavi z drugimi tehnikami recikliranja. Je postopek, ki je na voljo v industrijskem merilu, vendar pridobljena polnila še vedno niso tako ekonomsko konkurenčna običajnim, kot so na primer kalcijevi karbonati in silikati. Uporaba reciklata v vlogi primarnega polnila in ojačitve v novem kompozitu, lahko privede do splošnega trenda zmanjševanja trdnosti kompozita z večanjem vsebnosti reciklata. Gre predvsem za posledico slabe adhezije med reciklatom in novim matričnim materialom [12, 13].

Različne postopke recikliranja odpadnih duroplastičnih kompozitov lahko ponazorimo z diagramom, kot je prikazan na sliki 2.



Slika 2: Različni postopki recikliranja odpadnih duroplastičnih kompozitov [14]

Dodatki

Pogosto je potrebno polimerni mešanici med postopkom kompavdiranja in ekstruzije dodati dodatke oziroma aditive. Dodatki sodelujejo kot ključne komponente pri proizvodnji kompozita; delujejo kot pomoč pri predelavi in zagotavljajo dolgoročno delovanje končnih izdelkov. Večina dodatkov ima nizko molekulsko maso in običajno niso kemično vezani na polimerno mrežo. Zato so lahko dodatki nevarni za ljudi in okolje [15].

Med dodatke, ki se najpogosteje dodajajo polimernim mešanici, štejemo:

- sredstva za povečanje adhezije,
- drsna sredstva,
- antistatična sredstva,
- sredstva proti zamegljevanju,
- sredstva za bistrenje,
- kompatibilizatorje,
- nukleacijska sredstva,
- modifikatorje žilavosti in
- sredstva za odbijanje vode.

Dodatki se v polimerno mešanico dodajajo v zelo majhnih količinah. Odmerki običajno znašajo med 0,1 do 1 %. Takšne količine doziranja zahtevajo zelo natančne začetne mase in natančne dozirne sisteme. Dodatki lahko tvorijo aglomerate in agregate, zato jih je potrebno učinkovito vmešati v mešanico, da dosežemo dobro distribucijo in dobro porazdeljeno disperzno stanje [16].

2.1.3 Kompatibilizatorji

Kombiniranje različnih polimerov je pogosto priročna pot za razvoj novih polimernih materialov, ki združujejo odlične lastnosti v primerjavi z razvojem novih monomerov ali

z razvojem novih polimerizacijskih poti kot osnove za povsem nove polimerne materiale. Mešanje oziroma kombiniranje polimerov poteka v predelovalnih strojih, kot so dvopolžni ekstruderji, vendar polimeri z različnimi strukturami niso vedno termodinamično mešljivi in zato ne morejo tvoriti homogenih mešanic. Polimer z višjo koncentracijo bo tvoril kontinuirno fazo, medtem ko bo polimer z nižjo koncentracijo dispergirani v kontinuirni matrici. Posledica tega je slab medmolekularni oprijem med kontinuirno in dispergirano fazo, kar privede do slabših mehanskih lastnosti mešanice [17].

Kompatibilizatorji, ki so bistveni pri predelavi polimernih mešanic, so makromolekularne vrste, ki spodbudijo medfazno delovanje v heterogenih polimernih mešanicah. Kompatibilizatorji modificirajo polimerne medpovršine tako, da zmanjšajo medfazno napetost v talini, stabilizirajo disperzno fazo, povečajo adhezijo na faznih mejah in zmanjšajo ločevanje faz v trdnem stanju. Univerzalni kompatibilizatorji ne obstajajo, tako da je potrebno kompatibilizatorje prilagoditi polimerom, ki jih želimo združiti. Sestavljeni so iz dveh delov; vsak del je združljiv z drugim polimerom, ki ga želimo zmešati. Lahko so reaktivni in tvorijo kovalentne vezi s funkcionalnimi skupinami polimerov ali nereaktivni in se običajno mešajo z eno od sestavin mešanice. Tipični primeri reaktivnih kompatibilizatorjev so cepljeni poliolefi z maleinskim anhidridom ali akrilno kislino ali glicidilmetakrilatni kopolimeri. Tipični predstavniki nereaktivnih kompatibilizatorjev so kopolimeri etilen-akrilestra ali blok kopolimeri stiren-butadien-stiren ali stiren-izopren. Za učinkovito mešanje je pogosto potrebno dodati vsaj 5-odstotno koncentracijo kompatibilizatorja. Ne smemo pozabiti, da mehanske lastnosti medsebojno vplivajo druga na drugo. Uporaba kompatibilizatorjev lahko izboljša udarno trdnost, pri čemer se lahko zmanjšata fleksibilnost in togost. Danes imajo ključno vlogo pri recikliranju in izboljšanju lastnosti polimernih mešanic, zlasti za embalažne materiale, kot so polietilen (PE), polipropilen (PP) in polietilentereftalat (PET), ki prevladujejo na trgu recikliranja [17 – 19].

Stiren maleinski anhidrid (SMA)

V kompozitnih mešanicah poliamidov lahko kot kompatibilizator SMA, ki ima funkcijo izboljšave njihovih mehanskih in morfoloških lastnosti.

SMA je sintetični kopolimer, sestavljen iz monomerov stirena in malein anhidrida. Polarni maleinski anhidrid prispeva k togosti, toplotni stabilnosti in kemijski reaktivnosti, medtem ko nepolarni stiren omogoča enostavno obdelavo in povečanje molekulske mase. Na voljo obstaja več vrst SMA kopolimerov, ki jih izberemo glede na uporabo. Obstajajo SMA z nizko molekulsko maso, vendar se v inženirski plastiki običajno uporabljajo takšni z visoko molekulsko maso, ki povečajo udarno žilavost v kombinaciji s steklenimi vlakni. Kopolimer odlikuje obdelovalnost, visoka toplotna odpornost in togost pri visoki temperaturi. Njegova temperatura obdelave presega 300 °C in je odlično modifikacijsko sredstvo in kompatibilizator za termoplaste in polimerne zlitine. Polarni del malein anhidrida se veže na površine polarnih dodatkov oziroma ojačeval

in odpravi pomanjkljivost nizke površinske energije. Temperatura steklastega prehoda stiren maleinskega anhidrida se giblje med 130-160 °C. SMA se pogosto uporablja v mešanicah ali kompozitih, kjer interakcija ali reakcija maleinskega anhidrida zagotavlja zelene medfazne učinke. Seveda so končne lastnosti in učinkovitost kompozita odvisne od količine dodanega kompatibilizatorja. Poleg tega ima SMA dve funkcionalni skupini, karbonilno skupino in eter, ki se lahko vežeta s funkcionalno skupino maščobnih kislin [20 – 23].

2.2 Vpliv kompatibilizatorjev na lastnosti kompozitov

Kompatibilizatorji bistveno izboljšajo lastnosti mešanic, kot je povečanje natezne in udarne trdnosti, zaradi česar so ključnega pomena pri sodobnem recikliranju in inženirstvu materialov. Stiren-maleinski anhidrid (SMA) lahko pomembno vpliva na lastnosti, kompozitnih mešanic PA66. V kompozitnih mešanicah SMA deluje kot kompatibilizator, ki izboljša njihove mehanske in morfološke lastnosti. Združljivost SMA in njegova interakcija s polimerno matrico se razlikuje glede na njegovo vsebnost in razmerje v mešanici.

Raziskan je bil vpliv vsebnosti SMA in razmerja komponent mešanice na podlagi termo mehanskih in morfoloških lastnosti mešanic PA66 in Poli(2,6-dimetil-1,4-fenil eter) (PPE). Izdelani sta bili dve različni razmerji mešanic, ki so jim bili dodane različne koncentracije SMA kompatibilizatorja (2,5 - 15 ut.%). Za pridobitev informacij o specifičnih interakcijah, kot je mešanje dveh ali več komponent, so pogosto uporabljene metode, kot so diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC), dinamična mehanska analiza (DMA) in elektronska mikroskopija. DSC krivulje so pokazale sposobnost mešanja komponent. Vrednosti steklastega prehoda (T_g) čistega PPE in SMA so bile 213,9 °C in 117,5 °C. Mešanica PPE/SMA je pokazala združen signal T_g pri 185,8 °C, kar kaže na mešanje teh dveh komponent. Ker se SMA pri trokomponentnih mešanicah najprej zmeša s PA66, je pričakovana drugačna interakcija s tretjo komponento. Učinkovitost mešanja trokomponentne mešanice je mogoče raziskati z DMA meritvijo. Rezultati DMA analize mešanice so pokazali, da koncentracija kompatibilizatorja vpliva na T_g komponent. Višja je koncentracija SMA, večja je interakcija SMA s komponentami, kar privede do znižanja T_g PPE komponente. Strižni reološki poskusi so pokazali različno obnašanje obeh razmerij mešanice. Mešanica komponent z nižjim deležem PA66 je pokazala večjo viskoznost zaradi večje vsebnosti PPE. Dodatek 15 ut.% SMA je povzročil linearno odvisnost strižne viskoznosti od frekvence, kar kaže na trdno obnašanje zaradi učinka zamreženja SMA kompatibilizatorja. Analiza morfologije materiala je bila raziskana z uporabo transmisijske elektronske mikroskopske (TEM), kjer so bile posnete fotografije obeh mešanic brez dodanega SMA in z dodanim SMA kompatibilizatorjem v različnih koncentracijah. Pri obeh mešanicah PA66/PPE, se formirajo PPE domene, ki se sorazmerno večajo z večanjem koncentracije dodanega SMA kompatibilizatorja. Pri mešanici z višjim deležem PPE se pri 10 in 15 ut.% dodanega SMA domene med seboj združijo in jim ni mogoče izmeriti velikost. Analiza je pokazala, da SMA kompatibilizator

vpliva na morfologijo mešanice. Mehanske lastnosti mešanic so obravnavane na podlagi njihovega odziva pri nateznem preizkusu. Pri obeh razmerjih mešanice so bile vrednosti Youngovega modula primerljive, vendar je pri mešanici z višjim deležem PA66 vrednost nekoliko višja, saj ima PA66 višji modul od PPE. Podoben trend je opazen tudi pri natezni trdnosti. Pri mešanici, bogatejši s PA66, je bilo opaziti rahlo izboljšanje natezne trdnosti s SMA, pri čemer se je natezna trdnost povečala največ za 7,7 % pri dodatku 10 ut.% SMA. Pri mešanici, bogatejši s PPE, je bilo izboljšanje občutnejše, saj se je pri dodatku 15 ut.% SMA natezna trdnost povečala za 28,8 %. Pri tej koncentraciji, je bila natezna trdnost tudi najvišja. SMA kompatibilizator je izboljšal tudi raztezek pri pretrgu. Ta se je pri mešanici, bogatejši s PPE povečal za 88,9 % pri dodatku 15 ut.% SMA kompatibilizatorja. Po pretrgu vzorcev so bile posnete lomne površine z vrstičnim elektronskim mikroskopom (SEM). Bilo je mogoče opaziti raztegovanje PPE komponente in deformacije matrice, kar je posledica dobre medfazne vezave s pomočjo SMA kompatibilizatorja [6].

Prisotnost kompatibilizatorja torej povzroči opazno izboljšanje nateznih lastnosti, pri čemer so vrednosti raztezek pri pretrgu, natezna trdnost in Youngov modul največje pri največji koncentraciji SMA (15 ut.%). Vsebnost SMA kompatibilizatorja vpliva na morfologijo kompozita, pri čemer so opazne spremembe v velikosti, obliki in razporejenosti komponent v kompozitu.

2.3 Mehansko recikliranje kompozitov

Kompozitni materiali v primerjavi z običajnimi materiali zagotavljajo boljše lastnosti. Imajo razmeroma višjo cenovno vrednost in se uporabljajo kot inženirski materiali v aplikacijah z dolgo življenjsko dobo. Prav zaradi daljšega življenjskega cikla je potrebno presojati možnosti ob koncu življenjske dobe drugače kot pri osnovnih materialih, ki se uporabljajo v ogromnih količinah.

Recikliranje je najbolj raziskana rešitev za trajnostno ravnanje s kompozitnimi izdelki po njihovi uporabi. Obstoječe tehnologije in metode recikliranja se delijo na tri glavne vrste [5]:

- mehansko recikliranje,
- termično recikliranje in
- kemično recikliranje.

Mehansko recikliranje običajno vključuje eno ali več stopenj zmanjševanja velikosti odpadkov z namenom pridobitve manjših delcev zelene dimenzije, sestavljenih iz mešanih vlaken in smole. Cilj mehanskega recikliranja je neposredna ponovna uporaba pridobljene frakcije v novih formulacijah kompozitnih materialov. Da se olajšajo nadaljnje stopnje predelave, se lahko materialni tok na izhodu postopka recikliranja preseje in razdeli v dve ali več frakcij z nadzorovanimi značilnostmi. Prah, ki je ostanek drobljenja kompozitov, se lahko uporabi kot polnilo in ojačitev novih recikliranih kompozitov. Čeprav prah kot polnilo omogoča dobre fizikalne in kemijske

lastnosti, je strošek uporabe običajno višji v primerjavi z alternativnimi praškastimi frakcijami, kot sta kalcijev karbonat ali silicijev dioksid. Poleg tega je pri večini aplikacij mogoče dodati do 10 masnih odstotkov deleža kompozitnih praškov. To je posledica povečanja viskoznosti pri predelavi. Zaradi teh težav se danes večina prahu sežiga in tako se pridobiva energija [5].

Postopek recikliranja se začne z zbiranjem odpadkov. Ko so ti zbrani, jih je potrebno razvrstiti, zmanjšati njihovo velikost, nadalje ločiti in pripraviti v uporaben material. V začetni fazi granulacije se velike kose odpadkov razdrobi na manjše kose, in sicer velike od 25 do 50 mm. Ti kosi se naprej zmeljejo še v manjše delce velikosti od 3 do 10 mm. Pri granulaciji se uporablja sistem rotacijskega rezanja. S pomočjo zračnega razvrščevalnika se odstrani etikete in druge ostanke. Ključne značilnosti opreme za granulacijo so mehanska stabilnost, hitra menjava rezil, enostavno čiščenje in visoka zmogljivost. Granuliranje plastičnih kompozitov na osnovi vlaken lahko povzroči mehanske poškodbe vlaken, pri čemer so krajša vlakna manj prizadeta. Študija je na primer pokazala znatno zmanjšanje dolžine vlaken po več ciklih recikliranja, kar je povzročilo zmanjšanje mehanskih lastnosti. Odpadki gredo skozi napravo za čiščenje, kjer se odstranijo ostanki lepila in umazanij ter se istočasno presejeje. Sortiranje polimernih delcev vključuje več tehnologij, pri čemer vsaka izkorišča različne lastnosti materialov. Med najbolj pogosto uporabljene štejemo flotacijsko sortiranje, sortiranje s pomočjo hidrociklona, elektrostatično sortiranje in infrardeče optično sortiranje. Ko odpadni material zberemo, zmanjšamo, očistimo in razvrstimo, ga lahko ponovno uporabimo kot dragocen vir za izdelavo novih izdelkov. Pred uporabo ali prodajo odpadnega materiala se ta lahko preoblikuje, vendar to zviša ceno materiala. Če želimo odpadni material mešati s primarno zmesjo ali ga uporabiti kot dodatek za izboljšanje lastnosti, je preoblikovanje obvezno. Odpadni material preoblikujemo z ekstruzijo in s tem ga oblikujemo v granulat, ki ga lahko kasneje uporabimo v postopku brizganja [24].

2.4 Vpliv mehanskega recikliranja na lastnosti materiala

Pri postopku mehanskega recikliranja pride do lomljenja vlaken in termo mehanske degradacije polimerne matrice zaradi izpostavljenosti mletju, visokim temperaturam in strižnim silam, kar povzroči poslabšanje nekaterih mehanskih lastnosti ter manjšo trajnost končnih kompozitov. Pomembno je razumeti obnašanje z vlakni ojačenih termoplastičnih materialov med postopki recikliranja, razkriti vpliv postopkov predelave na lastnosti kompozitov ter doseči učinkovito recikliranje in ponovno uporabo teh kompozitov.

Avtorji članka [4] so želeli raziskati učinkovito možnost ponovne uporabe odpadkov, ki nastanejo med postopkom brizganja PA66, ojačanega s 30 ut.% kratkih steklenih vlaken (PA66 GF30). Pri osemkratni obdelavi materiala je bilo ugotovljeno, da so se povprečna dolžina vlaken, natezna trdnost in udarna trdnost zmanjšale za 57 %, 31 % oziroma 39 %. Izvedene so bile študije na preskusnih vzorcih, pridobljenih z

dodajanjem mehansko recikliranih 35 ut.% granulata PA66, ojačenega s steklenimi vlakni (GF), primarnemu kompozitu PA66 GF30. Ugotovili so, da sta se tako elastični modul kot natezna trdnost zmanjšala z večanjem vsebnosti recikliranega materiala, medtem ko se je raztezek pri pretrgu povečal. Z analizo TGA so pokazali, da število ciklov recikliranja in vsebnost recikliranega materiala v kompozitu nista bistveno vplivala na toplotno stabilnost kompozita PA66 GF30. Vključitev recikliranih materialov v primarni kompozit je povzročilo rahlo zmanjšanje stopnje kristaliničnosti ter temperature tališč, neodvisno od števila ciklov recikliranja in vsebnosti recikliranih materialov. Pri vzorcu, kjer je bilo uporabljeno 25 ut.% recikliranega materiala, so se zmanjšali natezna trdnost, elastični modul in udarna žilavost, medtem ko sta se raztezek pri pretrgu in indeks tečenja taline (MFI) povečala.

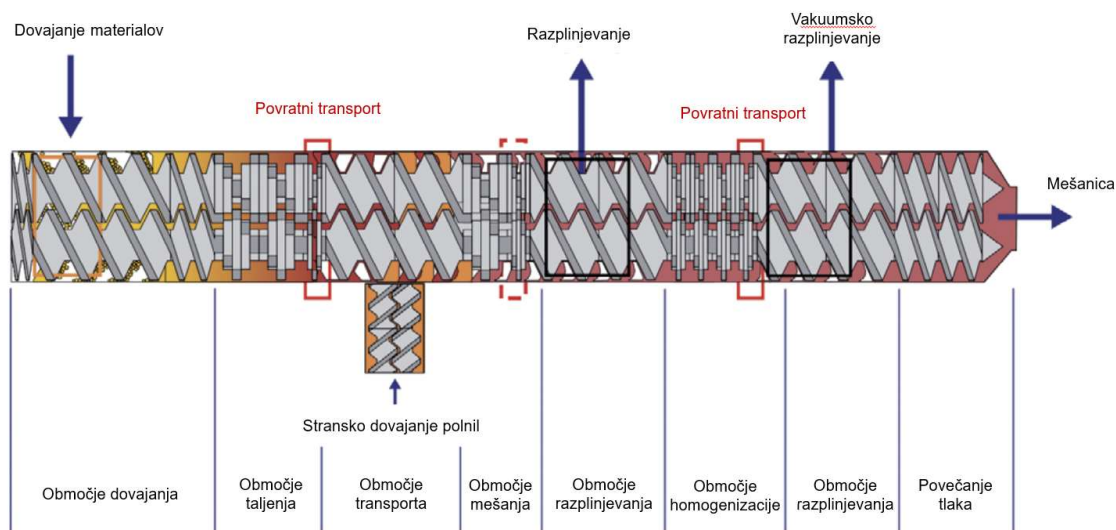
2.5 Predelava kompozitov

Mehanske lastnosti kompozita so v veliki meri povezane z možnostjo prenosa obremenitve na stiku med matrico in ojačitvenimi vlakni. Gre za adhezijo med matrico in vlakni, ki se poveča s površinsko obdelavo vlaken. Dobro adhezijo lahko dosežemo z uporabo kompatibilizatorjev. Pomembna sta tudi razporejenost vlaken v matrici in delež vlaken, ki jih zagotovimo z ustreznim kompavdiranjem. Kompavdiranje s termoplastično matrico in brizganje veljata za zelo primerni metodi predelave recikliranih kompozitov.

2.5.1 Kompavdiranje

S postopkom mešanja različnih polimerov z dodatki in polnili se pripravi nove vrste plastike. Ta postopek imenujemo kompavdiranje. Cilj kompavdiranja je priprava zmesi z želenimi lastnostmi, ki jo kasneje uporabimo pri brizganju. Srce procesa za izdelavo zmesi je ekstruder, v katerem se granulata tali, zmeša z dodatki in ponovno granulira. Slika 3 predstavlja shemo dvopolžnega ekstruderja z opisom funkcionalnih območij, ki se uporablja v postopku kompavdiranja. Vključitev dodatkov poteka po taljenju granulata, pri čemer proces mešanja poteka v talini. V večini primerov je potrebno delce dobro razpršiti in natančno porazdeliti (distributivno mešanje). Distributivno mešanje poteka v talini zaradi zelo zapletene strukture toka taline v ekstruderju. Veliko vlogo pri tem imata prečno in vzdolžno mešanje. Dvopolžni ekstruderji lahko dobro disperzno mešajo ter tako razdelijo tako trdne snovi kot manjše kapljice. Disperzno mešanje trdnih dodatkov je zelo dobro pri veliki strižni napetosti. V nižjem temperaturnem območju taline je viskoznost večja, medtem ko je učinek dispergiranja boljši. Pri disperznem mešanju je možen nastanek aglomeratov; njihov premer je odvisen od strižne napetosti ter časa zadrževanja. Za cepitev njih je potrebno doseči določeno minimalno strižno napetost, saj je cepitev aglomeratov kljub daljšanju časa mešanja nemogoča. Cepljenje trdnih dodatkov je odvisno od viskoznosti taline, ki je posledično odvisna od vrste polimera. Poliamidi imajo v območju taline nižjo viskoznost kot na primer akrilonitril butadien stiren (ABS); posledično je razpršitev pri ABS težja. Trdne snovi se zaradi polža zdrobijo pred fazo taljenja, kjer so izpostavljene

napetostim, kot so tlak, trenje, strig in rezanje. Polimere in dodatke je mogoče predhodno zmešati, s čimer se porabi manj energije ter zmanjša število doziranj. Komponente je možno dodajati v času celotne dolžine ekstruderja, zato obstajajo različni koncepti doziranja zaradi različnih učinkov mešanja. Granulat in dodatke lahko doziramo na začetku ekstruderja ali dodajamo granulato na začetku in dodatke kasneje. Delno kristalinični materiali, med katere sodi tudi PA66, imajo ožje vendar izrazito območje pretakanja taline. Ta ostra meja ponazarja taljenje kristalinične faze polimera. Pomembno je, da v času procesa poskušamo preprečiti toplotni razpad termoplastične matrice. S povečanjem časa zadrževanja in s povečanjem temperature se povečujejo neželene stranske reakcije, kot sta razgradnja ter porumenelost. Večje poškodbe materiala povzroči tudi stik zmesi s kisikom pri višjih temperaturah [16].



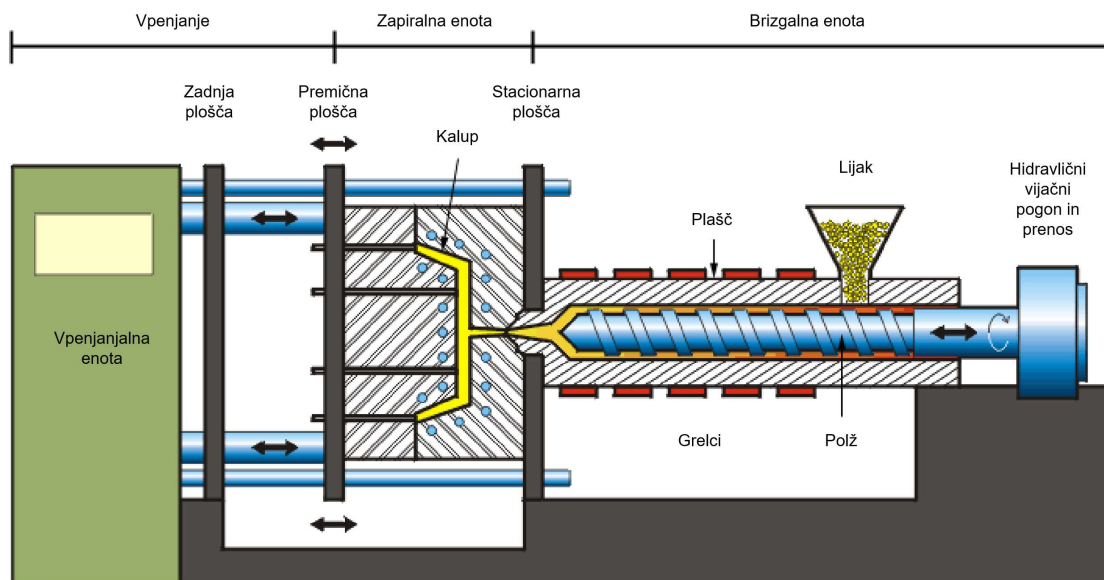
Slika 3: Shema dvopolžnega ekstruderja z opisom funkcionalnih območij [16]

Ekstruzija taline poteka po principu zakona moči, ki temelji na Arrheniusovi enačbi. Ta opisuje, da je viskoznost odvisna od temperature. S to enačbo si lahko pomagamo tudi pri razumevanju strižnega toka taline PA66 s steklenimi vlakni. Pri procesu ekstrudiranja je potrebno izbrati ustrezne parametre, kot sta temperatura oblikovanja in hitrost polža, saj pomembno vplivata na ravnovesje toka taline. V času procesa je želena tudi hitra kristalizacija polimera. Nastavitev temperature predelave na temperaturo taljenja (263 °C) PA66 zagotavlja nemoten pretok skozi šobo, izboljšano ravnovesje pretoka in hkrati omogoča hitro kristalizacijo na izhodu ekstruderja [25].

2.5.2 Brizganje

Po postopku kompavdiranja imamo pripravljen novo nastali granulato, ki ga lahko predelamo v želeno obliko. Eden izmed najbolj primernih postopkov za predelavo termoplastičnih kompozitov je brizganje. Poleg termoplastov se pri predelavi lahko uporabi tudi duroplaste, kot sta poliester in vinil ester.

Brizganje je visokotlačni ciklični postopek oblikovanja izdelkov v masovnih količinah. Omogoča kratke čase ciklov izdelave pri izjemno nizkih stroških z možnostjo visoke avtomatizacije. Brizgalni stroj, ki je prikazan na sliki 4 deluje tako, da ustvari tlak na votlino kalupa in jo napolni s talino, ki se nato strdi in ustvari končni izdelek. Celoten postopek brizganja je sestavljen iz treh stopenj: polnjenje, naknadno polnjenje in hlajenje z odpiranjem orodja. Pomembne prednosti brizganja plastike so sposobnost hitrega oblikovanja zapletenih oblik in velikosti, enostavna združljivost z drugimi materiali ter tehnikami in natančnost ter preciznost izdelkov. Brizganje in ekstruzija sta si med seboj zelo podobna proizvodna postopka, vendar se z brizganjem ustvarja izdelke z vbrizgavanjem staljene plastike v orodje, ohlajanjem in izmetavanjem trdnega kosa, kar je idealno za zapletene, nelinearne kose. Pri ekstruziji gre za iztiskanje neprekinjene, linearne dvo- ali tridimenzionalne oblike s potiskanjem taline skozi šobo. Kljub tem razlikam ostajajo zakonitosti taline ter toka znotraj polža pri obeh metodah enake. Brizganje je primeren postopek za predelavo termoplastičnih materialov, ki vsebujejo steklena vlakna. Dolžina vlaken je po obdelavi materiala manjša od 5 mm, saj strižne sile pri brizganju poškodujejo vlakna in zmanjšajo njihovo skupno dolžino. V študijah so analizirali učinke brizganja polimera PA s 35 % steklenih vlaken, kjer je bila začetna dolžina 338 μm . Z brizganjem se je dolžina vlaken zmanjšala na 278 μm , kar kaže 18-odstotno zmanjšanje. Nadaljnja predelava v obliki ponovno zmletega materiala je še naprej krajšala vlakna, pri čemer je bila povprečna dolžina 100 % ponovno zmletega materiala 213 μm , kar kaže 37-odstotno zmanjšanje. Zmanjšanje dolžine vlaken je privedlo do poslabšanja mehanskih lastnosti, vključno z nižjimi vrednostmi modula pri nateznih preskusih [10, 24].



Slika 4: Shema brizgalnega stroja [26]

Vpliv brizganja na stopnjo kristaliničnosti kompozitov

Slabost brizganja je, da je to hiter proces, saj so cikli čim krajši. To privede od hitrih postopkov ohlajanja taline znotraj orodne votline. S hitrostjo ohlajanja in gradientom ohlajanja lahko nadziramo kristaliničnost poliamidnega materiala. Večja stopnja kristaliničnosti se doseže ob počasnejšem ohlajanju. Kristalinična območja, ki so razporejena v morfološki strukturi kompozita, vplivajo na lastnosti kompozita. Kristalinična območja so razporejena v polikristalinične agregate, imenovane sferulite. Lastnosti poliamidnih kompozitov se izboljšujejo z večanjem homogenosti in natančnosti sferulitnih struktur v celotnem materialu. Poliamid s homogeno in natančno kristalinično strukturo lahko dobimo z dodajanjem drobnih in dobro razdeljenih trdnih delcev ter ojačevalnih polnil, ki delujejo kot kristalizacijska jedra. Glede na podatke, pridobljene s tehniko DSC, se je dokazalo povečanje kinetike kristalizacije matrice PA66 z dodanimi steklenimi vlakni. Stekljena vlakna so lahko razlog za nastanek več kristalov. Z namenom poznavanja kinetike kristalizacije v širokem temperaturnem območju je bila izvedena izotermna kristalizacija z metodo ultra hitra diferenčna dinamična kalorimetrija (Flash DSC). Preučeni so bili vplivi molske mase, aditiva in velikosti vzorca Flash DSC na kinetiko kristalizacije. Da je zmogljivost hitrosti ohlajanja diferenčne dinamične kalorimetrije reprezentativna za prenos toplote pri procesih, kot je brizganje, je potrebno uporabiti metodo Flash DSC. Z njo dosežemo visoko hitrost ohlajanja, ki prepreči kristalizacijo med ohlajanjem. Rezultate o kinetiki kristalizacije lahko uporabimo za napovedovanje prenosa toplote in razvoja kristalizacije med postopkom izdelave kompozitov na osnovi PA66 [27, 28].

2.6 Tehnike karakterizacij lastnosti kompozitov

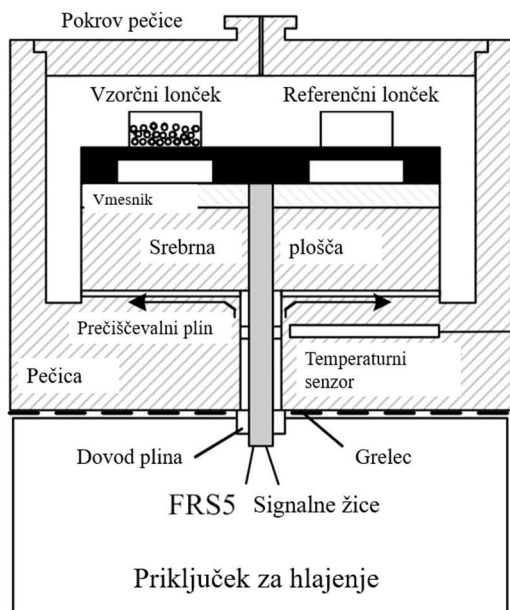
V naslednjih podpoglavjih so opisane tehnike, ki so uporabljene v magistrskem delu.

2.6.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC, OIT, Temperaturno modulirana DSC meritev (TOPEM), Flash)

DSC meri toplotni tok v vzorec in iz vzorca ter referenčnega materiala ob spreminjanju njune temperature. To se lahko zgodi, ko vzorec segrevamo, ohlajamo ali ga držimo pri konstantni temperaturi. Meritev, podana v milivatih, odraža energijo, ki jo vzorec absorbira ali sprosti. Z DSC metodo lahko prepoznamo endotermne in eksotermne reakcije, izračunamo površino pod vrhovi, ki označujejo prehodne in reakcijske entalpije, določimo temperature, ki so povezane z določenimi vrhovi ali drugimi toplotnimi spremembami in izmerimo specifično toplotno kapaciteto [29].

Priprava vzorcev je izredno pomembna za doseganje optimalnih kakovostnih meritev. Pri uporabi standardnega diferenčnega dinamičnega kalorimetra, kot je DSC 3+ proizvajalca Mettler Toledo, vzorce apliciramo v merilne lončke, ki ne smejo biti kontaminirani. Izbiramo lahko med različnimi vrstami in različnimi velikostmi lončkov. Ustrezno jih izberemo glede na vzorec in količino vzorca. Lončke lahko tudi hermetično

zapremo s pokrovčkom. Med uporabo odprtih lončkov ali lončkov s pokrovčki, ki so preluknjani, je vzorec izpostavljen atmosferi merilne celice, zato je pomembno, s katerim plinom prepihujemo merilno celico (slika 5). Najpogosteje uporabljamo dušik, saj je inerten plin v temperaturnem območju do 600 °C. Veliko meritev se izvaja v zračni atmosferi, saj večina vzorcev ne reagira s kisikom v zraku v območju 100-200 °C. Kisik se uporablja za analize, s katerimi preučujemo oksidativno obnašanje vzorcev. Na voljo sta še helij in argon, ki sta inertna in imata višjo toplotno prevodnost kot dušik [29].



Slika 5: Merilna celica DSC s FRS5 senzorjem [29]

Za razlago učinkov meritev so mnogokrat potrebne izkušnje s toplotno analizo in poznavanje možnih reakcij v vzorcu. V veliko pomoč nam je lahko merjenje krivulje ohlajanja takoj po prvem segrevanju, ki mu nato sledi ponovno segrevanje. Razlike, ugotovljene med prvim in drugim segrevanjem, pogosto ponujajo informacije, ki pomagajo pri interpretaciji rezultatov. Med prvim segrevanjem vzorca in naslednjim izotermnim segmentom vzorcu pobrišemo termično zgodovino vzorca. To pomeni, da pri amorfni polimerih izbrišemo tipično amorfno strukturo, medtem ko pri delno kristaliničnih polimerih poleg amorfne strukture izbrišemo tudi tipično kristalinično strukturo oziroma sferulite. Te strukture lahko ponovno tvorimo z ohlajanjem vzorcev. Odstotek tvorjene kristalinične strukture ter njihove temperature tališč lahko nadzorujemo s hitrostjo ohlajanja. Na splošno prvo segrevanje poda informacije o predelavi vzorca, medtem ko drugo segrevanje poda informacije o materialu vzorca [29].

Določitev oksidacijskega indukcijskega časa (OIT)

Z namenom pridobitve informacij o termični stabilnosti kompozita pri predelavi ter napovedi obstojnosti kompozita lahko opravimo meritev določitve oksidacijskega

indukcijskega časa (OIT). DSC OIT je standardna metoda, ki se uporablja za določanje toplotne stabilnosti organskih materialov in učinkovitosti antioksidantov. Meritev se opravi z uporabo DSC 3+ instrumenta proizvajalca Mettler Toledo v izotermičnem načinu, običajno pri temperaturi predelave polimera. OIT je čas, ki je potreben za začetek oksidacije, zaznane kot začetek eksotermnega ali endotermnega odmika od bazne krivulje in ga je mogoče povezati s stabilnostjo materiala. Čas se začne meriti od trenutka preklopa iz inertnega plina na kisik. Za dosledne OIT meritve mora meritev trajati vsaj 5 minut. Če je meritev krajša, je priporočljivo zmanjšati temperaturo za 10 °C. Če meritev traja več kot 1 uro, je potrebno povečati temperaturo za 10 °C. Pomembna je čistoča aluminijastega lončka, saj pripomore k bolj natančnim rezultatom. S preluknjanim pokrovčkom preprečimo kopičenje oksidacijskih produktov znotraj lončka. Meritve OIT se rutinsko uporabljajo v industriji za oceno stabilizacije materialov [29].

Temperaturno modulirana DSC meritev (TOPEM)

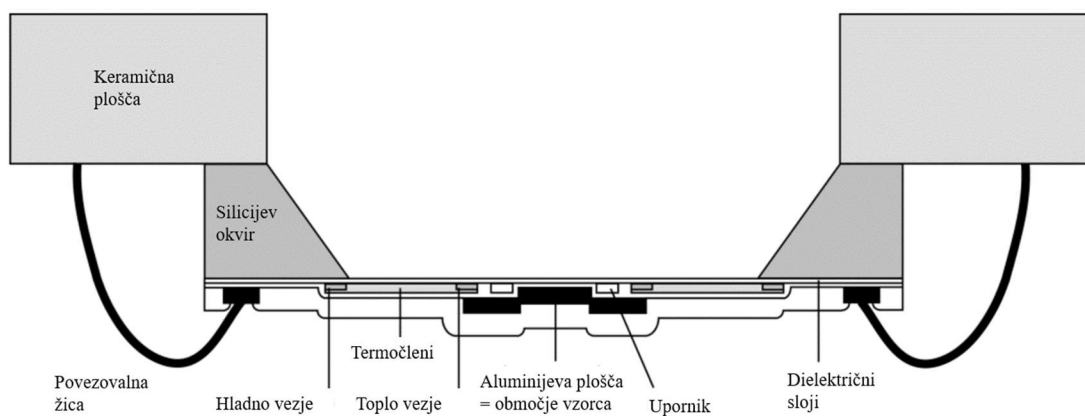
Pri polimernih materialih pogostokrat pride do prekrivanja reverzibilnih efektov z ireverzibilnimi. Med reverzibilne efekte spadajo steklast prehod, taljenje in kristalizacija. Razpad in izhlapevanje sta predstavnika ireverzibilnega efekta. V primeru prekrivanja je primerno narediti temperaturno modulirano DSC meritev (TOPEM), ki omogoča merjenje steklastega prehoda v frekvenčno odvisnem načinu. TOPEM meritev je mogoče opraviti z Mettler Toledo DSC 3+ instrumentom in dodatno programsko opremo TOPEM. Poleg tega nam tehnika omogoča tudi meritev sprememb specifične toplotne kapacitete. TOPEM meritev poteka na podlagi stohastične modulacije temperature, ki je v idealnem primeru sestavljena iz naključjih stopenjskih povečanj in zmanjšanj temperature v časovni enoti. Ustvarjajo se tako imenovani impulzi, ki vsebujejo veliko različnih frekvenc. S pomočjo impulzov je mogoče pridobiti kvazistatične in dinamične specifične toplotne kapacitete, pri zelo nizkih hitrostih segrevanja, kot je 1 °C/min [30].

Flash DSC

Zaradi vse kompleksnejših sodobnih materialov in posledično oteženih optimizacij proizvodnih procesov je pri karakterizaciji materialov nastala potreba po hitrih časih segrevanja in ohlajanja, ki jih konvencionalni DSC instrumenti ne dosežejo. Danes je to preprosto mogoče izvesti s pomočjo Flash DSC 2+ instrumenta proizvajalca Mettler Toledo, ki omogoča temperaturno segrevanje do 2.400.000 °C/min in hlajenje do 240.000 °C/min. Te visoke hitrosti segrevanja in ohlajanja so potrebne za preučevanje materialov, kot so polimeri, zlitine, stekla, ki tvorijo nanostrukture in metastabilne faze. Flash DSC nam daje možnost priprave vzorcev z določenimi strukturami, podobnim tistim, ki nastanejo med hitrim ohlajanjem v procesih brizganja. Zato je primerna metoda za preučevanje kinetike kristalizacije in natančne analize lastnosti materialov. Pri meritvah je potrebno, da ima vzorec dober stik s senzorjem, majhno toplotno

kapaciteto, veliko prostornino, s katero se izničijo površinski učinki, in hkrati mora biti dovolj tanek, da so notranji temperaturni gradienti čim manjši [31].

Vzorci, ki jih apliciramo na membrano UFS 1 senzorja, so zelo majhni in jih s prostim očesom ne vidimo. Za lažjo aplikacijo vzorca si pomagamo z mikroskopom, ki je sestavni del instrumenta. Časovna konstanta signala UFS 1 senzorja je krajša od ene milisekunde, kar omogoča doseganje zelo visokih hitrosti segrevanja in hlajenja. Senzor UFS 1 je mikročip, vgrajen na keramično podlago in je sestavljen iz dveh ločenih kalorimetrov. Območje, namenjeno vstavljanju vzorcev, ima premer 0,5 mm in je prevlečeno z aluminijem. Prednosti senzorja so robustnost, enostavno vstavljanje vzorca, možnost merjenja pri razmeroma nizkih hitrostih skeniranja in možnost merjenja razmeroma velikih nehomogenih vzorcev. Slika 6 ponazarja shematski prikaz UFS 1 senzorja [31].



Slika 6: Shematski prikaz UFS 1 senzorja [31]

2.6.2 Termogravimetrična analiza (TGA)

Kadar merimo maso vzorca kot funkcijo temperature vzorca ali kot funkcijo časa pri izotermnih pogojih, govorimo o termogravimetrični analizi (TGA). Instrument, ki se uporablja za take meritve, se imenuje termogravimetrični analizator TGA, kot je TGA/DSC 3+ proizvajalca Mettler Toledo. Rezultate TGA meritev predstavljamo s TGA krivuljo, na kateri je masa prikazana v odvisnosti od temperature ali časa. Dodatno prikažemo tudi DTG krivuljo, ki je prvi odvod TGA krivulje in prikazuje hitrost spreminjanja mase. Ta prikaže hitrost spreminjanja mase in nam je v pomoč pri evaluaciji rezultatov. TGA krivuljo po navadi vidimo v stopničasti obliki, kar pomeni, da je med analizo prišlo do spremembe mase vzorca. Masa pada, a lahko tudi naraste, kar je lahko posledica [32]:

- izhlapevanje hlapnih komponent, desorpcija ali adsorpcija plinov, vlage in drugih hlapnih snovi,
- oksidacija vzorca v zraku ali kisiku,
- oksidativna razgradnja organskih snovi vzorca v zraku ali kisiku,

- toplotna razgradnja vzorca v inertni atmosferi z nastankom plinastih produktov (piroliza),
- heterogene kemijske reakcije vzorca,
- sprememba magnetnih lastnosti feromagnetnih materialov vzorca s spremembo temperature.

TGA instrument ima vgrajeno kompenzacijsko tehniko, pri kateri ostane položaj vzorca v peči popolnoma enak kljub masnim izgubam. Tehnika ima dobro ločljivost in zmogljivost ter je med delovanjem zaščitena s plinom pred učinki toplotnega sevanja in korozivnih razgradnih produktov. Med meritvami pride do sprememb gostote plina zaradi spremembe temperature v pečici. Če krivulja nima popravkov, se zdi, da masa vzorca med segrevanjem narašča. To težavo obidemo tako, da posnamemo meritve brez vzorca pri enaki pogojih meritve in nato odštejemo krivulji med seboj. Alternativno lahko uporabimo tudi korekcijo zaradi vzgona (ang. buoyancy correction), ki avtomatsko odšteje TGA krivuljo s pomočjo matematične funkcije. Moderne termotehnice so pogosto opremljene tako, da lahko beležijo SDTA signal istočasno z termogravimetrično meritvijo. Tako lahko poleg spremembe mase spremljamo tudi toplotne učinke, ki jih ne spremlja sprememba mase. Poleg tega lahko instrument TGA uporabimo v kombinaciji z drugimi analitskimi metodami, kot sta na primer FTIR in masna spektrometrija. S TGA/FTIR metodo lahko točno določimo komponente, ki so nastale pri razgradnji. S TGA/MS lahko zaznamo pline, ki so IR-neaktivni, kot sta kisik in dušik [32, 33].

2.6.3 Natezni testi

Natezni preskusi so temeljnega pomena pri izbiri materialov za inženirske aplikacije, saj zagotavljajo kakovost z merjenjem nateznih lastnosti, vključenih v specifikacije materialov. Ti preskusi so ključnega pomena tudi pri razvoju novih materialov in postopkov, saj omogočajo primerjave in napovedi obnašanja materialov pri različnih oblikah obremenitev, ki presegajo enoosno napetost.

Za natezne preizkuse se uporabljajo vzorci tipičnih oblik, ki so lahko glede na standard preizkusa različnih dimenzij. Vsem dimenzijam je skupno to, da je površina merilnega dela vzorca manjša od površine preostalega dela vzorca. S tem sta deformacija in zlom lokalizirani na tem območju. Testne vzorce lahko na različne načine vpenjamo v trgalne stroje. Najpogostejši so univerzalni trgalni stroji, ki preizkušajo materiale pri raztezanju, stiskanju ali upogibanju. Njihova glavna naloga je ustvariti krivuljo napetosti in deformacije oziroma raztezka. Trgalni stroji so lahko elektromehanski ali hidravlični. Glavna razlika je v načinu delovanja obremenitve. Med raztezanjem vpetega vzorca se natezna sila zabeleži kot funkcija povečanja dolžine merilnega dela vzorca. Kot rezultat se podajo diagrami natezne napetosti v odvisnosti od nateznega raztezka. Nominalna napetost je definirana kot razmerje med silo in začetno površino preseka vzorca, medtem ko je relativni raztezek definiran kot razmerje med spremembo dolžine in začetne dolžine vzorca. Za večino materialov je začetni del krivulje linearen. Naklon

tega linearnega območja se imenuje modul elastičnosti ali Youngov modul, ki je merilo togosti materiala. Večji kot je modul, manjša je elastična deformacija, ki nastane pri uporabi določene napetosti. Ko napetost naraste dovolj visoko in obnašanje krivulje ni več linearno, smo v področju plastične deformacije. Pri plastični deformaciji se po odstranitvi napetosti vzorec ne povrne v prvotno obliko. Natezna trdnost ali mejna trdnost je opredeljena kot najvišja vrednost inženirske napetosti. Vrednost natezne trdnosti iz krivulje razberemo kot vrh krivulje. Pri žilavih materialih natezna trdnost ustreza točki, v kateri se deformacija začne lokalizirati in tvori vrat, medtem ko se manj žilavi materiali pretrgajo pred tvorbo vratu [34].

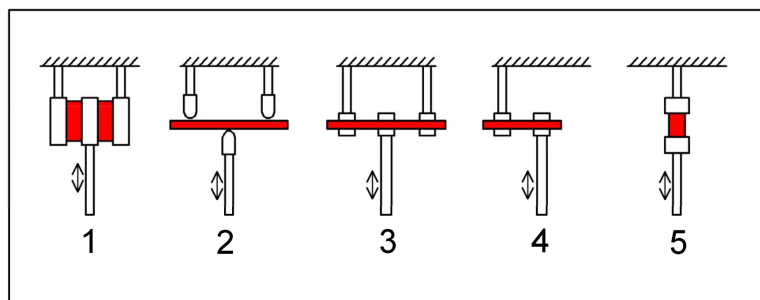
2.6.4 Upogibni testi

Z upogibnim preizkusom ugotavljamo, kako se material obnaša, ko je izpostavljen upogibnim silam. Pri poskusu je vzorec postavljen kot nosilec, ki je podprt v dveh točkah. Tretja točka predstavlja obremenitev, ki je pri točkovnem upogibnem preizkusu običajno na sredini vzorca. Glavni namen upogibnih preizkusov je izmeriti lastnosti, kot so maksimalna upogibna trdnost, upogibni E modul, upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti in upogibni raztezek pri poružitvi vzorca. Lastnosti so ključne predvsem za materiale, ki se uporabljajo v aplikacijah, v katerih bodo izpostavljeni upogibnim obremenitvam. Preskus je primeren za širok spekter polimernih materialov, vključno s termoplastičnimi in duroplastičnimi polimeri ter z vlakni ojačenimi kompoziti. Standard ISO 178 določa več sprejemljivih velikosti in oblik teh vzorcev, odvisno od lastnosti materiala in želenega rezultata preskušanja. Poleg tega je mogoče uporabiti različne preskusne hitrosti, kar prispeva k prilagoditvi metode različnim materialom in pogojem. Standard opredeljuje dve preskusni metodi. Metoda A vključuje enakomerno hitrost deformacije med celotnim preskusom, medtem ko metoda B uporablja različne hitrosti deformacije v času preskusa. To pripomore k podrobnejši analizi odziva materiala na različne pogoje obremenitve [34, 35].

2.6.5 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Dinamična mehanska analiza nam poda informacije o mehanskih lastnostih viskoelastičnih materialov v odvisnosti od časa, temperature in frekvence. Med meritvijo je vzorec podvržen periodični mehanski obremenitvi. Sinusno nihanje povzroči deformacijo z enako periodo. Analize opravljamo z dinamičnim mehanskim analizatorjem DMA, na primer z DMA 1 ali DMA/SDTA 1+ proizvajalca Mettler Toledo, ki ima sposobnost merjenja amplitudo sile, amplitudo premika in fazno razliko med signalom sile ter signalom smeri premikanja. Meritve se opravljajo znotraj napetostnega linearnega območja, kjer velja Hookov zakon. Oscilacijska napetost, ki deluje na vzorec, povzroči ustrezno oscilacijsko deformacijo. Če vzorec ni popolnoma elastičen, pride do zaostanka med izmerjeno deformacijo in uporabljeno deformacijo, kar imenujemo fazni kot oziroma fazna razlika (δ). Razmerje med največjo napetostjo (amplituda napetosti) in največjo deformacijo (amplituda deformacije) predstavlja kompleksni modul (M^*). Ta je sestavljen iz fazne komponente M' , ki ga imenujemo

dinamični E modul (ang. storage modulus) in iz fazne komponente M'' , ki ga imenujemo modul izgub (ang. loss modulus). Razmerje med njima (M''/M') predstavlja faktor izgub $\tan \delta$. Visoka vrednost $\tan \delta$ pomeni, da ima material viskozno obnašanje, medtem ko nizka vrednost pomeni, da je material bolj elastičen. Z DMA tehniko je mogoče določiti številne različne mehanske lastnosti materialov. Določiti je mogoče viskoelastične lastnosti materialov, temperature, ki označujejo viskoelastičen odziv materiala, dušenje materiala, temperaturo steklastega prehoda, zamreževanje polimerov in mehansko obnašanje materialov v odvisnosti od frekvence. Z DMA instrumentom lahko vzorce merimo v različnih načinih merjenja. Vsak način ima svoje specifične lastnosti in omejitve ter zahteva svoj način priprave vzorcev; s tem se spreminja dimenzija, kar privede do različnih rezultatov modula. Na primer, strižni način je idealen za določanje strižnega modula mehkih vzorcev z moduli od 0,1 kPa do 5 GPa, medtem ko je tritočkovni upogibni način primeren za meritev vzorcev z visokim modulom, kot so z vlakni ojačeni polimeri, kovine in keramika z razponom modulov od 100 kPa do 1000 GPa. Slika 7 prikazuje različne načine vpenjanja vzorcev pri DMA meritvah [36].



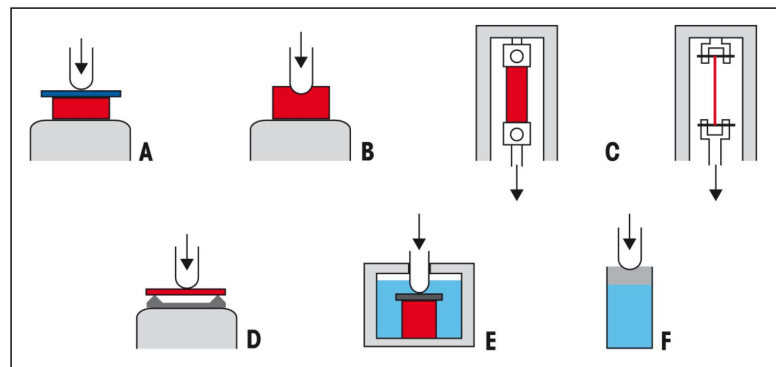
Slika 7: Različni načini vpenjanja vzorcev pri DMA meritvah. 1: strižni način, 2: tritočkovni upogib, 3: dvojna prižema, 4: enojna prižema, 5: natezanje ali stiskanje [36].

2.6.6 Termomehanska analiza (TMA)

Termomehanska analiza (TMA) obsega merjenje dimenzijskih sprememb vzorca v odvisnosti od temperature, medtem ko je podvržen določeni mehanski obremenitvi. Instrument, ki se uporablja za takšne meritve, se imenuje termomehanski analizator TMA. S tehniko TMA se lahko vzorcu določi toplotne učinke in njihove temperature, obseg deformacije vzorca ter koeficient toplotnega raztezka. V TMA načinu z dinamično obremenitvijo je mogoče izmeriti tudi Youngov modul vzorca. V nadaljevanju je opisan instrument TMA/SDTA 2+ proizvajalca Mettler Toledo [37].

Nosilec vzorca TMA in sonda sta izdelana iz kvarčnega stekla ali aluminijeva oksida z namenom uporabe pri visokih temperaturah. Območje delovanja kvarčnega stekla je do 1100 °C; za višje temperature se uporablja nosilec aluminijevega oksida. Nosilec vzorca je opremljen s termočlenom, ki neposredno meri temperaturo vzorca in signal SDTA med meritvijo. Drug termočlen je nameščen v pečici in nadzoruje temperaturni program. Območje delovanja sile, ki jo imamo na voljo pri TMA meritvi, znaša od 0 do 1 N. Meritve se večinoma izvajajo v pogojih brez pretoka plina. Kadar merimo

korozivne razgradljive vzorce, je potrebno uporabiti zaščitni plin (dušik), saj s tem zaščitimo pomembne sestavne dele instrumenta. S TMA instrumentom lahko opravljamo meritve v različnih načinih merjenja. Kateri način merjenja je najbolj optimalen, je odvisno od oblike vzorca, lastnosti vzorca in želenih informacij. Načini merjenja vključujejo stiskanje ali dilatometrijo, penetracijo, tritočkovni upogib, raztezanje in posebne načine, kot sta nabrekanje in volumenska ekspanzija. Slika 8 prikazuje različne načine merjenja vzorcev s TMA instrumentom [37].



Slika 8: Različni načini merjenja vzorcev s TMA instrumentom. Stiskanje ali dilatometrija (A), penetracija (B), raztezanje filma in vlaken (C), upogibanje (D), nabrekanje (E) in volumenska ekspanzija (F) [37]

2.6.7 Udarna in zarezna udarna žilavost

Z udarnim preizkusom je mogoče ugotoviti, kako se bo vzorec znanega materiala odzval na nenadno obremenitev. S preizkusom je mogoče oceniti žilavost, krhkost, občutljivost na zarezne in udarno trdnost inženirskih materialov pri visoko hitrostnih obremenitvah. Vzorci meritev udarne žilavosti vsebujejo zarezne v obliki črke V, v obliki črke U ali v obliki ključavnice. Udarno preskušanje najpogosteje vključuje konfiguracije vzorcev po Charpyju in Izodu. Metodi se med seboj razlikujeta po usmerjenosti vzorca, položaju zarezne in udarne točke. Pri Charpy metodi je vzorec postavljen vodoravno z zarezo na nasprotni strani točke udarca, medtem ko je pri Izod metodi vzorec postavljen navpično z zarezo na strani udarca [38].

Charpyjev udarni preskus velja za enega najpogosteje uporabljenih preskusov za hitro oceno relativne žilavosti materiala. Z njim izmerimo energijo, ki jo absorbira standardni vzorec z zarezami med lomljenjem pod udarno obremenitvijo. Po standardu ISO 179 so dimenzije vzorca 80 mm (dolžina), 10 mm (širina) in 4 mm (debelina), pri čemer je na daljši stranici izvedena zareza v primeru vzorca za določevanje zarezne udarne žilavosti. Pri preskusu kladivo, ki je pritrjeno na nihajni ročici, udari na nasprotno stran zarezne in s tem pridobimo energijo, ki se absorbira v vzorec. Na vpliv žilavosti materiala vplivajo nizke temperature in visoke hitrosti deformacij. Izodov udarni test je podoben Charpyjevemu udarnemu testu in se uporablja za testiranje materialov pri nizkih temperaturah. Vzorci so lahko obdelani tudi z več zarezami in imajo dimenzijo 70 mm, 15 mm in 3 mm. Ključna je navpična postavitev vzorca z zarezo, obrnjeno na stran

udarca s kladivom. Udarna trdnost se določi na podlagi izgube energije nihala, ki se določi s spremembo višine nihala. Pri polimernih kompozitih udarne lastnosti materiala določajo uporabljena vlakna, interlaminarna adhezija in medfazna adhezija [38].

2.6.8 Merjene dolžine steklenih vlaken v termoplastičnih kompozitih

Na voljo je nekaj nedestruktivnih analitskih metod, ki se uporabljajo za pregled površin kompozitov po zlomu ali poškodbi. V letalski industriji se za analizo poškodovanih področij uporabljata ultrazvok ter rentgenska radiografija, vendar lahko pokažeta le obseg poškodb v kompozitu ne pa tudi vpliva na mikrostrukturo. Optična mikroskopija velja za neprecenljivo metodo, ki vključuje popoln pregled poškodb in ravnino površine kompozita. Poleg tega je z optično mikroskopijo mogoče zelo učinkovito določiti deformacije matrice in morfologijo loma ter površinske interakcije med matrico in vlakni na mestih loma. Mnogokrat se neposredna uporaba vrstične elektronske mikroskopije izkaže za napačno, saj se spregleda podrobnosti, ki jih je mogoče ugotoviti le s tehnikami optične mikroskopije. Natančna meritev dolžine vlaken poteka po ustaljenem postopku v več korakih. Prvotno se v preiskovanem kompozitnem materialu izbere območje interesa. Nato se izolirajo vlakna iz polimerne matrice s postopkom kalcinacije ali s pomočjo topil. Ko so vlakna izolirana, se razpršijo po vidnem polju na objektnem stekelcu. S pomočjo svetlobnega mikroskopa se lahko posnamejo slike, ki se jih nato shrani v računalniškem programu ter določi dolžine vlaken [39, 40].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

Poglavje vsebuje natančen opis postopka priprave vzorcev in uporabljenih materialov ter opis metod karakterizacij.

3.1 Uporabljeni materiali

3.1.1 Polimerna matrica – recikliran poliamid 66 (PA66)

Polimerno matrico v novonastalem kompozitu predstavlja recikliran poliamid 66, ki vsebuje 15 % steklenih vlaken (PA66 GF15). Uporaba že recikliranega PA66 s steklenimi vlakni v kompozitu lahko povzroči poslabšanje mehanskih lastnosti, kot sta trdnost in togost. Vsebuje lahko nečistoče in dodatke, ki lahko vplivajo na proces predelave in s tem pogojenimi lastnostmi. Recikliran PA66 GF15 v novonastalem kompozitu nastopa kot matrica in predstavlja večinski masni delež pripravljenih vzorcev.

3.1.2 Ojačevalo 1 – mlevec poliestrskega kompozita

V postopku kompavdiranja smo vzorcem dodali mlevec poliestrskega duroplasta, ki vsebuje steklena vlakna kot ojačevalo. Ojačevalo 1 smo v tabelah poimenovali s TECHNOL2-FTPO6. Mlevec je priskrbelo podjetje Technol, ki se ukvarja s proizvodnjo izdelkov iz armiranega poliestra za panogo, kjer je potrebna visoka stopnja kemične odpornosti. Dobavljeni mlevec smo v laboratoriju FTPO presejali in kot ojačevalo 1 uporabili frakcijo velikosti pod 125 μm . Dodani mlevec deluje kot nukleacijsko jedro in s tem pripomore k zvišanju stopnje kristaliničnosti termoplastičnega kompozita na osnovi PA66 matrice.

3.1.3 Ojačevalo 2 – duroplastični odpad vetrnih elektrarn

Za dodatno ojačitev kompozita smo pri kompavdiranju dodali duroplastični odpad lopatic vetrnih elektrarn. Odpadni duroplast sestavlja epoksi smola z dodanimi steklenimi vlakni. V tabelah lahko ojačevalo 2 najdemo pod imenom FIBER1-POLIMI3-RIV2-RIV3. Že več let je epoksi smola glavni gradnik vetrnic za namen vetrnih elektrarn, vendar se današnji trend premika v smer uporabe termoplastičnih materialov. Zaskrbljujoča je težavnost recikliranja epoksidnih smol, saj jih ni mogoče tako zlahka pretaliti kot termoplaste, saj med polimerizacijo tvorijo trajne navzkrižne vezi. Zato nam je bilo v izziv uporabiti čim večjo količino odpadnega duroplasta v novonastalih recikliranih kompozitih, kjer smo nekaterim vzorcem pri postopku kompavdiranja dodali 30 ut.% zmletega epoksidnega duroplasta [41].

3.1.4 Dodatek 1 – kompatibilizator

Prvi dodatek v kompozitu predstavlja kompatibilizator Kuramiron U TU-S5265 proizvajalca kemikalij in materialov Kuraray. Kompatibilizator je kopolimer, ki je sestavljen iz poliuretana in hidrogeriranega stiren-dienskega polimera. Dodatek kompatibilizatorja izboljša lastnosti kompozitnih mešanic na osnovi PA66, predvsem njihove mehanske in morfološke lastnosti. Vidno izboljša raztezek pri natezni trdnosti in upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti. Prav zato je ključnega pomena pri sodobnem recikliranju ter inženirstvu materialov.

3.1.5 Dodatek 2 – drsno sredstvo

Kot drugi dodatek smo uporabili drsno sredstvo Cesa Slip 6103 proizvajalca Avient. Gre za dodatek na polietilenski osnovi, ki vsebuje visoko koncentracijo drsnega sredstva. Dodatek lahko deluje kot sredstvo proti sprijemanju, antistatično sredstvo, plastifikator in sredstvo za povečanje udarne žilavosti. Med predelavo olajša pretočne lastnosti taline in zmanjša upor trenja na površini končnega izdelka, kar izboljša videz in delovanje izdelka. Uporablja se ga lahko z drugimi dodatki, vključno s sredstvi za ločevanje in toplotnimi stabilizatorji. Običajno odmerjanje drsnega sredstva je med 0,5-1,5 % [42].

3.2 Uporabljeni instrumenti

V nadaljevanju so naštet instrumenti in naprave, ki smo jih uporabili v sklopu eksperimentalnega dela magistrske naloge:

- mikrogramska analizna tehnica Mettler Toledo MX5,
- precizna tehnica KERN EW 4200-2NM,
- analizator vlage Mettler Toledo HX 204,
- sušilna komora Memmert,
- dvopolžni ekstruder LabTech LTE 20-44,
- gravimetrične dozirne enote Movacolor MDS Balance,
- brizgalni stroj Krauss Maffei CX 50-180,
- diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo DSC 2,
- diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo DSC 5+,
- hitri diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo Flash DSC 2+,
- trgalni stroj Shimadzu AG-X plus 10 kN,
- dinamični mehanski analizator Perkin Elmer DMA 8000,
- dinamični mehanski analizator Mettler Toledo DMA 1,
- termomehanski analizator Mettler Toledo TMA/SDTA 2+,
- termogravimetrični analizator Mettler Toledo TGA/DSC 3+,
- naprava za merjenje udarne žilavosti LIYI LY-XJJDS in
- digitalni mikroskop Keyence VHX 7000.

3.3 Priprava vzorcev

V sklopu eksperimentalnega dela smo pripravili 18 različnih serij vzorcev. Vsaka serija vzorcev je bila skrbno pripravljena z ustreznim postopkom priprave vzorcev. Postopek priprave je zavzemal tehtanje komponent, ekstrudiranje, sušenje granulata in brizganje vzorcev. Tabela 1 predstavlja pripravljene vzorce in njihovo sestavo z masnimi deleži posameznih komponent.

Vzorec 822_2024_0144_00 predstavlja referenčni vzorec, saj smo pri pripravi uporabili samo reciklat PA66. Nato smo pripravili različne kombinacije vzorcev z različnimi vsebnostmi komponent. Poliestrski odpad TECHNOL2-FTPO6 je bila edina komponenta, ki smo jo dodali v dveh različnih masnih deležih, 0,1 ut.% in 0,5 ut.%. Ostale komponente smo dodali v enakih masnih deležih.

Zaradi napake pri doziranju serije vzorca 822_2024_0144_03 smo v tabelo naknadno dodali vzorec 822_2024_0144_17, kjer smo nehote dozirali duroplastični odpad vetrnih elektrarn. Po sestavi komponent je serija vzorca 822_2024_0144_17 enaka seriji vzorca 822_2024_0144_09.

Tabela 1: Predstavitev sestave vzorcev z masnimi deleži

Vzorec	FIBER1-POLIMI3-RIV2-RIV3	TECHNOL2-FTPO6	Cesa slip 6103	TU S 5265	Recikliran PA66
	masni delež [%]	masni delež [%]	masni delež [%]	masni delež [%]	masni delež [%]
822_2024_0144_00	0	0	0	0	100
822_2024_0144_01	0	0,1	0	0	99,9
822_2024_0144_02	0	0,5	0	0	99,5
822_2024_0144_03	0	0,1	0	0,5	99,4
822_2024_0144_04	0	0,5	0	0,5	99
822_2024_0144_05	30	0	0	0	70
822_2024_0144_06	30	0	0	0,5	69,5
822_2024_0144_07	30	0,1	0	0	69,9
822_2024_0144_08	30	0,5	0	0	69,5
822_2024_0144_09	30	0,1	0	0,5	69,4
822_2024_0144_10	30	0,5	0	0,5	69
822_2024_0144_11	30	0	1	0	69
822_2024_0144_12	30	0	1	0,5	68,5
822_2024_0144_13	30	0,1	1	0	68,9
822_2024_0144_14	30	0,5	1	0	68,5
822_2024_0144_15	30	0,1	1	0,5	68,4
822_2024_0144_16	30	0,5	1	0,5	68
822_2024_0144_17	30	0,1	0	0,5	69,4

Pred tehtanjem komponent je bilo potrebno PA66 reciklat in TU S 5265 kompatibilizator osušiti na ustrezen nivo vsebnosti vlage. PA66 reciklat smo sušili približno 24 ur pri 60 °C s pomočjo sušilne komore. Nivo vsebnosti vlage je moral biti pod 0,2 %, kar smo potrdili z analizatorjem vlage Mettler Toledo HX 204. Kompatibilizator smo osušili kar z analizatorjem vlage, saj je bila skupna količina dodanega materiala zelo nizka.

Za vsako serijo posebej smo natančno zatehtali komponente in jih med seboj dobro premešali, da je bila mešanica čim bolj homogena. Homogena priprava mešanice je ključni faktor pri postopku kompavdiranja. Pri procesu ekstruzije smo uporabili dvopolžni ekstruder LabTech LTE 20-44 z gravimetričnimi dozirnimi enotami MDS Balance proizvajalca Movacolor. Dozirni sistem ima zmožnost sprotnega doziranja z 0,05 % natančnostjo. Homogeno pripravljeno mešanico smo dozirali v vstopno cono cilindra polža z uporabo dozirne enote 1. Duroplastični odpad vetrnih elektrarn (FIBER1-POLIMI3-RIV2-RIV3) smo dozirali s stranskim dozirnikom z uporabo dozirne enote 3. S tem smo dodatek dozirali v talino primarne mešanice, kar izboljša distribucijo odpada z vlakni v novonastalem granulatu. Dvopolžni ekstruder vsebuje dva polža premera 20 mm. Obrate polžev smo nastavili na 200 obr./min in obrate dozirnega sistema na 77,3 obr./min. Tlak v šobi se je spreminjal glede na serijo vzorca; vrednost se je gibala med 27 in 97 bari. Po ekstruziji smo novonastali kompozitni filament vodili skozi vodno kopel in granulirali. Tabela 2 predstavlja temperature grelcev ekstruderja, ki so bile enako nastavljene za vse serije vzorcev.

Tabela 2: Temperature grelcev cilindra ekstruderja od lijaka do šobe

Grelec	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Temperatura [°C]	250	260	265	270	275	275	275	280	280	280	280

Tabela 3 predstavlja razmerja doziranja serij vzorcev med mešanico komponent z uporabo dozirne enote 1 in duroplastičnim odpadom (FIBER1-POLIMI3-RIV2-RIV3) z uporabo dozirne enote 3.

Tabela 3: Razmerje doziranja med dozirno enoto 1 in dozirno enoto 3 za posamezno serijo vzorcev

Vzorec	Dozirna enota 1 [%]	Dozirna enota 3 [%]
822_2024_0144_00	100	0
822_2024_0144_01	100	0
822_2024_0144_02	100	0
822_2024_0144_03	100	0
822_2024_0144_04	100	0
822_2024_0144_05	70	30
822_2024_0144_06	70	30
822_2024_0144_07	70	30
822_2024_0144_08	70	30
822_2024_0144_09	70	30
822_2024_0144_10	70	30
822_2024_0144_11	70	30
822_2024_0144_12	70	30
822_2024_0144_13	70	30
822_2024_0144_14	70	30
822_2024_0144_15	70	30
822_2024_0144_16	70	30
822_2024_0144_17	70	30

Novo nastali kompozitni granulat smo pred procesom brizganja sušili v sušilnih komorah približno 24 ur. Nato smo z analizatorjem vlage preverili stopnjo vlažnosti granulata, ki je znašala pod 0,1 %. Za proces brizganja smo uporabili brizgalni stroj CX 50-180 proizvajalca Krauss Maffei. Vzorce smo brizgali v dvognezdnem orodju, iz katerega dobimo dva tipa vzorcev. Prvi tip vzorca so epruvete, ki jih uporabimo za natezne preizkuse in termično karakterizacijo. Drugi tip vzorca je namenjen za upogibne teste in Charpy preizkuse. Vzorci epruвет za natezni preizkus so bili nabrizgani v skladu z ISO 527-1:2012 standardom in vzorci za upogibni test v skladu z ISO 178:2011 standardom. Oblika brizganih epruвет za natezni preizkus je bila skladna s standardom ISO 527 1BA.

Vse serije vzorcev so bile nabrizgane pri enakih pogojih. Hod plastificiranja smo nastavili na 18 mm z 1 mm dekompresije. Obrate plastificiranja smo nastavili na 60 obr./min. Protitlak plastificiranja je bil 15 barov. Točka preklopa naknadnega tlaka je bila 6 mm. Brizgali smo s hitrostjo 50 mm/s, kjer sta bila zadnja 2 mm brizgana s 20 mm/s. Uporabili smo gradientni naknadni tlak: 300 barov za 2 sekundi, 600 barov za 9 sekund in 100 barov za 1 sekundo. Orodje smo ohlajali s temperaturo temperiranja, ki je bila nastavljena na 80 °C s časom hlajenja 10 s. Tabela 4 prikazuje temperature grelcev cilindra brizgalnega stroja.

Tabela 4: Temperature grelcev cilindra brizgalnega stroja od lijaka do šobe

Grelec	1	2	3	4	5
Temperatura [°C]	265	270	275	280	280

Vzorci smo takoj po izmetu ločili od dolivka in na gladko stran epruvet zapisali zaporedno številko brizga. Za vsako serijo vzorcev smo nabrizgali 70 vzorcev. Nabrizgane vzorce od 46 do 70 smo uporabili za namen mehanske in termične karakterizacije.

3.4 Tehnike karakterizacij lastnosti kompozitov

Po pripravi vzorcev smo se sistematično lotili mehanske in termične karakterizacije pripravljenih vzorcev. V naslednjih podpoglavjih so opisane uporabljene metode tehnik karakterizacij lastnosti kompozitov.

3.4.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC, OIT, TOPEM, Flash)

Termično karakterizacijo smo opravili v dveh različnih laboratorijih na dveh lokacijah. Prvi sklop meritev smo opravili v laboratoriju za termično karakterizacijo na Fakulteti za tehnologijo polimerov; drugi sklop meritev smo opravili v laboratoriju MSG MatChar v podjetju Mettler Toledo.

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Prvi sklop DSC analiz smo opravili z DSC 2 proizvajalca Mettler Toledo na Fakulteti za tehnologijo polimerov (FTPO). Drugi sklop meritev smo opravili z DSC 5+ proizvajalca Mettler Toledo v podjetju Mettler Toledo.

Vzorci za prvi sklop meritev na FTPO smo pripravili iz vpenjalnega dela epruvet vzorcev št. 70. Vzorce, merjene v podjetju Mettler Toledo, smo pripravili iz vzorcev št. 69. Priprava vzorca je potekala tako, da smo odščipnili majhen košček vpenjalnega dela epruvete in v aluminijasti 40 μ L lonček zatehtali maso vzorca, ki je v povprečju znašala 7,8 mg. Lonček smo pokrili z aluminijastim pokrovčkom, ki smo ga predhodno preluknjali in ga nato s stiskalnico zaprli. Tako pripravljene lončke z vzorci smo postavili na želeno pozicijo na robotu za avtomatsko vstavljanje vzorcev.

Pred začetkom meritev smo pripravili metodo v STARe (Mettler Toledo) programski opremi, vnesli ime vzorca in njegovo maso ter navedli pozicijo na robotu za avtomatsko vstavljanje vzorcev.

Metoda s posameznimi segmenti, ki smo jo uporabili pri DSC meritvah, je podana v tabeli 5.

Tabela 5: DSC metoda

Segment		Temperaturno območje [°C]	Hitrost segrevanja/ ohlajanja [°C/min]	Čas izotermnega segmenta [min]	Atmosfera in pretok [ml/min]
1.	Izotermni segment	0,0	0	1,00	N ₂ 20,0
2.	Segrevanje	0,0 → 290,0	10,00	/	N ₂ 20,0
3.	Izotermni segment	290,0	0	5,00	N ₂ 20,0
4.	Ohlajanje:	290,0 → 0,0	-10,00	/	N ₂ 20,0
5.	Izotermni segment	0,0	0	5,00	N ₂ 20,0
6.	Segrevanje	0,0 → 290,0	10,00	/	N ₂ 20,0
7.	Izotermni segment	290,0	0	5,00	N ₂ 20,0
8.	Ohlajanje:	290,0 → 0,0	-10,00	/	N ₂ 20,0

Po uspešno končanih DSC meritvah vzorcev smo v STARe programski opremi evalvirali rezultate in jih izvozili v PDF obliki.

Določitev oksidacijskega indukcijskega časa (OIT)

Prvi sklop meritev vzorcev smo na FTPO opravili z DSC 2 instrumentom, medtem ko smo drugi sklop meritev v podjetju Mettler Toledo opravili z DSC 5+ instrumentom.

Vzorci za prvi sklop meritev na FTPO smo pripravili iz vpenjalnega dela epruvt vzorcev št. 70. Vzorce, merjene v podjetju Mettler Toledo, smo pripravili iz vzorcev št. 69. Za določitev oksidacijskega indukcijskega časa vzorcev smo odščipnili majhen košček vpenjalnega dela epruvete in ga zatehtali v aluminijasti 40 µL lonček s povprečno maso 7,5 mg. Pripravljene lončke z vzorci smo postavili na zeleno mesto na robotu za avtomatsko vstavljanje vzorcev.

Pred začetkom meritev smo pripravili OIT metodo v STARe programski opremi, vnesli ime vzorca in njegovo maso ter navedli pozicijo na robotu za avtomatsko vstavljanje vzorcev.

Tabela 6 predstavlja metodo s posamezni segmenti, ki smo jo uporabili pri OIT meritvah.

Tabela 6: DSC OIT metoda

Segment		Temperaturno območje [°C]	Hitrost segrevanja/ ohlajanja [°C/min]	Čas izotermnega segmenta [min]	Atmosfera in pretok [ml/min]
1.	Izotermni segment	50,0	0	3,00	N ₂ 50,0
2.	Segrevanje	50,0 → 290,0	20,00	/	N ₂ 50,0
3.	Izotermni segment	290,0	0	3,00	N ₂ 50,0
4.	Izotermni segment	290,0	0	150,00	O ₂ 50,0
5.	Ohlajanje:	290,0 → 50,0	-20,00	/	O ₂ 50,0

Po zaključenih OIT meritvah vzorcev smo v STARe programski opremi evalvirali rezultate in jih izvozili v PDF obliki.

Temperaturno modulirana DSC meritev (TOPEM)

Prvi sklop meritev vzorcev smo na FTPO opravili z DSC 2 instrumentom, medtem ko smo drugi sklop meritev v podjetju Mettler Toledo opravili z DSC 5+ instrumentom.

Vzorci za prvi sklop meritev na FTPO smo pripravili iz merilnega dela epruvet vzorcev št. 61. Vzorce merjene v podjetju Mettler Toledo smo pripravili iz vzorcev št. 60. Epruveto smo prerezali na merilnem delu epruvete tik ob odtisu izmetača in tako izrezali tanjši prerez merilnega dela epruvete. Prerez smo narezali še na manjši del tako, da smo dobili želeno maso vzorca. Pri temperaturno modulirani DSC meritvi vzorcev smo vzorec zatehtali v aluminijasti 40 µL lonček. Na FTPO smo pripravili vzorce s povprečno maso 3,0 mg, medtem ko smo v podjetju Mettler Toledo vzorce s povprečno maso 11,7 mg. Lonček smo pokrili z aluminijastim pokrovčkom, ki smo ga predhodno preluknjali in ga nato s stiskalnico zaprli. Pripravljene lončke z vzorci smo postavili na želeno mesto na robotu za avtomatsko vstavljanje vzorcev.

Metoda s posameznimi segmenti, ki smo jo uporabili pri TOPEM meritvah, je prikazana v tabeli 7.

Tabela 7: DSC TOPEM metoda

Segment		Temperaturno območje [°C]	Hitrost segrevanja/ ohlajanja [°C/min]	Čas izotermnega segmenta [min]	Atmosfera in pretok [ml/min]
1.	Izotermni segment	0,0	0	1,00	N ₂ 20,0
2.	Segrevanje	0,0 → 300,0	1,00	/	N ₂ 20,0

Po zaključenih TOPEM meritvah vzorcev smo v STARe programski opremi evalvirali rezultate in jih izvozili v PDF obliki.

Flash DSC

Flash DSC meritve vzorcev smo izvedli v podjetju Mettler Toledo s Flash DSC 2+ proizvajalca Mettler Toledo.

Pred pripravo vzorca je bilo potrebno opraviti predhodno kondicioniranje in korekcijo UFS1 senzorjev. S tem senzor ponastavimo na ustrezno temperaturo podpore senzorja (T_{ss}), ki predstavlja izhodiščno temperaturo vseh nadaljnjih meritev. V našem primeru je bila T_{ss} nastavljena na $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Pri pripravi vzorca smo uporabili vpenjalni del epruvete vzorcev št. 69. Vpenjalni del epruvete smo postavili na čisto objektno stekelce in s skalpelom brusili po prelomljenem delu vzorca tako, da smo na objektnem stekelcu zbrali fin prah vzorca. Objektno stekelce smo postavili pod mikroskop, ki je sestavni del instrumenta in s pomočjo njega poiskali primerno velik del vzorca. Ker je površina senzorja za nanašanje vzorca velika le $0,5\text{ mm}$, mora biti velikost vzorca enaka premeru tankega lasa za apliciranje vzorca. Z uporabo tankega lasu smo vzorec iz stekelca prenesli na senzor. Ko smo vzorec uspešno aplicirali na senzor, smo lahko na istem senzorju opravili več različnih meritev.

V sklopu Flash DSC meritev smo pripravili tri različne metode v STARe (Mettler Toledo) programski opremi. Prva metoda je vsebovala več segmentov z različnimi hitrosti hlajenja pri isti hitrosti segrevanja skozi celotno metodo. Na podlagi prve metode smo lahko določili drugo metodo, ki je ravno nasprotna, ohlajanje pri isti stopnji hlajenja pri različnih hitrostih segrevanja. Tretja metoda je vsebovala več izotermnih segmentov pri različnih temperaturah. Pred meritvijo smo na podporo senzorja vstavili ustrezen senzor z vzorcem in instrument ohladili na T_{ss} . Ko je bila temperatura dosežena, smo v STARe programski opremi vnesli ime vzorca, izbrali ustrezno številko senzorja in metodo ter zagnali meritve.

Prva Flash DSC metoda z različnimi hitrostmi ohlajanja je predstavljena v tabeli 8.

Tabela 8: Prva Flash DSC metoda z različnimi hitrostmi ohlajanja

Temperaturno območje	od 0 °C do 310 °C
Hitrost segrevanja	1000 °C/s
Izotermni segmenti	0,10 s pri 0 °C in 310 °C
Hitrost ohlajanja	-10.000 °C/s, -7.500 °C/s, -5.000 °C/s, -4.500 °C/s, -4.000 °C/s, -3.500 °C/s, -3.000 °C/s, -2.500 °C/s, -2.000 °C/s, -1.500 °C/s, -1.000 °C/s, -750 °C/s, -500 °C/s, -250 °C/s, -100 °C/s, -75 °C/s, -50 °C/s, -25 °C/s, -10 °C/s
Atmosfera metode	0 ml/min
Prepihovanje celice	5 ml/min (N ₂)

Druga Flash DSC metoda z različnimi hitrostmi segrevanja je predstavljena v tabeli 9.

Tabela 9: Druga Flash DSC metoda z različnimi hitrostmi segrevanja

Temperaturno območje	od 0 °C do 310 °C
Hitrost segrevanja	10.000 °C/s, 9.500 °C/s, 9.000 °C/s, 8.500 °C/s, 8.000 °C/s, 7.500 °C/s, 7.000 °C/s, 6.500 °C/s, 6.000 °C/s, 5.500 °C/s, 5.000 °C/s, 4.500 °C/s, 4.000 °C/s, 3.500 °C/s, 3.000 °C/s, 2.500 °C/s, 2.000 °C/s, 1.500 °C/s, 1.000 °C/s, 750 °C/s, 500 °C/s, 250 °C/s, 100 °C/s, 75 °C/s, 50 °C/s, 25 °C/s, 10 °C/s
Izotermni segmenti	0,10 s pri 0 °C in 310 °C
Hitrost ohlajanja	-5.000 °C/s
Atmosfera metode	0 ml/min
Prepihovanje celice	5 ml/min (N ₂)

Tretja Flash DSC metoda z več izotermnimi segmenti pri različnih temperaturah je predstavljena v tabeli 10.

Tabela 10: Tretja Flash DSC metoda z več izotermnimi segmenti pri različnih temperaturah

Temperaturno območje	od 0 °C do 310 °C
Hitrost segrevanja	5.000 °C/s
Izotermni segmenti	10 s pri 200 °C, 10 s pri 190 °C, 10 s pri 180 °C, 10 s pri 170 °C, 10 s pri 160 °C, 10 s pri 150 °C, 10 s pri 140 °C, 10 s pri 130 °C, 10 s pri 120 °C, 10 s pri 110 °C, 10 s pri 100 °C
Hitrost ohlajanja	-10.000 °C/s
Atmosfera metode	0 ml/min
Prepihovanje celice	5 ml/min (N ₂)

Po zaključenih Flash DSC meritvah vzorcev smo v STARe programski opremi evalvirali rezultate in jih izvozili v PDF obliki.

3.4.2 Termogravimetrična analiza (TGA)

Meritve termogravimetrične analize smo opravili v dveh različnih laboratorijih na dveh lokacijah. Prvi sklop meritev smo opravili na FTPO z uporabo TGA/DSC 3+ SF z sDTA senzorjem proizvajalca Mettler Toledo. TGA instrument ni vseboval robota za avtomatsko vstavljanje vzorcev. Drugi sklop meritev smo opravili v podjetju Mettler Toledo z uporabo TGA/DSC 3+ LF z DTA senzorjem proizvajalca Mettler Toledo. Instrument je vseboval robota za avtomatsko vstavljanje vzorcev.

Vzorci za prvi sklop meritev na FTPO smo pripravili iz vpenjalnega dela epruвет vzorcev št. 70. Vzorce, merjene v podjetju Mettler Toledo, smo pripravili iz vzorcev št. 69. Priprava je potekala tako, da smo odščipnili majhen košček vpenjalnega dela epruветe in v aluminijasti 40 μ L lonček zatehtali maso vzorca, ki je v povprečju znašala 7,0 mg. Meritve smo opravljali z odprtimi lončki brez pokrovčka. Pri meritvah z instrumentom brez robota smo lončke z vzorci zatehtali na instrumentu pred posamezno meritvijo. Pri instrumentu z robotom smo vzorce pred meritvami zatehtali s pomočjo tehtnice in nato vstavili na želeno mesto na pladenj robota za avtomatsko vstavljanje vzorcev.

Tabela 11 predstavlja TGA metodo s posameznimi segmenti meritve.

Tabela 11: TGA metoda

Segment		Temperaturno območje [°C]	Hitrost segrevanja / ohlajanja [°C/min]	Čas izotermnega segmenta [min]	Atmosfera in pretok [ml/min]
1.	Segrevanje	40,0 → 550,0	10,00	/	N ₂ 20,0
2.	Izotermni segment	550,0	0	20	O ₂ 20,0

Po zaključenih TGA meritvah vzorcev smo v STARe programski opremi evalvirali rezultate in jih izvozili v PDF obliki.

3.4.3 Natezni testi

V laboratoriju za mehansko karakterizacijo na Fakulteti za tehnologijo polimerov smo opravili natezne preizkuse vzorcev. Opravili smo jih s Shimadzu AG-X plus 10 kN trgalnim strojem v skladu z ISO 527 standardom. Merjene epruветe so bile v skladu z ISO 527 1BA obliko, kjer je bila dimenzija dolžine merilnega dela 50,0 mm, širine 4,98 mm in debeline 2,0 mm.

Meritve smo opravili na serijah vzorcev od št. 64 do št. 68. Izbranim vzorcem smo pred vpetjem narisali oznake, ki služijo natančnemu optičnemu sledenju raztezka merilnega dela epruветe. Vpenjalna dela epruветe vzorcev smo vpeli v spodnjo in zgornjo čeljust trgalnega stroja. Poskrbeli smo, da smo vzorec vstavili čim bolj vertikalno in da so bile čeljusti stroja dovolj zategnjene. Pred začetkom meritve smo v programski opremi

TRAPEZIUM X nastavili parametre meritev in nato zagnali meritev. Metoda nateznega testa je navedena v tabeli 12.

Tabela 12: Metoda nateznega testa

1. segment	hitrost raztezanja 1,0 mm/min do 0,4% raztezka
2. segment	hitrost raztezanja 50,0 mm/min do porušitve

Po opravljenih meritvah petih vzorcev smo podatke obdelali s programsko opremo TRAPEZIUM X in izrisali graf krivulj napetosti ter raztezka, ki smo jih izvozili v PDF obliki.

3.4.4 Upogibni testi

V laboratoriju za mehansko karakterizacijo na Fakulteti za tehnologijo polimerov smo opravili upogibne preizkuse vzorcev. Opravili smo jih s Shimadzu AG-X plus 10 kN trgalnim strojem v skladu z ISO 178 standardom. Dimenzije merjenih epruvet so bile v skladu z ISO 178 standardom, kjer je bila dolžina epruvete 80,0 mm, širina 10,0 mm in debelina 4,0 mm. Razmik med dvotočkovnima podporama je bil nastavljen na 64 mm.

Upogibne preskuse smo opravili na serijah vzorcev od št. 56 do št. 60. Vzorce smo na dvotočkovno podporo postavili tako, da so bili odtisi izmetačev obrnjeni navzgor, kjer je bil del epruvete z ostankom dolivka na levi strani. Potrudili smo se, da so bili vzorci čim bolj poravnani in na sredini podpore. Pred začetkom meritve smo v programski opremi TRAPEZIUM X nastavili parametre meritev in nato zagnali meritev. Tabela 13 predstavlja metodo nateznega testa.

Tabela 13: Metoda upogibnega testa

1. segment	hitrost upogiba 2,0 mm/min do preloma
------------	---------------------------------------

Po opravljenih meritvah petih vzorcev smo podatke obdelali s programsko opremo TRAPEZIUM X in izrisali graf krivulj napetosti ter raztezka, ki smo jih izvozili v PDF obliki.

3.4.5 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Meritve dinamične mehanske analize smo opravili v dveh različnih laboratorijih na dveh lokacijah. Prvi sklop meritev smo opravili v laboratoriju za termično karakterizacijo na Fakulteti za tehnologijo polimerov, kjer smo uporabili DMA 8000 proizvajalca Perkin Elmer. Drugi sklop meritev smo opravili v podjetju Mettler Toledo z uporabo DMA 1 instrumenta proizvajalca Mettler Toledo.

Za namen dinamične mehanske analize smo uporabili epruvete vzorcev št. 70 in 69. Vzorec smo pripravili tako, da smo odrezali oba vpenjalna dela epruvete in uporabili merilni del epruvete, ki smo ga vpeli v merilno glavo DMA instrumenta. Meritve vzorcev

smo izvedli v načinu vpetja z dvojno prižemo (»Dual Cantilever«). Merilni del epruvete smo obrnili tako, da so bili odtisi izmetačev usmerjeni proti nam. Vzorec je bil trdno vpet v treh predelih in se pri segrevanju ni mogel prosto raztezati. Pri vpenjanju smo uporabili momentni ključ.

Tabela 14 ponazarja pogoje metode, ki smo jih uporabili pri DMA meritvah vzorcev.

Tabela 14: DMA metoda

Način vpetja vzorca	Dvojna prižema (»Dual Cantilever«)
Dolžina vzorca	30,0 mm
Širina vzorca	4,97 mm
Debelina vzorca	1,98 mm
Način nihanja	Enofrekvenčni
Frekvenca nihanja	1 Hz
Sila	0,1 N
Nadzor meritve segmenta	Nadzor premika
Premik	20 μ m
Temperaturno območje	od 25 °C do 250 °C
Hitrost segrevanja	2 °C/min
Izotermni segmenti	1 min pri 25 °C

Po zaključenih DMA meritvah vzorcev smo v Pyris in STARe programski opremi evalvirali rezultate in jih izvozili v PDF obliki.

3.4.6 Termomehanska analiza (TMA)

Meritve termomehanske analize smo opravili v dveh različnih laboratorijih na dveh lokacijah. Prvi sklop meritev smo opravili v laboratoriju za termično karakterizacijo na Fakulteti za tehnologijo polimerov, kjer smo uporabili instrument TMA/SDTA 2+ proizvajalca Mettler Toledo. Drugi sklop meritev smo opravili v podjetju Mettler Toledo, kjer smo prav tako uporabili instrument TMA/SDTA 2+ proizvajalca Mettler Toledo, ki je bil opremljen s Huber hladilnim sistemom (kriostat) in TMA robotom za avtomatsko vstavljanje vzorcev.

Pri termomehanski analizi smo vzorce pripravili iz epruvet št. 61. Iz merilnega dela epruvete smo odrezali približno 5 mm dolg kos, tik ob odtisu izmetača. Na FTPO smo vzorec ročno vstavili na nosilec vzorca, kjer smo predhodno ponastavili L_0 , da smo dobili začetno debelino vstavljenega vzorca. V podjetju Mettler Toledo smo kos vzorca vstavili v poseben nosilec vzorca, med nosilni in pokrivalni kvarčni disk ter nato nosilec vzorca položili na pladenj za vzorce z oštevilčenim mestom. Tako smo avtomatizirali TMA meritve, kar je prihranilo čas in povečalo točnost rezultatov.

Tabela 15 predstavlja TMA metodo s posameznimi segmenti meritve.

Tabela 15: TMA metoda

Segment		Temperaturno območje [°C]	Hitrost segrevanja/ ohlajanja [°C/min]	Čas izotermnega segmenta [min]	Atmosfera in pretok [ml/min]
1.	Segrevanje	22,0 → 150,0	2,00	N ₂ 20,0	0,025
2.	Ohlajanje	150,0 → 22,0	-10,00	N ₂ 20,0	0,025
3.	Segrevanje	22,0 → 150,0	2,00	N ₂ 20,0	0,025
4.	Ohlajanje	150,0 → 22,0	-10,00	N ₂ 20,0	0,025

Po zaključenih TMA meritvah vzorcev smo v STARe programski opremi evalvirali rezultate in jih izvozili v PDF obliki.

3.4.7 Udarna in zarezna udarna žilavost

Udarno in zrezno žilavost po Charpyju smo preizkušali v laboratoriju za mehansko karakterizacijo na Fakulteti za tehnologijo polimerov z napravo LY-XJDS proizvajalca LIYI. Meritve smo izvedli v skladu s standardom ISO 179.

Za meritve udarne žilavosti brez zareze smo uporabili preizkušance vzorcev od št. 46 do št. 55, medtem ko smo za meritve udarne žilavosti z zarezo uporabili preizkušance vzorcev od št. 61 do št. 70. Dimenzije preizkušancev so bile enake, le da so preizkušanci za meritve udarne žilavosti z zarezo vsebovali zarezo. Dolžina je bila 80 mm, širina 10 mm in debelina 4 mm. Pri preizkusih brez zareze smo uporabili kladivo z energijo 2 J, medtem ko smo pri preizkusih z zarezo uporabili kladivo z energijo 1 J. Pri obeh preizkusih je bil razmik med podporama nastavljen na 60 mm. Vzorce brez zareze smo za preizkus postavili med podpore horizontalno z večjo površino obrnjeno proti smeri udarca kladiva. Vzorce z zarezo smo postavili med podpore horizontalno z manjšo površino obrnjeno proti smeri udarca kladiva, z zarezo na strani, kjer ni bilo udarca kladiva. Meritve smo izvedli tako, da smo vzorec postavili med podpore in pritiskali gumb za sprostitvev nihala s kladivom. Postopek smo za vsako serijo vzorcev ponovili desetkrat. Vrednosti udarne energije oziroma žilavosti so se izpisovale v tabelo. Podatke smo nato prepisali v programsko opremo MS Excel, kjer smo jih tudi statistično obdelali.

3.4.8 Optična mikroskopija

Opazovanje vzorcev z optično mikroskopijo smo opravili v laboratoriju za termično karakterizacijo na Fakulteti za tehnologijo polimerov. Vzorce smo opazovali z uporabo mikroskopa VHX 7000 proizvajalca Keyence. Gre za digitalni mikroskop, ki omogoča opazovanje vzorcev pri povečavah od 20-krat do 2000-krat pri visoki ločljivosti z možnostjo visoke globinske ostrine.

Mikroskop smo uporabili za opazovanje preostankov vzorcev po TGA meritvah in za opazovanje lomnih površin vzorcev po nateznih testih. Po TGA meritvi novonastalega kompozita so v aluminijastem lončku ostala le steklena vlakna, ki smo jih prenesli na čisto objektno stekelce. Objektno stekelce smo postavili na mizico mikroskopa in opazovali vlakna pri 50-kratni, 200-kratni in 1000-kratni povečavi. Analizo lomnih površin vzorcev po nateznem testu z mikroskopom smo opravili tako, da smo vzorec vertikalno pod kotom 45° postavili na mizico mikroskopa. Lomne površine vzorcev smo opazovali pri 200-kratni in 1000-kratni povečavi. S pomočjo konzole mikroskopa je bilo zlahka izbrati območje opazovanja in prilagoditi ostrino slike. Med opazovanjem vzorcev in zajemanjem mikroskopskih slik smo tudi kotirali dolžine in debeline steklenih vlaken. Kotirali smo do 10 dimenzij, da smo dobili zadostno skupino podatkov za namen statistične obdelave. Pri 50-kratnih in 200-kratnih povečavah smo kotirali dolžine vlaken, medtem ko smo pri 200-kratnih in 1000-kratnih povečavah kotirali debeline vlaken. Izvozili smo tudi tabele z rezultati dolžin, ki smo jih nato statistično obdelali.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC, OIT, TOPEM, Flash)

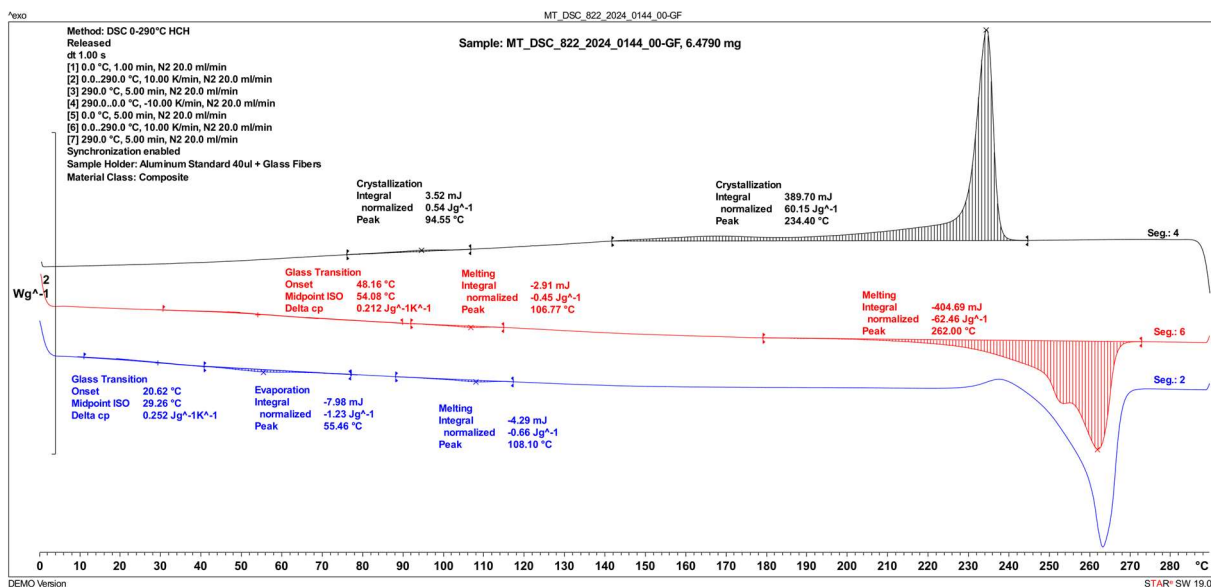
4.1.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

DSC meritve vseh vzorcev smo opravili po postopku, ki je opisan v eksperimentalnem delu. Evalvirali smo posamezne DSC meritve in rezultate predstavili v tabelah.

Za lažjo interpretacijo rezultatov vzorcev smo podrobneje raziskali vzorec 822_2024_0144_00, ki vsebuje samo matrični material PA66 s 15 ut.% steklenih vlaken. Ker steklena vlakna vplivajo na naklon bazne linije in otežujejo identifikacijo nekaterih toplotnih prehodov, smo izvedli dopolnilno DSC meritev vzorca 822_2024_0144_00. Pri tej meritvi smo v referenčnem lončku uporabili preostanek steklenih vlaken, pridobljenih po TGA meritvi. Stekljena vlakna niso podvržena toplotnim prehodom (steklast prehod ali taljenje) v obravnavanem temperaturnem območju. Kljub temu lahko vplivajo na meritve vzorca in povzročijo popačen toploten tok. Da bi se temu izognili in pridobili čim bolj točne meritve toplotnih prehodov materiala PA66, smo v referenčni lonček dodali približno enako maso steklenih vlaken, kot jih vsebuje vzorec. Tako smo odpravili vpliv steklenih vlaken na meritev poliamida PA66 in pridobili rezultat, kot da vzorec ne bi vseboval steklenih vlaken. Masa vzorca 822_2024_0144_00 je bila prilagojena tako, da je čim bolj ustrezala masi vzorca, uporabljenega pri TGA meritvi, saj smo za referenčni lonček uporabili lonček z ostankom steklenih vlaken istega vzorca (822_2024_0144_00) po TGA meritvi. Sklepamo lahko, da sta vsebnost in masa vlaken v vzorcu skladni z vsebnostjo in maso steklenih vlaken v referenčnem lončku po TGA meritvi.

Slika 9 prikazuje evalvacijo DSC meritve vzorca 822_2024_0144_00, pri kateri je bil uporabljen referenčni lonček s steklenimi vlakni, pridobljenimi po TGA meritvi istega kompozita. Modra krivulja (seg. 2) ponazarja prvotno segrevanje vzorca, rdeča krivulja (seg. 6) drugo segrevanje, ki sledi po ohlajanju vzorca, medtem ko črna krivulja (seg. 4) predstavlja krivuljo ohlajanja. Prvotno segrevanje običajno ni bistveno, saj so zgodovina vzorca in pogoji ohlajanja neznani. Pri primerjavi modre in rdeče krivulje opazimo očiten zamik steklastega prehoda. Temperatura steklastega prehoda pri prvem segrevanju znaša 29,3 °C, medtem ko pri drugem segrevanju doseže 54,1 °C. Pri prvem segrevanju opazimo tudi evaporacijo vode, ki je najbolj izrazita v območju od 40 do 80 °C. Voda na kompozit vpliva kot mehčalo, kar povzroči premik temperature steklastega prehoda proti nižjim temperaturam, kar potrjujejo tudi ugotovitve Sambale [43]. Povečana vsebnost vode znižuje temperaturo steklastega prehoda poliamida, kar vodi do zmanjšanja togosti in trdnosti materiala ter hkrati povečuje njegovo žilavost. Molekule vode se vežejo med molekularne verige poliamida, s čimer povečajo prosti volumen vrzeli in olajšajo premikanje teh verig pri mehanski obremenitvi. Iz krivulj segrevanja lahko razberemo dva toplotna prehoda. Prvi, ki se pojavi okoli 107 °C, predstavlja taljenje barvila («masterbatch»), drugi, ki se pojavi okoli 262 °C, predstavlja

taljenje PA66. Iz krivulje ohlajanja lahko razberemo dve kristalizaciji, in sicer prvo pri 234 °C, ki predstavlja kristalizacijo PA66, ter drugo pri 95 °C, ki predstavlja kristalizacijo barvila.



Slika 9: Evalvacija DSC meritve vzorca 822_2024_0144_00 z referenčnim lončkom s steklenimi vlakni

DSC meritve vzorcev

Na podoben način smo evalvirali vse meritve vzorcev, izvedene tako na FTPO kot v podjetju Mettler Toledo, pri čemer evalvacije ne vključujejo krivulje prvega segrevanja (seg. 2). Pri meritvah smo kot referenčni lonček uporabili prazen aluminijski lonček. Slike evalvacij DSC meritev vseh vzorcev so vključene v prilogi 1 (slike 32 – 67). Rezultate evalvacij posameznih vzorcev smo zbrali v tabelah. Tabela 16 in tabela 17 prikazujeta rezultate DSC meritev vzorcev, izmerjenih na FTPO. Tabela 18 in tabela 19 predstavljata rezultate DSC meritev vzorcev, izmerjenih v podjetju Mettler Toledo.

Tabela 16: Rezultati DSC meritev vzorcev (FTPO)

Vzorec	Seg. 4 - Ohlajanje			
	Tc 1 [°C]	ΔH_c 1 [J/g]	Tc 2 [°C]	ΔH_c 2 [J/g]
822_2024_0144_00	233,5	51,6	92,4	0,4
822_2024_0144_01	232,5	48,6	92,3	0,3
822_2024_0144_02	232,9	51,0	93,6	0,4
822_2024_0144_03	233,1	45,2	91,6	0,5
822_2024_0144_04	233,3	49,8	91,4	0,4
822_2024_0144_05	233,9	32,7	93,4	0,2
822_2024_0144_06	233,9	40,9	91,6	0,3
822_2024_0144_07	234,0	36,8	93,6	0,3
822_2024_0144_08	233,6	32,5	92,2	0,4
822_2024_0144_09	233,6	31,9	90,9	0,3
822_2024_0144_10	233,9	36,9	91,9	0,3
822_2024_0144_11	233,7	37,0	92,9	0,8
822_2024_0144_12	233,5	33,2	92,4	0,7
822_2024_0144_13	233,3	35,9	92,9	0,7
822_2024_0144_14	233,3	33,7	92,9	0,9
822_2024_0144_15	233,3	33,4	91,6	0,9
822_2024_0144_16	234,0	38,9	92,3	1,1
822_2024_0144_17	233,9	37,7	90,9	0,5

Tabela 17: Rezultati DSC meritev vzorcev (FTPO) (nadaljevanje)

Vzorec	Seg. 6 - Segrevanje					
	Tg 1 [°C]	ΔC_p 1 [J/g°C]	Tm 1 [°C]	ΔH_m 1 [J/g]	Tm 2 [°C]	ΔH_m 2 [J/g]
822_2024_0144_00	58,7	0,064	107,6	-0,4	261,5	-54,0
822_2024_0144_01	60,7	0,037	106,9	-0,4	262,1	-52,8
822_2024_0144_02	54,5	0,043	107,1	-0,3	261,4	-58,5
822_2024_0144_03	56,8	0,064	107,5	-0,4	261,2	-55,1
822_2024_0144_04	57,7	0,052	107,1	-0,3	261,2	-55,3
822_2024_0144_05	57,7	0,030	107,1	-0,2	260,7	-40,1
822_2024_0144_06	58,0	0,067	106,4	-0,3	260,7	-47,8
822_2024_0144_07	58,2	0,043	107,1	-0,2	260,2	-50,4
822_2024_0144_08	58,4	0,043	107,8	-0,2	260,9	-38,5
822_2024_0144_09	58,0	0,028	107,1	-0,3	260,3	-44,6
822_2024_0144_10	57,8	0,055	106,4	-0,2	260,3	-44,1
822_2024_0144_11	54,6	0,055	107,0	-0,7	260,6	-45,1
822_2024_0144_12	59,8	0,035	106,9	-0,8	260,4	-41,5
822_2024_0144_13	58,2	0,041	107,1	-0,8	260,6	-41,4
822_2024_0144_14	52,4	0,019	107,4	-0,7	261,0	-40,6
822_2024_0144_15	57,2	0,035	107,7	-0,7	261,0	-40,7
822_2024_0144_16	58,9	0,009	107,0	-0,7	260,5	-45,9
822_2024_0144_17	62,9	0,039	105,9	-0,3	260,5	-44,0

Tabela 18: Rezultati DSC meritev vzorcev (Mettler Toledo)

Vzorec	Seg. 4 - Ohlajanje			
	Tc 1 [°C]	ΔH_c 1 [J/g]	Tc 2 [°C]	ΔH_c 2 [J/g]
822_2024_0144_00	234,9	60,4	94,2	0,6
822_2024_0144_01	234,7	56,7	94,4	0,5
822_2024_0144_02	234,8	53,6	94,1	0,7
822_2024_0144_03	234,9	51,8	92,2	0,6
822_2024_0144_04	234,8	57,5	92,7	0,4
822_2024_0144_05	235,7	43,1	94,7	0,3
822_2024_0144_06	235,4	50,2	91,9	0,5
822_2024_0144_07	235,5	42,2	94,6	0,4
822_2024_0144_08	235,7	44,6	94,2	0,4
822_2024_0144_09	235,5	41,0	92,2	0,4
822_2024_0144_10	235,5	41,7	93,1	0,3
822_2024_0144_11	235,8	47,2	94,4	1,0
822_2024_0144_12	235,2	40,6	93,2	0,9
822_2024_0144_13	235,3	39,1	94,4	1,2
822_2024_0144_14	235,7	40,2	94,6	1,1
822_2024_0144_15	235,7	39,7	94,1	1,1
822_2024_0144_16	235,5	42,5	93,4	0,9
822_2024_0144_17	235,5	40,9	92,7	0,4

Tabela 19: Rezultati DSC meritev vzorcev (Mettler Toledo) (nadaljevanje)

Vzorec	Seg. 6 - Segrevanje					
	Tg 1 [°C]	ΔC_p 1 [J/g°C]	Tm 1 [°C]	ΔH_m 1 [J/g]	Tm 2 [°C]	ΔH_m 2 [J/g]
822_2024_0144_00	59,2	0,072	106,8	-0,5	261,7	-60,3
822_2024_0144_01	59,4	0,091	107,0	-0,4	261,9	-59,6
822_2024_0144_02	58,3	0,090	107,1	-0,4	262,0	-60,3
822_2024_0144_03	57,1	0,080	107,1	-0,4	262,1	-59,8
822_2024_0144_04	58,4	0,082	107,3	-0,5	262,5	-59,6
822_2024_0144_05	58,2	0,063	106,6	-0,3	261,4	-43,3
822_2024_0144_06	57,2	0,068	106,9	-0,4	261,7	-52,5
822_2024_0144_07	57,0	0,044	106,6	-0,3	261,5	-46,3
822_2024_0144_08	58,2	0,069	106,6	-0,3	261,2	-43,0
822_2024_0144_09	57,4	0,047	106,6	-0,4	261,3	-44,2
822_2024_0144_10	57,3	0,058	106,1	-0,3	261,4	-44,4
822_2024_0144_11	56,7	0,061	106,4	-0,7	261,0	-47,5
822_2024_0144_12	55,0	0,041	107,1	-0,8	261,4	-43,9
822_2024_0144_13	57,7	0,061	106,9	-0,9	261,2	-44,7
822_2024_0144_14	54,8	0,040	106,8	-0,8	261,0	-45,0
822_2024_0144_15	56,5	0,057	106,8	-0,9	260,7	-43,4
822_2024_0144_16	58,1	0,065	107,3	-1,0	261,4	-48,2
822_2024_0144_17	58,6	0,059	106,6	-0,3	261,2	-44,9

Kristalizacija PA66

Dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn (ojačevalo 2) je izrazito vplival na kristalizacijo in taljenje novonastalih kompozitov. Po dodatku se je pri vseh vzorcih zvišala temperatura kristalizacije PA66 (T_c 1) (največ za 1,5 °C), medtem ko se je entalpija kristalizacije PA66 (ΔH_c 1), kar je razvidno iz ohlajevalnih krivulj. Entalpija kristalizacije predstavlja količino energije, ki se sprosti med tvorbo kristalinične faze pri hlajenju. Na podlagi rezultatov lahko sklepamo, da epoksi duroplast ovira učinkovito kristalizacijo PA66, kar zmanjšuje količino nastalih kristalitov in posledično tudi entalpijo kristalizacije. Največje zmanjšanje ΔH_c 1 smo zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_05, kjer je bilo dodanih 30 ut.% duroplastičnega odpada.

Poliestrski mlevlec (ojačevalo 1) ni zaviral kristalizacije PA66 v enaki meri kot duroplastični odpad. Pri večini vzorcev se je ΔH_c 1 po dodatku poliestrskega mlevca nekoliko zmanjšala in ponekod celo povečala. Največje povečanje entalpije kristalizacije (za 5,7 J/g) smo zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_16, ki vsebuje vse ojačevalne in dodatne komponente. T_c 1 se je pri polovici vzorcev zmanjšala (največ za -1,0 °C) in pri ostali polovici vzorcev povečala (največ za 0,5 °C).

Dodatek kompatibilizatorja ni imel večjega vpliva na T_c 1. Največjo spremembo temperature smo zabeležili pri vzorcu 822_2024_0144_16, kjer se je temperatura povišala za 0,69 °C. Večje spremembe so bile opazne pri spremembi ΔH_c 1, kjer smo zaznali povečanje pri vzorcu 822_2024_0144_06 (kombinacija kompatibilizatorja in Ojačevala 2) ter pri vzorcu 822_2024_0144_16 (kombinacija vseh dodatkov in ojačeval).

Dršno sredstvo je imelo na T_c 1 podoben vpliv kot kompatibilizator, pri čemer smo največje zmanjšanje temperature kristalizacije (-0,7 °C) opazili pri vzorcu 822_2024_0144_13. Vrednosti ΔH_c 1 so pri večini vzorcev nekoliko povečale, vendar smo največje zmanjšanje (-9,6 J/g) zabeležili pri vzorcu 822_2024_0144_12.

Taljenje PA66

Dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn je imel izrazit vpliv tudi na taljenje matrice PA66. Vrednosti talilne entalpije PA66 (ΔH_m 2) so bile višje pri vseh vzorcih, pri čemer se je ΔH_m 2 v povprečju povečala za 13,5 J/g. Največje povečanje smo zaznali pri vzorcu z dodanim večjim deležem poliestrskega mlevca (0,5 ut.%) (822_2024_0144_08), kjer je bila vrednost višja za 20,0 J/g. Temperature tališča PA66 (T_m 2) so se po dodatku duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn v povprečju znižale za 0,8 °C. Ker ima ta dodatek vpliv na predhodno kristalizacijo PA66, je pričakovano, da so talilne entalpije višje, kar pomeni, da je za taljenje kristalinične strukture potrebno dovesti manj energije.

Poliestrski mlevlec kaže podoben trend vpliva na taljenje PA66 kot pri kristalizaciji. Pri večini vzorcev rahlo poveča $\Delta H_m 2$, v povprečju za 1,2 J/g. Njegov vpliv na premik temperature tališča PA66 ($T_m 2$) je zanemarljiv.

Dodatek kompatibilizatorja ni bistveno vplival na $T_c 1$, pri čemer smo največjo spremembo temperature zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_16, kjer se je temperatura povišala za 0,69 °C. Opaznejše spremembe so bile zaznane pri $\Delta H_c 1$, kjer je bilo povečanje najbolj izrazito pri vzorcu z dodatkom kompatibilizatorja in duroplastičnega odpada (822_2024_0144_06) ter pri vzorcu s kombinacijo vseh dodatkov in ojačeval (822_2024_0144_16).

Vpliv kompatibilizatorja na $T_m 2$ ni bil izrazit, saj smo največjo spremembo izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_03, kjer se je temperatura tališča znižala za 0,9 °C. Prav tako kompatibilizator v povprečju ni bistveno vplival na $\Delta H_m 2$, saj se je povprečna vrednost vseh vzorcev znižala le za 0,3 J/g. Največje znižanje $\Delta H_m 2$ smo opazili pri vzorcu 822_2024_0144_06, kjer se je vrednost zmanjšala za 9,2 J/g, kar je skladno z rezultati $\Delta H_c 1$. To nakazuje, da je pri tem vzorcu nastal največji delež kristalinične strukture, za katerega je bilo potrebno dovesti največ energije za taljenje.

Dodatek drsnega sredstva ni imel izrazitega vpliva na $T_m 2$, saj so se vrednosti v povprečju znižale le za 0,1 °C. V povprečju je drsno sredstvo rahlo povečalo $\Delta H_m 2$ (za 0,9 J/g), pri čemer so bila povečanja opazna pri vzorcih 822_2024_0144_12, 822_2024_0144_13 in 822_2024_0144_15.

Steklasti prehod PA66

Dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn je povzročil premike temperatur steklastega prehoda PA66 ($T_g 1$). Največji premik proti višji temperaturi smo zaznali pri vzorcu z dodanim duroplastičnim odpadom v kombinaciji z 0,1 ut.% poliestrskega mlevca in kompatibilizatorja (822_2024_0144_17), kjer se je $T_g 1$ povišal za 6,1 °C. Največje zmanjšanje $T_g 1$ smo opazili pri vzorcu 822_2024_0144_07, kjer se je temperatura znižala za 2,5 °C. Spremembe specifične toplote pri konstantnem tlaku ($\Delta C_p 1$) so se gibale med 0,009 in 0,092 J/g°C. V večini primerov je dodatek duroplastičnega odpada znižal vrednosti $\Delta C_p 1$ novonastalih kompozitov. Največje znižanje $\Delta C_p 1$ smo opazili pri vzorcu z dodanim duroplastičnim odpadom in 0,1 ut.% poliestrskega mlevca (822_2024_0144_07). Znižana vrednost $\Delta C_p 1$ pomeni, da novonastali kompozit zahteva manj energije za dvig temperature med segrevanjem, kar nakazuje omejeno mobilnost polimernih verig. To potrjuje, da epoksi kompozit deluje kot ojačevalni material, ki zmanjšuje gibljivost PA66 v talini. Možna je tudi fazna interakcija med epoksi duroplastom in PA66, ki vpliva na toplotno kapaciteto sistema.

Dodatek poliestrskega mlevca je pri večini vzorcev povečal $T_g 1$. Največji premik proti višjim temperaturam smo zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_17 (za 4,9 °C), medtem ko je največje znižanje $T_g 1$ opaziti pri vzorcu 822_2024_0144_02 (za 4,2 °C). Pri večini vzorcev je poliestrski mlevlec zmanjšal $\Delta C_p 1$. Največje zmanjšanje $\Delta C_p 1$ smo zaznali

pri vzorcu 822_2024_0144_09 (za 0,040 J/g°C), ki vsebuje PA66 GF15, duroplastični odpad vetrnih elektrarn, 0,1 ut.% poliestrskega mlevca in kompatibilizator.

Dodatek kompatibilizatorja ne kaže jasnega trenda vpliva na vrednost T_g 1. Največji premik T_g 1 zaradi dodatka kompatibilizatorja (za 6,4 °C) smo zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_16, ki vsebuje vsa ojačevala in dodatke. Največje povečanje ΔC_p 1 smo opazili pri vzorcu 822_2024_0144_06 (za 0,038 J/g°C), medtem ko smo največje zmanjšanje zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_12 (za 0,021 J/g°C).

Največji premik T_g 1 zaradi dodatka drsnega sredstva smo opazili pri vzorcu z dodanim duroplastičnim odpadom in 0,5 ut.% poliestrskega mlevca (822_2024_0144_14), kjer se je temperatura znižala za 6,0 °C. V večini primerov je drsno sredstvo znižalo ΔC_p 1, pri čemer smo največje zmanjšanje izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_16 (za 0,046 J/g°C).

Taljenje in kristalizacija barvila

Temperatura tališča barvila (»masterbatcha«) (T_m 1) je pri povprečni temperaturi 106,9 °C, medtem ko je temperatura kristalizacije barvila (T_c 2) pri povprečni temperaturi 92,9 °C.

Dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn je pri vseh vzorcih zmanjšal entalpijo kristalizacije barvila (ΔH_c 2). Podoben trend je mogoče opaziti tudi pri krivuljah segrevanja, kjer je ta dodatek povečal talilno entalpijo barvila (ΔH_m 1) pri vseh vzorcih z dodatkom duroplastičnega odpada (ojačevalo 2). Poleg tega se je temperatura kristalizacije barvila (T_c 2) pri vzorcih z dodanim duroplastičnim odpadom premaknila proti višjim temperaturam, medtem ko se je temperatura taljenja barvila (T_m 1) v povprečju premaknila proti nižjim temperaturam.

Dodatek poliestrskega mlevca ne kaže jasnega trenda vpliva na zamik T_c 2 pri vzorcih; prav tako ni opaznega enotnega trenda pri premiku T_m 1. ΔH_c 2 se je po dodatku poliestrskega mlevca (ojačevalo 1) rahlo povečala, kar velja tudi za ΔH_m 1.

Dodatek kompatibilizatorja je pri vseh vzorcih premaknil T_c 2 proti nižjim temperaturam. Vrednost ΔH_c 2 se je pri polovici vzorcev rahlo zmanjšala in pri drugi polovici povečala. Podoben učinek je bilo mogoče opaziti pri premiku T_m 1, kjer se je pri polovici vzorcev temperatura taljenja znižala, pri drugi polovici pa povišala. Kljub temu je kompatibilizator pri vseh vzorcih zmanjšal vrednost ΔH_m 1.

Drsno sredstvo je pri večini vzorcev premaknil T_c 2 proti višjim temperaturam in hkrati povečal ΔH_c 2 pri vseh vzorcih. Podoben trend je bil opažen tudi pri premiku T_m 1, kjer je dodatek drsnega sredstva pri večini vzorcev povišal temperaturo tališča, a hkrati zmanjšal ΔH_m 1 pri vseh vzorcih.

Povzetek

Dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn je zvišal T_c 1, vendar zmanjšal ΔH_c 1, kar kaže na manjšo tvorbo kristalinične faze PA66. Največje zmanjšanje ΔH_c 1 smo opazili pri vzorcu 822_2024_0144_05. Poliestrski mlevec ni imel tako izrazitega vpliva na ΔH_c 1 in T_c 1, kot ga je imel duroplastični odpad. Dodatek kompatibilizatorja ni bistveno vplival na T_c 1, vendar je povzročil povečanje ΔH_c 1 pri določenih kombinacijah dodatkov. Drсно sredstvo je podobno kot kompatibilizator vplivalo na T_c 1 z največjim znižanjem temperature kristalizacije pri vzorcu 822_2024_0144_13.

Dodatek duroplastičnega odpada je povečal ΔH_m 2 pri vseh vzorcih, v povprečju za 13,5 J/g, pri čemer je bilo največje povečanje opaženo pri vzorcu 822_2024_0144_08. Temperature tališča PA66 (T_m 2) so se po dodatku duroplastičnega odpada rahlo znižale. Poliestrski mlevec je prav tako rahlo povečal ΔH_m 2, medtem ko vpliv na premik T_m 2 ni bil izrazit. Kompatibilizator ni bistveno vplival na T_m 2 ter ΔH_m 2; največje zmanjšanje temperature tališča je bilo zaznано pri vzorcu 822_2024_0144_03. Drсно sredstvo ni imelo večjega vpliva na T_m 2, vendar je rahlo povečalo ΔH_m 2 pri nekaterih vzorcih.

Dodatek duroplastičnega odpada je povzročil premike temperatur steklastega prehoda PA66 (T_g 1); največji premik proti višji temperaturi je bil opažen pri vzorcu 822_2024_0144_17 (+6,1 °C), medtem ko je bilo največje znižanje zaznано pri vzorcu 822_2024_0144_07 (-2,5 °C). Dodatek duroplastičnega odpada je večinoma znižal specifično toploto pri konstantnem tlaku (ΔC_p 1), kar nakazuje manjšo mobilnost polimernih verig. Poliestrski mlevec je pri večini vzorcev povečal T_g 1, največje povečanje smo opazili pri vzorcu 822_2024_0144_17 (+4,9 °C). Kompatibilizator in drсно sredstvo nista pokazala jasnega trenda vpliva na T_g 1, vendar sta večinoma znižala ΔC_p 1.

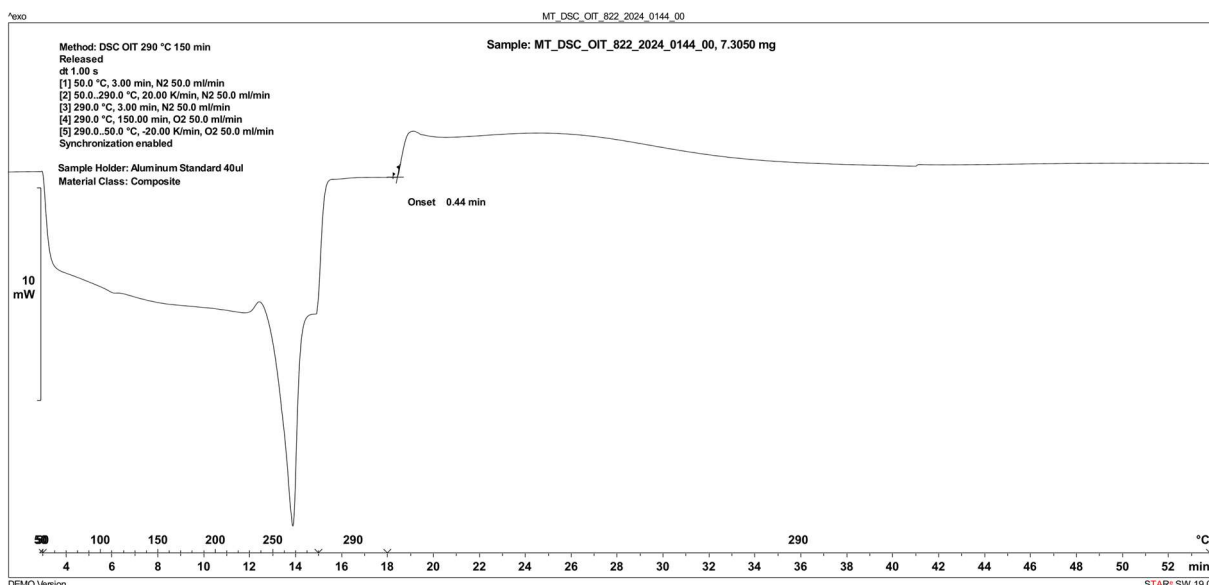
Temperatura tališča barvila (T_m 1) je v povprečju 106,9 °C, medtem ko je temperatura kristalizacije barvila (T_c 2) v povprečju 92,9 °C. Dodatek duroplastičnega odpada je pri vseh vzorcih zmanjšal entalpijo kristalizacije barvila (ΔH_c 2) in povečal talilno entalpijo barvila (ΔH_m 1). Poliestrski mlevec ni pokazal jasnega trenda vpliva na premik T_c 2 ali T_m 1, medtem ko sta se ΔH_c 2 in ΔH_m 1 rahlo povečala. Kompatibilizator je vsem vzorcem premaknil T_c 2 proti nižjim temperaturam ter v večini primerov zmanjšal ΔH_m 1. Drсно sredstvo je pri večini vzorcev premaknilo T_c 2 proti višjim temperaturam in povečalo ΔH_c 2, a hkrati zmanjšalo ΔH_m 1.

4.1.2 Določitev oksidacijskega indukcijskega časa (OIT)

Določitev oksidacijskega indukcijskega časa (OIT) temelji na vrednosti, kjer se tangenti izmerjene krivulje sekata (»onset«). Metoda OIT se konfigurira na podlagi temperature začetka oksidacije (OOT), ki jo uporabimo kot izotermno temperaturo za OIT metodo in je vsaj za 30 °C višja od temperature tališča polimera. Pomembno je, da temperatura OIT metode ni previsoka in ne dosega temperaturnega območja, kjer se začne razpad

polimera. Metoda OIT je zastavljena ustrezno, če izmerjena OIT vrednost znaša več kot 15 min.

V našem primeru ni bilo mogoče določiti ustreznih OIT vrednosti vzorcev, saj je bila temperatura metode 290 °C, kar ustreza temperaturi razpada PA66 v kisikovi atmosferi. Eksotermna sprememba krivulje se je pojavila takoj po preklopu iz inertne na kisikovo atmosfero. Slika 10 prikazuje OIT meritev vzorca 822_2024_0144_00. OIT vrednost tega vzorca je znašala 0,44 min, kar nakazuje takojšnje reakcijo kompozita s kisikom. Z nižanjem temperature OIT metode OIT vrednosti ni bilo mogoče povečati, saj je ta ostala nespremenjena.

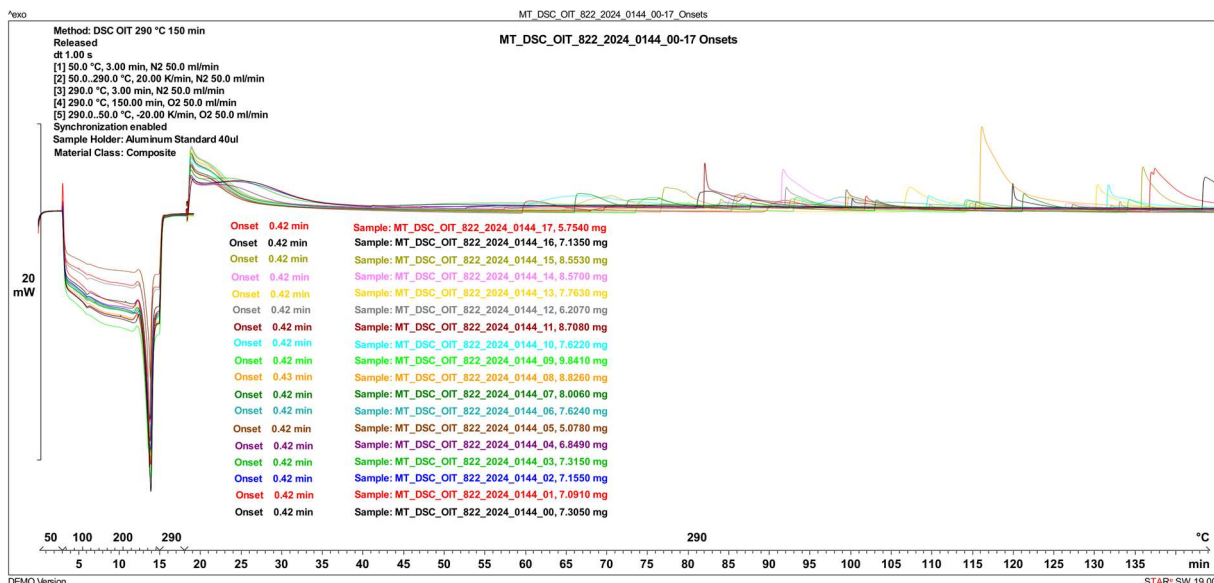


Slika 10: OIT meritev vzorca 822_2024_0144_00 (Mettler Toledo)

Primerjava rezultatov

Enak odziv v kisikovi atmosferi so pokazali tudi preostali vzorci. Slika 11 prikazuje evalvacije OIT meritev vseh vzorcev. Vsi vzorci so s kisikom reagirali takoj po preklopu na kisikovo atmosfero. Vzorci od 822_2024_0144_00 do vključno 822_2024_0144_04, ki ne vsebujejo duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn, kažejo podaljšan eksotermni vrh, ki traja od 20. do 40. minute. Vzorci od 822_2024_0144_05 do vključno 822_2024_0144_17, ki vsebujejo duroplastični odpad, kažejo krajši eksotermni vrh, ki traja od 20. do 30. minute. Pri vzorcih z dodatkom duroplastičnega odpada so v nadaljevanju opazni naključno razporejeni eksotermni vrhovi. Razlog za njihov nastanek je reakcija epoksi matrice s kisikom, kar lahko povzroči spremembo mase, povečano krhkost, spremembo barve ter prostorninske spremembe, ki vodijo do razpok. Potrdimo lahko, da dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn vpliva na potek OIT meritev. Za boljše razumevanje naključnih eksotermnih vrhov smo izvedli dodatne raziskave vzorca 822_2024_0144_10 s termogravimetrično analizo z mikroplinsko kromatografijo in masno spektrometrijo (TGA-mikro-GC/MS) ter DSC-

mikroskopijo. Priloga 2 (slike 68 – 70) vsebuje slike evalvacij OIT meritev vzorcev, merjenih na FTPO.



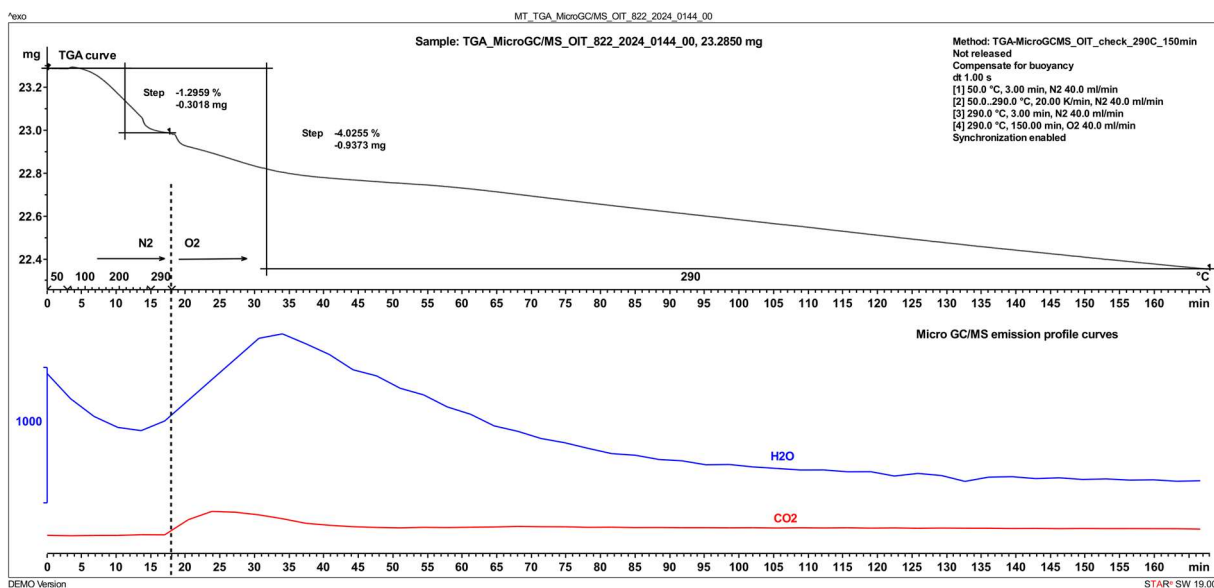
Slika 11: OIT meritve vzorcev od 822_2024_0144_00 do 822_2024_0144_17 (Mettler Toledo)

Termogravimetrična analiza z mikro plinsko kromatografijo in masno spektrometrijo (TGA-mikro-GC/MS)

Za boljše razumevanje poteka oksidacije novonastalega kompozita smo izvedli dodatne meritve vzorca 822_2024_0144_10 z metodo TGA-mikro-GC/MS (termogravimetrična analiza z mikro plinsko kromatografijo in masno spektrometrijo). S TGA instrumentom smo izvedli razgradnjo vzorca po enaki metodi kot pri OIT meritvi ter nato z mikro plinsko kromatografijo analizirali novonastale pline. Ta pristop nam je omogočil natančnejše razumevanje procesa oksidacije, ki se pojavi ob preklopu na kisikovo atmosfero.

Slika 12 prikazuje evalvacijo meritve vzorca 822_2024_0144_10 z metodo TGA-mikro-GC/MS, iz katere so razvidne TGA krivulja in emisijska profila mikro GC/MS. Na podlagi TGA krivulje opazimo zmanjšanje mase ob preklopu na kisikovo atmosfero (pri 17 minutah), kar nakazuje začetek razgradnje kompozita oziroma poliamida. Istočasno opazimo povečanje CO₂, ki je značilen koproduct pri razgradnji polimerov. Pomembno je omeniti, da razgradnja poteka v manjših količinah. Opazno je tudi povečanje emisijskega profila vode (H₂O), kar lahko pripišemo sproščanju vezane vode iz poliamida.

Metoda TGA-mikro-GC/MS je tako potrdila, da pri oksidaciji novonastalega kompozita pride do razgradnje poliamida in ne do kemijske vezave kisika na poliamid, kot smo prvotno pričakovali.

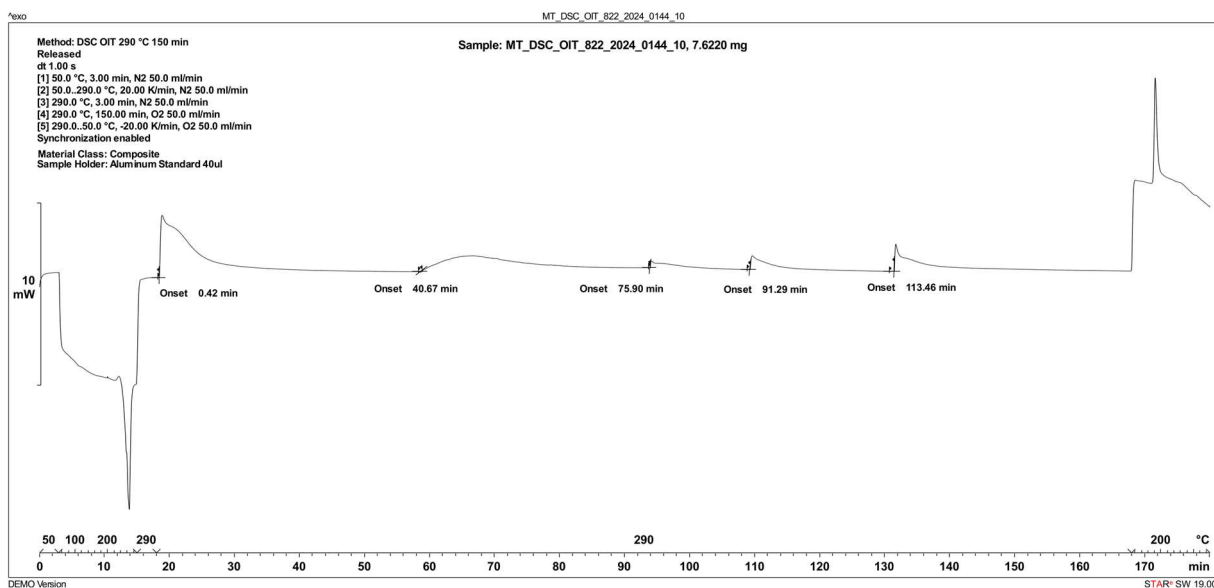


Slika 12: Evalvacija TGA-mikro-GC/MS meritve vzorca 822_2024_0144_10

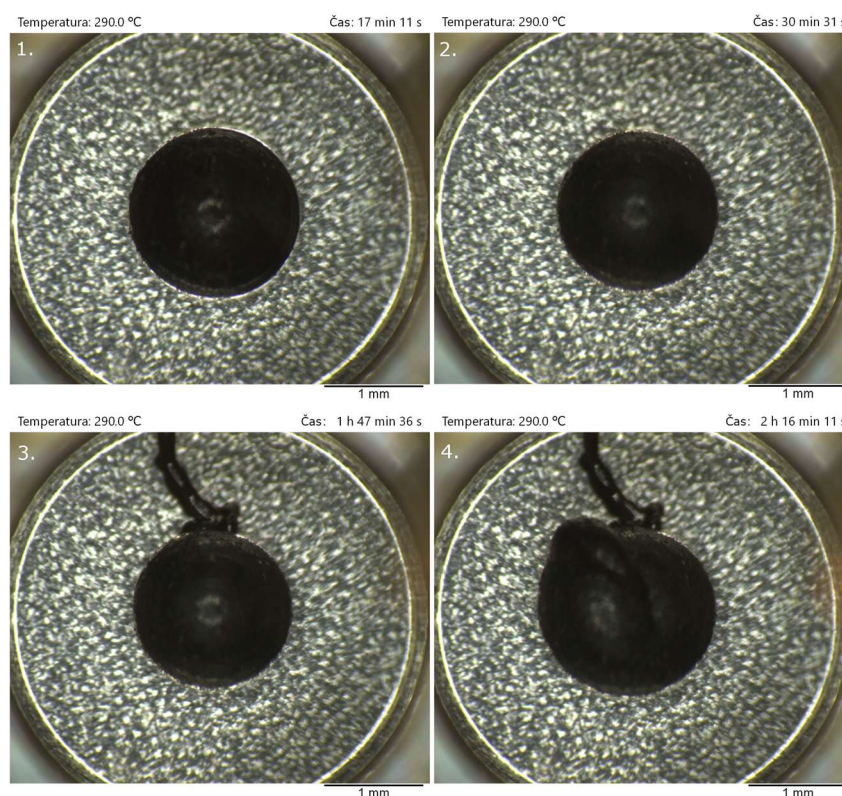
DSC-mikroskopija

Dopolnilno smo izvedli meritve DSC z optično mikroskopijo, saj so nas zanimali naključno razporejeni eksotermni vrhovi, opaženi pri evalvaciji vzorca 822_2024_0144_10 (slika 13). DSC mikroskopija je običajna DSC tehnika, ki ima v merilno celico usmerjeno optiko mikroskopa z nameščeno digitalno kamero. Kamera je povezana z računalnikom, opremljenim s programsko opremo, ki omogoča zajemanje in vrednotenje slik. Programska oprema omogoča prikaz temperature ali časa v primeru izotermnih meritev [44].

Slika 14 prikazuje mikroskopske slike vzorca 822_2024_0144_10, zajete med OIT meritvijo ob različnih časih. Prva slika prikazuje vzorec, ki je med segrevanjem v dušikovi atmosferi spremenil obliko iz kockaste v kroglasto. Po preklopu na kisikovo atmosfero vzorec reagira s kisikom, kar povzroči zmanjšanje njegove površine in volumna (druga slika). Opazili smo tudi spremembo površine iz gladke v hrapavo. Tretja slika prikazuje stanje po pojavu prvih naključnih eksotermnih vrhov, pri čemer se iz vzorca izlije talina, kar spremeni stik vzorca z aluminijastim lončkom, kar se na DSC krivulji odrazi kot eksotermni efekt. Predvidevamo, da talina predstavlja produkt oksidacije epoksi kompozita, ki je bil uporabljen kot ojačitev v novonastalem kompozitu. Zaradi oksidacije se zmanjša viskoznost epoksi kompozita in spremeni se površinska energija opne vzorca. Sčasoma opno počni, kar omogoči stik epoksi taline z aluminijastim lončkom in povzroči eksotermni vrh na DSC krivulji. Na zadnji, četrti sliki je vidna razpoka vzorca, kar DSC ponovno zazna kot eksotermno spremembo. Predvidevamo, da se ob tem sprostijo hlapni oksidacijski produkti epoksi kompozita.



Slika 13: OIT meritev vzorca 822_2024_0144_10 (Mettler Toledo)



Slika 14: OIT meritev vzorca 822_2024_0144_10 z DSC-mikroskopijo.

- 1.: sprememba v času segrevanja v dušikovi atmosferi iz kockaste v kroglasto obliko.
- 2.: reakcija vzorca s kisikom – zmanjšanje površine in volumna.
- 3.: izlitje taline.
- 4.: razpoka vzorca

Uporaba DSC-mikroskopije je omogočila lažjo interpretacijo neznanih eksotermnih sprememb vzorca, ki se pojavljajo pri vzorcih, ki vsebujejo duroplastični odpad vetrnih elektrarn.

4.1.3 Temperaturno modulirana DSC meritev (TOPEM)

Temperaturno modulirana DSC meritev je odlična metoda za določanje specifične toplotne kapacitete (C_p) materiala v določenem temperaturnem območju. Metoda nam zagotavlja ključne informacije o toplotnem obnašanju materiala, ki so posredno povezane s porabo energije, potrebno za toplotno obdelavo materiala med proizvodnjo.

Vzorci smo izmerili po postopku, ki je opisan v eksperimentalnem delu. Pri metodi smo izbrali ustrezne parametre TOPEM meritve, kot sta obdobje in amplituda osciliranja temperature. Pridobljene krivulje smo evalvirali z modulom za obdelavo podatkov TOPEM. Izbrali smo temperaturno območje in tabelirali C_p vrednosti v izbranem območju. Osredotočali smo se na C_p vrednosti iz temperaturnih območij, kjer ni prišlo do toplotnih prehodov materiala (20-30 °C, 140-170 °C, 270-280 °C). Za lažjo primerjavo podatkov smo izračunali srednjo vrednost iz istega temperaturnega področja ter jih vključili v tabelo. Tabela 20 vsebuje C_p vrednosti vzorcev, izmerjenih na FTPO, medtem ko tabela 21 vsebuje C_p vrednosti vzorcev, izmerjenih v podjetju Mettler Toledo. Priloga 3 (slike 71 – 106) vsebuje slike evalvacij TOPEM meritev vseh vzorcev.

Tabela 20: Srednje vrednosti specifične toplotne kapacitete (C_p) vzorcev v izbranih temperaturnih območjih (FTPO)

Temperaturno območje	20-30 °C	140-170 °C	270-280 °C
Vzorec	C_p [J g ⁻¹ °C ⁻¹]	C_p [J g ⁻¹ °C ⁻¹]	C_p [J g ⁻¹ °C ⁻¹]
822_2024_0144_00	2,28	3,52	3,91
822_2024_0144_01	2,39	3,62	4,03
822_2024_0144_02	2,27	3,41	3,82
822_2024_0144_03	1,62	2,58	2,91
822_2024_0144_04	2,14	3,61	4,34
822_2024_0144_05	1,55	2,70	3,55
822_2024_0144_06	1,74	2,88	3,44
822_2024_0144_07	2,35	3,47	4,07
822_2024_0144_08	2,83	3,99	4,42
822_2024_0144_09	1,90	2,91	3,23
822_2024_0144_10	3,54	4,95	5,49
822_2024_0144_11	2,37	3,53	3,96
822_2024_0144_12	2,44	3,36	3,56
822_2024_0144_13	1,55	2,14	2,07
822_2024_0144_14	1,93	3,03	3,26
822_2024_0144_15	1,88	2,79	3,01
822_2024_0144_16	1,44	2,29	2,47
822_2024_0144_17	2,08	3,07	3,45

Tabela 21: Srednje vrednosti specifične toplotne kapacitete (C_p) vzorcev v izbranih temperaturnih območjih (Mettler Toledo)

Temperaturno območje	20-30 °C	140-170 °C	270-280 °C
Vzorec	C_p [J g ⁻¹ °C ⁻¹]	C_p [J g ⁻¹ °C ⁻¹]	C_p [J g ⁻¹ °C ⁻¹]
822_2024_0144_00	1,44	2,17	2,26
822_2024_0144_01	1,44	2,17	2,26
822_2024_0144_02	1,43	2,15	2,25
822_2024_0144_03	1,41	2,10	2,24
822_2024_0144_04	1,40	2,14	2,26
822_2024_0144_05	1,24	1,85	1,95
822_2024_0144_06	1,38	2,04	2,17
822_2024_0144_07	1,28	1,89	1,99
822_2024_0144_08	1,28	1,87	1,94
822_2024_0144_09	1,23	1,85	1,95
822_2024_0144_10	1,26	1,86	1,99
822_2024_0144_11	1,22	1,84	1,96
822_2024_0144_12	1,29	1,92	2,02
822_2024_0144_13	1,33	1,95	2,06
822_2024_0144_14	1,26	1,86	1,96
822_2024_0144_15	1,21	1,78	1,88
822_2024_0144_16	1,32	1,94	2,06
822_2024_0144_17	1,29	1,89	2,00

Dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn (ojačevalo 2) je povzročil povečanje vrednosti C_p vrednosti v vseh treh temperaturnih območjih pri vzorcih 822_2024_0144_08, 822_2024_0144_09, 822_2024_0144_10, in 822_2024_0144_17. Nasprotno so pri vzorcih 822_2024_0144_05 in 822_2024_0144_07 C_p vrednosti po dodatku duroplastičnega odpada upadle.

Dodatek poliestrskega mlevca (ojačevalo 1) je pri vzorcih 822_2024_0144_01, 822_2024_0144_07, 822_2024_0144_08 in 822_2024_0144_10 povečal vrednosti C_p v vseh treh temperaturnih območjih. Pri vzorcu 822_2024_0144_17 je povečanje opazno le v temperaturnih območjih 20-30 °C in 140-170 °C. Pri ostalih vzorcih je dodatek Ojačevala 1 zmanjšal vrednosti C_p , pri čemer smo največje zmanjšanje zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_13 v temperaturnem območju 270-280 °C.

Kompatibilizator je povzročil povečanje C_p vrednosti v vseh temperaturnih območjih pri vzorcih 822_2024_0144_06, 822_2024_0144_10 in 822_2024_0144_15. Pri vzorcu 822_2024_0144_04 smo povečanje C_p zaznali le v temperaturnih območjih 20-30 °C in 140-170 °C.

Dodatek drsnega sredstva je povzročil povečanje C_p vrednosti v vseh treh temperaturnih območjih pri vzorcu 822_2024_0144_11, medtem ko je pri vzorcu

822_2024_0144_12 povečanje opazno le v temperaturnih območjih 20-30 °C in 140-170 °C. Pri ostalih vzorcih so se vrednosti C_p zmanjšale.

Pri primerjavi rezultatov meritev vzorcev opazimo naraščanje vrednosti C_p z naraščanjem temperature, kar je značilno za trdne snovi. V povprečju imajo vzorci, ki ne vsebujejo duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn (od 822_2024_0144_00 do vključno 822_2024_0144_04) višje vrednosti C_p v vseh treh temperaturnih območjih v primerjavi z vzorci, ki vsebujejo dodatek Ojačevala 2. Ta ugotovitev je skladna s pričakovanji, saj večji delež vlaken pomeni manjši delež termoplasta, kar zahteva manjši vložek energije med procesi brizganja in ekstrudiranja takšnih kompozitov. Primerjava vpliva različnih dodatkov na C_p je pokazala, da ima poliestrski mlevec največji vpliv tako na povečanje kot na zmanjšanje vrednosti C_p .

Za oceno ustreznosti rezultatov smo izmerjene vrednosti C_p primerjali s podatki iz literature. Rezultati C_p iz članka [45], kjer so izmerjene vrednosti za PA66 pri 27 °C znašale 1,47 J/g·°C, so primerljive z izmerjenimi C_p vrednostmi referenčnega vzorca 822_2024_0144_00 v temperaturnem območju 20-30 °C.

4.1.4 Flash DSC

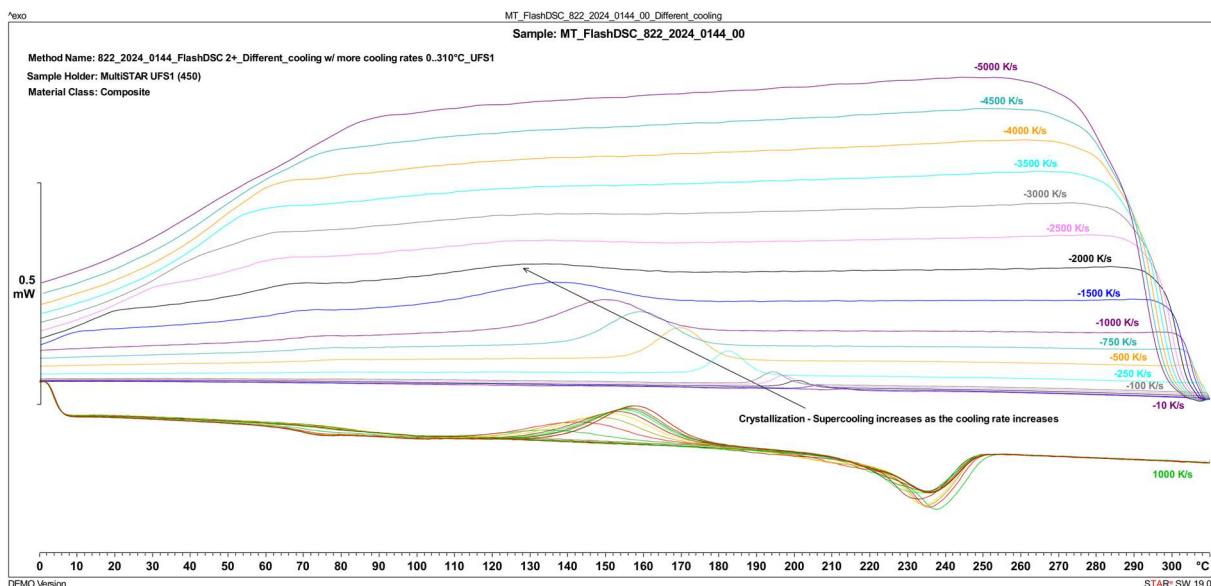
Opravili smo Flash DSC meritve na treh vzorcih, kjer smo raziskovali vpliv različnih hitrosti segrevanja in ohlajanja. Izbrali smo vzorce 822_2024_0144_00, 822_2024_0144_02 in 822_2024_0144_16, s katerimi smo lahko primerjali razliko med čistim kompozitom, kompozitom, ki ima dodano nukleacijsko sredstvo (poliestrski reciklat), in vzorec, ki vsebuje vsa ojačevala in dodatke. Cilj je bil ugotoviti razlike med vzorci in vpliv dodatka poliestrskega recyklata na kristalizacijo poliamida. Prav tako nas je zanimal vpliv vseh dodatkov in ojačeval na fizikalne lastnosti kompozita.

Metoda z različnimi hitrostmi ohlajanja

Prvotno smo opravili meritve vzorcev s prvo metodo, ki je opisana v eksperimentalnem delu, pri čemer smo uporabili širše območje različnih hitrosti ohlajanj ob enaki hitrosti segrevanja. S tako zastavljeno metodo lahko ugotovimo vpliv hitrosti ohlajanja na fizikalne spremembe materiala oziroma morfologijo. Z interpretacijo krivulj ohlajanja pridobimo informacije o kristalizaciji materiala, kot so stopnja kristaliničnosti, pomik temperature kristalizacijskega vrha in hitrost ohlajanja, pri kateri material več ne kristalizira. Vse, kar se zgodi z materialom med ohlajanjem, vpliva na nasleni segment segrevanja. To se kaže kot pomik temperature in sprememba višine stopnje steklastega prehoda, pomik temperature in sprememba entalpije hladne kristalizacije med segrevanjem ter sprememba temperature taljenja kristalinične faze materiala. Ker lahko z meritvijo Flash DSC dosežemo zelo visoke hitrosti segrevanja in ohlajanja, so te spremembe zelo izrazite, kar nam doprinese k boljšemu razumevanju materiala.

Meritev prvega vzorca 822_2024_0144_00 nam je razkrila zanimive rezultate, ki opisujejo karakteristike novonastalega kompozita. Slika 15 prikazuje evalvacijo

meritve vzorca 822_2024_0144_00. Pri analizi krivulj ohlajanja opazimo očitno zniževanje temperature kristalizacijskega vrha z naraščajočo hitrostjo ohlajanja. S povečano hitrostjo ohlajanja narašča tudi pojav, imenovan »superhlajenje« (»Supercooling«), kar ponazarja smer puščice. »Supercooling« je termin, ki označuje razdaljo med vrhom in začetkom vrha (»Onset«). Manjša kot je ta razdalja, hitreje poteka rast kristalov v termoplastu. Z naraščanjem hitrosti ohlajanja se zmanjšuje tudi stopnja kristaliničnosti, kar opazimo kot zmanjševanje eksotermnega vrha, ki pri ohlajanju s hitrostjo -5000 °C/s praktično ni več viden. Kritično hitrost ohlajanja definiramo kot hitrost, pri kateri material ne more več kristalizirati, torej postane tako visoka, da material ni več podvržen nastanku kristalinične faze. Na podlagi te meritve smo določili, da je kritična hitrost ohlajanja -5000 °C/s . Kritično hitrost -5000 °C/s smo uporabili kot hitrost ohlajanja v drugi metodi Flash DSC, ki je opisana v eksperimentalnem delu.



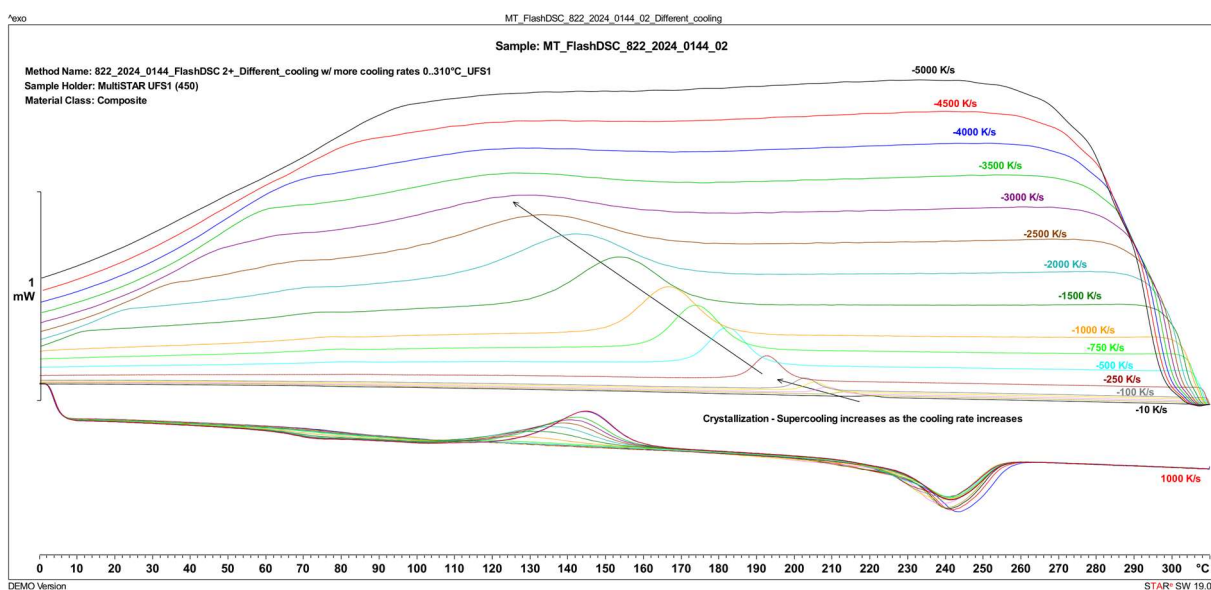
Slika 15: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_00 pri različnih hitrostih ohlajanja (zgornje krivulje) in sledeči segmenti segrevanja (združene spodnje krivulje)

Na podlagi evalvacije vzorca 822_2024_0144_00 lahko interpretiramo, da pri nižjih hitrostih ohlajanja večina materiala kristalizira, kar na krivuljah segrevanja kaže na zmanjšanje razlike toplotne kapacitete steklastega prehoda. Opazimo tudi zmanjšanje hladne kristalizacije, ki se kaže kot eksotermni efekt v območju od 130 °C do 170 °C na krivuljah segrevanja. Do hladne kristalizacije materiala med segrevanjem je prišlo, ker material ni imel na voljo dovolj časa za popolno kristalizacijo pri predhodnem ohlajanju. Hladno kristalizacijo sproži zvišana mobilnost polimernih verig z višanjem temperature, ki omogoči prehod molekul iz neurejenega oziroma amorfne stanja v urejeno oziroma kristalinično strukturo – s tem se zniža tudi prosta energija sistema.

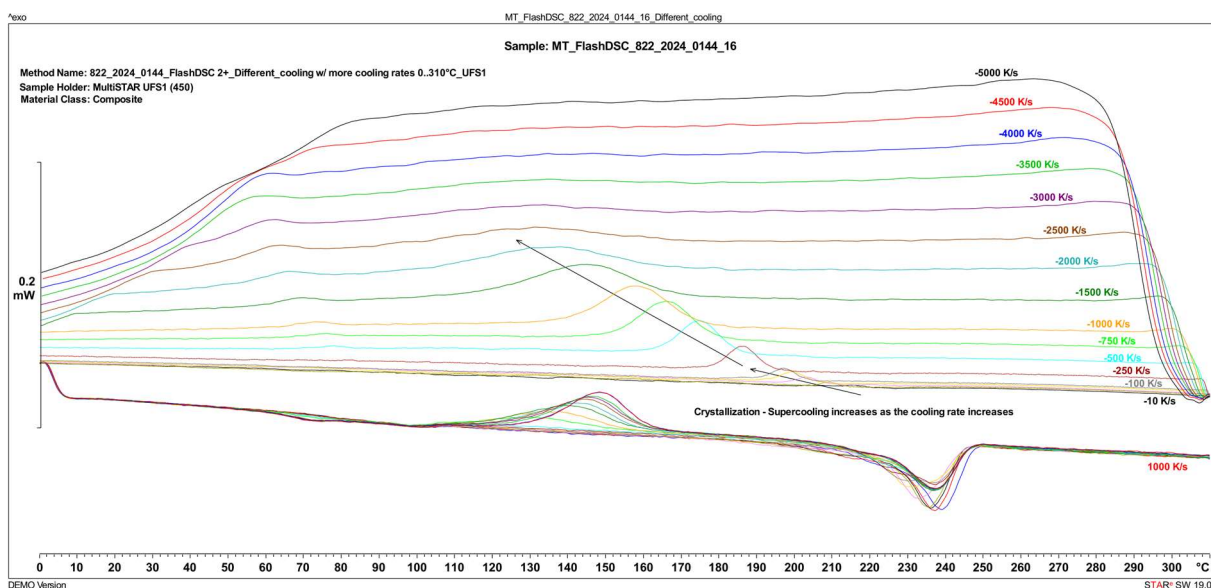
Celovitost kristalizacije med ohlajanjem materiala se kaže tudi s površino vrha taljenja, ki jo pridobimo z integriranjem krivulje segrevanja. Večja kot je površina, bolj celovita

je bila kristalizacija v času ohlajanja. Tako lahko ocenimo, da je bila kristalizacija največja pri hitrostih ohlajanja $-10\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ in $-25\text{ }^{\circ}\text{C/s}$.

Če primerjamo evalvacije vzorcev 822_2024_0144_00, 822_2024_0144_02 (slika 16) in 822_2024_0144_16 (slika 17), opazimo bistvene razlike v kristalizaciji in pri katerih hitrostih ohlajanja se ta še pojavlja. Pri vzorcu 822_2024_0144_02 je kristalizacija še očitno vidna pri ohlajanju s hitrostjo $-4500\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, medtem ko je pri vzorcih 822_2024_0144_00 in 822_2024_0144_16 komaj vidna pri ohlajanju s hitrostjo $-3500\text{ }^{\circ}\text{C/s}$. Z drugimi besedami lahko povzamemo, da »superhlajenje« izgine prej pri vzorcih 822_2024_0144_00 in 822_2024_0144_16.



Slika 16: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_02 pri različnih hitrostih ohlajanja

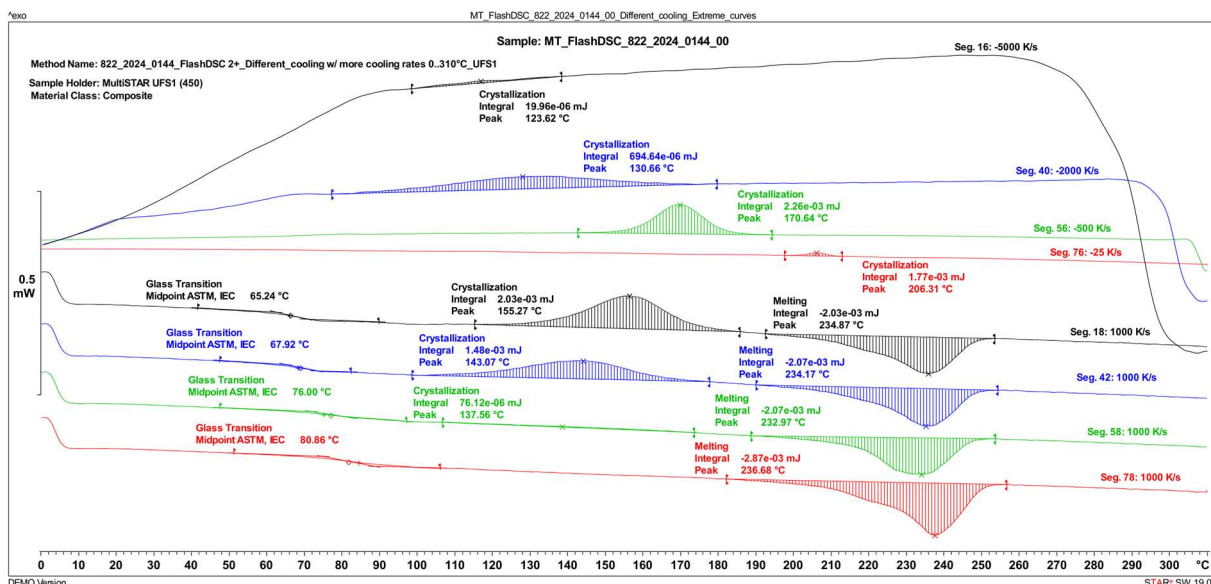


Slika 17: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_16 pri različnih hitrostih ohlajanja

Glede na dobljene rezultate lahko povzamemo, da dodatek 0,5 ut.% poliestrskega mlevca v matrico PA66 (822_2024_0144_02) bistveno vpliva na kinetiko kristalizacije in prispeva k rasti kristalinične faze tudi pri višjih hitrostih ohlajanja. Ta učinek je opazen tudi pri vzorcu 822_2024_0144_16, vendar dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn, kompatibilizatorja in drsnega sredstva rahlo zavira kristalizacija.

Primerjava izbranih krivulj

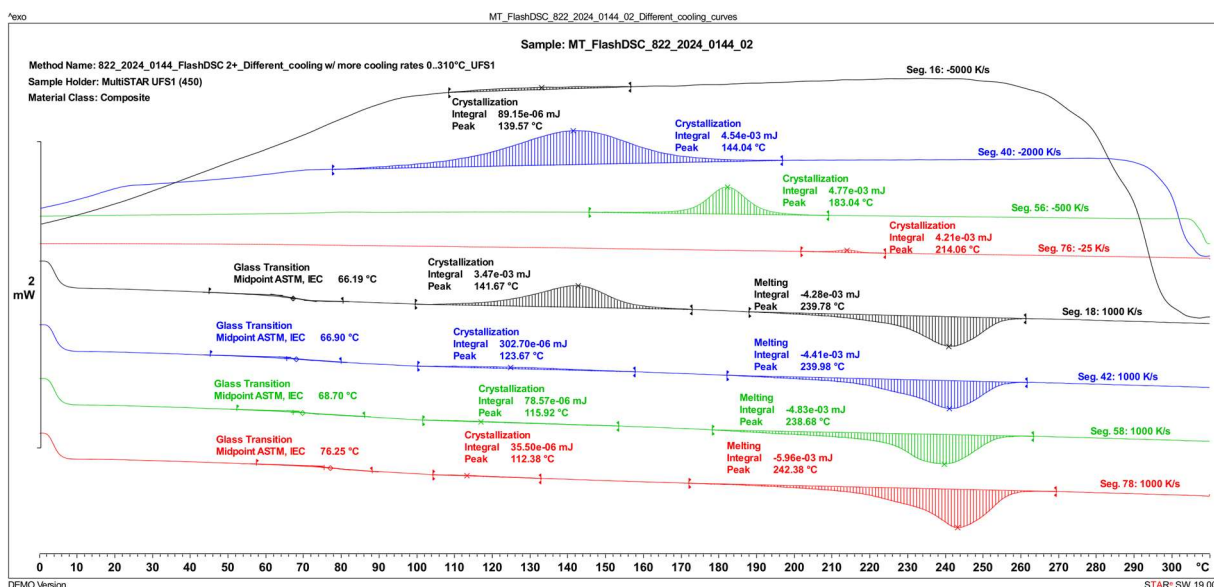
Slika 18 prikazuje nekatere evalvirane krivulje vzorca 822_2024_0144_00, pridobljene s prvo metodo. Te krivulje omogočajo boljše predstavitev prej opisanih učinkov in korelacij med krivuljami ohlajanja in sledečimi krivuljami segrevanja. Za lažjo interpretacijo so komplementarne krivulje obarvane z enakimi barvami. Pri ohlajanju s hitrostjo $-5000\text{ }^{\circ}\text{C/s}$ je opaziti zelo nizko stopnjo kristalizacije, kar na pripadajoči krivulji segrevanja povzroči izrazito visoko stopnjo hladne kristalizacije. Nasproten pojav opazamo pri počasnejših hitrostih ohlajanja in njihovimi komplementarnimi krivuljami segrevanja. Ker je stopnja kristalizacije najnižja pri $-5000\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, je stopnica steklastega prehoda na komplementarni krivulji segrevanja najvišja. Po predhodno opisanem trendu kristalizacije se višina steklastega prehoda zmanjšuje z naraščanjem stopnje kristalizacije. Vidna je tudi sprememba temperature steklastega prehoda in hladne kristalizacije med posameznimi krivuljami segrevanja. Na podlagi teh opažanj lahko povzamemo, da počasnejša hitrost ohlajanja omogoča večji delež kristalinične faze, kar prispeva k večji obstojnosti materiala.



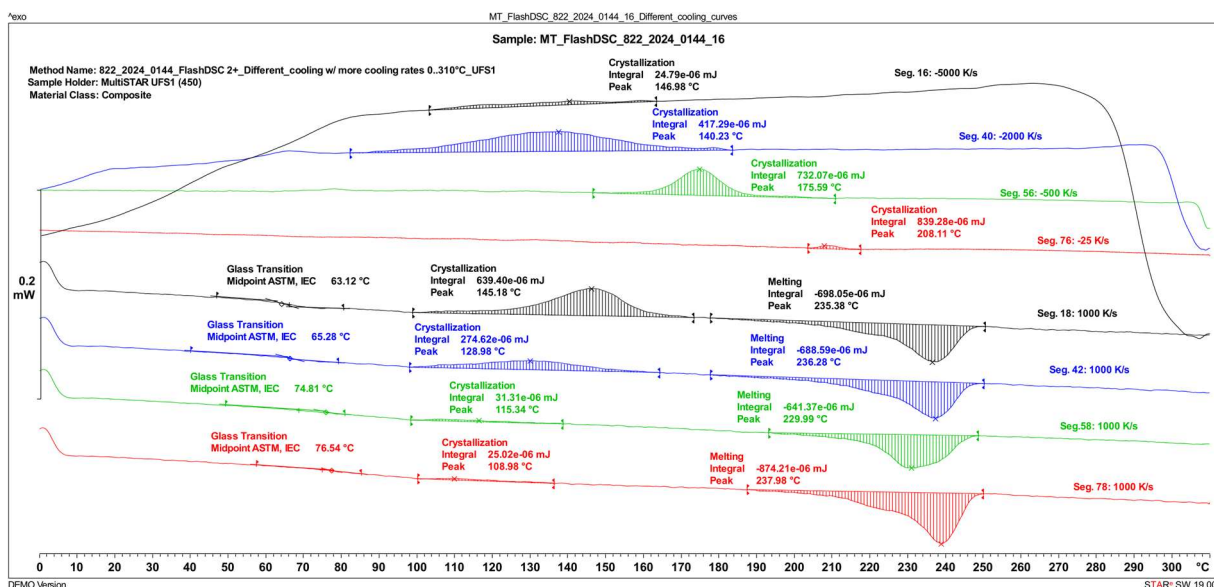
Slika 18: Evalvacija izbranih krivulj Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_00 pri različnih hitrostih ohlajanja

Pri primerjavi evalvacij izbranih krivulj vzorcev 822_2024_0144_00, 822_2024_0144_02 (slika 19) in 822_2024_0144_16 (slika 20) opazimo podoben trend obnašanja materialov. Najbolj očitne so velike spremembe površin vrhov pri vzorcu 822_2024_0144_02. Temperature vrhov kristalizacije na krivuljah ohlajanja so

pri vzorcu 822_2024_0144_02 pomaknjene proti višjim temperaturam in površine vrhov so večje v primerjavi z vzorcem 822_2024_0144_00. Podobno opažamo tudi pri primerjavi vzorcev 822_2024_0144_16 in 822_2024_0144_00, le da so razlike manj izrazite. To lahko pripišemo efektu nukleacije, ki ga povzroči dodatek recikliranega poliestra k poliamidu. Sklepamo lahko, da dodatek steklenih vlaken poveča učinek kristalizacije, saj spodbujajo nukleacijo, kar potrjujejo ugotovitve Frihija [27].



Slika 19: Evalvacija izbranih krivulj Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_02 pri različnih hitrostih ohlajanja

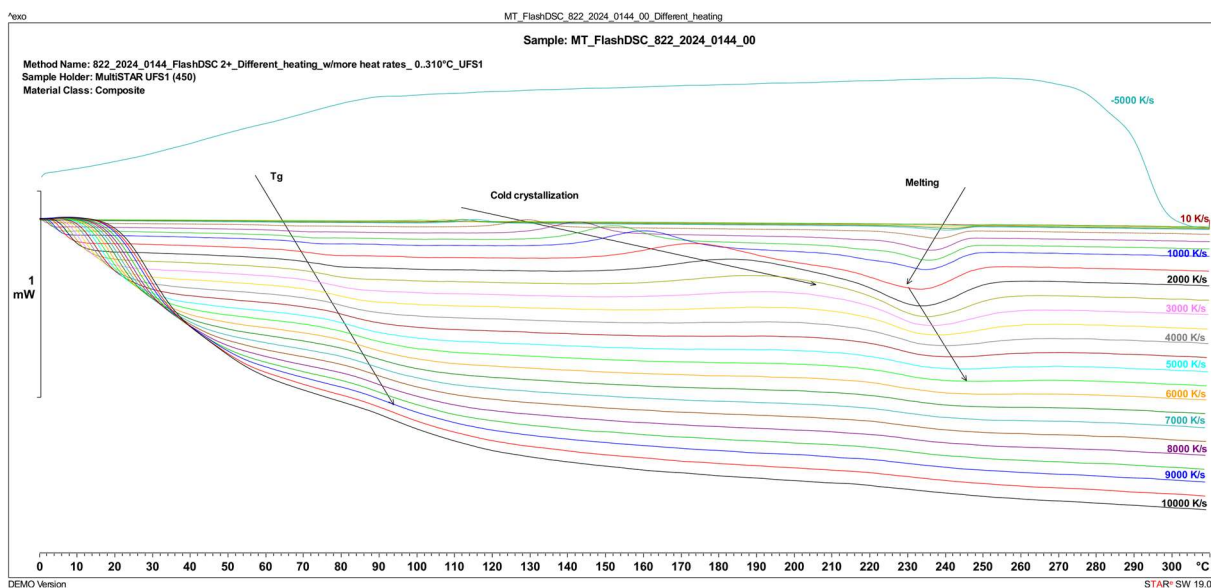


Slika 20: Evalvacija izbranih krivulj Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_16 pri različnih hitrostih ohlajanja

Metoda z različnimi hitrostmi segrevanja

Na podlagi kritične hitrosti ohlajanja vzorca 822_2024_0144_00, določene s prvo metodo, ki znaša -5000 °C/s , smo to hitrost ohlajanja uporabili tudi v drugi metodi, skupaj z različnimi hitrostmi segrevanja pri ponavljajoči se hitrosti ohlajanja. S tem smo zagotovili, da med ohlajanjem ni prišlo do kristalizacije vzorca oziroma da je bila ta čim manjša. S tako zastavljeno metodo lahko primerjamo spremembe vzorca, ki so posledica izključno vpliva različnih hitrosti segrevanja.

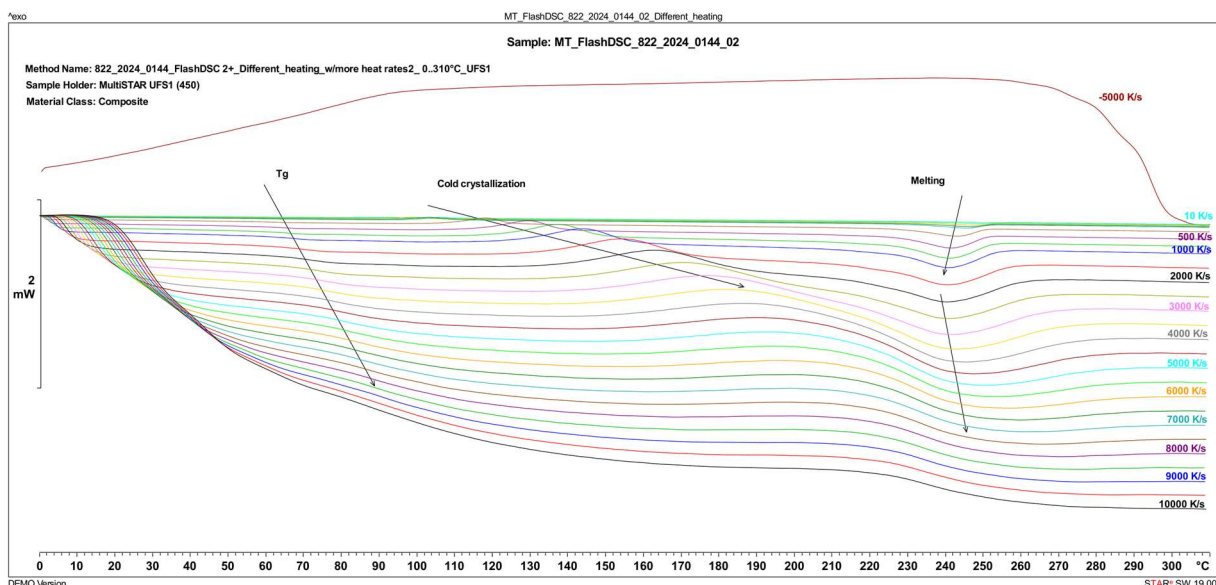
Evalvacija vzorca 822_2024_0144_00 (slika 21) prikazuje, kako se temperatura steklastega prehoda premika proti višjim temperaturam z naraščanjem hitrosti segrevanja vzorca. Podoben odziv opazimo tudi pri hladni kristalizaciji, le da je premik temperature še izrazitejši. Z večanjem hitrosti segrevanja hladna kristalizacija postopoma izginja in se pri krivulji 4500 °C/s združi s taljenjem. Temperatura taljenja vzorca se z večanjem hitrosti segrevanja najprej zmanjšuje; pri krivulji 1500 °C/s se trend spremeni in temperatura taljenja začne ponovno naraščati z večanjem hitrosti segrevanja. Če vzorec segrejemo zelo hitro, taljenja kristalinične faze materiala več ne opazimo. To nam omogoči interpretacijo obnašanja vzorca kot popolnoma amorfni material. Če vzorec segrevamo prepočasi, ima dovolj časa da kristalizira, medtem ko pri prehitrem segrevanju tvori le amorfno obliko.



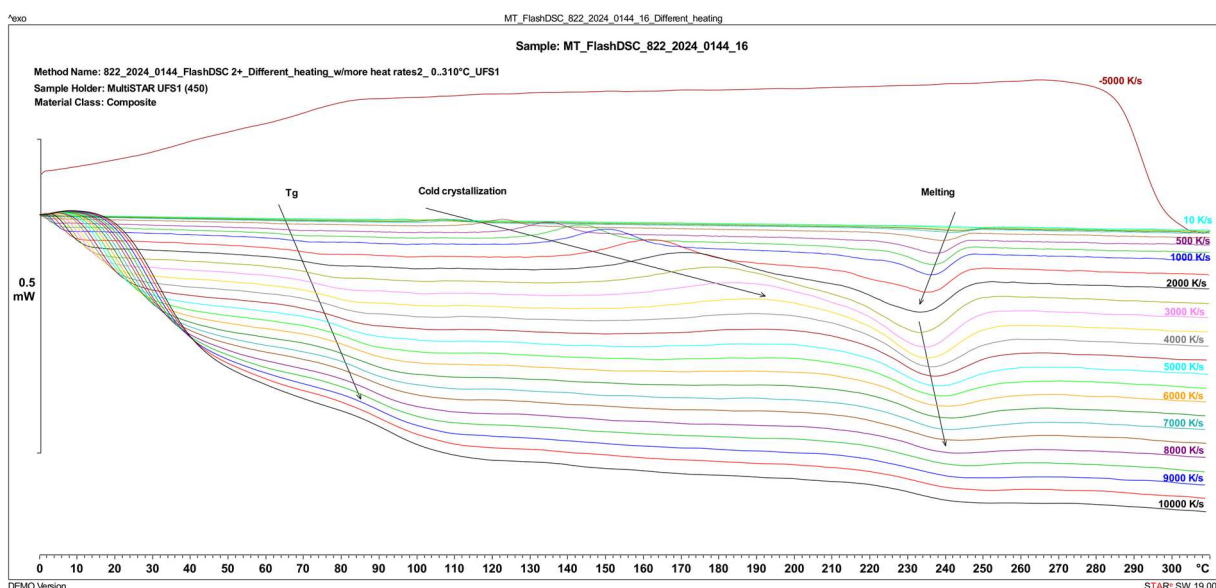
Slika 21: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_00 pri različnih hitrostih segrevanja

Pri primerjavi krivulj vzorcev 822_2024_0144_00, 822_2024_0144_02 (slika 22) in 822_2024_0144_16 (slika 23) je mogoče opaziti, da vsi vzorci kažejo podoben trend obnašanja. Največje razlike se pojavijo pri premiku temperatur hladne kristalizacije in taljenja glede na hitrost segrevanja. Pri vzorcu 822_2024_0144_02 so temperature hladne kristalizacije pomaknjene proti nižjim vrednostim v primerjavi z vzorcema 822_2024_0144_16 in 822_2024_0144_00. Poleg tega opazimo, da se temperatura

tališča pri vzorcu 822_2024_0144_02 manj izrazito spreminja s hitrostjo segrevanja kot pri preostalih dveh vzorcih.



Slika 22: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_02 pri različnih hitrostih segrevanja



Slika 23: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_16 pri različnih hitrostih segrevanja

Na podlagi rezultatov lahko povzamemo, da vzorca 822_2024_0144_02 in 822_2024_0144_16 zaradi dodatka poliestrskega mlevca kljub predhodnemu hitremu ohlajanju še vedno kristalizirata med počasnejšim segrevanjem. Kot smo že omenili, dodatek poliestrskega mlevca očitno izboljša nastanek kristalinične faze PA66. Pri vzorcu 822_2024_0144_16, ki poleg poliestrskega mlevca vsebuje tudi duroplastični odpad, kompatibilizator in drsno sredstvo, je opazen izrazitejši prevoj krivulje v

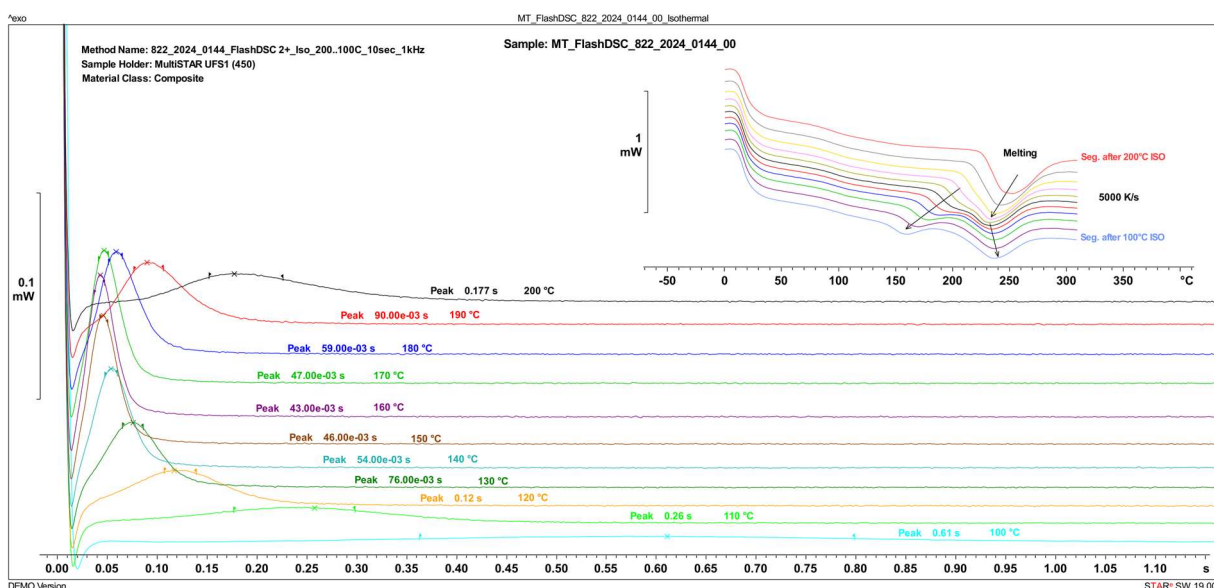
območju T_g PA66. To nakazuje, da ojačevalo in dodatki vplivajo na povečanje amorfnega deleža v primerjavi z vzorcem 822_2024_0144_02.

Metoda z izotermnimi segmenti pri različnih temperaturah

V tretjem sklopu meritev vzorcev smo raziskovali odziv kristalizacije materiala pri izotermnih segmentih z različnimi temperaturami. Metoda je zastavljena tako, da pred vsakim izotermnim segmentom izvedemo zelo hiter segment segrevanja, ki izbriše termično zgodovina materiala in prepreči hladno kristalizacijo. Sledi 10-sekundni segment pri konstantni temperaturi, med katerim material v določenem trenutku kristalizira. Hitrost kristalizacije posameznega vzorca določimo s primerjavo časov kristalizacijskih vrhov v izotermnih segmentih. Po izotermnem segmentu smo vzorce ohlajali s hitrostjo $-10.000\text{ }^{\circ}\text{C/s}$, da bi preprečili dodatne spremembe materiala, kot je nadaljnja kristalizacija.

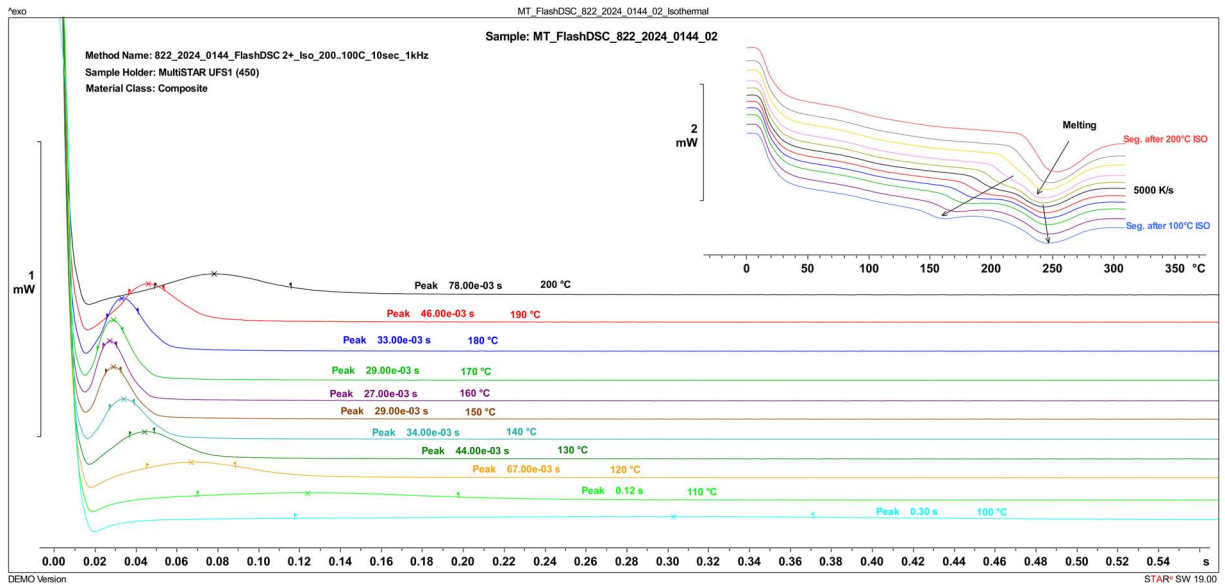
Prvo izotermno temperaturo ($200\text{ }^{\circ}\text{C}$) smo izbrali na podlagi običajnih DSC meritev vzorca 822_2024_0144_00, saj predstavlja temperaturo tik pred začetkom taljenja. Z izotermnimi segmenti v temperaturnem območju od $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ do $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ smo pridobili koristne rezultate, ki jasno prikazujejo čase kristalizacije pri različnih temperaturah. Na podlagi teh rezultatov lahko grafično prikažemo odvisnost časa kristalizacije od temperature. Poleg časov kristalizacij lahko interpretiramo tudi krivulje segrevanja, ki ponazarjajo tip kristalizacije.

Slika 24 prikazuje evalvacijo vzorca 822_2024_0144_00 z določenimi časi vrhov kristalizacij pri različnih izotermnih segmentih. Opazna je ustrezna razporeditev časov vrhov kristalizacije; čas se krajša z znižanjem izotermne temperature od $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ proti $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ in nato povečuje z znižanjem od $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ proti $100\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na nekaterih krivuljah segrevanja je mogoče opaziti dvojne vrhove taljenja kristaliničnih faz, ki so nastali v času izotermnega segmenta. Pri višjih izotermnih temperaturah smo ustvarili eno vrsto kristalov (kar se kaže z enim vrhom taljenja), medtem ko sta se pri približno $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ začeli tvoriti dve vrsti kristalov (zaznamo dva vrha taljenja). Z nadaljnjim znižanjem izotermne temperature se vrhova taljenja obeh vrst kristalov vedno bolj oddaljujeta.

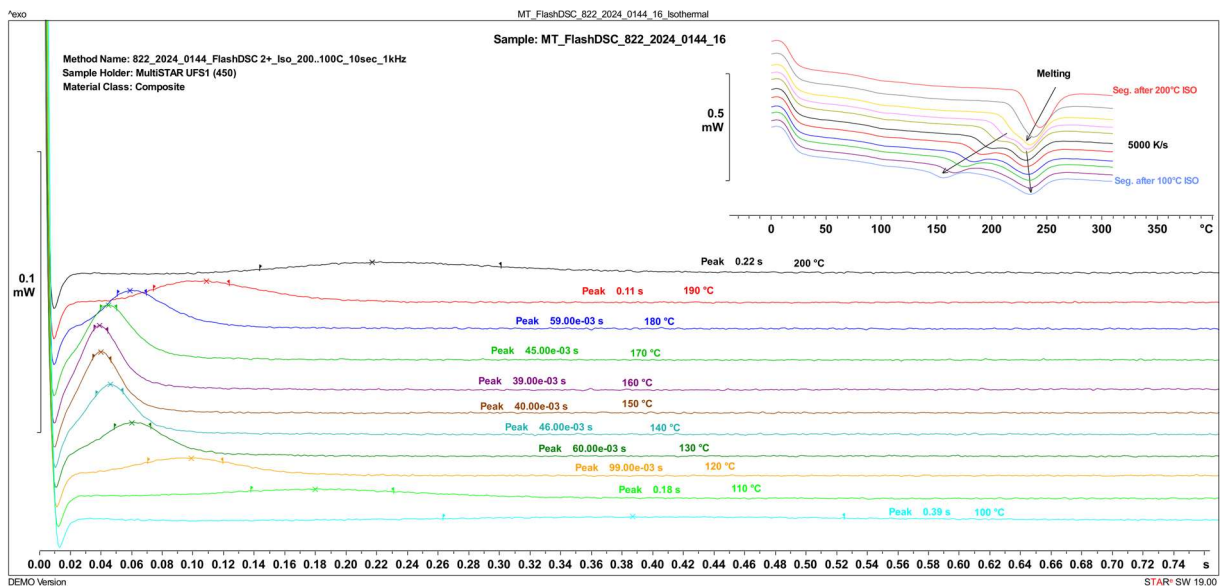


Slika 24: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_00 pri različnih izotermnih segmentih

Tabela 22 prikazuje čase vrhov kristalizacij vzorcev 822_2024_0144_00, 822_2024_0144_02 (slika 25) in 822_2024_0144_16 (slika 26) pri posameznih izotermnih temperaturah. Mogoče je opaziti znatno krajše čase vrhov kristalizacije pri vzorcu 822_2024_0144_02 v primerjavi z ostalima vzorcema. Krajši časi kristalizacij so posledica dodatka recikliranega poliestra, ki deluje kot nukleacijsko sredstvo in pospešuje proces kristalizacije kompozita. Opaziti je mogoče, da so časi kristalizacij vzorca 822_2024_0144_16 pri temperaturah 200 °C in 190 °C daljši kot časi kristalizacij vzorca 822_2024_0144_00, čeprav vzorec 822_2024_0144_16 tudi vsebuje nukleacijsko sredstvo. Pri izotermni temperaturi 180 °C sta vrednosti enaki, nato pa kristalizacija pri vzorcu 822_2024_0144_16 poteka hitreje v območju izotermnih temperatur od 170 °C do 100 °C, kar je bilo tudi pričakovano. Rezultate primerjav časov vrhov kristalizacij med vzorci po navadi predstavimo tudi z grafom odvisnosti časa vrha kristalizacije od temperature, ki je prikazan na sliki 27.



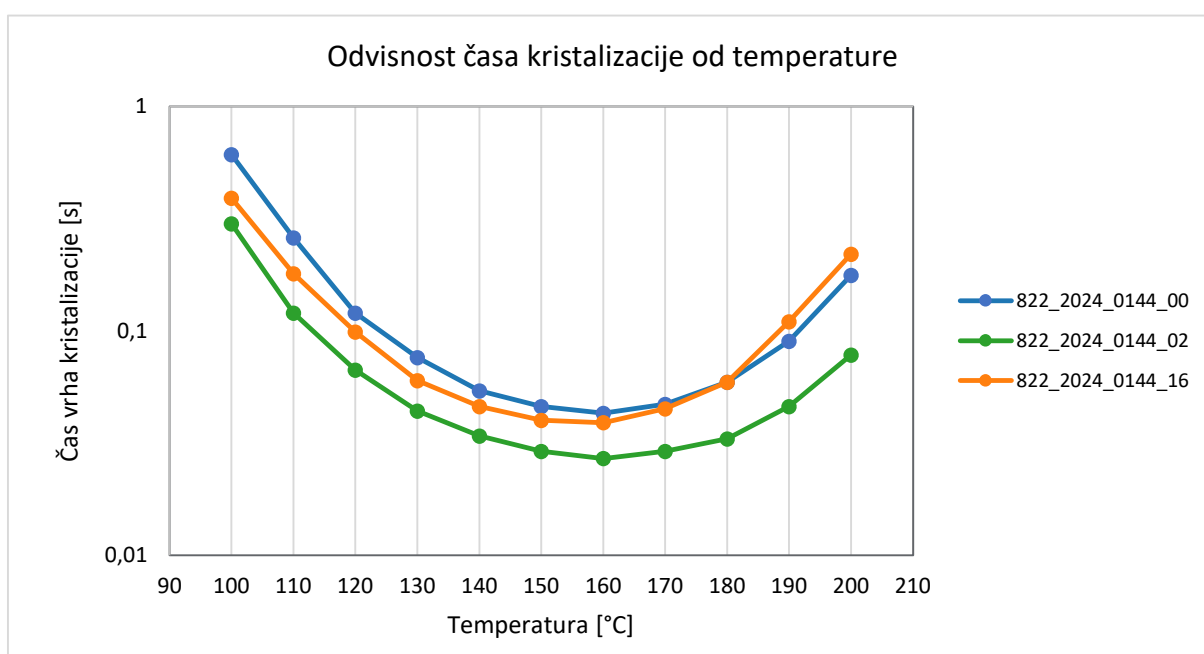
Slika 25: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_02 pri različnih izotermnih segmentih



Slika 26: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_16 pri različnih izotermnih segmentih

Tabela 22: Časi vrhov kristalizacij pri različnih izotermnih temperaturah

	822_2024_0144_00	822_2024_0144_02	822_2024_0144_16
Temperatura [°C]	Čas [s]	Čas [s]	Čas [s]
200	0,177	7,80E-02	0,22
190	9,00E-02	4,60E-02	0,11
180	5,90E-02	3,30E-02	5,90E-02
170	4,70E-02	2,90E-02	4,50E-02
160	4,30E-02	2,70E-02	3,90E-02
150	4,60E-02	2,90E-02	4,00E-02
140	5,40E-02	3,40E-02	4,60E-02
130	7,60E-02	4,40E-02	6,00E-02
120	0,12	6,70E-02	9,90E-02
110	0,26	0,12	0,18
100	0,61	0,3	0,39



Slika 27: Graf odvisnosti časa vrha kristalizacije od temperature

4.2 Termogravimetrična analiza (TGA)

Razpad vzorcev smo analizirali s termogravimetrično analizo (TGA) po postopku, opisanem v eksperimentalnem delu. Opazovali smo spremembo mase vzorce z naraščanjem temperature in s prehodom iz inertne v oksidativno atmosfero. Tako smo izvedli večstopenjski proces razgradnje in določili termično stabilnost ter deleže nekaterih komponent novonastalega kompozita. Tabela 23 prikazuje rezultate TGA meritev, izvedenih na FTPO, medtem ko tabela 24 prikazuje rezultate TGA meritev, izvedenih v podjetju Mettler Toledo. Priloga 4 (slike 107 – 142) vsebuje slike evalvacij TGA meritev vseh vzorcev.

Tabela 23: Rezultati termogravimetrične analize (TGA) vzorcev (FTPO)

Vzorec	Evaporacija [%]	T _{d1} [°C]	Razpad 1 [%]	T _{d2} [°C]	Razpad 2 [%]	Celokupni razpad [%]	Ostaneek [%]
822_2024_0144_00	2,1	456,1	82,2	559,8	4,0	88,3	11,7
822_2024_0144_01	1,7	455,9	81,4	559,1	3,6	86,6	13,4
822_2024_0144_02	1,5	439,1	82,1	561,4	2,6	86,2	13,8
822_2024_0144_03	1,6	428,7	82,3	561,2	1,7	85,6	14,4
822_2024_0144_04	1,7	412,9	79,0	563,4	4,0	84,6	15,4
822_2024_0144_05	1,8	408,0	64,7	560,8	2,7	69,2	30,8
822_2024_0144_06	1,7	399,6	70,6	563,6	3,7	76,1	23,9
822_2024_0144_07	1,6	406,5	65,9	564,7	2,3	69,8	30,2
822_2024_0144_08	1,6	405,9	65,5	561,1	1,9	69,1	30,9
822_2024_0144_09	1,4	404,9	66,4	565,3	1,9	69,7	30,3
822_2024_0144_10	1,8	406,7	67,2	560,5	1,9	70,9	29,1
822_2024_0144_11	1,8	412,0	69,0	559,3	2,4	73,2	26,8
822_2024_0144_12	1,7	409,3	64,8	569,8	3,9	70,4	29,6
822_2024_0144_13	1,8	407,1	66,6	563,8	2,1	70,6	29,4
822_2024_0144_14	2,0	408,1	67,0	561,3	1,9	70,9	29,1
822_2024_0144_15	1,8	406,4	66,0	563,3	1,8	69,5	30,5
822_2024_0144_16	1,6	406,4	69,2	560,6	1,9	72,7	27,3
822_2024_0144_17	1,5	412,4	66,1	563,6	2,8	70,4	29,6

Tabela 24: Rezultati termogravimetrične analize (TGA) vzorcev (Mettler Toledo)

Vzorec	Evaporacija [%]	T _{d1} [°C]	Razpad 1 [%]	T _{d2} [°C]	Razpad 2 [%]	Celokupni razpad [%]	Ostaneek [%]
822_2024_0144_00	1,3	452,6	79,7	551,7	4,2	85,2	14,8
822_2024_0144_01	1,1	438,7	80,0	553,2	3,8	84,9	15,1
822_2024_0144_02	1,3	435,8	80,1	552,4	3,6	85,0	15,0
822_2024_0144_03	1,4	442,0	79,4	552,7	4,1	84,9	15,1
822_2024_0144_04	1,4	413,1	78,5	552,9	3,9	83,8	16,2
822_2024_0144_05	1,2	405,3	63,0	552,2	4,3	68,5	31,5
822_2024_0144_06	1,4	396,4	69,9	551,8	4,3	75,5	24,5
822_2024_0144_07	1,2	409,4	63,6	553,0	4,5	69,2	30,8
822_2024_0144_08	1,1	408,8	62,4	553,0	4,5	68,0	32,0
822_2024_0144_09	1,2	409,1	63,5	552,6	4,2	68,9	31,1
822_2024_0144_10	1,3	411,1	63,9	552,4	4,5	69,6	30,4
822_2024_0144_11	1,3	410,2	67,2	551,3	3,5	72,0	28,0
822_2024_0144_12	1,0	426,3	64,9	550,4	3,2	69,1	30,9
822_2024_0144_13	1,1	408,1	64,4	552,2	3,9	69,4	30,6
822_2024_0144_14	1,2	411,1	65,1	552,0	3,5	69,8	30,3
822_2024_0144_15	1,1	408,4	63,5	551,9	3,9	68,5	31,5
822_2024_0144_16	1,2	413,6	66,3	552,1	4,5	71,9	28,1
822_2024_0144_17	1,3	410,9	63,8	552,4	4,7	69,8	30,2

Razpad vzorcev je pri vseh vzorcih potekal po podobnem trendu. Na začetku, v temperaturnem območju do približno 240 °C, med meritvami pride do manjše izgube mase vzorca zaradi izhlapevanja vode in hlapnih spojin. Prvi razpad kompozita, ki predstavlja največji padec mase, poteka pod dušikom, kar kaže na razgradnjo organskega materiala. Drugi razpad kompozita nastopi, ko je vzorec pri 550 °C izpostavljen kisiku, kar kaže na izgorevanje preostalega ogljika. Končni ostanek po razgradnji sestavljajo termično stabilne anorganske snovi, ki v našem primeru predstavljajo steklena vlakna.

Pri primerjavi rezultatov vzorcev opazimo, da je delež evaporacije med vzorci podoben, pri čemer so razlike majhne. Delež prvega razpada (razpad 1) v inertni atmosferi je večji pri vzorcih od 822_2024_0144_00 do vključno 822_2024_0144_04 in manjši pri vzorcih, ki vsebujejo duroplastični odpad vetrnih elektrarn. Pri vzorcih z dodatkom duroplastičnega odpada smo izmerili nižjo temperaturo prvega razpada (T_{d1}), kar je posledica zgodnejše degradacije epoksidne matrice. Poleg tega vsebujejo večje količine steklenih vlaken, kar prispeva k manjšemu deležu prve degradacije (razpad 1).

Matrica PA66 se skoraj popolnoma razgradi med prvo degradacijo (razpad 1) in pusti minimalne ostanke, ki so lahko podvrženi nadaljnji razgradnji. Referenčni vzorec (822_2024_0144_00), ki vsebuje le matrico PA66 s steklenimi vlakni, ima najvišjo temperaturo prve degradacije (T_{d1}), kar kaže na visoko toplotno stabilnost kompozita. Med prvim razpadom matrice PA66 nastajajo saje, ki pri drugem razpadu (razpad 2) reagirajo s kisikom.

Poliestrski mlevec s steklenimi vlakni, drsno sredstvo in kompatibilizator nimajo pomembnega vpliva na razpad novonastalega kompozita, saj rezultati razpadov različnih vzorcev ne kažejo statistično značilnih razlik. Poliestrski mlevec prispeva k večjemu deležu steklenih vlaken, kar je vidno iz deleža ostanka, ki se povečuje z vsebnostjo mlevca.

4.3 Natezni testi

Natezne preizkuse smo izvedli po postopku, ki je podrobneje predstavljen v eksperimentalnem delu. Izmerjene vrednosti petih meritev posamezne serije vzorcev smo statistično obdelali. Tabela 25 prikazuje rezultate aritmetične sredine nateznega E modula (E_t), natezne trdnosti (σ_m), raztezka pri natezni trdnosti (ϵ_m) in raztezka pri pretrgu (ϵ_{tb}), izračunanih iz petih meritev vzorcev. V prilogi 5 (slike 143 – 160) so slike diagramov nateznih testov vseh vzorcev. V naslednjih podpoglavjih so opisane interpretacije rezultatov za vsako vrednost.

Tabela 25: Rezultati nateznih preizkusov

Vzorec	E_t [GPa]	σ_m [MPa]	ϵ_m [%]	ϵ_{tb} [%]
822_2024_0144_00	4,73	85,1	4,15	4,15
822_2024_0144_01	4,74	85,1	4,55	4,55
822_2024_0144_02	4,72	88,6	4,84	4,84
822_2024_0144_03	4,04	79,5	4,48	4,48
822_2024_0144_04	4,28	81,9	4,54	4,54
822_2024_0144_05	7,03	90,7	4,78	5,27
822_2024_0144_06	6,21	88,8	4,16	4,16
822_2024_0144_07	7,20	90,6	4,82	5,35
822_2024_0144_08	7,07	88,5	5,22	5,61
822_2024_0144_09	7,06	89,5	5,23	5,61
822_2024_0144_10	6,78	86,5	5,34	5,91
822_2024_0144_11	6,72	89,7	4,75	5,16
822_2024_0144_12	6,89	90,5	4,58	5,04
822_2024_0144_13	6,39	91,1	4,10	4,43
822_2024_0144_14	6,07	90,3	4,26	4,66
822_2024_0144_15	6,39	87,5	4,38	4,82
822_2024_0144_16	5,93	84,6	5,07	5,72
822_2024_0144_17	7,18	87,5	4,63	5,15

Natezni E modul (E_t)

Izmerjene vrednosti nateznega E modula se gibljejo med 4,04 GPa in 7,20 GPa. Višje vrednosti smo izmerili pri vzorcih od 822_2024_0144_05 do vključno 822_2024_0144_17, ki vsebujejo duroplastični odpad vetrnih elektrarn (epoksi matrica s steklenimi vlakni), medtem ko so nižje vrednosti značilne za vzorce brez ojačevala (822_2024_0144_00 do vključno 822_2024_0144_04). Kombinacija matrice PA66, duroplastičnega odpada in nižje vsebnosti poliestrskega mlevca (822_2024_0144_07) je imela najvišjo izmerjeno vrednost nateznega E modula (7,20 GPa), kar pomeni, da se vzorec obnaša najbolj togo.

Vsi vzorci, pri katerih večinski delež sestavlja matrica PA66 s steklenimi vlakni, so imeli najnižje izmerjene vrednosti nateznega E modula. To lahko pripišemo manjšemu deležu steklenih vlaken. Med vzorci z nižjo vsebnostjo steklenih vlaken je imel najvišjo vrednost nateznega modula E vzorec 822_2024_0144_01 (4,74 GPa), ki kot ojačevalo vsebuje 0,1 ut.% poliestrskega mlevca brez dodatkov (drsnostno sredstvo in kompatibilizator).

Dodatek poliestrskega mlevca v manjših količinah (0,1 ut.%) poveča natezni modul E v primerjavi z dodatkom v večjih količinah (0,5 ut.%). Ta trend ne velja le pri vzorcih z dodatkom duroplastičnega odpada in kompatibilizatorja (822_2024_0144_13, 822_2024_0144_14) ter pri vzorcih z vsemi ojačevali in dodatki (822_2024_0144_15,

822_2024_0144_16). Dodatek poliestrskega mlevca matrici (822_2024_0144_01 in 822_2024_0144_02) bistveno ne izboljša nateznega E modula, saj so vrednosti podobne kot pri referenčnem vzorcu (822_2024_0144_00).

Pri primerjavi kombinacij vzorcev z dodatkom kompatibilizatorja z enakimi vzorci brez dodatka kompatibilizatorja opazimo trend zniževanja nateznega E modula. Modul se pri vzorcu 822_2024_0144_12 rahlo poveča (za 0,17 GPa), medtem ko ostane pri vzorcu 822_2024_0144_15 nespremenjen.

Drsno sredstvo vpliva na natezni modul E podobno kot kompatibilizator in ga pri vzorcih z enako sestavo praviloma znižuje. Izjema je vzorec 822_2024_0144_12, pri katerem smo zaznali povečanje modula za 0,68 GPa.

Zaključimo lahko, da dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn znatno poveča vrednosti nateznega E modula v novonastalih kompozitih. Vpliv poliestrskega mlevca je manjši in ne poveča togosti materiala tako izrazito kot duroplastični odpad. Dodatka, kot sta kompatibilizator in drsno sredstvo, imata nasproten učinek, saj pri večini vzorcev zmanjšujeta natezni E modul.

Natezna trdnost (σ_m)

Najnižjo vrednost natezne trdnosti smo izmerili vzorcu 822_2024_0144_03 (79,5 MPa), medtem ko smo najvišjo natezno trdnost izmerili vzorcu 822_2024_0144_13 (91,1 MPa). Trend je podoben kot pri izmerjenih vrednostih nateznega E modula, saj imajo skoraj vsi vzorci, ki vsebujejo duroplastični odpad vetrnih elektrarn (od 822_2024_0144_05 dalje), višjo natezno trdnost. Kljub temu je vzorec 822_2024_0144_16 dosegel nižjo natezno trdnost kot večina vzorcev brez dodanega duroplastičnega odpada. Referenčni vzorec 822_2024_0144_00, ki vsebuje samo PA66 s steklenimi vlakni, ima vrednost natezne trdnosti nižjo od povprečja vseh izmerjenih vzorcev, ki znaša 87,6 MPa.

Dodatek duroplastičnega odpada pozitivno vpliva na natezno trdnost, saj smo pri vseh vzorcih s tem ojačevalom izmerili višje vrednosti v primerjavi z enakimi vzorci brez dodanega ojačevala. Izjema je vzorec 822_2024_0144_08, ki ima kljub dodanemu duroplastičnemu odpadu nižjo vrednost natezne trdnosti. V povprečju imajo vzorci z dodanim duroplastičnim odpadom vetrnih elektrarn višjo natezno trdnost (88,9 MPa) kot vzorci brez ojačevala (84,0 MPa).

Pri dodatku poliestrskega mlevca k matrici PA66 s steklenimi vlakni se natezna trdnost poveča le pri večjem masnem deležu. Tako se natezna trdnost poveča z 85,1 MPa (822_2024_0144_00) na 88,6 MPa (822_2024_0144_02). Pri vzorcih z dodanim duroplastičnim odpadom vetrnih elektrarn se je izkazalo, da manjši delež poliestrskega mlevca (0,1 ut.%) ugodneje vpliva na natezno trdnost kot večji delež (0,5 ut.%). Kljub temu manjša količina poliestrskega mlevca izboljša natezno trdnost le v kombinaciji z

duroplastičnim odpadom in kompatibilizatorjem (822_2024_0144_09) ali z duroplastičnim odpadom in drsnim sredstvom (822_2024_0144_13).

Dodatek kompatibilizatorja v večini primerjav ni izboljšal natezne trdnosti, razen pri primerjavi vzorcev 822_2024_0144_11 in 822_2024_0144_12, kjer je ob prisotnosti matrice PA66, duroplastičnega odpada in drsnega sredstva kompatibilizator povečal natezno trdnost za 0,8 MPa.

Dršno sredstvo je bolj vplivalo na povečanje vrednosti natezne trdnosti kot na povečanje nateznega E modula. Povečanje smo opazili pri treh od šestih vzorcev. Izboljšalo je lastnosti pri vzorcu 822_2024_0144_12, ki vsebuje kombinacijo duroplastičnega odpada in kompatibilizatorja. Prav tako je uspešno povečalo natezno trdnost pri vzorcu z duroplastičnim odpadom in nižjo vsebnostjo poliestrskega mlevca, saj se je ta povečala z 90,6 MPa (822_2024_0144_07) na 91,1 MPa (822_2024_0144_13). Podoben učinek je imelo tudi pri kompozitu z duroplastičnim odpadom, večjo vsebnostjo poliestrskega mlevca in dodatkom kompatibilizatorja, kjer se je natezna trdnost povečala z 88,5 MPa (822_2024_0144_08) na 90,3 MPa (822_2024_0144_14).

Raztezek pri natezni trdnosti (ϵ_m)

Rezultati raztezka pri natezni trdnosti se gibljejo v območju med 4,10 % in 5,34 %, kjer je povprečna vrednost raztezka vzorcev 4,66 %. Dodatek duroplastičnega odpada je vedno povečal vrednost raztezka pri natezni trdnosti v primerjavi z enakimi vzorci brez tega dodatka.

Dodatek poliestrskega mlevca v večjih količinah je povzročil višje vrednosti raztezka pri natezni trdnosti v primerjavi z dodatkom v manjših količinah. Izjema sta vzorca 822_2024_0144_13 in 822_2024_0144_14, kjer so bile vrednosti nižje zaradi kombinacije duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn in zdrsnega sredstva.

Dodatek kompatibilizatorja je povečal raztezek pri natezni trdnosti le pri vzorcih, ki so vsebovali kombinacijo duroplastičnega odpada in poliestrskega mlevca (822_2024_0144_09, 822_2024_0144_10, 822_2024_0144_15 in 822_2024_0144_16).

Dršno sredstvo je v vseh primerih znižalo raztezek pri natezni trdnosti, razen pri vzorcu 822_2024_0144_12, ki je vseboval dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn in kompatibilizatorja.

Raztezek pri pretrgu (ϵ_{tb})

Območje izmerjenih vrednosti raztezka pri pretrgu vzorcev se giblje med 4,15 % in 5,91 %. Pri referenčnem vzorcu 822_2024_0144_00 smo izmerili enako vrednost

raztezka pri pretrgu kot pri natezni trdnosti, in sicer 4,15 %. Ta vrednost je nižja od povprečne vrednosti raztezka pri pretrgu vseh vzorcev, ki znaša 4,97 %.

Dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn kaže trend povečanja raztezka pri pretrgu pri vseh vzorcih. Največjo vrednost raztezka smo izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_10, ki znaša 5,91 %.

Dodatek poliestrskega mlevca v večji količini (0,5 ut.%) je pri večini vzorcev povečal vrednost raztezka pri pretrgu. Izjema je kombinacija z duroplastičnim odpadom in drsnim sredstvom, kjer je bila vrednost nižja (822_2024_0144_14). Podoben trend opazamo tudi pri dodatku v manjši količini (0,1 ut.%), saj je znižal raztezek pri vzorcu 822_2024_0144_13 in tudi pri 822_2024_0144_15.

Kompatibilizator je povečal vrednost raztezka v kombinaciji z duroplastičnim odpadom in poliestrskim mlevcem (822_2024_0144_09 in 822_2024_0144_10) ter v kombinaciji z duroplastičnim odpadom, poliestrskim mlevcem in drsnim sredstvom (822_2024_0144_15 in 822_2024_0144_16).

Drsno sredstvo je v večini primerov zmanjšalo raztezek pri pretrgu, razen pri vzorcu 822_2024_0144_12, kjer je bila vrednost povečana za 0,88 %.

Povzetek nateznih preizkusov

Najvišje vrednosti so bile izmerjene pri vzorcih z duroplastičnim odpadom vetrnih elektrarn, medtem ko so imeli vzorci brez ojačeval najnižje vrednosti. Najvišjo vrednost (7,20 GPa) je imel vzorec s kombinacijo matrice PA66, duroplastičnega odpada in nižje vsebnosti poliestrskega mlevca (822_2024_0144_07). Vzorci z večinskim deležem matrice PA66 s steklenimi vlakni so imeli najnižje vrednosti zaradi manjšega deleža steklenih vlaken. Dodatek poliestrskega mlevca v manjših količinah (0,1 ut.%) je bil bolj učinkovit pri povečanju nateznega E modula, vendar to ni veljalo za vse kombinacije. Kompatibilizator in drsno sredstvo sta v večini primerov znižala natezni E modul.

Najvišja natezna trdnost (91,1 MPa) je bila izmerjena pri vzorcu 822_2024_0144_13, najnižja (79,5 MPa) pa pri 822_2024_0144_03. Večina vzorcev z duroplastičnim odpadom je imela višjo natezno trdnost, čeprav so nekateri vzorci z dodanim duroplastičnim odpadom (npr. 822_2024_0144_08) dosegli nižjo vrednost od pričakovane. Dodatek večje količine (0,5 ut.%) poliestrskega mlevca je povišal natezno trdnost, z izjemo določenih kombinacij z drsnim sredstvom. Kompatibilizator je večinoma negativno vplival na natezno trdnost, razen pri kombinaciji z duroplastičnim odpadom in drsnim sredstvom. Drsno sredstvo je imelo bolj izrazit vpliv na povečanje natezne trdnosti kot na natezni E modul.

Vrednosti raztezka pri natezni trdnosti so znašale med 4,10 % in 5,34 %, s povprečno vrednostjo 4,66 %. Dodatek duroplastičnega odpada je povečal raztezek pri natezni

trdnosti, prav tako tudi večja količina poliestrskega mlevca. Izjema sta vzorca 822_2024_0144_13 in 822_2024_0144_14, kjer je bil raztezek nižji zaradi kombinacije s duroplastičnim odpadom in drsnim sredstvom. Kompatibilizator je povečal raztezek le v kombinaciji s poliestrskim mlevcem in duroplastičnim odpadom, medtem ko ga je drsno sredstvo večinoma znižalo.

Raztezek pri pretrgu se je gibal med 4,15 % in 5,91 %. Duroplastični odpad je povečal raztezek pri pretrgu pri vseh vzorcih, največ pri 822_2024_0144_10 (5,91 %). Dodatek poliestrskega mlevca v večji količini (0,5 ut.%) je povečal vrednost raztezka pri pretrgu pri večini vzorcev, razen v kombinaciji z duroplastičnim odpadom in drsnim sredstvom (822_2024_0144_14). Podoben trend je opažen tudi pri dodatku v manjši količini (0,1 ut.%), saj je znižal raztezek pri 822_2024_0144_13 in 822_2024_0144_15. Kompatibilizator je povečal raztezek pri pretrgu le v kombinaciji z duroplastičnim odpadom in poliestrskim mlevcem ter v kombinaciji z duroplastičnim odpadom, poliestrskim mlevcem in drsnim sredstvom. Drsno sredstvo je v večini primerov zmanjšalo raztezek pri pretrgu, razen pri vzorcu 822_2024_0144_12, kjer je bila vrednost povečana za 0,88 %.

4.4 Upogibni testi

Upogibne preizkuse vzorcev smo izvedli po postopku, opisanem v eksperimentalnem delu. Izmerjene vrednosti petih vzorcev iz iste serije smo analizirali in statistično obdelali. Tabela 26 vsebuje rezultate aritmetične sredine upogibnega E modula (E_f), maksimalne upogibne trdnosti (σ_{fM}) in upogibnega raztezka pri maksimalni upogibni trdnosti (ϵ_{fM}), izračunane na podlagi petih vzorcev. V prilogi 6 (slike 161 – 178) so slike diagramov upogibnih testov vseh vzorcev. V naslednjih podpoglavjih so opisane interpretacije rezultatov za vsako posamezno vrednost.

Tabela 26: Rezultati upogibnih preizkusov

Vzorec	E_f [GPa]	σ_{fM} [MPa]	ϵ_{fM} [%]
822_2024_0144_00	3,20	114,6	6,92
822_2024_0144_01	3,22	113,6	6,95
822_2024_0144_02	3,30	114,8	6,97
822_2024_0144_03	3,04	107,7	7,09
822_2024_0144_04	3,32	113,4	6,94
822_2024_0144_05	5,11	140,8	5,63
822_2024_0144_06	4,35	134,3	6,40
822_2024_0144_07	4,93	137,8	5,95
822_2024_0144_08	4,95	136,1	5,85
822_2024_0144_09	4,86	137,1	6,08
822_2024_0144_10	4,82	136,7	6,11
822_2024_0144_11	4,46	130,8	6,29
822_2024_0144_12	4,81	132,9	5,93
822_2024_0144_13	4,70	131,1	5,89
822_2024_0144_14	4,57	131,0	6,06
822_2024_0144_15	4,72	128,9	6,00
822_2024_0144_16	4,33	125,9	6,41
822_2024_0144_17	4,94	139,5	6,05

Upogibni E modul (E_f)

Pri primerjavi rezultatov vzorcev opazimo, da so vrednosti upogibnega E modula očitno nižje pri vzorcih, ki ne vsebujejo duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn (od 822_2024_0144_00 do vključno 822_2024_0144_04). Vrednosti vseh vzorcev se gibljejo med 3,04 in 5,11 GPa, pri čemer je aritmetična sredina 4,31 GPa.

Vzorci z dodatkom duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn imajo bistveno povišan upogibni E modul. Najvišjo vrednost (5,11 GPa) smo izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_05, ki vsebuje samo 30 ut.% duroplastičnega odpada (epoksi matrica s steklenimi vlakni). Višji delež steklenih vlaken torej učinkovito prispeva k povečanju modula in posledično k večji togosti vzorcev.

Dodatek poliestrskega mlevca nekoliko poveča upogibni E modul v kompozitih s PA66 matrico, vendar je njegov največji učinek opazen pri kompozitih s kombinacijo duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn in kompatibilizatorja (822_2024_0144_09, 822_2024_0144_10 in 822_2024_0144_17). Povečanje modula smo zaznali tudi pri vzorcih, kjer je namesto kompatibilizatorja dodano drsno sredstvo (822_2024_0144_13 in 822_2024_0144_14). V ostalih kombinacijah vzorcev poliestrski mlevcec ne vpliva na povečanje upogibnega E modula.

Kompatibilizator ne prispeva k povečanju upogibnega E modula, temveč deluje nasprotno. Očitnejše povečanje modula z dodatkom kompatibilizatorja je bilo zaznано le pri vzorcu 822_2024_0144_12, ki poleg kompatibilizatorja vsebuje tudi duroplastični odpad in drsno sredstvo.

Opazen je trend zniževanja upogibnega E modula pri dodajanju drsnega sredstva v kompozite. Modul je bil povečan le pri vzorcu 822_2024_0144_12, ki je sestavljen iz PA66, duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn, kompatibilizatorja in drsnega sredstva.

Maksimalna upogibna trdnost (σ_{FM})

Maksimalna upogibna trdnost vzorcev se giblje med 107,7 in 140,8 MPa, pri čemer povprečna vrednost znaša 128,17 MPa. Vzorcem brez dodanega duroplastičnega odpada (od 822_2024_0144_00 do vključno 822_2024_0144_04) smo izmerili nižje vrednosti maksimalne upogibne trdnosti od povprečja. Ta trend je podoben kot pri rezultatih upogibnega E modula.

Dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn kaže očitno povečanje maksimalne upogibne trdnosti. Najvišjo vrednost (140,80 MPa) smo izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_05, največje povečanje trdnosti pa smo zaznali pri primerjavi vzorca 822_2024_0144_03 z 822_2024_0144_17, kjer se je vrednost povečala za 31,80 MPa.

Poliestrski mavec v obeh masnih deležih poveča maksimalno upogibno trdnost kompozita, kadar je kombiniran z duroplastičnim odpadom in kompatibilizatorjem (822_2024_0144_09 in 822_2024_0144_10). V kombinaciji z duroplastičnim odpadom in drsnim sredstvom (822_2024_0144_13 in 822_2024_0144_14) se ta lastnost prav tako izboljša, vendar v manjši meri kot pri predhodno omenjeni kombinaciji. Večji vpliv na povečanje upogibne trdnosti ima manjši masni delež (0,1 ut.%) poliestrskega mlevca.

Dodatek kompatibilizatorja najbolj prispeva k povečanju maksimalne upogibne trdnosti pri vzorcu, ki vsebuje duroplastični odpad in drsno sredstvo (822_2024_0144_12). Povečanje trdnosti smo zaznali tudi pri vzorcu 822_2024_0144_17, ki vsebuje duroplastični odpad in manjši delež poliestrskega mlevca (0,1 ut.%), ter pri vzorcu 822_2024_0144_10, ki vsebuje duroplastični odpad in večji delež poliestrskega mlevca (0,5 ut.%).

Drsno sredstvo ne prispeva k izboljšanju maksimalne upogibne trdnosti pri nobenem od vzorcev. Dodatek drsnega sredstva poliamidu 66 v kombinaciji z ojačevali in kompatibilizatorjem (822_2024_0144_16) je znižal upogibno trdnost za 10,8 MPa, kar predstavlja največje znižanje med vsemi vzorci.

Upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti (ϵ_{FM})

Aritmetična sredina rezultatov upogibnega raztezka pri maksimalni upogibni trdnosti znaša 6,31 %, pri čemer smo vzorcu 822_2024_0144_05 izmerili najnižjo vrednost (5,63 %) in vzorcu 822_2024_0144_03 najvišjo vrednost (7,09 %).

Dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn je pri vseh kombinacijah vzorcev zmanjšal vrednost upogibnega raztezka. Največje znižanje (za 1,29 %) smo zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_05, ki je sestavljen iz matrice PA66 s steklenimi vlakni in dodatkom duroplastičnega odpada. Manjši delež steklenih vlaken prispeva k povečanju upogibnega raztezka pri pretrgu.

Uporaba poliestrskega mlevca kot ojačevala lahko vpliva tako na povečanje kot na zmanjšanje raztezka, pri čemer ni opazen jasen trend. V nekaterih primerih se raztezek poveča pri dodatku manjšega deleža, drugič pri večjem deležu poliestrskega mlevca. Največje povečanje vrednosti upogibnega raztezka (za 0,48 %) z dodatkom mlevca smo zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_16, ki poleg matrice PA66 vsebuje tudi dodatek duroplastičnega odpada, kompatibilizatorja in drsnega sredstva.

Dodatek kompatibilizatorja je povišal vrednosti raztezka pri vseh vzorcih, razen pri 822_2024_0144_04, ki vsebuje tudi poliestrski mavec, ter pri vzorcu 822_2024_0144_12, ki poleg duroplastičnega odpada vsebuje tudi drsno sredstvo.

Drsno sredstvo lahko tako poveča kot zmanjša upogibni raztezek. Vrednost je povečalo pri vzorcih 822_2024_0144_11, 822_2024_0144_14 in 822_2024_0144_16, medtem ko jo je zmanjšalo pri vzorcih 822_2024_0144_12, 822_2024_0144_13 in 822_2024_0144_15.

Povzetek upogibnih preizkusov

Vzorci, ki ne vsebujejo duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn, imajo nižje vrednosti upogibnega E modula. Nasprotno vpliva dodatek duroplastičnega odpada, ki bistveno poveča upogibni E modul, pri čemer je bila najvišja vrednost (5,11 GPa) izmerjena pri vzorcu 822_2024_0144_05. Poliestrski mavec le delno vpliva na povečanje modula, pri čemer je največji učinek opazen pri kombinaciji z duroplastičnim odpadom in kompatibilizatorjem. Kompatibilizator sam po sebi ne poveča upogibnega E modula; v nekaterih primerih ga celo zmanjša, medtem ko drsno sredstvo večinoma znižuje upogibni E modul, z izjemo vzorca 822_2024_0144_12, kjer je bil modul povišan.

Maksimalna upogibna trdnost vzorcev se giblje med 107,70 in 140,80 MPa, s povprečno vrednostjo 128,17 MPa. Dodatek duroplastičnega odpada povzroči očitno povečanje upogibne trdnosti, pri čemer je bila največja sprememba, izmerjena pri vzorcu 822_2024_0144_17. Poliestrski mavec poveča upogibno trdnost, še posebej v kombinaciji z duroplastičnim odpadom in kompatibilizatorjem. Kompatibilizator

izboljšša upogibno trdnost le v določenih primerih, medtem ko drsno sredstvo v večini primerov upogibno trdnost zmanjša.

Rezultati upogibnega raztezka se zmanjšajo pri vseh vzorcih, ki se jim doda duroplastični odpad vetrnih elektrarn. Povzamemo lahko, da večji delež steklenih vlaken v novonastalem kompozitu poveča lastnosti upogibnega E modula in maksimalne upogibne trdnosti ter zmanjša upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti. Učinek poliestrskega mlevca na vzorce ni enoten, saj lahko raztezek poveča ali zmanjša, odvisno od deleža in kombinacije materialov. Podoben trend pokaže drsno sredstvo, ki v nekaterih primerih poveča upogibni raztezek, a ga v drugih zmanjša. Kompatibilizator v večini vzorcev poveča vrednosti upogibnega raztezka pri maksimalni upogibni trdnosti.

4.5 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Termodinamične lastnosti vzorcev smo izmerili po postopku, opisanem v eksperimentalnem delu. Izmerjene krivulje dinamično mehanske analize smo evalvirali in rezultate predstavili v tabelah. Osredotočili smo se na lastnosti vzorcev, kot so togost v določenem temperaturnem območju in temperature steklastih prehodov materialov. V našem primeru smo lastnosti vzorcev primerjali pri temperaturah od 30 °C do temperature držanja oblike (HDT – »Heat Deflection Temperature«), ki se običajno določa v skladu s standardom ISO 75. Čeprav z DMA instrumentom ni mogoče natančno določiti HDT, lahko določimo temperaturo, pri kateri se togost materiala znatno zmanjša.

V tabeli 27 in tabeli 28 so predstavljeni rezultati meritev vzorcev, opravljenih na FTPO, medtem ko tabela 29 in tabela 30 prikazujeta rezultate meritev vzorcev, opravljenih v podjetju Mettler Toledo. Priloga 7 (slike 179 – 214) vsebuje slike evalvacij DMA meritev vseh vzorcev.

Tabela 27: Rezultati dinamično mehanske analize (DMA) vzorcev (FTPO)

Vzorec	Dinamični E' modul pri temperaturi:		Dinamični E' modul pri temperaturi:		Modul izgub E'' pri temperaturi:		Modul izgub E'' pri temperaturi:	
	[°C]	[GPa]	[°C]	[GPa]	[°C]	[MPa]	[°C]	[GPa]
822_2024_0144_00	30,0	3,234	237,4	0,501	42,6	183	/	/
822_2024_0144_01	30,0	3,050	237,5	0,500	39,9	183	/	/
822_2024_0144_02	30,0	3,376	236,2	0,504	48,6	192	/	/
822_2024_0144_03	30,0	2,958	236,0	0,503	31,2	184	/	/
822_2024_0144_04	30,0	3,272	237,0	0,503	45,8	188	/	/
822_2024_0144_05	30,0	4,195	249,9	0,509	46,8	241	121,7	0,086
822_2024_0144_06	30,0	3,835	249,1	0,501	43,2	211	117,2	0,065
822_2024_0144_07	30,0	4,099	249,3	0,507	40,9	231	121,4	0,082
822_2024_0144_08	30,0	4,278	249,9	0,515	40,8	242	121,0	0,087
822_2024_0144_09	30,0	4,296	249,8	0,519	40,8	238	115,7	0,085
822_2024_0144_10	30,0	4,174	250,0	0,514	42,0	236	115,0	0,083
822_2024_0144_11	30,0	4,053	249,5	0,503	41,6	226	/	/
822_2024_0144_12	30,0	4,229	249,8	0,518	43,6	236	/	/
822_2024_0144_13	30,0	4,107	249,7	0,519	42,0	228	/	/
822_2024_0144_14	30,0	4,205	249,6	0,525	44,5	231	/	/
822_2024_0144_15	30,0	4,415	249,9	0,540	41,1	248	/	/
822_2024_0144_16	30,0	4,085	249,8	0,508	38,5	236	/	/
822_2024_0144_17	30,0	4,203	250,0	0,513	40,2	238	115,4	0,082

Tabela 28: Rezultati dinamično mehanske analize (DMA) vzorcev (FTPO) (nadaljevanje)

Vzorec	Faktor izgub (tan δ) pri temperaturi:		Faktor izgub (tan δ) pri temperaturi:	
	[°C]	[-1]	[°C]	[-1]
822_2024_0144_00	59,1	0,093	/	/
822_2024_0144_01	58,5	0,094	/	/
822_2024_0144_02	59,4	0,098	/	/
822_2024_0144_03	57,8	0,090	/	/
822_2024_0144_04	58,7	0,096	/	/
822_2024_0144_05	57,3	0,087	126,1	0,064
822_2024_0144_06	59,1	0,085	120,8	0,051
822_2024_0144_07	57,2	0,083	125,9	0,061
822_2024_0144_08	57,2	0,083	125,3	0,064
822_2024_0144_09	58,1	0,081	122,0	0,061
822_2024_0144_10	57,8	0,083	122,6	0,060
822_2024_0144_11	57,9	0,084	123,9	0,057
822_2024_0144_12	58,1	0,083	121,5	0,060
822_2024_0144_13	57,7	0,081	122,8	0,061
822_2024_0144_14	57,7	0,082	123,5	0,059

Vzorec	Faktor izgub (tan δ) pri temperaturi:		Faktor izgub (tan δ) pri temperaturi:	
	[°C]	[-1]	[°C]	[-1]
822_2024_0144_15	56,8	0,082	120,8	0,062
822_2024_0144_16	57,3	0,083	120,4	0,056
822_2024_0144_17	57,4	0,081	122,4	0,059

Tabela 29: Rezultati dinamično mehanske analize (DMA) vzorcev (Mettler Toledo)

Vzorec	Dinamični E' modul pri temperaturi:		Dinamični E' modul pri temperaturi:		Modul izgub E'' pri temperaturi:		Modul izgub E'' pri temperaturi:	
	[°C]	[GPa]	[°C]	[GPa]	[°C]	[MPa]	[°C]	[GPa]
822_2024_0144_00	30,0	5,238	246,8	0,545	42,9	294	/	/
822_2024_0144_01	30,0	5,111	246,0	0,590	44,7	282	/	/
822_2024_0144_02	30,0	5,098	247,1	0,552	50,4	278	/	/
822_2024_0144_03	30,0	4,989	245,7	0,580	41,3	273	/	/
822_2024_0144_04	30,0	5,141	246,3	0,602	45,8	285	/	/
822_2024_0144_05	30,0	6,341	246,2	0,709	47,8	343	119,5	0,130
822_2024_0144_06	30,0	5,989	246,3	0,703	49,6	313	112,4	0,104
822_2024_0144_07	30,0	6,631	245,8	0,737	48,8	350	119,5	0,129
822_2024_0144_08	30,0	6,917	246,0	0,733	49,5	355	118,9	0,136
822_2024_0144_09	30,0	6,783	245,6	0,767	48,3	349	114,9	0,133
822_2024_0144_10	30,0	6,725	246,2	0,734	44,0	351	114,5	0,127
822_2024_0144_11	30,0	6,458	245,0	0,765	43,5	345	116,7	0,116
822_2024_0144_12	30,0	6,741	246,1	0,761	42,5	351	111,2	0,132
822_2024_0144_13	30,0	6,767	245,7	0,800	47,4	359	115,4	0,135
822_2024_0144_14	30,0	6,601	245,6	0,774	47,4	352	116,6	0,128
822_2024_0144_15	30,0	6,677	246,2	0,748	45,1	349	111,2	0,136
822_2024_0144_16	30,0	6,299	249,8	0,728	42,5	338	110,4	0,117
822_2024_0144_17	30,0	6,688	249,7	0,784	45,0	355	116,1	0,130

Tabela 30: Rezultati dinamično mehanske analize (DMA) vzorcev (Mettler Toledo)
(nadaljevanje)

Vzorec	Faktor izgub (tan δ) pri temperaturi:		Faktor izgub (tan δ) pri temperaturi:	
	[°C]	[-1]	[°C]	[-1]
822_2024_0144_00	58,3	0,095	/	/
822_2024_0144_01	60,6	0,094	/	/
822_2024_0144_02	60,1	0,094	/	/
822_2024_0144_03	62,5	0,088	/	/
822_2024_0144_04	60,4	0,092	/	/
822_2024_0144_05	60,4	0,085	126,1	0,064
822_2024_0144_06	61,2	0,083	120,8	0,052
822_2024_0144_07	61,5	0,083	127,2	0,062
822_2024_0144_08	61,7	0,080	125,9	0,065
822_2024_0144_09	61,5	0,079	123,4	0,062
822_2024_0144_10	61,3	0,080	123,2	0,060
822_2024_0144_11	62,8	0,081	125,1	0,057
822_2024_0144_12	61,1	0,078	121,3	0,060
822_2024_0144_13	61,4	0,080	123,6	0,060
822_2024_0144_14	61,5	0,081	124,7	0,060
822_2024_0144_15	58,8	0,077	119,4	0,062
822_2024_0144_16	61,0	0,081	121,2	0,056
822_2024_0144_17	61,3	0,078	123,6	0,059

Dinamični E' modul

Iz tabel je razvidno, da imajo vzorci, ki vsebujejo duroplastični odpad vetrnih elektrarn, višji dinamični E' modul pri 30 °C. Najvišjo vrednost dinamičnega E' modula smo izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_08, ki znaša 6,92 GPa, medtem ko smo najnižjo vrednost izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_03 in znaša 2,96 GPa. Krivulja dinamičnega E' modula pri vzorcih z dodanim duroplastičnim odpadom z naraščanjem temperature pada počasneje v primerjavi z vzorci brez duroplastičnega odpada (od 822_2024_0144_00 do vključno 822_2024_0144_04). Krivulja vključuje dva »onseta«, ki predstavljata začetek steklastega prehoda kompozita. Vzorci z višjim dinamičnim E' modulom kažejo dva vrha na krivuljah modula izgub E'', pri čemer vrhovi ustrezajo steklastim prehodom komponent. Prvi steklasti prehod je značilen za PA66, medtem ko je drugi steklasti prehod pri približno 123 °C značilen za epoksi matrico, ki izvira iz dodanega duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn.

Največjo spremembo dinamičnega E' modula pri 30 °C zaradi dodatka duroplastičnega odpada smo opazili pri vzorcu v kombinaciji z 0,5 ut.% poliestrskega mlevca (822_2024_0144_08), kjer se je modul povečal za 1,82 GPa.

Poliestrski mavec je prav tako prispeval k manjšemu povečanju dinamičnega E' modula pri vzorcih 822_2024_0144_08, 822_2024_0144_09, 822_2024_0144_10, 822_2024_0144_13, 822_2024_0144_14 in 822_2024_0144_17. Zmanjšanje modula smo opazili pri dodatku poliestrskega mlevca zgolj matrici PA66 ter v kombinaciji z vsemi ojačevali in dodatki.

Dodatek kompatibilizatorja je povzročil manjše povečanje dinamičnega E' modula pri vzorcu z duroplastičnim odpadom in 0,1 ut.% poliestrskega mlevca (822_2024_0144_09), pri vzorcu z duroplastičnim odpadom in drsnim sredstvom (822_2024_0144_12) ter pri vzorcu, ki vsebuje vsa ojačevala in dodatke (822_2024_0144_17).

Drsno sredstvo je v manjši meri povečalo modul vzorcu 822_2024_0144_12, ki vsebuje dodatek duroplastičnega odpada in kompatibilizatorja. Manjše povečanje smo opazili tudi pri vzorcu 822_2024_0144_13, ki namesto kompatibilizatorja vsebuje manjši delež poliestrskega mlevca.

Modul izgub E''

Krivulja E'' je pri vzorcih brez duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn pokazala vrh pri povprečni temperaturi 44 °C, kar nakazuje začetek steklastega prehoda PA66 matrice. Pri vzorcih z dodatkom ojačevala se pojavi drugi vrh pri temperaturi 117 °C, ki ponazarja steklasti prehod epoksi matrice. Primerjava vpliva dodatka duroplastičnega odpada na E'' pri nižjih temperaturah (okoli 40 °C) je pokazala povečanje modula pri vseh vzorcih. Prav tako je bil opažen premik temperature vrhov krivulje E'' proti višjim vrednostim. Dodatek duroplastičnega odpada premakne vrh T_g PA66 proti višji temperaturi pri vseh vzorcih, medtem ko pri vzorcih 822_2024_0144_08 in 822_2024_0144_10 premakne vrh k nižjim temperaturam. Najvišjo vrednost E'' pri T_g PA66 smo izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_13, in sicer 359 MPa, medtem ko smo najnižjo vrednost izmerili pri vzorcih 822_2024_0144_00 in 822_2024_0144_01, kjer znaša 183 MPa. Najvišji E'' pri T_g epoksi matrice smo izmerili pri vzorcih 822_2024_0144_08 in 822_2024_0144_15, pri čemer oba merita 136 MPa. Najnižji E'' smo izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_06, kjer znaša 65 MPa.

Vpliva dodatka duroplastičnega odpada na E'' pri višjih temperaturah ni bilo mogoče primerjati, saj vzorci do vključno 822_2024_0144_04 ne vsebujejo epoksi matrice.

Dodatek poliestrskega mlevca minimalno vpliva na spremembo E'' pri nižjih temperaturah. Povečanje E'' je bilo zaznati pri vzorcih 822_2024_0144_08, 822_2024_0144_09, 822_2024_0144_10, 822_2024_0144_13, 822_2024_0144_14 in 822_2024_0144_17. Premik temperature vrha E'' zaradi dodatka poliestrskega mlevca smo opazili pri vzorcih 822_2024_0144_02, 822_2024_0144_13 in 822_2024_0144_14. E'' se v višjem temperaturnem območju, kjer je steklasti prehod epoksi matrice, poveča pri vzorcih 822_2024_0144_09, 822_2024_0144_10 in

822_2024_0144_17. Vsi trije vzorci vsebujejo kombinacijo duroplastičnega odpada, poliestrskega mlevca in kompatibilizatorja.

Kompatibilizator nima večjega vpliva na spremembo E'' niti pri nižjih niti pri višjih temperaturah, saj so spremembe zanemarljive. Kljub temu smo zaznali povečanje E'' pri vzorcu z dodanim duroplastičnim odpadom in drsnim sredstvom (822_2024_0144_12) ter pri vzorcu z dodanim duroplastičnim odpadom in 0,1 ut.% poliestrskega mlevca (822_2024_0144_17). Pri višjih temperaturah se je E'' povečal tudi pri vzorcih 822_2024_0144_09 in 822_2024_0144_17. Po dodatku kompatibilizatorja so se temperature vrhov E'' v vseh primerih zamaknile proti nižjim vrednostim.

Drsno sredstvo ima podobno kot kompatibilizator manjši vpliv na spremembo E'' . Manjše povečanje E'' smo zaznali pri 40 °C pri vzorcu z dodatkom duroplastičnega odpada in kompatibilizatorja (822_2024_0144_12) ter pri vzorcu, ki vsebuje tudi manjši delež poliestrskega mlevca (822_2024_0144_15). Pri premiku temperature vrhov ni bilo opaženega jasnega trenda.

Faktor izgub (tan delta)

Krivulja faktorja izgub pri meritvi prav tako prikazuje dva vrha, ki predstavljata steklasta prehoda termoplasta in duroplasta, če vzorec vsebuje dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn. Najnižjo vrednost faktorja izgub pri T_g PA66 smo zabeležili pri vzorcu 822_2024_0144_15, ki vsebuje dodatek duroplastičnega odpada, poliestrski mlevcec (0,1 ut.%), kompatibilizator in drsno sredstvo, in znaša 0,077. Najvišjo vrednost faktorja izgub smo izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_02, ki je sestavljen iz matrice PA66 s steklenimi vlakni in dodatkom poliestrskega mlevca (0,5 ut.%), ter znaša 0,098. Najnižjo temperaturo steklastega prehoda PA66 smo izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_15, in sicer 56,8 °C, medtem ko smo najvišjo temperaturo izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_11 (PA66, duroplastični odpad in drsno sredstvo), ki znaša 62,8 °C. Pri T_g epoksi matrice smo najvišji faktor izgub izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_08, kjer znaša 0,065. Najnižji faktor izgub smo zabeležili pri vzorcu 822_2024_0144_06, kjer znaša 0,051.

Dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn ima očiten vpliv na zmanjšanje faktorja izgub (tan delta) novonastalih kompozitov pri T_g PA66. V povprečju se faktor izgub zmanjša za 0,011 pri vseh vzorcih z dodanim duroplastičnim odpadom. Dodatek prav tako vpliva na premik vrha steklastega prehoda. Največji premik proti nižjim temperaturam smo zabeležili pri vzorcu 822_2024_0144_08 (za 2,2 °C), medtem ko smo največji premik proti višjim temperaturam zabeležili pri vzorcu 822_2024_0144_05 (za 2,1 °C).

Tako kot pri E'' , kjer se v povprečju drugi vrh pojavi pri 117 °C, se z dodatkom duroplastičnega odpada pojavi tudi drugi vrh faktorja izgub v temperaturnem območju od 119,4 °C do 127,2 °C. Temperatura vrha je odvisna od sestave vzorca. Najvišjo

vrednost faktorja izgub smo zabeležili pri vzorcu 822_2024_0144_08 (PA66, duroplastični odpad in poliestrski mlevvec (0,5 ut.%)), kjer znaša 0,065, medtem ko smo najnižjo vrednost izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_06 (PA66, duroplastični odpad in kompatibilizator). Najnižjo temperaturo vrha (119,4 °C) smo zabeležili pri vzorcu 822_2024_0144_15, najvišjo (127,2 °C) pa pri vzorcu 822_2024_0144_07.

Dodatek poliestrskega mlevca ima bistveno manjši vpliv na spremembo faktorja izgub, ki opisuje toplotne prehode PA66. Največje povečanje faktorja izgub zaradi dodatka poliestrskega mlevca smo zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_02 (+0,005), največje zmanjšanje pa pri vzorcu 822_2024_0144_08 (-0,005). Največji premik temperature proti nižjim vrednostim (za 1,3 °C) smo izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_10, največji premik proti višjim temperaturam (za 2,4 °C) pa pri vzorcu 822_2024_0144_01.

Dodatek poliestrskega mlevca je imel izrazitejši vpliv na povečanje faktorja izgub v višjem temperaturnem območju, kar je bilo še posebej očitno pri vzorcu 822_2024_0144_09 (+0,010). Pri vzorcu 822_2024_0144_17 smo zabeležili največji premik temperature vrha steklastega prehoda epoksi matrice proti višjim vrednostim (+2,8 °C). Z dodatkom poliestrskega mlevca se opazi trend povečevanja faktorja izgub pri T_g epoksi matrice.

Kompatibilizator ima manjši vpliv na spremembo faktorja izgub pri T_g PA66 v primerjavi z duroplastičnim odpadom. Največjo spremembo smo zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_03, kjer se je po dodatku kompatibilizatorja faktor izgub zmanjšal za 0,006. Največji premik temperature T_g PA66 smo izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_15, kjer se je temperatura znižala za 2,6 °C.

Med vsemi dodatki in ojačevali je imel kompatibilizator najmočnejši vpliv na faktor izgub pri T_g epoksi matrice pri vzorcu 822_2024_0144_06, kjer je povzročil zmanjšanje faktorja izgub za 0,013. Prav tako smo pri tem vzorcu zaznali največjo spremembo T_g epoksi matrice, saj se je temperatura znižala za 5,3 °C.

Dodatek drsnega sredstva je pri večini vzorcev povzročil zmanjšanje faktorja izgub pri temperaturi steklastega prehoda PA66. Največje zmanjšanje faktorja izgub pri T_g PA66 smo zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_12 (-0,005), medtem ko smo največje znižanje temperature T_g PA66 zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_15 (-2,8 °C).

V višjem temperaturnem območju dodatek drsnega sredstva ni pokazal jasnega trenda sprememb faktorja izgub. Pri vzorcu 822_2024_0144_11 se je faktor izgub zmanjšal za 0,007, medtem ko se je pri vzorcu 822_2024_0144_12 povečal za 0,009. Največji premik temperature vrha T_g epoksi matrice smo zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_15, kjer se je temperatura znižala za 4 °C.

Povzetek dinamične mehanske analize (DMA)

Dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn je pri primerjavi vzorcev z in brez dodatka povečal dinamični E' modul pri 30 °C pri vseh vzorcih. Pri vzorcih z višjim modulom sta na krivuljah zaznana dva »onseta«, ki ustrezata začetkom steklastih prehodov PA66 in epoksi matrice. Poliestrski mlevec večinoma poveča dinamični E' modul, a lahko v določenih kombinacijah s PA66 in drugimi dodatki povzroči njegovo zmanjšanje. Kompatibilizator ima manjši vpliv na povečanje modula, medtem ko drsno sredstvo le minimalno vpliva na spremembo; v nekaterih primerih prispeva k rahlemu zvišanju modula.

Pri vzorcih brez duroplastičnega odpada je vrh modula izgub E'' zaznan pri nižjih temperaturah, medtem ko se pri vzorcih z dodatkom epoksi matrice pojavi drugi vrh pri višjih temperaturah. Dodatek duroplastičnega odpada poveča modul izgub pri nižjih temperaturah in premakne T_g PA66 proti višjim temperaturam, razen v nekaterih primerih, kjer ga pomakne nižje. Poliestrski mlevec vpliva minimalno, vendar povzroči rahlo povečanje modula izgub in premik T_g pri določenih vzorcih. Kompatibilizator nima večjega vpliva, vendar lahko povzroči manjša povečanja modula in premike T_g proti nižjim temperaturam. Drsno sredstvo vpliva v manjši meri – rahlo poveča modul pri nizkih temperaturah, a pri premikih vrhov ni opazen jasen trend.

Z DMA analizo smo lahko vzorcem približno določili temperaturo držanja oblike (HDT), pri kateri je dinamični E' modul znašal približno 0,5 GPa. Opazimo, da smo vzorcem od 822_2024_0144_00 do vključno 822_2024_0144_04, ki ne vsebujejo duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn, izmerili HDT pri temperaturi 237 °C. Vsi ostali vzorci imajo HDT pri temperaturi višji od 250 °C.

Dodatek duroplastičnega odpada vpliva na zmanjšanje faktorja izgub in premik temperature T_g PA66. Z dodatkom se pri višjih temperaturah pojavi T_g epoksi matrice. Poliestrski mlevec ima manjši vpliv na faktor izgub pri T_g PA66, medtem ko lahko poviša faktor izgub pri T_g epoksi matrice. Kompatibilizator ima minimalen vpliv na faktor izgub, vendar v nekaterih primerih prispeva k njegovemu zmanjšanju ter premiku temperature T_g epoksi matrice proti nižjim vrednostim. Drsno sredstvo večinoma povzroči manjše zmanjšanje faktorja izgub pri T_g PA66, medtem ko pri višjih temperaturah ni jasnega trenda sprememb.

Zaključimo lahko, da dodatek duroplastičnega kompozita prispeva k večji togosti novonastalega kompozita pri temperaturi 30 °C in določeni frekvenci, kar je skladno z rezultati nateznih in upogibnih preizkusov. Ta modifikacija izboljšuje novonastali kompozit in prispeva k boljšim viskoelastičnim lastnostim pri sobni temperaturi. Vrednosti E'' pri temperaturi T_g PA66 so višje pri vzorcih, ki ne vsebujejo dodatka duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn. Razlog višanja E'' so lahko slabe medpovršinske interakcije med termoplastično matrico in duroplastičnim odpadom vetrnih elektrarn. Vzorec z najnižjim faktorjem izgub pri T_g PA66 je 822_2024_0144_15, kar pomeni da vzorec kaže bolj elastične lastnosti in sprošča

manj toplote v okolico. Material je bolj tog in kaže večjo strukturno stabilnost ter manjše dušenje vibracij. Ravno obratne lastnosti kaže vzorec 822_2024_0144_02, ki ima najvišji izmerjen faktor izgub. Ta kaže večje sproščanje toplote, kar pomeni da lažje sprejme vibracije. Je tudi bolj odporen proti utrujanju, a hkrati manj tog.

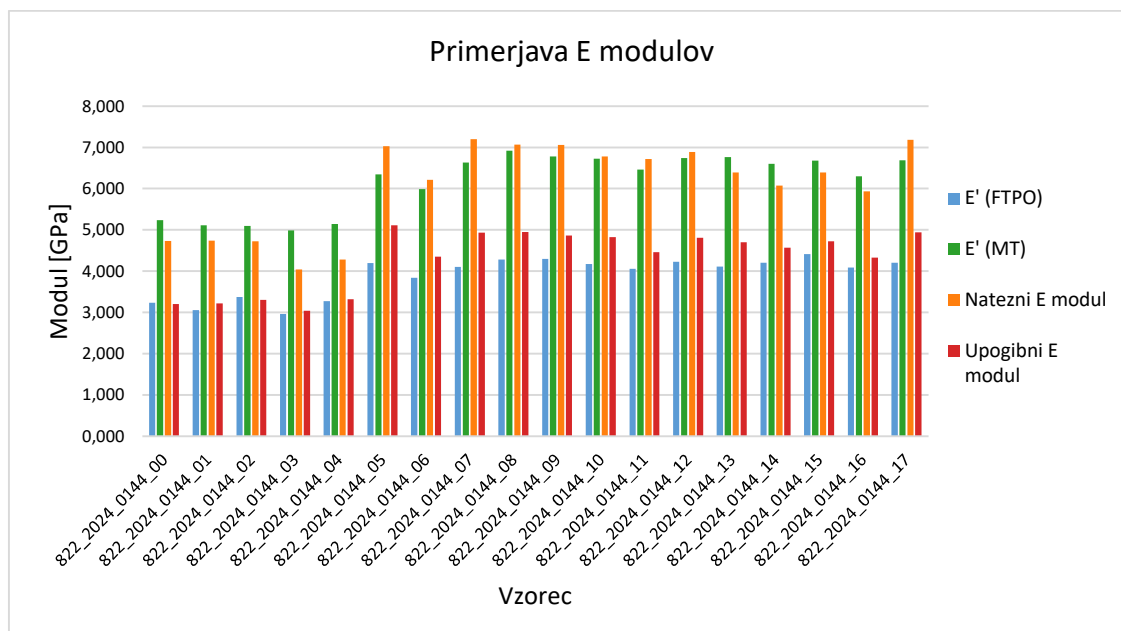
Tabela 31 prikazuje primerjavo povprečnih vrednosti T_g (faktor izgub ($\tan \delta$ 1)) vzorcev, izmerjenih z DMA, s povprečnimi vrednostmi T_g 1, izmerjenimi z DSC, pri čemer je razlika izražena v odstotkih. Opazimo, da so vrednosti T_g , izmerjene z DMA, pri večini vzorcev višje kot vrednosti T_g , izmerjene z DSC, saj so razlike v večini primerov pozitivne. Pozitivne razlike v povprečju znašajo 3,8 % in se gibljejo v območju od 1,2 do 10,0 %. Pri vzorcih 822_2024_0144_00, 822_2024_0144_01 in 822_2024_0144_17 so vrednosti T_g , izmerjene z DMA, nižje od vrednosti T_g , izmerjenih z DSC. Te razlike se gibljejo med -2,4 % in -0,5 %, s povprečno razliko -1,2 %. Vrednosti T_g , izmerjene z DMA, so večinoma višje, saj DMA meri mehanski odziv, ki je odvisen od frekvence in odraža časovno odvisen proces relaksacije, medtem ko DSC meri spremembo toplotne kapacitete vzorca brez zunanje mehanske obremenitve.

Tabela 31: Primerjava povprečnih T_g vrednosti, izmerjenih z DMA in DSC

Vzorec	T_g (DMA) [°C]	T_g (DSC) [°C]	Razlika [%]
822_2024_0144_00	58,7	58,9	-0,5
822_2024_0144_01	59,6	60,1	-0,8
822_2024_0144_02	59,8	56,4	5,6
822_2024_0144_03	60,2	56,9	5,4
822_2024_0144_04	59,6	58,1	2,5
822_2024_0144_05	58,8	57,9	1,5
822_2024_0144_06	60,1	57,6	4,2
822_2024_0144_07	59,3	57,6	2,9
822_2024_0144_08	59,5	58,3	2,0
822_2024_0144_09	59,8	57,7	3,6
822_2024_0144_10	59,5	57,6	3,3
822_2024_0144_11	60,4	55,7	7,8
822_2024_0144_12	59,6	57,4	3,6
822_2024_0144_13	59,5	57,9	2,7
822_2024_0144_14	59,6	53,6	10,0
822_2024_0144_15	57,8	56,9	1,6
822_2024_0144_16	59,2	58,5	1,2
822_2024_0144_17	59,4	60,8	-2,4

Med seboj lahko primerjamo module vzorcev, izmerjene z DMA, nateznimi in upogibnimi preizkusi (slika 28). Opazimo, da so različne tehnike podale skladne rezultate. Pri večini vzorcev je vrednost E' (FTPO) nižja od nateznega in upogibnega E modula. Razlika med rezultati je izrazitejša pri vzorcih od 822_2024_0144_05 do

vključno 822_2024_0144_13, pri čemer v to skupino spada tudi vzorec 822_2024_0144_17. Vrednosti E' (Mettler Toledo) so bile višje od vseh izmerjenih vrednosti upogibnega E modula, vendar ta trend ne velja pri primerjavi z nateznim E modulom. E' (Mettler Toledo) je bil pri vzorcih od 822_2024_0144_05 do vključno 822_2024_0144_12 ter pri vzorcu 822_2024_0144_17 nižji od nateznega E modula.



Slika 28: Primerjava E' , nateznega E modula in upogibnega E modula vzorcev

4.6 Termomehanska analiza (TMA)

Opravili smo meritve termomehanske analize vzorcev po postopku, opisanem v eksperimentalnem delu. Izmerjene krivulje smo evalvirali in rezultate predstavili v tabelah. Osredotočili smo se na vrednosti koeficienta temperaturnega raztezka (α) v temperaturnem območju 30–50 °C, pri temperaturi steklastega prehoda in v 100–120 °C ter na primerjavo temperatur steklastih prehodov. Tabela 32 predstavlja rezultate termomehanske analize vzorcev, izmerjenih na FTPO, medtem ko tabela 33 prikazuje rezultate termomehanske analize vzorcev, izmerjenih v podjetju Mettler Toledo. Za lažjo predstavo in primerjavo rezultatov smo pripravili tudi grafe primerjave koeficientov temperaturnega raztezka pri različnih temperaturnih območjih. Priloga 8 (slike 215 – 250) vsebuje slike evalvacij TMA meritev vseh vzorcev.

Tabela 32: Rezultati termomehanske analize (TMA) vzorcev (FTPO)

Vzorec	T _g [°C]	α (30 - 50°C) [ppm/°C]	α (100 - 120°C) [ppm/°C]
822_2024_0144_00	56,6	124	235
822_2024_0144_01	61,9	139	281
822_2024_0144_02	61,8	128	289
822_2024_0144_03	60,1	128	239
822_2024_0144_04	66,9	116	270
822_2024_0144_05	59,9	110	197
822_2024_0144_06	59,7	88	198
822_2024_0144_07	60,1	105	194
822_2024_0144_08	58,6	112	215
822_2024_0144_09	59,1	108	207
822_2024_0144_10	58,8	103	192
822_2024_0144_11	60,2	133	241
822_2024_0144_12	58,2	132	244
822_2024_0144_13	59,0	108	220
822_2024_0144_14	58,6	121	215
822_2024_0144_15	53,8	114	190
822_2024_0144_16	58,0	117	211
822_2024_0144_17	54,6	118	211

Tabela 33: Rezultati termomehanske analize (TMA) vzorcev (Mettler Toledo)

Vzorec	T _g [°C]	α (30 - 50°C) [ppm/°C]	α (100 - 120°C) [ppm/°C]
822_2024_0144_00	63,7	129	243
822_2024_0144_01	67,0	121	230
822_2024_0144_02	65,1	122	218
822_2024_0144_03	67,5	123	218
822_2024_0144_04	63,1	128	226
822_2024_0144_05	60,1	109	191
822_2024_0144_06	59,9	121	210
822_2024_0144_07	58,6	104	184
822_2024_0144_08	62,0	108	184
822_2024_0144_09	54,8	114	194
822_2024_0144_10	61,2	105	185
822_2024_0144_11	62,8	112	188
822_2024_0144_12	57,2	109	188
822_2024_0144_13	63,3	114	194
822_2024_0144_14	66,6	119	204
822_2024_0144_15	65,2	121	197

Vzorec	T _g [°C]	α (30 - 50°C) [ppm/°C]	α (100 - 120°C) [ppm/°C]
822_2024_0144_16	63,3	107	192
822_2024_0144_17	63,3	111	192

Pri primerjavi temperatur steklastega prehoda (T_g) med vzorci opazamo nekoliko višje vrednosti T_g pri vzorcih, ki ne vsebujejo dodanega duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn (od 822_2024_0144_00 do vključno 822_2024_0144_04). Dodatek duroplastičnega odpada je pri vseh vzorcih znižal T_g, pri čemer smo največje zmanjšanje zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_09. Prav tako je dodatek vplival na zmanjšanje koeficienta temperaturnega raztezka (α), ki se je z dodatkom ojačevala znižal pri vseh vzorcih v obeh temperaturnih območjih. Največje zmanjšanje α (v povprečju za -67 ppm/°C) smo opazili pri vzorcu 822_2024_0144_07, ki poleg duroplastičnega odpada vsebuje manjši delež poliestrskega mlevca.

Dodatek poliestrskega mlevca v večji količini (0,5 ut.%) je pri vseh vzorcih premaknil T_g proti višjim temperaturam, v povprečju za 1,6 °C, medtem ko je dodatek v manjših količinah (0,1 ut.%) podal različne premike T_g. Največji premik T_g smo opazili pri vzorcu 822_2024_0144_01, kjer se je temperatura povečala za povprečno 4,3 °C. Dodatek poliestrskega mlevca ni pokazal jasnega trenda sprememb α v temperaturnem območju od 30 do 50 °C. Vrednosti α so se v povprečju povečale pri vzorcih 822_2024_0144_01, 822_2024_0144_08, 822_2024_0144_09 in 822_2024_0144_17. Podoben trend je opazen tudi v višjem temperaturnem območju od 100 do 120 °C, kjer so se vrednosti α povečale pri vzorcih 822_2024_0144_01, 822_2024_0144_02 in 822_2024_0144_08.

Kompatibilizator je pri večini vzorcev znižal T_g, medtem ko jo je pri vzorcu 822_2024_0144_04 pomaknil proti višjim temperaturam. Največjo spremembo smo opazili pri vzorcu 822_2024_0144_12, kjer se je T_g v povprečju zmanjšal za 3,8 °C. V temperaturnem območju od 30 do 50 °C je dodatek kompatibilizatorja povzročil povečanje α pri vzorcih 822_2024_0144_09, 822_2024_0144_15 in 822_2024_0144_17. Največja sprememba α je bila opažena pri vzorcu 822_2024_0144_17, kjer se je vrednost v povprečju povečala za 10 ppm/°C. Ta vzorec poleg kompatibilizatorja vsebuje tudi duroplastični odpad in poliestrski mlevcec (0,1 ut.%). V temperaturnem območju od 100 do 120 °C je pri vzorcih 822_2024_0144_06, 822_2024_0144_09, 822_2024_0144_12 in 822_2024_0144_17 prav tako prišlo do povečanja α. Največjo spremembo smo zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_03, kjer se je vrednost α v povprečju zmanjšala za 27 ppm/°C.

Dodatek drsnega sredstva je pri večini vzorcev pomaknil T_g proti višjim temperaturam, v povprečju za 1,8 °C. Izjema je bil vzorec 822_2024_0144_12, pri katerem se je T_g znižal za 2,1 °C. Ta vzorec vsebuje PA66, duroplastični odpad, kompatibilizator in drsno sredstvo. Dodatek drsnega sredstva je pri vseh vzorcih v temperaturnem

območju od 30 do 50 °C povečal vrednosti α . Največje povečanje smo opazili pri vzorcu 822_2024_0144_12, kjer se je α povečal za 16 ppm/°C. Podoben trend smo zaznali v temperaturnem območju od 100 do 120 °C, kjer se je α pri vseh vzorcih povečal, razen pri vzorcu 822_2024_0144_15, kjer se je vrednost znižala za 7 ppm/°C. Največje povečanje α smo zaznali pri vzorcu 822_2024_0144_11, kjer se je vrednost povečala za 21 ppm/°C.

Koeficient temperaturnega raztezka opisuje občutljivost materiala na temperaturne spremembe, kar vpliva na njegovo mehansko stabilnost, zanesljivost in zmogljivost v različnih aplikacijah. Na podlagi rezultatov lahko povzamemo, da duroplastični odpad vetrnih elektrarn med vsemi ojačevali in dodatki najbolj vpliva na spremembo α , saj se je v vseh temperaturnih območjih izrazilo zmanjšal. To potrjuje, da ojačitev z vlakni znatno zmanjša toplotno raztezanje in poveča dimenzijsko stabilnost materiala.

Dršno sredstvo prav tako pomembno vpliva na α , saj je pri vseh vzorcih povzročilo njegovo povečanje. To pomeni, da dršno sredstvo poveča toplotno raztezanje, kar zmanjšuje dimenzijsko stabilnost kompozita. Poliestrski mlevec in kompatibilizator imata manjši vpliv na spremembe vrednosti α .

4.7 Udarna in zarezna udarna žilavost

Udarno in zarezno udarno žilavost smo izmerili po postopku, predstavljenem v eksperimentalnem delu. Izmerjene vrednosti, pridobljene iz 10 preizkušancev vsake serije vzorcev, smo statistično obdelali in rezultate predstavili v tabeli. Tabela 34 prikazuje rezultate aritmetične sredine in standardne odklone udarne žilavosti ter zarezne udarne žilavosti vzorcev.

Tabela 34: Rezultati udarne in zarezne udarne žilavosti

Vzorec	Udarna žilavost [kJ/m ²]	Standardni odklon [kJ/m ²]	Zrezna udarna žilavost [kJ/m ²]	Standardni odklon [kJ/m ²]
822_2024_0144_00	30,1	3,85	7,3	0,82
822_2024_0144_01	30,5	3,10	6,5	0,87
822_2024_0144_02	31,2	2,03	6,7	1,09
822_2024_0144_03	28,9	4,34	7,1	1,00
822_2024_0144_04	28,2	3,16	6,5	0,99
822_2024_0144_05	27,1	3,99	6,2	0,74
822_2024_0144_06	23,3	2,93	ni vzorca	ni vzorca
822_2024_0144_07	29,1	2,98	6,3	0,56
822_2024_0144_08	27,2	3,15	5,3	0,55
822_2024_0144_09	27,7	2,34	5,6	0,69
822_2024_0144_10	28,6	2,75	5,6	0,94
822_2024_0144_11	29,7	2,36	5,9	0,78
822_2024_0144_12	29,0	1,22	5,8	0,34

Vzorec	Udarne žilavost [kJ/m ²]	Standardni odklon [kJ/m ²]	Zarezna udarna žilavost [kJ/m ²]	Standardni odklon [kJ/m ²]
822_2024_0144_13	28,2	1,88	5,6	0,58
822_2024_0144_14	27,5	3,10	5,5	0,51
822_2024_0144_15	31,1	2,46	6,1	0,78
822_2024_0144_16	29,5	4,33	6,3	0,53
822_2024_0144_17	25,2	3,31	5,6	0,60

Udarne žilavost

Serije vzorcev so pokazale rezultate udarne žilavosti v razponu od 23,3 do 31,2 kJ/m², z aritmetično sredino pri 28,4 kJ/m². Vzorcem, ki ne vsebujejo duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn (od 822_2024_0144_00 do vključno 822_2024_0144_04) smo izmerili višje vrednosti kot vzorcem z dodatkom ojačevala. Opazimo trend, ki kaže višje vrednosti udarne žilavosti pri vzorcih z višjim deležem poliamida 66. Višja vrednost udarne žilavosti nakazuje material, ki je bolj odporen proti krhkim lomom in je bolj žilav. Dodatek duroplastičnega odpada je minimalno povečal vrednost udarne žilavosti le pri vzorcu 822_2024_0144_10 (za 0,4 kJ/m²), ki vsebuje večji delež poliestrskega mlevca ter dodatek kompatibilizatorja.

Dodatek poliestrskega mlevca izboljša udarno žilavost kompozita, saj se vrednost večinoma poveča. Izjema sta vzorca 822_2024_0144_13 in 822_2024_0144_14, pri katerih dodatek mlevca v kombinaciji z duroplastičnim odpadom in drsnim sredstvom povzroči zmanjšanje udarne žilavosti. Trend, da bi večji ali manjši delež mlevca vedno vplival na povečanje udarne žilavosti, ni opazen. Najvišjo vrednost udarne žilavosti (31,2 kJ/m²) smo izmerili pri vzorcu, sestavljenem iz matrice PA66 s steklenimi vlakni in 0,5 ut.% poliestrskega mlevca.

Kompatibilizator je izboljšal udarno žilavost le pri treh vzorcih, in sicer pri vzorcu z duroplastičnim odpadom in poliestrskim mlevcem (822_2024_0144_10) ter pri vzorcih z duroplastičnim odpadom, poliestrskim mlevcem in drsnim sredstvom (822_2024_0144_15 in 822_2024_0144_16). Največje povečanje udarne žilavosti, za 2,9 kJ/m², smo izmerili pri vzorcu 822_2024_0144_15.

Pri primerjavi vzorcev brez drsnega sredstva in z njim je večina vzorcev s tem dodatkom dosegla višjo udarno žilavost. Izjema je vzorec 822_2024_0144_13, pri katerem je dodatek drsnega sredstva znižal vrednost udarne žilavosti za 0,9 kJ/m².

Zarezna udarna žilavost

Vzorcem brez dodanega duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn (od 822_2024_0144_00 do vključno 822_2024_0144_04) smo izmerili višjo aritmetično sredino rezultatov, ki je znašala 6,8 kJ/m². Ti vzorci bolje absorbirajo energijo in se uprejo lomu, kar pomeni, da so bolj žilavi kot vzorci z dodanim duroplastičnim

odpadom, pri katerih je aritmetična sredina znašala 5,8 kJ/m². Najvišjo zarezno udarno žilavost smo izmerili pri referenčnem vzorcu (822_2024_0144_00), ki ne vsebuje nobenega ojačevala ali dodatka, in sicer znaša 7,3 kJ/m². Dodatek duroplastičnega odpada je pri vseh vzorcih zmanjšal zarezno udarno žilavost.

Poliestrski mlevec je prispeval k zvišanju zarezne udarne žilavosti pri vzorcih, ki so vsebovali kombinacijo vseh ojačeval in dodatkov (822_2024_0144_16 in 822_2024_0144_15) ter pri vzorcu 822_2024_0144_07, kjer je bila dodana manjša količina mlevca in duroplastičnega odpada. Pri pripravi serije vzorcev 822_2024_0144_06 za preizkuse zarezne udarne žilavosti nam je zmanjkalo granulata, zato vzorcev ni bilo mogoče izmeriti. Posledično ne moremo primerjati rezultatov vzorcev 822_2024_0144_09 822_2024_0144_10 in 822_2024_0144_17.

Učinkovitost kompatibilizatorja pri povečanju zarezne udarne žilavosti ni sledila trendu. Povečanje zarezne udarne žilavosti smo opazili pri vzorcih 822_2024_0144_03, 822_2024_0144_10, 822_2024_0144_15 in 822_2024_0144_16, medtem ko so bile vrednosti nižje pri vzorcih 822_2024_0144_04, 822_2024_0144_09, 822_2024_0144_12 in 822_2024_0144_17. Vzorca 822_2024_0144_06 ni bilo mogoče primerjati, saj serije vzorcev ni bilo mogoče izmeriti.

Vzorcem 822_2024_0144_14, 822_2024_0144_15 in 822_2024_0144_16 smo zaradi dodatka drsnega sredstva izmerili višjo zarezno udarno žilavost. Vzorcema 822_2024_0144_11 in 822_2024_0144_13 smo po dodatku drsnega sredstva izmerili nižjo vrednost. Ponovno rezultata vzorca 822_2024_0144_12 ni mogoče primerjati, saj manjkajo rezultati meritev vzorca 822_2024_0144_06.

Povzetek preizkusov udarne žilavosti in zarezne udarne žilavosti

Vzorci brez dodatka duroplastičnega odpada iz vetrnih elektrarn so imeli višje vrednosti udarne žilavosti v primerjavi s tistimi, ki so ga vsebovali. Opazen je trend, da višji delež poliamida 66 povečuje udarno žilavost, kar pomeni večjo odpornost proti krhkim lomom. Dodatek duroplastičnega odpada je minimalno izboljšal udarno žilavost le pri vzorcu, ki je vseboval večji delež poliestrskega mlevca in kompatibilizatorja. Poliestrski mlevec je v večini primerov izboljšal udarno žilavost, razen kadar je bil prisoten tudi duroplastični odpad, in je kompatibilizator ni. Najvišjo vrednost udarne žilavosti, 31,2 kJ/m² je imel vzorec, sestavljen iz matrice PA66 s steklenimi vlakni in 0,5 ut.% poliestrskega mlevca. Kompatibilizator je izboljšal udarno žilavost le pri nekaterih vzorcih, medtem ko je drsno sredstvo večini vzorcev povečalo udarno žilavost.

Zarezna udarna žilavost je bila v primerjavi z vzorci, ki so ga vsebovali, višja pri vzorcih brez duroplastičnega odpada. Najvišjo vrednost zarezne udarne žilavosti (7,3 kJ/m²) je imel referenčni vzorec brez dodatkov, medtem ko je duroplastični odpad znižal vrednost pri vseh vzorcih. To pomeni, da so vzorci brez duroplastičnega odpada bolje absorbirali energijo in so bili bolj odporni proti lomu. Poliestrski mlevec je v nekaterih primerih povečal zarezno udarno žilavost, zlasti kadar je bil dodan le matrici ali kadar

je bil prisoten skupaj z drugimi ojačevali in dodatki. Učinkovitost kompatibilizatorja pri povečanju zarezne udarne žilavosti ni sledila jasnemu trendu. Pri vzorcih, ki so vsebovali drsno sredstvo, smo pri vzorcih večinoma izmerili višjo zarezno udarno žilavost. Nekaj rezultatov med seboj ni bilo mogoče primerjati, saj manjkajo podatki o meritvah serije vzorca 822_2024_0144_06.

4.8 Optična mikroskopija

Z optično mikroskopijo smo po termogravimetrični analizi (TGA) izmerili dolžine in širine steklenih vlaken vzorcev ter opazovali lomne površine vzorcev po nateznem preizkusu, kot je opisano v eksperimentalnem delu.

4.8.1 Dolžina in širina vlaken vzorcev

Izmerili smo dolžine in širine vlaken vseh vzorcev pri različnih povečavah in izračunali aritmetično sredino, standardni odmik, minimalno ter maksimalno vrednost (tabela 35, tabela 36, tabela 37, tabela 38).

Statistični rezultati meritev debeln in dolžin vlaken zagotavljajo vpogled v vpliv različnih sestav komponent na porazdelitev vlaken v matrici PA66 novonastalega kompozita. Iz rezultatov lahko razberemo, da referenčni vzorec (822_2024_0144_00) vsebuje manjšo povprečno debelino vlaken in razmeroma majhen standardni odklon, kar kaže na enakomerno porazdeljena steklena vlakna v matrici PA66. Pri vzorcih z dodatkom duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn (od 822_2024_0144_05 dalje) se je opazno povečala povprečna debelina in variabilnost steklenih vlaken. Ta vlakna so večja in raznolikih velikosti, kar bi lahko povečalo ojačitev kompozita. Podobno je vključitev mlevca poliestra s steklenimi vlakni povzročila rahlo povečanje debeline ter variabilnosti vlaken, vendar je vpliv manj izrazit v primerjavi z dodatkom duroplastičnega odpada. Vlakna na osnovi poliestra so lahko bolje integrirana v matrici PA66 in ohranjajo bolj enakomerno porazdelitev. Dodatek kompatibilizatorja in drsnega sredstva ni vplival na dolžino in debelino vlaken.

Tabela 35: Statistični izračuni meritev dolžin steklenih vlaken vzorcev po termogravimetrični analizi (TGA) pri 50-kratni povečavi

Vzorec	Aritmetična sredina [μm]	Standardni odklon [μm]	Min. [μm]	Maks. [μm]
822_2024_0144_00	273	147	110	573
822_2024_0144_01	262	105	104	404
822_2024_0144_02	260	83	142	410
822_2024_0144_03	257	127	96	474
822_2024_0144_04	285	113	133	475
822_2024_0144_05	320	110	168	502
822_2024_0144_06	358	112	127	513
822_2024_0144_07	298	126	120	542
822_2024_0144_08	285	90	161	407
822_2024_0144_09	294	100	110	465
822_2024_0144_10	345	118	158	491
822_2024_0144_11	352	143	118	580
822_2024_0144_12	334	179	56	602
822_2024_0144_13	334	159	87	552
822_2024_0144_14	379	196	107	702
822_2024_0144_15	364	163	68	633
822_2024_0144_16	356	215	90	852
822_2024_0144_17	354	166	76	711

Tabela 36: Statistični izračuni meritev dolžin steklenih vlaken vzorcev po termogravimetrični analizi (TGA) pri 200-kratni povečavi

Vzorec	Aritmetična sredina [μm]	Standardni odklon [μm]	Min. [μm]	Maks. [μm]
822_2024_0144_00	232	115	102	403
822_2024_0144_01	173	60	76	277
822_2024_0144_02	194	78	63	329
822_2024_0144_03	230	120	45	515
822_2024_0144_04	266	114	79	449
822_2024_0144_05	251	100	120	395
822_2024_0144_06	237	70	147	356
822_2024_0144_07	195	109	93	427
822_2024_0144_08	257	71	118	326
822_2024_0144_09	205	75	73	317
822_2024_0144_10	239	87	83	405
822_2024_0144_11	224	112	59	405
822_2024_0144_12	220	101	75	384
822_2024_0144_13	226	130	58	405
822_2024_0144_14	269	154	58	587
822_2024_0144_15	245	143	55	503

Vzorec	Aritmetična sredina [μm]	Standardni odklon [μm]	Min. [μm]	Maks. [μm]
822_2024_0144_16	233	109	42	396
822_2024_0144_17	213	94	65	342

Tabela 37: Statistični izračuni meritev širin steklenih vlaken vzorcev po termogravimetrični analizi (TGA) pri 200-kratni povečavi

Vzorec	Aritmetična sredina [μm]	Standardni odklon [μm]	Min. [μm]	Maks. [μm]
822_2024_0144_00	13	1	11	15
822_2024_0144_01	13	1	11	16
822_2024_0144_02	14	1	12	16
822_2024_0144_03	14	1	13	16
822_2024_0144_04	13	1	12	15
822_2024_0144_05	17	6	11	28
822_2024_0144_06	14	1	12	15
822_2024_0144_07	13	1	12	15
822_2024_0144_08	14	2	12	17
822_2024_0144_09	13	2	11	16
822_2024_0144_10	16	5	12	25
822_2024_0144_11	17	5	12	27
822_2024_0144_12	16	6	11	27
822_2024_0144_13	17	5	12	28
822_2024_0144_14	18	7	10	29
822_2024_0144_15	16	7	8	29
822_2024_0144_16	16	7	9	30
822_2024_0144_17	15	5	9	24

Tabela 38: Statistični izračuni meritev širin steklenih vlaken vzorcev po termogravimetrični analizi (TGA) pri 1000-kratni povečavi

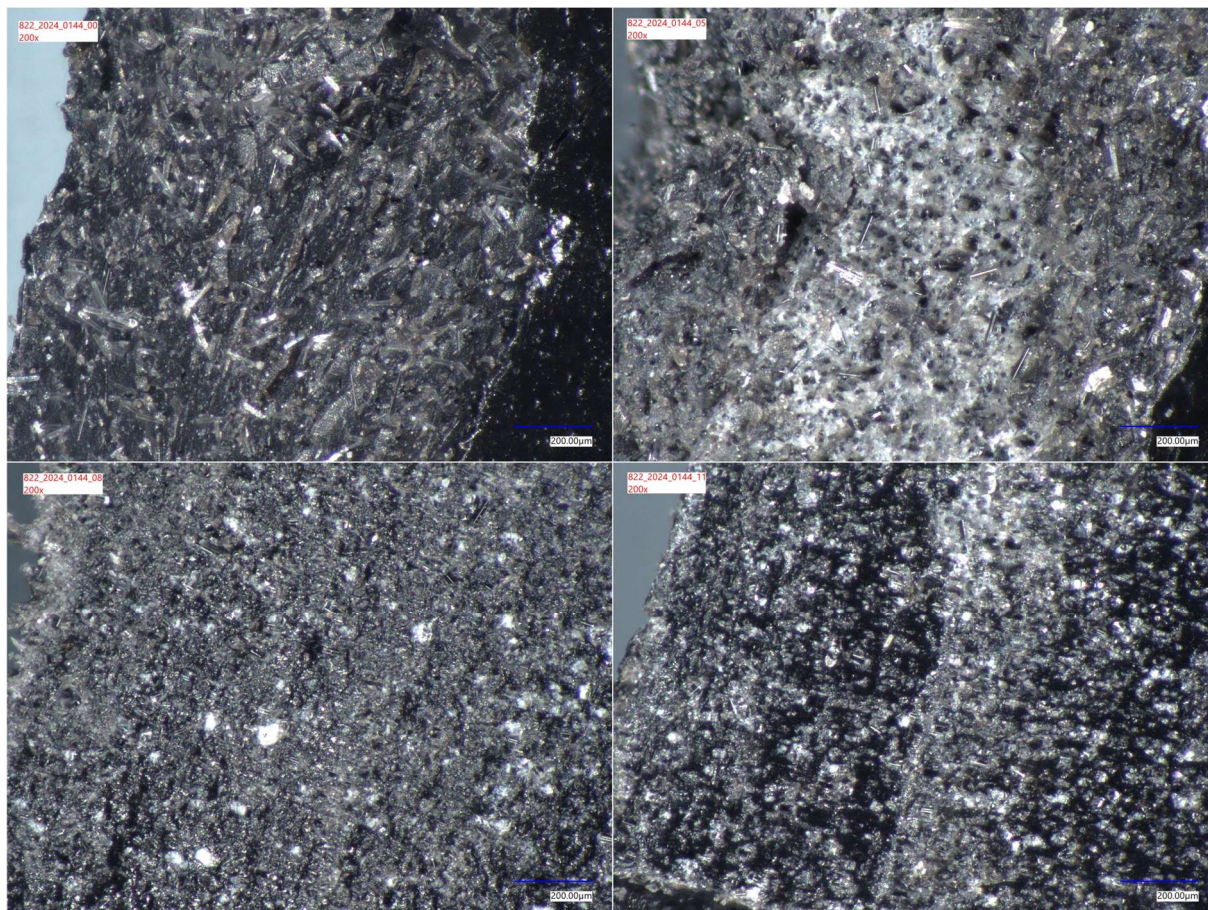
Vzorec	Aritmetična sredina [μm]	Standardni odklon [μm]	Min. [μm]	Maks. [μm]
822_2024_0144_00	10	2	8	14
822_2024_0144_01	10	1	9	12
822_2024_0144_02	10	1	9	12
822_2024_0144_03	10	1	9	12
822_2024_0144_04	11	1	8	12
822_2024_0144_05	12	2	9	15
822_2024_0144_06	11	3	9	17
822_2024_0144_07	11	2	8	15
822_2024_0144_08	10	2	8	14
822_2024_0144_09	10	3	8	17

Vzorec	Aritmetična sredina [μm]	Standardni odklon [μm]	Min. [μm]	Maks. [μm]
822_2024_0144_10	13	5	9	27
822_2024_0144_11	16	6	10	31
822_2024_0144_12	12	3	8	18
822_2024_0144_13	14	5	9	24
822_2024_0144_14	15	6	8	27
822_2024_0144_15	13	5	9	23
822_2024_0144_16	16	8	9	29
822_2024_0144_17	15	8	9	29

4.8.2 Analiza lomnih površin po nateznem preizkusu

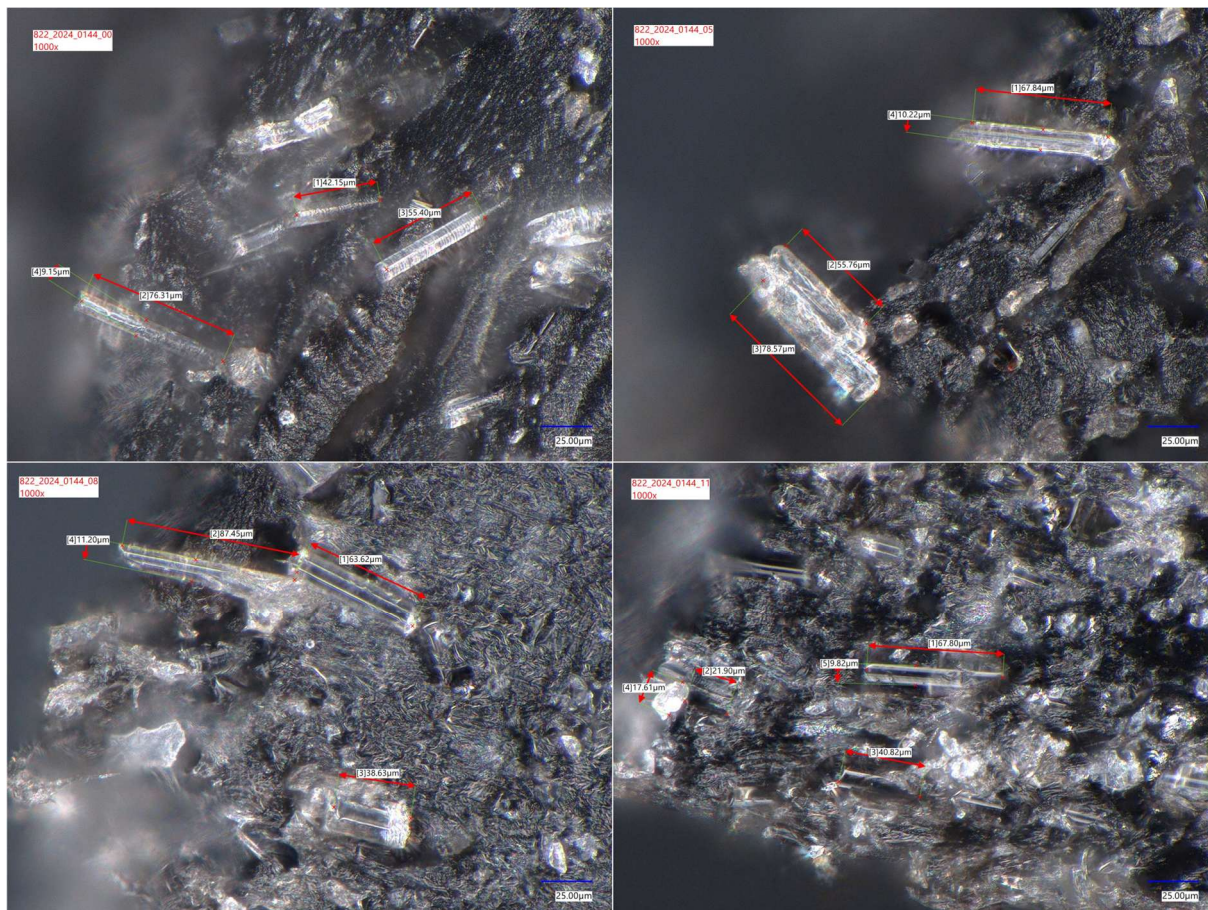
Z optično mikroskopijo smo opazovali lomne površine vzorcev po nateznem preizkusu ter jih posneli pri 200-kratni povečavi. Nato smo pri 1000-kratni povečavi izmerili dolžine in širine steklenih vlaken.

V nadaljevanju so prikazani posnetki lomnih površin štirih vzorcev z različnimi sestavami po nateznem preizkusu (slika 29). Pri primerjavi vzorcev opazimo, da slika levo zgoraj, ki prikazuje lom referenčnega vzorca 822_2024_0144_00, vsebuje najmanj steklenih vlaken (okoli 15 ut. %), medtem ko ostali vzorci vsebujejo očitno večji delež steklenih vlaken. Na sliki zgoraj desno (822_2024_0144_05) so vidna številna steklena vlakna, kar je posledica dodatka duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn. Ta vlakna so na določenih mestih naključno orientirana. Na sliki spodaj levo, ki prikazuje vzorec 822_2024_0144_08 z dodanim poliestrskim mlevcem, ni mogoče opaziti daljših vlaken, kar nakazuje dobro kompavdiranje in posledično dober oprijem vlaken v matrici. Spodaj desno je prikazana lomna površina vzorca 822_2024_0144_11, ki vsebuje drsno sredstvo. Ta vzorec kaže še bolj homogeno porazdelitev vlaken v primerjavi z vzorcem 822_2024_0144_08, kar je posledica učinkovitega kompavdiranja.



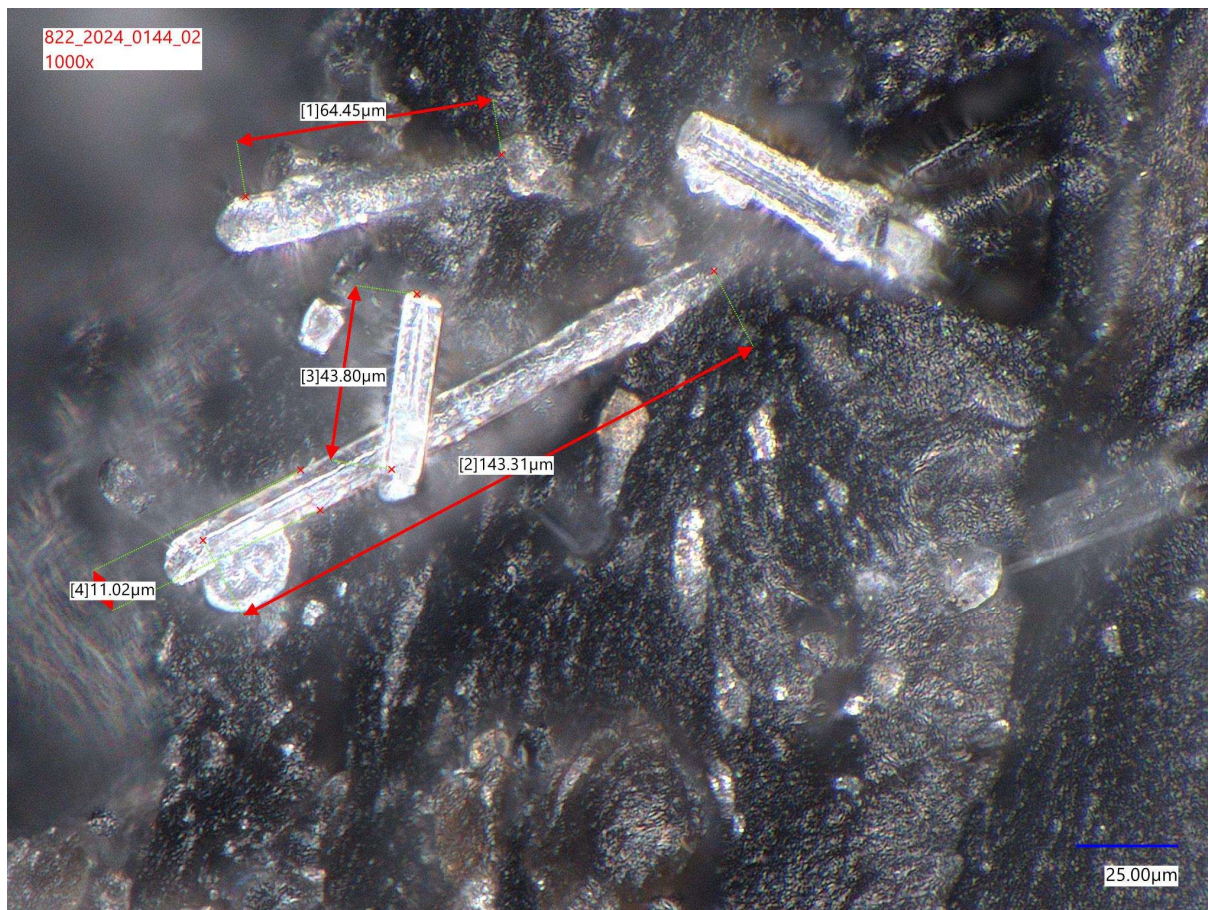
Slika 29: Lomne površine vzorcev po nateznih preizkusih pri 200-kratni povečavi (zgoraj levo: 822_2024_0144_00; zgoraj desno: 822_2024_0144_05; spodaj levo: 822_2024_0144_08; spodaj desno: 822_2024_0144_11)

Slika 30 prikazuje posnetke lomnih površin štirih vzorcev z različnimi sestavami po nateznem preizkusu pri 1000-kratni povečavi. Pri vzorcu 822_2024_0144_00 so vidna daljša čista steklena vlakna, ki so naključno razporejena v matrici PA66 in niso usmerjena v isto smer. Dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn je vplival na višanje raznolikosti premerov steklenih vlaken, kar je razvidno pri vzorcu 822_2024_0144_05, kjer je mogoče opaziti tudi debelejša vlakna. Podoben vpliv je opazen pri vzorcih 822_2024_0144_08 in 822_2024_0144_11, ki prav tako vsebujeta duroplastični odpad. Pri vzorcu 822_2024_0144_08 je vidna enotna usmerjenost vlaken, medtem ko je ta pri vzorcu 822_2024_0144_11 še bolj izrazita.



Slika 30: Lomne površine vzorcev po nateznih preizkusih pri 1000-kratni povečavi (zgoraj levo: 822_2024_0144_00; zgoraj desno: 822_2024_0144_05; spodaj levo: 822_2024_0144_08; spodaj desno: 822_2024_0144_11)

Dodatek poliestrskega mlevca tudi vpliva na višanje raznolikosti premerov steklenih vlaken. To prikazuje slika 31, na kateri je prikazana lomna površina vzorca 822_2024_0144_02 pri 1000-kratni povečavi.



Slika 31: Lomna površina vzorca 822_2024_0144_02 pri 1000-kratni povečavi

Pri zajemu slik pri 1000-kratni povečavi smo izmerili dolžine in širine vidnega dela steklenih vlaken. Tabela 39 prikazuje izmerjene vrednosti skupaj z rezultati statistične obdelave podatkov. Širina ni vključena v statistično obdelavo podatkov, saj smo izmerili samo eno vrednost.

Tabela 39: Statistični izračuni meritev steklenih vlaken vzorcev lomnih površin po nateznem preizkusu pri 1000-kratni povečavi

Vzorec	Dolžina 1 [μm]	Dolžina 2 [μm]	Dolžina 3 [μm]	Širina [μm]	Arit. sredina [μm]	Std. odklik [μm]	Min. [μm]	Maks. [μm]
822_2024_0144_00	42	76	55	9	58	17	42	76
822_2024_0144_01	75	68	116	14	86	26	68	116
822_2024_0144_02	64	143	44	11	84	53	44	143
822_2024_0144_03	64	45	64	12	58	11	45	64
822_2024_0144_04	56	63	23	12	47	21	23	63
822_2024_0144_05	68	56	79	10	67	11	56	79
822_2024_0144_06	66	88	33	10	62	28	33	88
822_2024_0144_07	101	34	23	17	53	43	23	101
822_2024_0144_08	64	87	39	11	63	24	39	87
822_2024_0144_09	59	39	92	15	63	27	39	92
822_2024_0144_10	62	55	26	26	48	19	26	62
822_2024_0144_11	68	22	41	18	44	23	22	68
822_2024_0144_12	85	48	52	15	62	20	48	85
822_2024_0144_13	111	71	15	14	66	48	15	111
822_2024_0144_14	86	120	84	13	97	20	84	120
822_2024_0144_15	80	73	30	9	61	27	30	80
822_2024_0144_16	85	61	57	18	68	15	57	85
822_2024_0144_17	104	32	44	13	60	38	32	104

5 SKLEP

Ozaveščenost o prekomerni proizvodnji sintetičnih polimernih kompozitov je ključnega pomena, saj spodbuja iskanje načinov za zmanjšanje njihovega vpliva na okolje. Rešitve je treba iskati predvsem pri optimizaciji recikliranja polimerov in kompozitov, kjer obstaja možnost ponovne uporabe odsluženih izdelkov. Na voljo so različni pristopi k recikliranju kompozitov, ki smo jih obravnavali v tem delu, pri čemer se kot najaktualnejši in okoljsko ter ekonomsko najugodnejši postopek izkazuje mehansko recikliranje.

V okviru magistrskega dela smo se osredotočili na mehansko recikliranje kompozitov, natančneje poliamida 66 s steklenimi vlakni, ki smo mu dodajali frakcije duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn in poliestrskega mlevca, ter dodatke, kot sta kompatibilizator in drsno sredstvo. Cilj raziskave je bil ustvariti stoodstotno reciklirani kompozit, ki bi bil primeren za uporabo v zahtevnih okoljih. Takšen kompozit mora odražati odlične mehanske lastnosti, kot sta visoka togost in trdnost, ter je hkrati odporen na utrujanje. Uspešno smo naredili osemnajst različnih serij testnih vzorcev, ki smo jim izmerili mehanske in termične lastnosti. V času karakterizacije vzorcev smo se soočili z različnimi izzivi, saj je bilo nekatere metode potrebno prilagoditi ali optimizirati. Rezultate meritev lastnosti smo nato interpretirali in med seboj primerjali različne serije vzorcev.

Z nateznimi in upogibnimi preizkusi smo ugotovili, da dodatek duroplastičnega odpada vetrnih elektrarn znatno poveča togost kompozita, kar se odraža v povišanih vrednostih nateznega in upogibnega E modula. Prav tako smo opazili povečanje dinamičnega E' modula pri nižjih temperaturah pri meritvah dinamične mehanske analize (DMA). Izboljšava togosti je posledica povečane količine steklenih vlaken in njihove dobre adhezije v matrico, kar smo potrdili z optično mikroskopijo. Termomehanska analiza (TMA) je pokazala zmanjšanje koeficienta temperaturnega raztezka v celotnem temperaturnem območju meritev, kar povečuje dimenzijsko stabilnost kompozita. Duroplastični odpad v kombinaciji s kompatibilizatorjem zmanjšuje žilavost vzorcev, kar so pokazali rezultati raztezka pri pretrgu, upogibnega raztezka ter faktorja izgub. Na podlagi teh ugotovitev smo potrdili **hipotezo 1**: »Dodajanje duroplastičnega odpada v reciklirano matrico PA66 z dodatkom ustreznega kompatibilizatorja bo vplivalo na znižanje žilavosti in višanje togosti kompozita.« Prav tako je dodatek duroplastičnega odpada prispeval k izboljšanju natezne in upogibne trdnosti vzorcev, kar potrjuje **hipotezo 2**: »Dodajanje duroplastičnega odpada v reciklirano matrico PA66 z dodatkom ustreznega kompatibilizatorja bo vplivalo na znižanje žilavosti in višanje trdnosti kompozita.«

Poleg duroplastičnega odpada smo vzorcem v manjših količinah (0,1 ut.% in 0,5 ut.%) dodali poliestrski mlevcec ter raziskovali njegov vpliv na mehanske lastnosti in kristalizacijo kompozita. Zaradi dodatka v manjših količinah mlevcec ni imel drastičnega vpliva na mehanske lastnosti, a kljub temu je dodatek v manjši količini (0,1 ut.%) prispeval k boljšim rezultatom natezne in upogibne trdnosti v primerjavi z večjo količino

(0,5 ut.%). V nekaterih kombinacijah z drugimi dodatki je mlevec povzročil znižanje togosti vzorcev, kar se je odrazilo v zmanjšanju dinamičnega E' modula. Predvidevali smo, da bo dodatek mlevca izboljšal kristalizacijo vzorcev, kar smo potrdili z meritvami DSC in Flash DSC. Krajši časi kristalizacije poliamida 66 in večji delež kristalinične faze potrjujejo hitrejšo in učinkovitejšo kristalizacijo, s čimer smo potrdili **hipotezo 3**: »Dodajanje najmanjših frakcij duroplastičnega odpada (poliestrskega mlevca) v reciklirano matrico PA66 vpliva na višjo stopnjo kristaliničnosti kompozita.«

Kompatibilizator je izboljšal medpovršinsko združljivost, vendar je pokazal negativen vpliv na mehanske lastnosti, zlasti na natezno trdnost in togost. Izboljšano kompvdiranje smo potrdili z mikroskopsko analizo lomnih površin vzorcev. Drsno sredstvo je prav tako imelo mešan vpliv na lastnosti kompozitov, saj je znižalo toplotno raztezanje, natezno in upogibno trdnost, a kljub temu izboljšalo disperzijo vlaken po matrici.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] B.T. Åström, Manufacturing of Polymer Composites, *Manuf. Polym. Compos.* (2018). <https://doi.org/10.1201/9780203748169>.
- [2] R.J. Palmer, Polyamides, *Plastics, Encycl. Polym. Sci. Technol.* (2003). <https://doi.org/10.1002/0471440264.PST251>.
- [3] S.J. Park, M.K. Seo, Element and Processing, *Interface Sci. Technol.* 18 (2011) 431–499. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375049-5.00006-2>.
- [4] C. Gültürk, H. Berber, Effects of mechanical recycling on the properties of glass fiber–reinforced polyamide 66 composites in automotive components, *E-Polymers.* 23 (2023). <https://doi.org/10.1515/epoly-2023-0129>.
- [5] M. Colledani, S. Turri, M. Diani, V. Mathes, M. Colledani, M. Diani, S. Turri, Introduction, Context, and Motivations of a Circular Economy for Composite Materials, (2022) 1–15. https://doi.org/10.1007/978-3-031-22352-5_1.
- [6] A. Aksit, N. Geis, M. Aksit, V. Altstädt, Properties of Styrene-Maleic Anhydride Copolymer Compatibilized Polyamide 66/Poly (Phenylene Ether) Blends: Effect of Blend Ratio and Compatibilizer Content, *Mater.* 2020, Vol. 13, Page 3400. 13 (2020) 3400. <https://doi.org/10.3390/MA13153400>.
- [7] C. Zweben, *Composite Materials, Mech. Eng. Handb.* (2015) 1–37. <https://doi.org/10.1002/9781118985960.MEH110>.
- [8] A. Pegoretti, Recycling concepts for short-fiber-reinforced and particle-filled thermoplastic composites: A review, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 4 (2021) 93–104. <https://doi.org/10.1016/J.AIEPR.2021.03.004>.
- [9] P.K. Mallick, *Fiber-Reinforced Composites: Materials, Manufacturing, and Design*, third ed., CRC Press, Boca Raton, 2007.
- [10] N. Reynolds, M. Pharaoh, An introduction to composites recycling, *Manag. Recycl. Reuse Waste Compos.* (2010) 3–19. <https://doi.org/10.1533/9781845697662.1.3>.
- [11] S.M. Rangappa, J. Parameswaranpillai, S. Siengchin, L. Kroll, *Lightweight Polymer Composite Structures: Design and Manufacturing Techniques*, first ed., CRC Press, Boca Raton, 2020.
- [12] E. Morici, N.T. Dintcheva, Recycling of Thermoset Materials and Thermoset-Based Composites: Challenge and Opportunity, *Polym.* 2022, Vol. 14, Page 4153. 14 (2022) 4153. <https://doi.org/10.3390/POLYM14194153>.
- [13] N. Papadakis, C. Ramírez, N. Reynolds, Designing composite wind turbine blades for disposal, recycling or reuse, *Manag. Recycl. Reuse Waste Compos.* (2010) 443–457. <https://doi.org/10.1533/9781845697662.5.443>.
- [14] S.J. Pickering, Recycling technologies for thermoset composite materials—current status, *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* 37 (2006) 1206–1215. <https://doi.org/10.1016/J.COMPOSITESA.2005.05.030>.
- [15] R. Höfer, Processing and Performance Additives for Plastics, *Polym. Sci. a Compr. Ref. Vol. 1-10.* 1–10 (2012) 369–381. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53349-4.00272-7>.
- [16] K. Kohlgrüber, M. Bierdel, H. Rust, *Plastics Compounding and Polymer*

- Processing: Fundamentals, Machines, Equipment, Application Technology, first ed., Hanser, Munich, 2022.
- [17] V. Ambrogi, C. Carfagna, P. Cerruti, V. Marturano, Additives in Polymers, *Modif. Polym. Prop.* (2017) 87–108. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44353-1.00004-X>.
- [18] M. Biron, Recycling: The First Source of Renewable Plastics, *Ind. Appl. Renew. Plast.* (2017) 67–114. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-48065-9.00003-0>.
- [19] R. Pfaendner, Additives to upgrade mechanically recycled plastic composites, *Manag. Recycl. Reuse Waste Compos.* (2010) 253–280. <https://doi.org/10.1533/9781845697662.3.253>.
- [20] A.S. Kate, K.C. Basavaraju, A simple potentiometric titration method for estimation of maleic anhydride in high molecular weight styrene-maleic anhydride copolymer, *Polym. Test.* 65 (2018) 369–373. <https://doi.org/10.1016/J.POLYMERTESTING.2017.12.016>.
- [21] A. Sari, C. Alkan, A. Karaipekli, A. Önal, Preparation, characterization and thermal properties of styrene maleic anhydride copolymer (SMA)/fatty acid composites as form stable phase change materials, *Energy Convers. Manag.* 49 (2008) 373–380. <https://doi.org/10.1016/J.ENCONMAN.2007.06.006>.
- [22] C.K. Hong, M.J. Kim, S.H. Oh, Y.S. Lee, C. Nah, Effects of polypropylene-g-(maleic anhydride/styrene) compatibilizer on mechanical and rheological properties of polypropylene/clay nanocomposites, *J. Ind. Eng. Chem.* 14 (2008) 236–242. <https://doi.org/10.1016/J.JIEC.2007.11.001>.
- [23] S.C. Tjong, R.K.Y. Li, X.L. Xie, Compatibilizing effect of styrene-maleic anhydride copolymer on the properties of polyamide-6/liquid crystalline copolyester composites, *J. Appl. Polym. Sci.* 77 (2000) 1964–1974. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000829\)77:9<1964::AID-APP12>3.0.CO;2-6](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000829)77:9<1964::AID-APP12>3.0.CO;2-6).
- [24] K. Makenji, Mechanical methods for recycling waste composites, *Manag. Recycl. Reuse Waste Compos.* (2010) 217–252. <https://doi.org/10.1533/9781845697662.3.217>.
- [25] X. Fu, J. Li, Z. Zhou, Z. Zheng, Factors influencing the formability of GF/Nylon-66 in one-step extrusion, *Int. J. Adv. Manuf. Technol.* 89 (2017) 113–123. <https://doi.org/10.1007/S00170-016-9060-Z/METRICS>.
- [26] A. Banerjee, Computer Aided Design of Side Actions for Injection Molding of Complex Parts, (2006).
- [27] D. Frihi, A. Layachi, S. Gherib, G. Stoclet, K. Masenelli-Varlot, H. Satha, R. Seguela, Crystallization of glass-fiber-reinforced polyamide 66 composites: Influence of glass-fiber content and cooling rate, *Compos. Sci. Technol.* 130 (2016) 70–77. <https://doi.org/10.1016/J.COMPSCITECH.2016.05.007>.
- [28] J. Faraj, N. Boyard, B. Pignon, J.L. Bailleul, D. Delaunay, G. Orange, Crystallization kinetics of new low viscosity polyamides 66 for thermoplastic composites processing, *Thermochim. Acta.* 624 (2016) 27–34. <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2015.11.025>.
- [29] M. Wagner, Differential Scanning Calorimetry, in: *Therm. Anal. Pract.*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2017: pp. 66–143.

- <https://doi.org/10.3139/9781569906446.007>.
- [30] M. Wagner, Temperature-Modulated DSC, in: *Therm. Anal. Pract.*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, Germany, 2018: pp. 287–298. https://doi.org/10.1007/978-1-56990-644-6_16.
- [31] M. Wagner, Fast Scanning Calorimetry, in: *Therm. Anal. Pract.*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2017: pp. 144–157. <https://doi.org/10.3139/9781569906446.008>.
- [32] M. Wagner, Thermogravimetric Analysis, in: *Therm. Anal. Pract.*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2017: pp. 162–186. <https://doi.org/10.3139/9781569906446.010>.
- [33] G.W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, Thermogravimetry (TG), in: *Therm. Anal. Plast.*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2004: pp. 139–171. <https://doi.org/10.3139/9783446434141.003>.
- [34] J.R. Davis, Introduction to Tensile Testing, in: *Tensile Test.*, ASM International, 2004: pp. 1–12. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.tt2.t51060001>.
- [35] ISO 178:2019 - Plastics — Determination of flexural properties, (n.d.). <https://www.iso.org/standard/70513.html> (accessed October 21, 2024).
- [36] M. Wagner, Dynamic Mechanical Analysis, in: *Therm. Anal. Pract.*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2017: pp. 210–240. <https://doi.org/10.3139/9781569906446.012>.
- [37] M. Wagner, Thermomechanical Analysis, in: *Therm. Anal. Pract.*, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2017: pp. 187–209. <https://doi.org/10.3139/9781569906446.011>.
- [38] N. Saba, M. Jawaid, M.T.H. Sultan, An overview of mechanical and physical testing of composite materials, *Mech. Phys. Test. Biocomposites, Fibre-Reinforced Compos. Hybrid Compos.* (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102292-4.00001-1>.
- [39] B.S. Hayes, L.M. Gammon, *Optical Microscopy of Fiber-Reinforced Composites*, ASM International, 2010. <https://doi.org/10.31399/asm.tb.omfrc.9781627083492>.
- [40] C. Liu, M. Bergmeijer, S. Pierrat, O. Guise, Automatic Fiber Length Measurements with a Multi-Stencil Fast Marching Method on Microscopy Images, *Microsc. Microanal.* 26 (2020) 387–396. <https://doi.org/10.1017/S1431927620001336>.
- [41] Z. Arwood, D.S. Cousins, S. Young, A.P. Stebner, D. Penumadu, Infusible thermoplastic composites for wind turbine blade manufacturing: Static characterization of thermoplastic laminates under ambient conditions, *Compos. Part C Open Access.* 11 (2023) 100365. <https://doi.org/10.1016/J.JCOMC.2023.100365>.
- [42] Cesa™ Slip Additives | Avient, (n.d.). <https://www.avient.com/products/polymer-additives/processing-enhancement-additives/cesa-slip-additives> (accessed October 7, 2024).
- [43] A. Sambale, M. Kurkowski, M. Stommel, Determination of moisture gradients in polyamide 6 using StepScan DSC, *Thermochim. Acta.* 672 (2019) 150–156.

-
- <https://doi.org/10.1016/J.TCA.2018.12.011>.
- [44] M. Wagner, Thermometry, Therm. Anal. Pract. (2017) 314–323. <https://doi.org/10.3139/9781569906446.019>.
- [45] E.I. Vargha-butler, A. Wilhelm Neumann, H.A. Hamza, Specific heats of polymer powders by differential scanning calorimetry, <https://doi.org/10.1139/V82-257>. 60 (2011) 1853–1856. <https://doi.org/10.1139/V82-257>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Strukturna formula PA66	6
Slika 2: Različni postopki recikliranja odpadnih duroplastičnih kompozitov [14]	10
Slika 3: Shema dvopolžnega ekstruderja z opisom funkcionalnih območij [16]	16
Slika 4: Shema brizgalnega stroja [26]	17
Slika 5: Merilna celica DSC s FRS5 senzorjem [29]	19
Slika 6: Shematski prikaz UFS 1 senzorja [31]	21
Slika 7: Različni načini vpenjanja vzorcev pri DMA meritvah. 1: strižni način, 2: tritočkovni upogib, 3: dvojna prižema, 4: enojna prižema, 5: natezanje ali stiskanje [36].	24
Slika 8: Različni načini merjenja vzorcev s TMA instrumentom. Stiskanje ali dilatometrija (A), penetracija (B), raztezanje filma in vlaken (C), upogibanje (D), nabrekanje (E) in volumenska ekspanzija (F) [37]	25
Slika 9: Evalvacija DSC meritve vzorca 822_2024_0144_00 z referenčnim lončkom s steklenimi vlakni	43
Slika 10: OIT meritev vzorca 822_2024_0144_00 (Mettler Toledo)	50
Slika 11: OIT meritve vzorcev od 822_2024_0144_00 do 822_2024_0144_17 (Mettler Toledo)	51
Slika 12: Evalvacija TGA-mikro-GC/MS meritve vzorca 822_2024_0144_10	52
Slika 13: OIT meritev vzorca 822_2024_0144_10 (Mettler Toledo)	53
Slika 14: OIT meritev vzorca 822_2024_0144_10 z DSC-mikroskopijo. 1.: sprememba v času segrevanja v dušikovi atmosferi iz kockaste v kroglasto obliko. 2.: reakcija vzorca s kisikom – zmanjšanje površine in volumna. 3.: izlitje taline. 4.: razpoka vzorca	53
Slika 15: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_00 pri različnih hitrostih ohlajanja (zgornje krivulje) in sledeči segmenti segrevanja (združene spodnje krivulje)	57
Slika 16: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_02 pri različnih hitrostih ohlajanja	58
Slika 17: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_16 pri različnih hitrostih ohlajanja	58
Slika 18: Evalvacija izbranih krivulj Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_00 pri različnih hitrostih ohlajanja	59
Slika 19: Evalvacija izbranih krivulj Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_02 pri različnih hitrostih ohlajanja	60
Slika 20: Evalvacija izbranih krivulj Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_16 pri različnih hitrostih ohlajanja	60
Slika 21: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_00 pri različnih hitrostih segrevanja	61
Slika 22: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_02 pri različnih hitrostih segrevanja	62
Slika 23: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_16 pri različnih hitrostih segrevanja	62

Slika 24: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_00 pri različnih izotermnih segmentih	64
Slika 25: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_02 pri različnih izotermnih segmentih	65
Slika 26: Evalvacija Flash DSC meritve vzorca 822_2024_0144_16 pri različnih izotermnih segmentih	65
Slika 27: Graf odvisnosti časa vrha kristalizacije od temperature	66
Slika 28: Primerjava E', nateznega E modula in upogibnega E modula vzorcev	86
Slika 29: Lomne površine vzorcev po nateznih preizkusih pri 200-kratni povečavi (zgoraj levo: 822_2024_0144_00; zgoraj desno: 822_2024_0144_05; spodaj levo: 822_2024_0144_08; spodaj desno: 822_2024_0144_11)	96
Slika 30: Lomne površine vzorcev po nateznih preizkusih pri 1000-kratni povečavi (zgoraj levo: 822_2024_0144_00; zgoraj desno: 822_2024_0144_05; spodaj levo: 822_2024_0144_08; spodaj desno: 822_2024_0144_11)	97
Slika 31: Lomna površina vzorca 822_2024_0144_02 pri 1000-kratni povečavi	98
Slika 32: DSC 822_2024_0144_00 (FTPO)	117
Slika 33: DSC 822_2024_0144_01 (FTPO)	117
Slika 34: DSC 822_2024_0144_02 (FTPO)	118
Slika 35: DSC 822_2024_0144_03 (FTPO)	118
Slika 36: DSC 822_2024_0144_04 (FTPO)	118
Slika 37: DSC 822_2024_0144_05 (FTPO)	119
Slika 38: DSC 822_2024_0144_06 (FTPO)	119
Slika 39: DSC 822_2024_0144_07 (FTPO)	119
Slika 40: DSC 822_2024_0144_08 (FTPO)	120
Slika 41: DSC 822_2024_0144_09 (FTPO)	120
Slika 42: DSC 822_2024_0144_10 (FTPO)	120
Slika 43: DSC 822_2024_0144_11 (FTPO)	121
Slika 44: DSC 822_2024_0144_12 (FTPO)	121
Slika 45: DSC 822_2024_0144_13 (FTPO)	121
Slika 46: DSC 822_2024_0144_14 (FTPO)	122
Slika 47: DSC 822_2024_0144_15 (FTPO)	122
Slika 48: DSC 822_2024_0144_16 (FTPO)	122
Slika 49: DSC 822_2024_0144_17 (FTPO)	123
Slika 50: DSC 822_2024_0144_00 (Mettler Toledo)	123
Slika 51: DSC 822_2024_0144_01 (Mettler Toledo)	123
Slika 52: DSC 822_2024_0144_02 (Mettler Toledo)	124
Slika 53: DSC 822_2024_0144_03 (Mettler Toledo)	124
Slika 54: DSC 822_2024_0144_04 (Mettler Toledo)	124
Slika 55: DSC 822_2024_0144_05 (Mettler Toledo)	125
Slika 56: DSC 822_2024_0144_06 (Mettler Toledo)	125
Slika 57: DSC 822_2024_0144_07 (Mettler Toledo)	125
Slika 58: DSC 822_2024_0144_08 (Mettler Toledo)	126
Slika 59: DSC 822_2024_0144_09 (Mettler Toledo)	126
Slika 60: DSC 822_2024_0144_10 (Mettler Toledo)	126

Slika 61: DSC 822_2024_0144_11 (Mettler Toledo)	127
Slika 62: DSC 822_2024_0144_12 (Mettler Toledo)	127
Slika 63: DSC 822_2024_0144_13 (Mettler Toledo)	127
Slika 64: DSC 822_2024_0144_14 (Mettler Toledo)	128
Slika 65: DSC 822_2024_0144_15 (Mettler Toledo)	128
Slika 66: DSC 822_2024_0144_16 (Mettler Toledo)	128
Slika 67: DSC 822_2024_0144_17 (Mettler Toledo)	129
Slika 68: OIT 822_2024_0144_00 (FTPO)	130
Slika 69: OIT 822_2024_0144_00 - 822_2024_0144_17 (FTPO)	130
Slika 70: OIT 822_2024_0144_10 (FTPO)	130
Slika 71: TOPEM 822_2024_0144_00 (FTPO)	131
Slika 72: TOPEM 822_2024_0144_01 (FTPO)	131
Slika 73: TOPEM 822_2024_0144_02 (FTPO)	131
Slika 74: TOPEM 822_2024_0144_03 (FTPO)	132
Slika 75: TOPEM 822_2024_0144_04 (FTPO)	132
Slika 76: TOPEM 822_2024_0144_05 (FTPO)	132
Slika 77: TOPEM 822_2024_0144_06 (FTPO)	133
Slika 78: TOPEM 822_2024_0144_07 (FTPO)	133
Slika 79: TOPEM 822_2024_0144_08 (FTPO)	133
Slika 80: TOPEM 822_2024_0144_09 (FTPO)	134
Slika 81: TOPEM 822_2024_0144_10 (FTPO)	134
Slika 82: TOPEM 822_2024_0144_11 (FTPO)	134
Slika 83: TOPEM 822_2024_0144_12 (FTPO)	135
Slika 84: TOPEM 822_2024_0144_13 (FTPO)	135
Slika 85: TOPEM 822_2024_0144_14 (FTPO)	135
Slika 86: TOPEM 822_2024_0144_15 (FTPO)	136
Slika 87: TOPEM 822_2024_0144_16 (FTPO)	136
Slika 88: TOPEM 822_2024_0144_17 (FTPO)	136
Slika 89: TOPEM 822_2024_0144_00 (Mettler Toledo)	137
Slika 90: TOPEM 822_2024_0144_01 (Mettler Toledo)	137
Slika 91: TOPEM 822_2024_0144_02 (Mettler Toledo)	137
Slika 92: TOPEM 822_2024_0144_03 (Mettler Toledo)	138
Slika 93: TOPEM 822_2024_0144_04 (Mettler Toledo)	138
Slika 94: TOPEM 822_2024_0144_05 (Mettler Toledo)	138
Slika 95: TOPEM 822_2024_0144_06 (Mettler Toledo)	139
Slika 96: TOPEM 822_2024_0144_07 (Mettler Toledo)	139
Slika 97: TOPEM 822_2024_0144_08 (Mettler Toledo)	139
Slika 98: TOPEM 822_2024_0144_09 (Mettler Toledo)	140
Slika 99: TOPEM 822_2024_0144_10 (Mettler Toledo)	140
Slika 100: TOPEM 822_2024_0144_11 (Mettler Toledo)	140
Slika 101: TOPEM 822_2024_0144_12 (Mettler Toledo)	141
Slika 102: TOPEM 822_2024_0144_13 (Mettler Toledo)	141
Slika 103: TOPEM 822_2024_0144_14 (Mettler Toledo)	141
Slika 104: TOPEM 822_2024_0144_15 (Mettler Toledo)	142

Slika 105: TOPEM 822_2024_0144_16 (Mettler Toledo)	142
Slika 106: TOPEM 822_2024_0144_17 (Mettler Toledo)	142
Slika 107: TGA 822_2024_0144_00 (FTPO)	143
Slika 108: TGA 822_2024_0144_01 (FTPO)	143
Slika 109: TGA 822_2024_0144_02 (FTPO)	143
Slika 110: TGA 822_2024_0144_03 (FTPO)	144
Slika 111: TGA 822_2024_0144_04 (FTPO)	144
Slika 112: TGA 822_2024_0144_05 (FTPO)	144
Slika 113: TGA 822_2024_0144_06 (FTPO)	145
Slika 114: TGA 822_2024_0144_07 (FTPO)	145
Slika 115: TGA 822_2024_0144_08 (FTPO)	145
Slika 116: TGA 822_2024_0144_09 (FTPO)	146
Slika 117: TGA 822_2024_0144_10 (FTPO)	146
Slika 118: TGA 822_2024_0144_11 (FTPO)	146
Slika 119: TGA 822_2024_0144_12 (FTPO)	147
Slika 120: TGA 822_2024_0144_13 (FTPO)	147
Slika 121: TGA 822_2024_0144_14 (FTPO)	147
Slika 122: TGA 822_2024_0144_15 (FTPO)	148
Slika 123: TGA 822_2024_0144_16 (FTPO)	148
Slika 124: TGA 822_2024_0144_17 (FTPO)	148
Slika 125: TGA 822_2024_0144_00 (Mettler Toledo)	149
Slika 126: TGA 822_2024_0144_01 (Mettler Toledo)	149
Slika 127: TGA 822_2024_0144_02 (Mettler Toledo)	149
Slika 128: TGA 822_2024_0144_03 (Mettler Toledo)	150
Slika 129: TGA 822_2024_0144_04 (Mettler Toledo)	150
Slika 130: TGA 822_2024_0144_05 (Mettler Toledo)	150
Slika 131: TGA 822_2024_0144_06 (Mettler Toledo)	151
Slika 132: TGA 822_2024_0144_07 (Mettler Toledo)	151
Slika 133: TGA 822_2024_0144_08 (Mettler Toledo)	151
Slika 134: TGA 822_2024_0144_09 (Mettler Toledo)	152
Slika 135: TGA 822_2024_0144_10 (Mettler Toledo)	152
Slika 136: TGA 822_2024_0144_11 (Mettler Toledo)	152
Slika 137: TGA 822_2024_0144_12 (Mettler Toledo)	153
Slika 138: TGA 822_2024_0144_13 (Mettler Toledo)	153
Slika 139: TGA 822_2024_0144_14 (Mettler Toledo)	153
Slika 140: TGA 822_2024_0144_15 (Mettler Toledo)	154
Slika 141: TGA 822_2024_0144_16 (Mettler Toledo)	154
Slika 142: TGA 822_2024_0144_17 (Mettler Toledo)	154
Slika 143: Natezni test 822_2024_0144_00	155
Slika 144: Natezni test 822_2024_0144_01	155
Slika 145: Natezni test 822_2024_0144_02	156
Slika 146: Natezni test 822_2024_0144_03	156
Slika 147: Natezni test 822_2024_0144_04	157
Slika 148: Natezni test 822_2024_0144_05	157

Slika 149: Natezni test 822_2024_0144_06	158
Slika 150: Natezni test 822_2024_0144_07	158
Slika 151: Natezni test 822_2024_0144_08	159
Slika 152: Natezni test 822_2024_0144_09	159
Slika 153: Natezni test 822_2024_0144_10	160
Slika 154: Natezni test 822_2024_0144_11	160
Slika 155: Natezni test 822_2024_0144_12	161
Slika 156: Natezni test 822_2024_0144_13	161
Slika 157: Natezni test 822_2024_0144_14	162
Slika 158: Natezni test 822_2024_0144_15	162
Slika 159: Natezni test 822_2024_0144_16	163
Slika 160: Natezni test 822_2024_0144_17	163
Slika 161: Upogibni test 822_2024_0144_00	164
Slika 162: Upogibni test 822_2024_0144_01	164
Slika 163: Upogibni test 822_2024_0144_02	165
Slika 164: Upogibni test 822_2024_0144_03	165
Slika 165: Upogibni test 822_2024_0144_04	166
Slika 166: Upogibni test 822_2024_0144_05	166
Slika 167: Upogibni test 822_2024_0144_06	167
Slika 168: Upogibni test 822_2024_0144_07	167
Slika 169: Upogibni test 822_2024_0144_08	168
Slika 170: Upogibni test 822_2024_0144_09	168
Slika 171: Upogibni test 822_2024_0144_10	169
Slika 172: Upogibni test 822_2024_0144_11	169
Slika 173: Upogibni test 822_2024_0144_12	170
Slika 174: Upogibni test 822_2024_0144_13	170
Slika 175: Upogibni test 822_2024_0144_14	171
Slika 176: Upogibni test 822_2024_0144_15	171
Slika 177: Upogibni test 822_2024_0144_16	172
Slika 178: Upogibni test 822_2024_0144_17	172
Slika 179: DMA 822_2024_0144_00 (FTPO)	173
Slika 180: DMA 822_2024_0144_01 (FTPO)	173
Slika 181: DMA 822_2024_0144_02 (FTPO)	174
Slika 182: DMA 822_2024_0144_03 (FTPO)	174
Slika 183: DMA 822_2024_0144_04 (FTPO)	174
Slika 184: DMA 822_2024_0144_05 (FTPO)	175
Slika 185: DMA 822_2024_0144_06 (FTPO)	175
Slika 186: DMA 822_2024_0144_07 (FTPO)	175
Slika 187: DMA 822_2024_0144_08 (FTPO)	176
Slika 188: DMA 822_2024_0144_09 (FTPO)	176
Slika 189: DMA 822_2024_0144_10 (FTPO)	176
Slika 190: DMA 822_2024_0144_11 (FTPO)	177
Slika 191: DMA 822_2024_0144_12 (FTPO)	177
Slika 192: DMA 822_2024_0144_13 (FTPO)	177

Slika 193: DMA 822_2024_0144_14 (FTPO)	178
Slika 194: DMA 822_2024_0144_15 (FTPO)	178
Slika 195: DMA 822_2024_0144_16 (FTPO)	178
Slika 196: DMA 822_2024_0144_17 (FTPO)	179
Slika 197: DMA 822_2024_0144_00 (Mettler Toledo)	179
Slika 198: DMA 822_2024_0144_01 (Mettler Toledo)	179
Slika 199: DMA 822_2024_0144_02 (Mettler Toledo)	180
Slika 200: DMA 822_2024_0144_03 (Mettler Toledo)	180
Slika 201: DMA 822_2024_0144_04 (Mettler Toledo)	180
Slika 202: DMA 822_2024_0144_05 (Mettler Toledo)	181
Slika 203: DMA 822_2024_0144_06 (Mettler Toledo)	181
Slika 204: DMA 822_2024_0144_07 (Mettler Toledo)	181
Slika 205: DMA 822_2024_0144_08 (Mettler Toledo)	182
Slika 206: DMA 822_2024_0144_09 (Mettler Toledo)	182
Slika 207: DMA 822_2024_0144_10 (Mettler Toledo)	182
Slika 208: DMA 822_2024_0144_11 (Mettler Toledo)	183
Slika 209: DMA 822_2024_0144_12 (Mettler Toledo)	183
Slika 210: DMA 822_2024_0144_13 (Mettler Toledo)	183
Slika 211: DMA 822_2024_0144_14 (Mettler Toledo)	184
Slika 212: DMA 822_2024_0144_15 (Mettler Toledo)	184
Slika 213: DMA 822_2024_0144_16 (Mettler Toledo)	184
Slika 214: DMA 822_2024_0144_17 (Mettler Toledo)	185
Slika 215: TMA 822_2024_0144_00 (FTPO)	186
Slika 216: TMA 822_2024_0144_01 (FTPO)	186
Slika 217: TMA 822_2024_0144_02 (FTPO)	186
Slika 218: TMA 822_2024_0144_03 (FTPO)	187
Slika 219: TMA 822_2024_0144_04 (FTPO)	187
Slika 220: TMA 822_2024_0144_05 (FTPO)	187
Slika 221: TMA 822_2024_0144_06 (FTPO)	188
Slika 222: TMA 822_2024_0144_07 (FTPO)	188
Slika 223: TMA 822_2024_0144_08 (FTPO)	188
Slika 224: TMA 822_2024_0144_09 (FTPO)	189
Slika 225: TMA 822_2024_0144_10 (FTPO)	189
Slika 226: TMA 822_2024_0144_11 (FTPO)	189
Slika 227: TMA 822_2024_0144_12 (FTPO)	190
Slika 228: TMA 822_2024_0144_13 (FTPO)	190
Slika 229: TMA 822_2024_0144_14 (FTPO)	190
Slika 230: TMA 822_2024_0144_15 (FTPO)	191
Slika 231: TMA 822_2024_0144_16 (FTPO)	191
Slika 232: TMA 822_2024_0144_17 (FTPO)	191
Slika 233: TMA 822_2024_0144_00 (Mettler Toledo)	192
Slika 234: TMA 822_2024_0144_01 (Mettler Toledo)	192
Slika 235: TMA 822_2024_0144_02 (Mettler Toledo)	192
Slika 236: TMA 822_2024_0144_03 (Mettler Toledo)	193

Slika 237: TMA 822_2024_0144_04 (Mettler Toledo)	193
Slika 238: TMA 822_2024_0144_05 (Mettler Toledo)	193
Slika 239: TMA 822_2024_0144_06 (Mettler Toledo)	194
Slika 240: TMA 822_2024_0144_07 (Mettler Toledo)	194
Slika 241: TMA 822_2024_0144_08 (Mettler Toledo)	194
Slika 242: TMA 822_2024_0144_09 (Mettler Toledo)	195
Slika 243: TMA 822_2024_0144_10 (Mettler Toledo)	195
Slika 244: TMA 822_2024_0144_11 (Mettler Toledo)	195
Slika 245: TMA 822_2024_0144_12 (Mettler Toledo)	196
Slika 246: TMA 822_2024_0144_13 (Mettler Toledo)	196
Slika 247: TMA 822_2024_0144_14 (Mettler Toledo)	196
Slika 248: TMA 822_2024_0144_15 (Mettler Toledo)	197
Slika 249: TMA 822_2024_0144_16 (Mettler Toledo)	197
Slika 250: TMA 822_2024_0144_17 (Mettler Toledo)	197

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Predstavitev sestave vzorcev z masnimi deleži	29
Tabela 2: Temperature grelcev cilindra ekstruderja od lijaka do šobe	30
Tabela 3: Razmerje doziranja med dozirno enoto 1 in dozirno enoto 3 za posamezno serijo vzorcev	31
Tabela 4: Temperature grelcev cilindra brizgalnega stroja od lijaka do šobe	32
Tabela 5: DSC metoda	33
Tabela 6: DSC OIT metoda	34
Tabela 7: DSC TOPEM metoda	34
Tabela 8: Prva Flash DSC metoda z različnimi hitrostmi ohlajanja	36
Tabela 9: Druga Flash DSC metoda z različnimi hitrostmi segrevanja	36
Tabela 10: Tretja Flash DSC metoda z več izotermnimi segmenti pri različnih temperaturah	36
Tabela 11: TGA metoda	37
Tabela 12: Metoda nateznega testa	38
Tabela 13: Metoda upogibnega testa	38
Tabela 14: DMA metoda	39
Tabela 15: TMA metoda	40
Tabela 16: Rezultati DSC meritev vzorcev (FTPO)	44
Tabela 17: Rezultati DSC meritev vzorcev (FTPO) (nadaljevanje)	44
Tabela 18: Rezultati DSC meritev vzorcev (Mettler Toledo)	45
Tabela 19: Rezultati DSC meritev vzorcev (Mettler Toledo) (nadaljevanje)	45
Tabela 20: Srednje vrednosti specifične toplotne kapacitete (C_p) vzorcev v izbranih temperaturnih območjih (FTPO)	54
Tabela 21: Srednje vrednosti specifične toplotne kapacitete (C_p) vzorcev v izbranih temperaturnih območjih (Mettler Toledo)	55
Tabela 22: Časi vrhov kristalizacij pri različnih izotermnih temperaturah	66
Tabela 23: Rezultati termogravimetrične analize (TGA) vzorcev (FTPO)	67
Tabela 24: Rezultati termogravimetrične analize (TGA) vzorcev (Mettler Toledo)	67
Tabela 25: Rezultati nateznih preizkusov	69
Tabela 26: Rezultati upogibnih preizkusov	74
Tabela 27: Rezultati dinamično mehanske analize (DMA) vzorcev (FTPO)	78
Tabela 28: Rezultati dinamično mehanske analize (DMA) vzorcev (FTPO) (nadaljevanje)	78
Tabela 29: Rezultati dinamično mehanske analize (DMA) vzorcev (Mettler Toledo)	79
Tabela 30: Rezultati dinamično mehanske analize (DMA) vzorcev (Mettler Toledo) (nadaljevanje)	80
Tabela 31: Primerjava povprečnih T_g vrednosti, izmerjenih z DMA in DSC	85
Tabela 32: Rezultati termomehanske analize (TMA) vzorcev (FTPO)	87
Tabela 33: Rezultati termomehanske analize (TMA) vzorcev (Mettler Toledo)	87
Tabela 34: Rezultati udarne in zarezne udarne žilavosti	89
Tabela 35: Statistični izračuni meritev dolžin steklenih vlaken vzorcev po termogravimetrični analizi (TGA) pri 50-kratni povečavi	93

Tabela 36: Statistični izračuni meritev dolžin steklenih vlaken vzorcev po termogravimetrični analizi (TGA) pri 200-kratni povečavi	93
Tabela 37: Statistični izračuni meritev širin steklenih vlaken vzorcev po termogravimetrični analizi (TGA) pri 200-kratni povečavi	94
Tabela 38: Statistični izračuni meritev širin steklenih vlaken vzorcev po termogravimetrični analizi (TGA) pri 1000-kratni povečavi	94
Tabela 39: Statistični izračuni meritev steklenih vlaken vzorcev lomnih površin po nateznem preizkusu pri 1000-kratni povečavi	99

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

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

ut. % - utežni odstotek (%)

bar - enota tlaka

μm - mikrometer (10^{-6} m)

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

M^* - kompleksni modul

M' - dinamični E modul (storage modulus)

M'' - modul izgub (loss modulus)

$\tan \delta$ - faktor izgub

N - Newton (enota sile)

obr./min - obrati na minuto

J/g - jouli na gram

$J/g^{\circ}\text{C}$ - jouli na gram na stopinjo Celzija

T_c - temperatura kristalizacije

ΔH_c - entalpija kristalizacije

ΔC_p - specifična toplota pri konstantnem tlaku

T_m - temperatura tališča

ΔH_m - entalpija taljenja

C_p - specifična toplotna kapaciteta

% - odstotek

$^{\circ}\text{C/s}$ - stopinje Celzija na sekundo

$\text{ppm}^{\circ}\text{C}$ - delcev na milijon na stopinjo Celzija

GPa - gigapaskal

MPa - megapascal

kJ/m^2 - kilodžuli na kvadratni meter

α - koeficient temperaturnega raztezka

T_{ss} - temperatura podpore sensorja pri Flash DSC

N_2 - dušik (uporabljen v analizah)

O_2 - kisik (uporabljen v analizah)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov

PA66 - poliamid 66

DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija

MFI - indeks tečenja taline

GF - steklena vlakna

SMA - stiren maleinski anhidrid

PPE - poli(2,6-dimetil-1,4-fenil eter)

TGA - termogravimetrična analiza

DMA - dinamična mehanska analiza

TMA - termomehanska analiza

OIT - oksidacijski indukcijski čas

TOPEM - temperaturno modulirana DSC meritev

Flash DSC - ultrahitra diferenčna dinamična kalorimetrija

SDTA - enotna diferenčna termična analiza

ISO 178 - standard za upogibne teste

ISO 179 - standard za Charpy preskus udarne žilavosti

ISO 527 - standard za natezne preizkuse

ISO 527 1BA - oblika vzorca za natezni preizkus

PA66 GF15 - recikliran poliamid 66 s 15 ut.% steklenih vlaken

UFS1 - senzor pri Flash DSC

OOT - temperatura začetka oksidacije

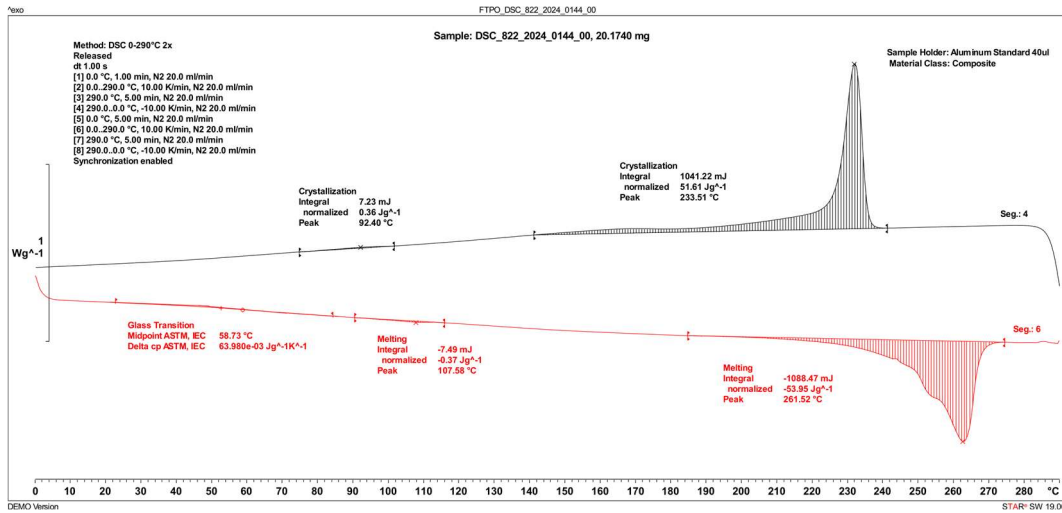
TGA-mikro-GC/MS - termogravimetrična analiza z mikro plinsko kromatografijo in masno spektrometrijo

GC/MS - plinska kromatografija in masna spektrometrija

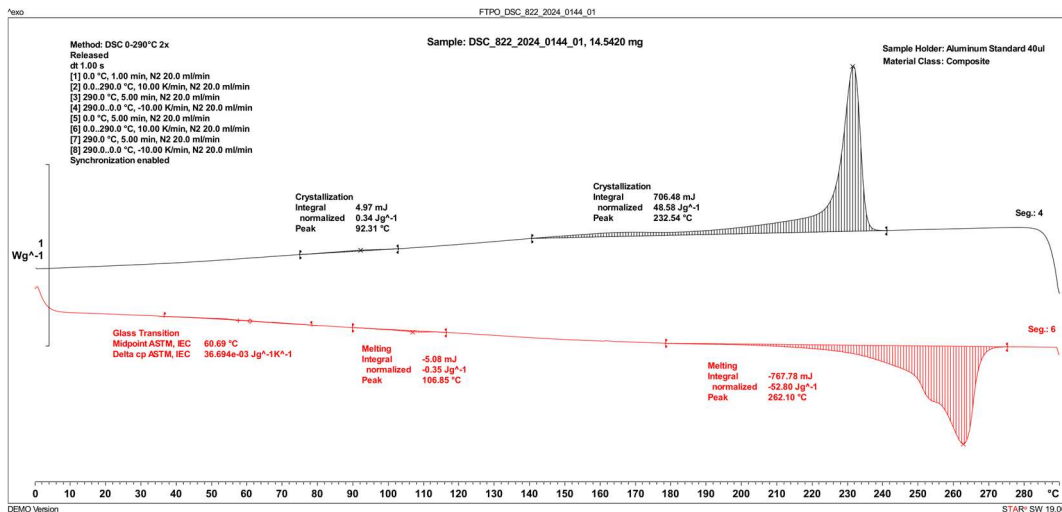
HDT - temperatura držanja oblike (Heat Deflection Temperature)

PRILOGE

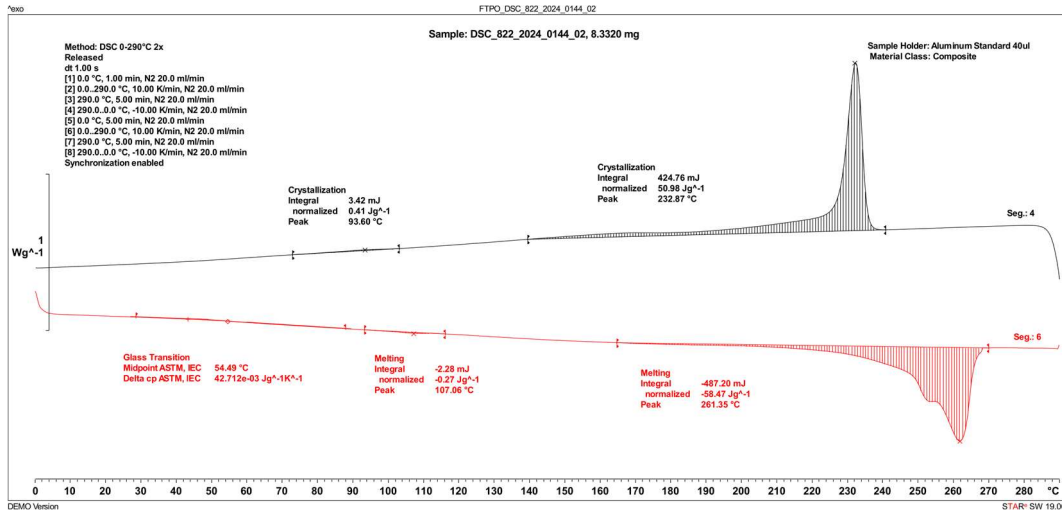
Priloga 1: Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)



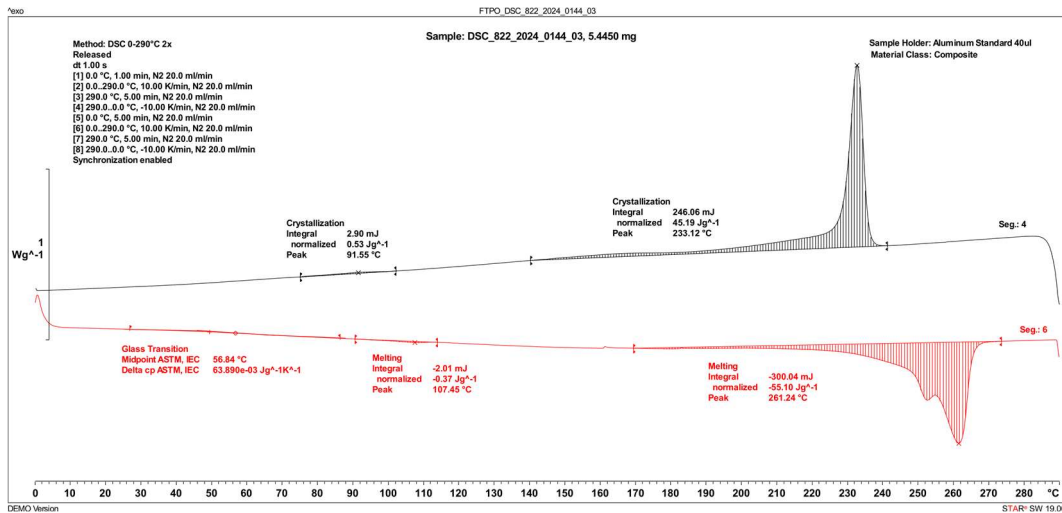
Slika 32: DSC 822_2024_0144_00 (FTPO)



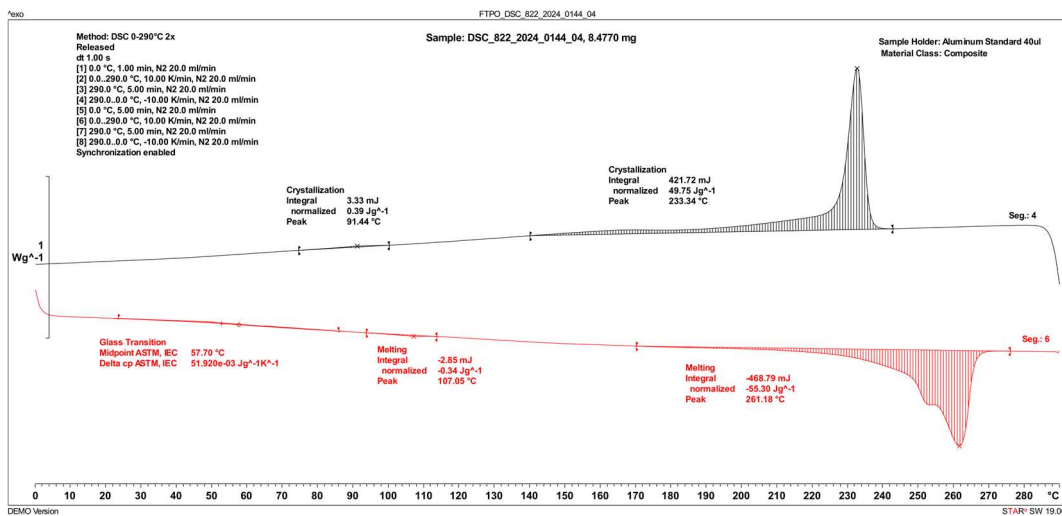
Slika 33: DSC 822_2024_0144_01 (FTPO)



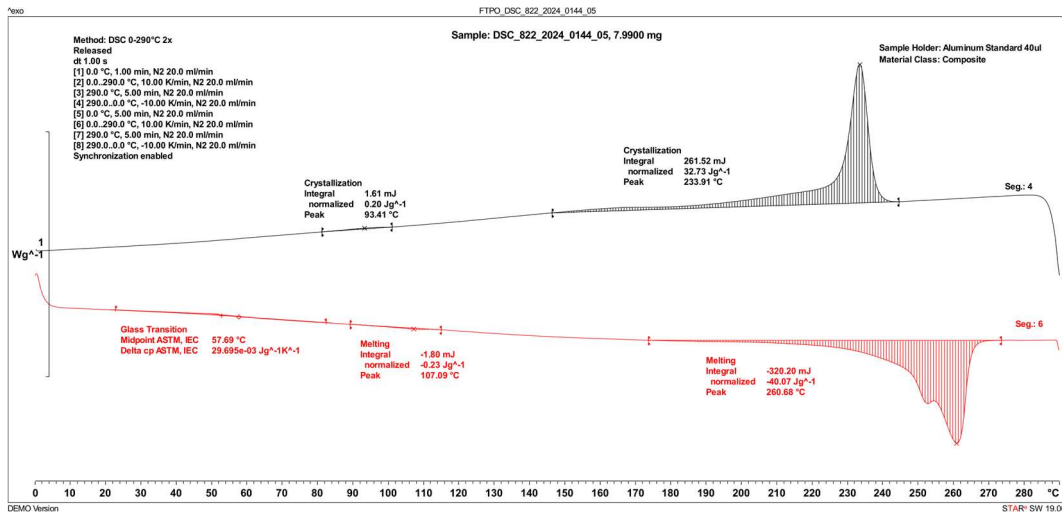
Slika 34: DSC 822_2024_0144_02 (FTPO)



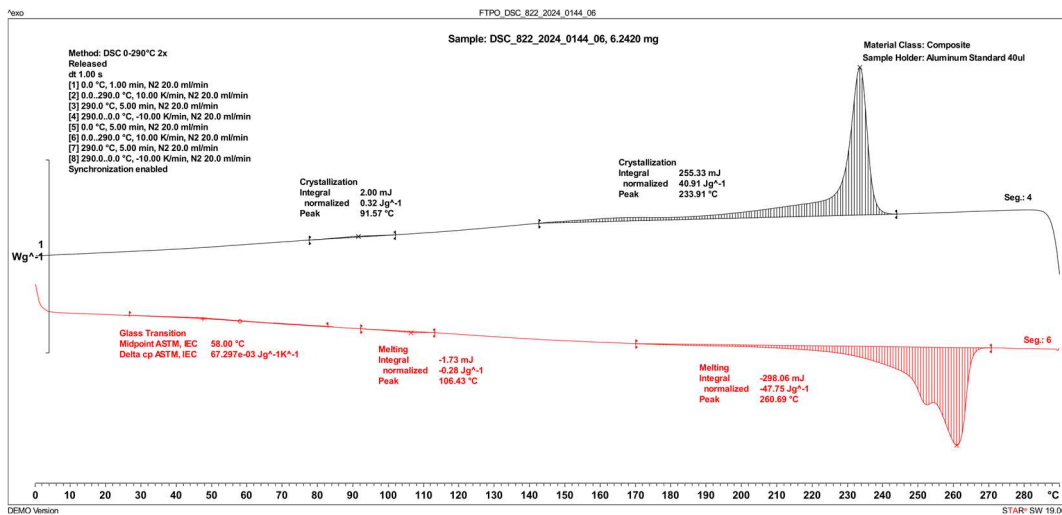
Slika 35: DSC 822_2024_0144_03 (FTPO)



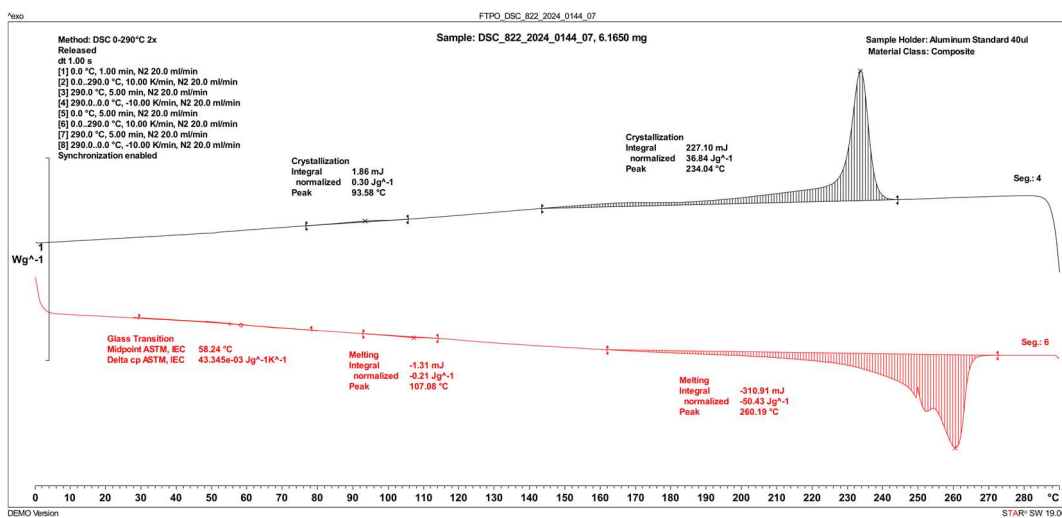
Slika 36: DSC 822_2024_0144_04 (FTPO)



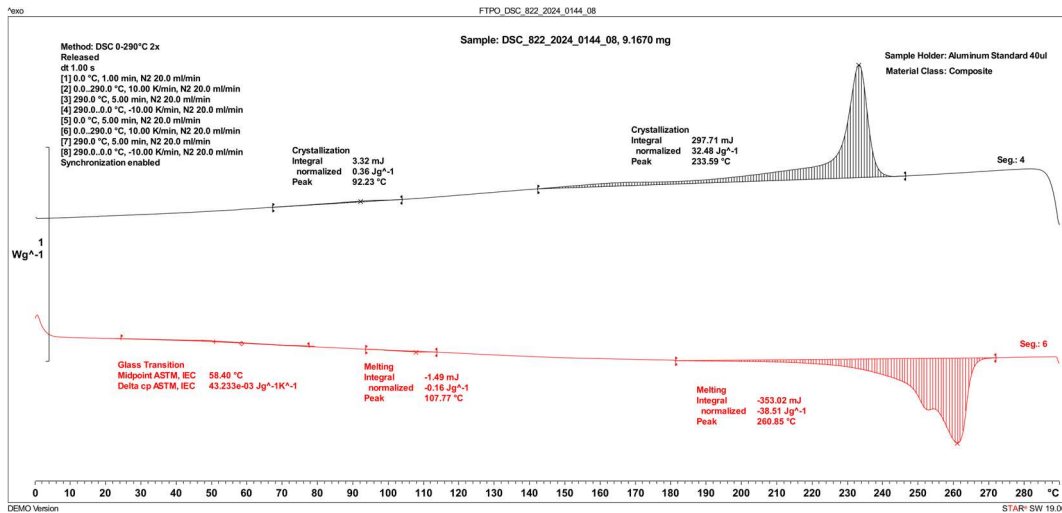
Slika 37: DSC 822_2024_0144_05 (FTPO)



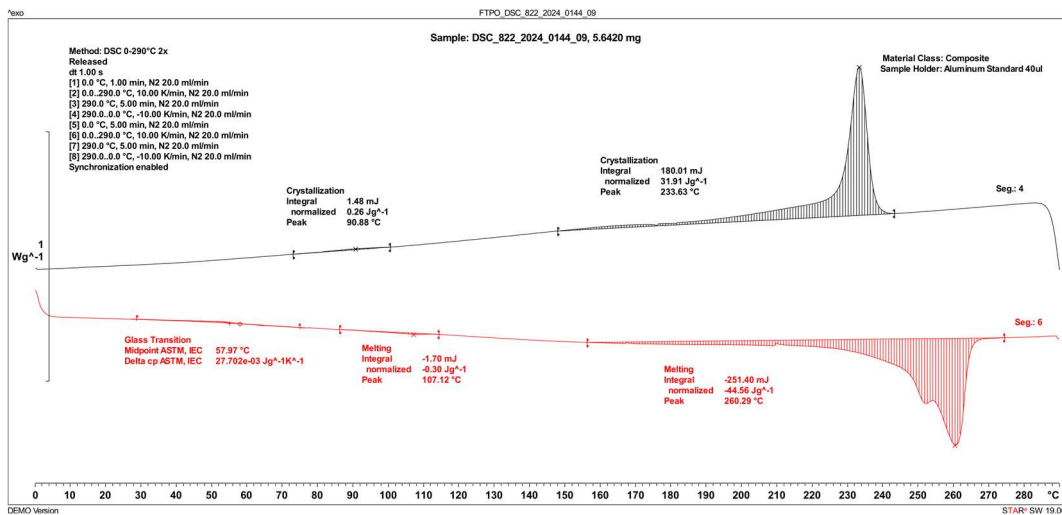
Slika 38: DSC 822_2024_0144_06 (FTPO)



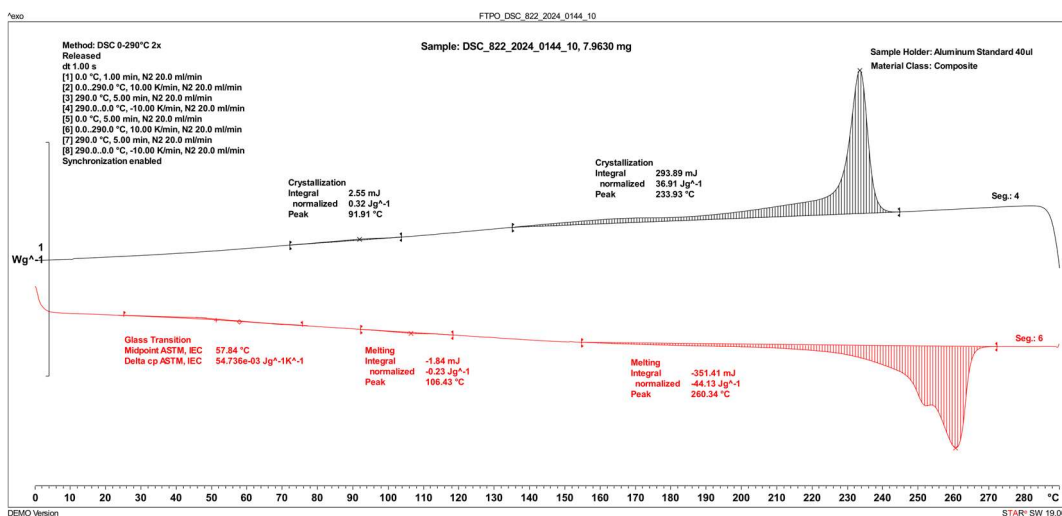
Slika 39: DSC 822_2024_0144_07 (FTPO)



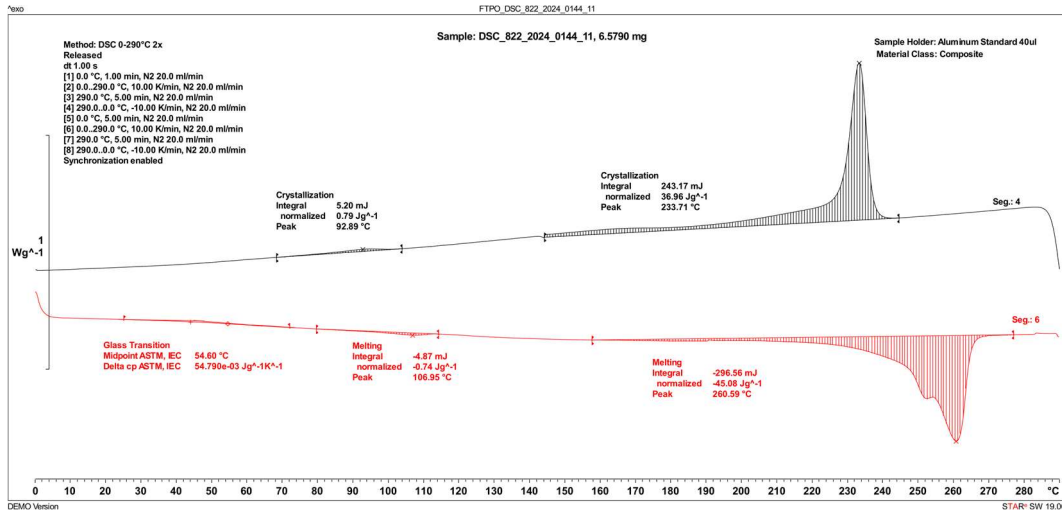
Slika 40: DSC 822_2024_0144_08 (FTPO)



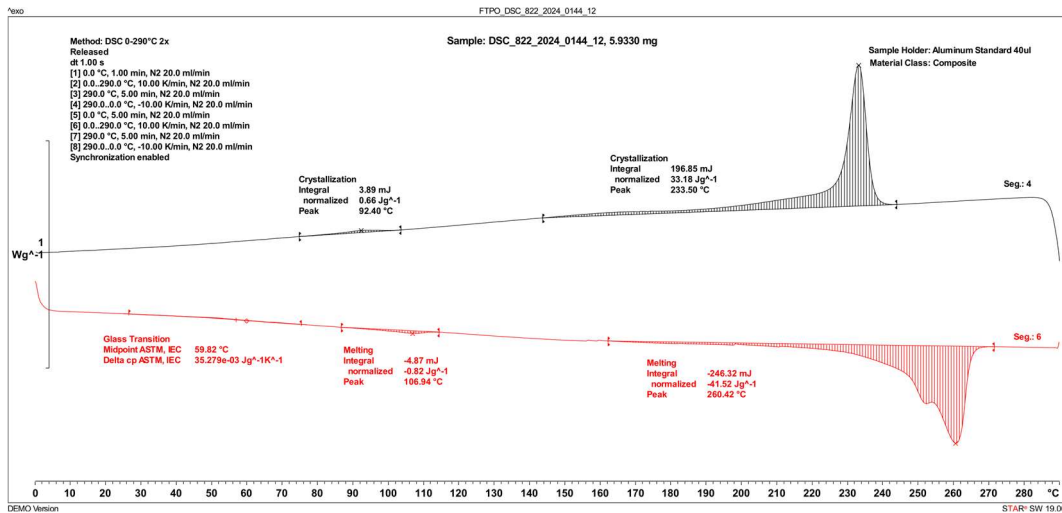
Slika 41: DSC 822_2024_0144_09 (FTPO)



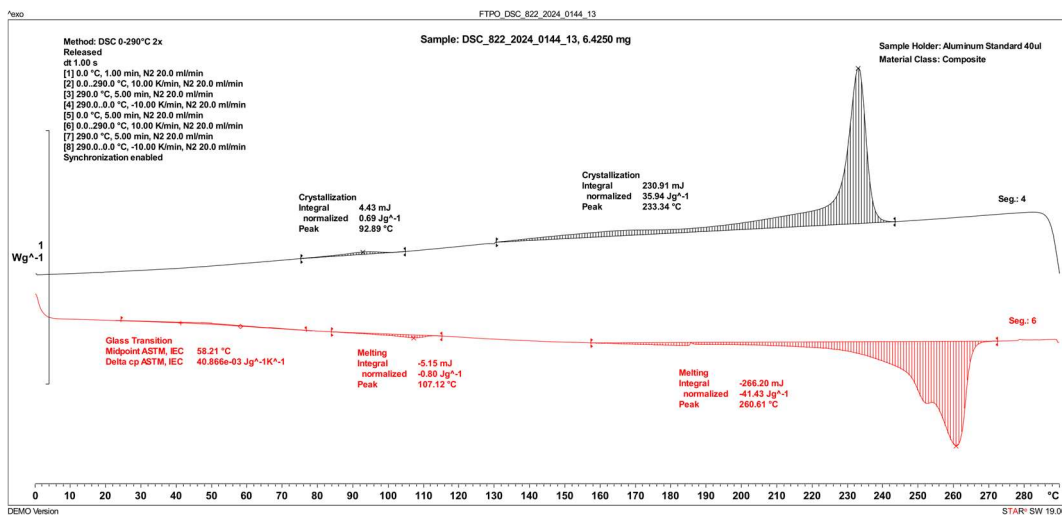
Slika 42: DSC 822_2024_0144_10 (FTPO)



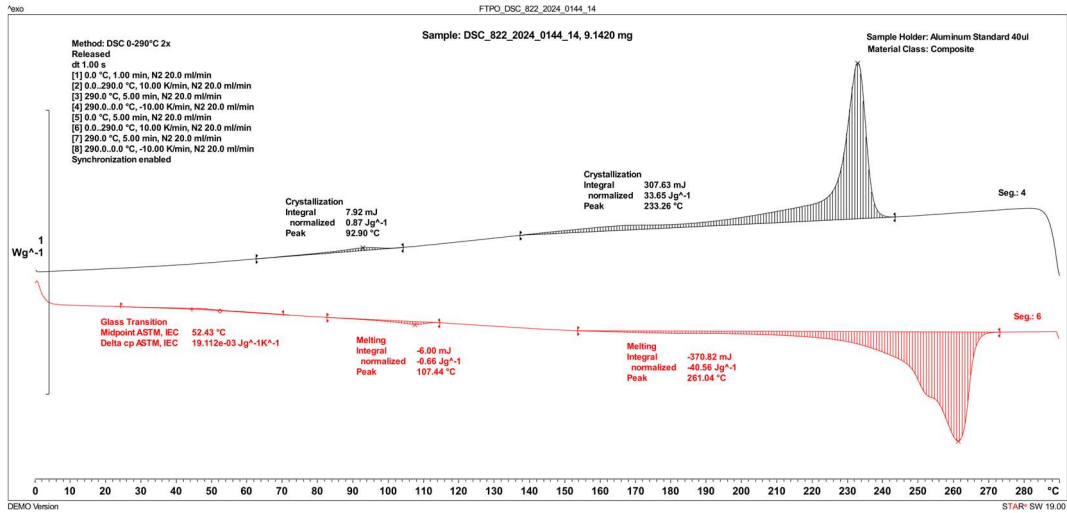
Slika 43: DSC 822_2024_0144_11 (FTPO)



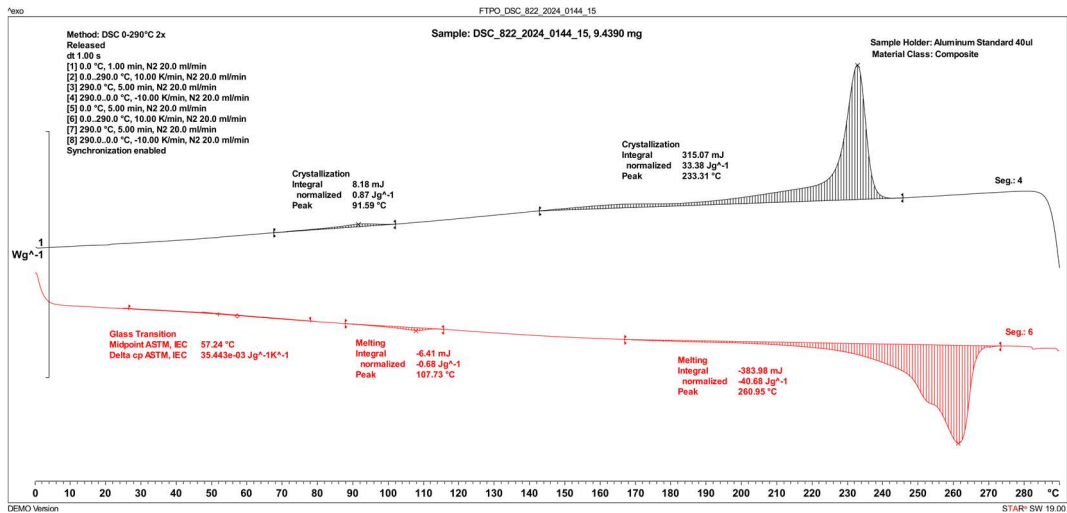
Slika 44: DSC 822_2024_0144_12 (FTPO)



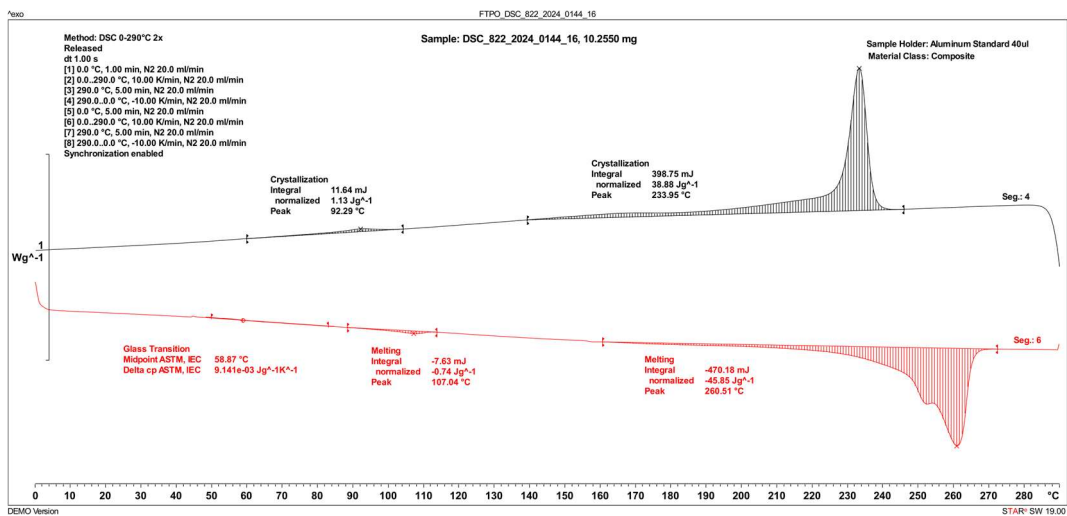
Slika 45: DSC 822_2024_0144_13 (FTPO)



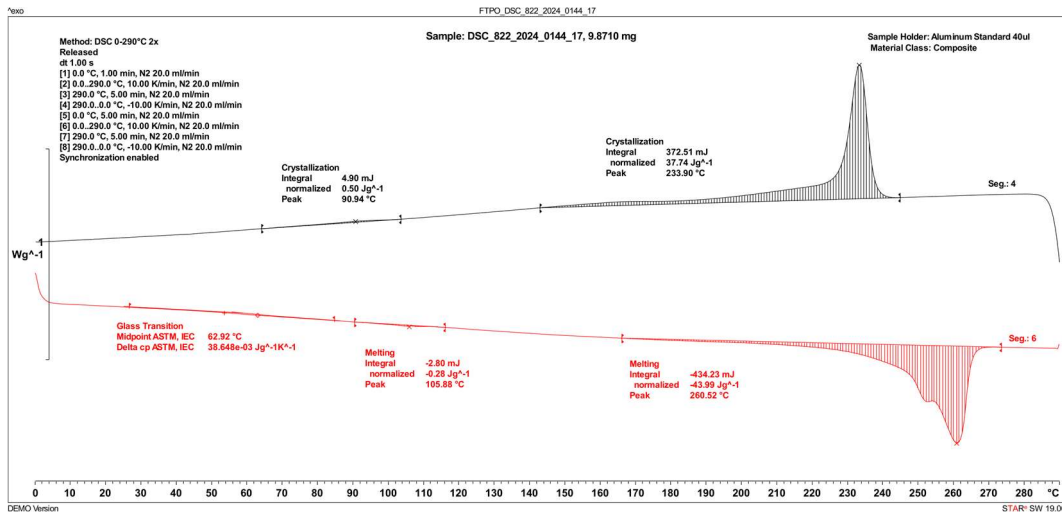
Slika 46: DSC 822_2024_0144_14 (FTPO)



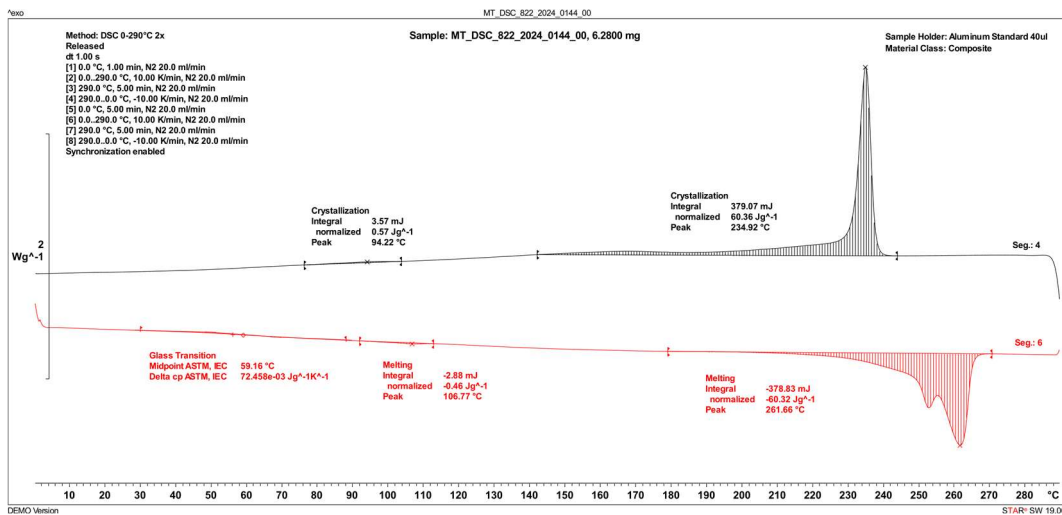
Slika 47: DSC 822_2024_0144_15 (FTPO)



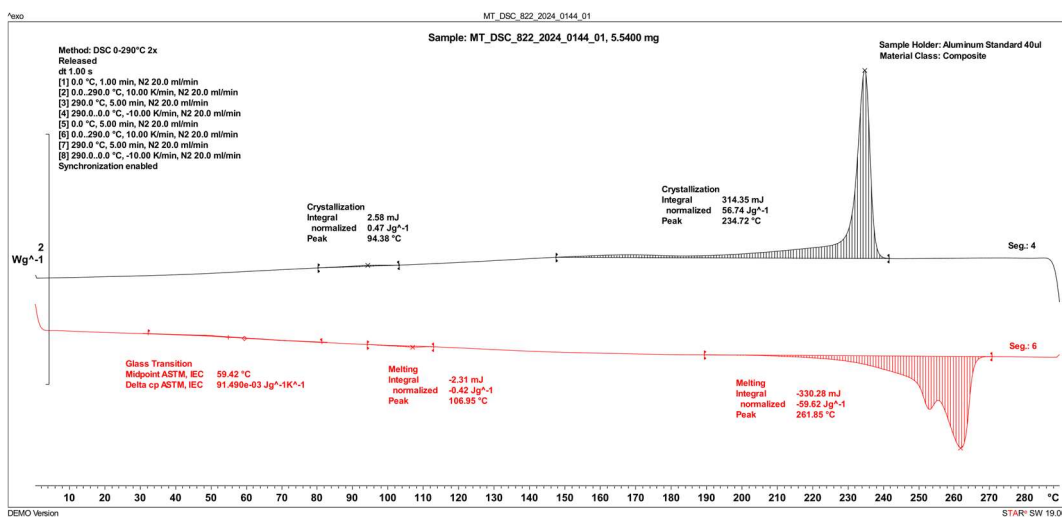
Slika 48: DSC 822_2024_0144_16 (FTPO)



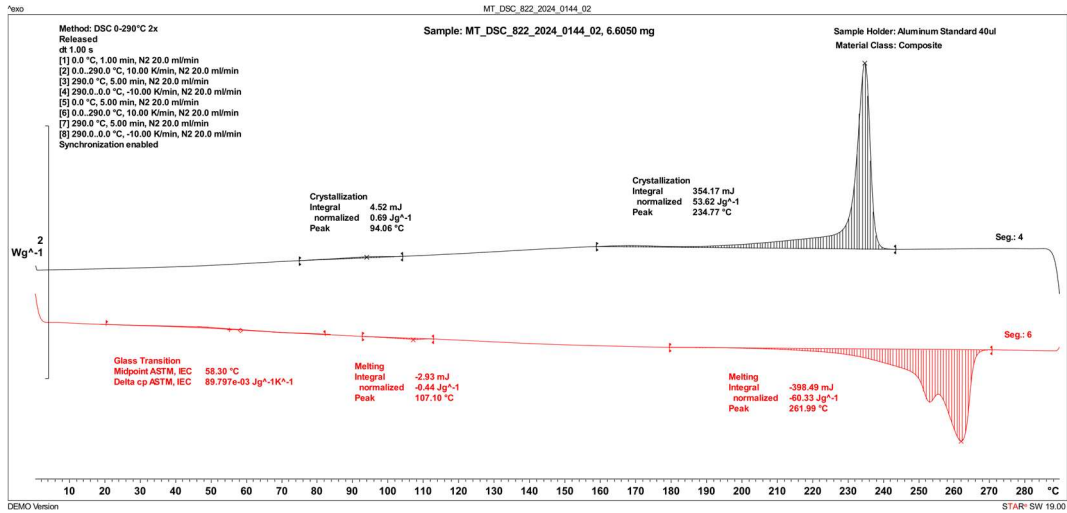
Slika 49: DSC 822_2024_0144_17 (FTPO)



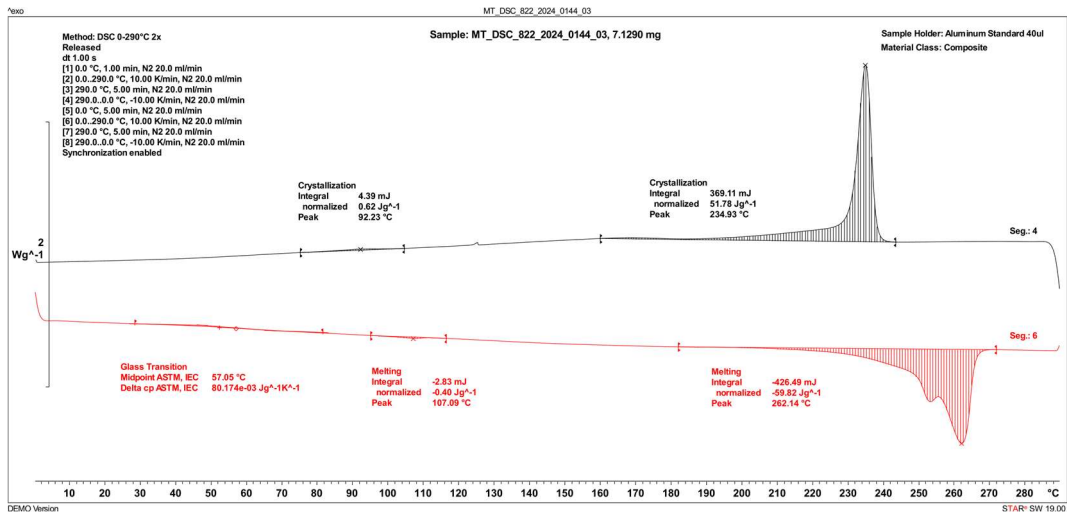
Slika 50: DSC 822_2024_0144_00 (Mettler Toledo)



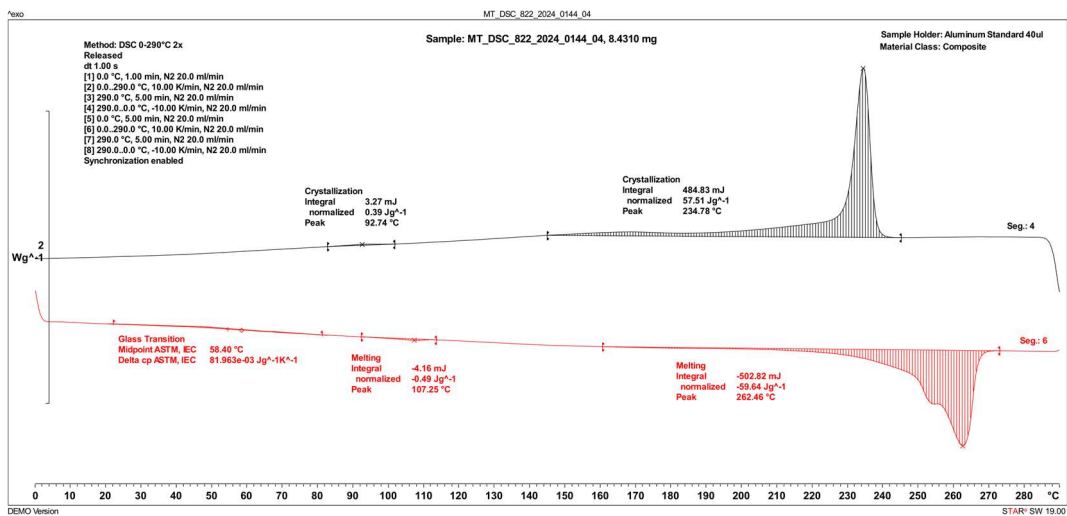
Slika 51: DSC 822_2024_0144_01 (Mettler Toledo)



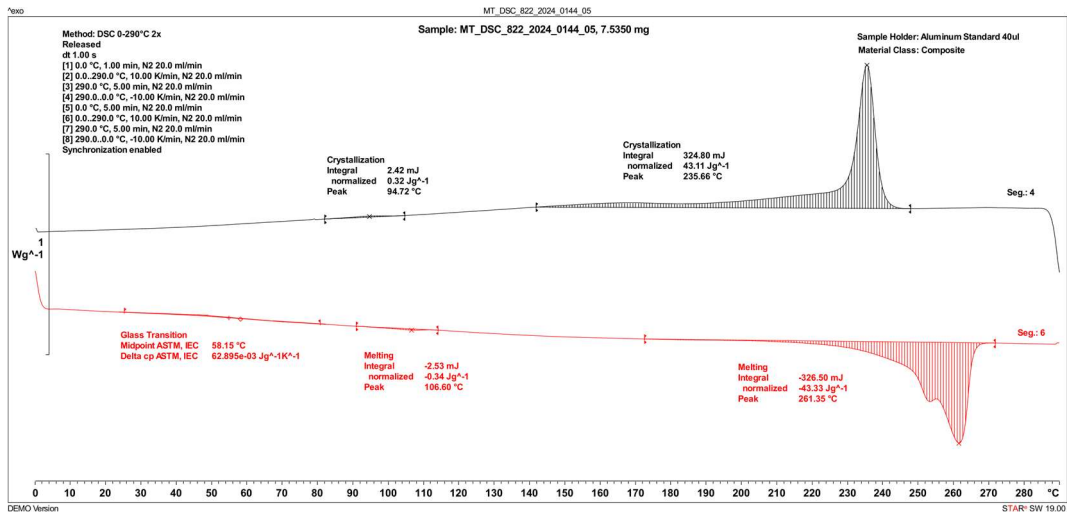
Slika 52: DSC 822_2024_0144_02 (Mettler Toledo)



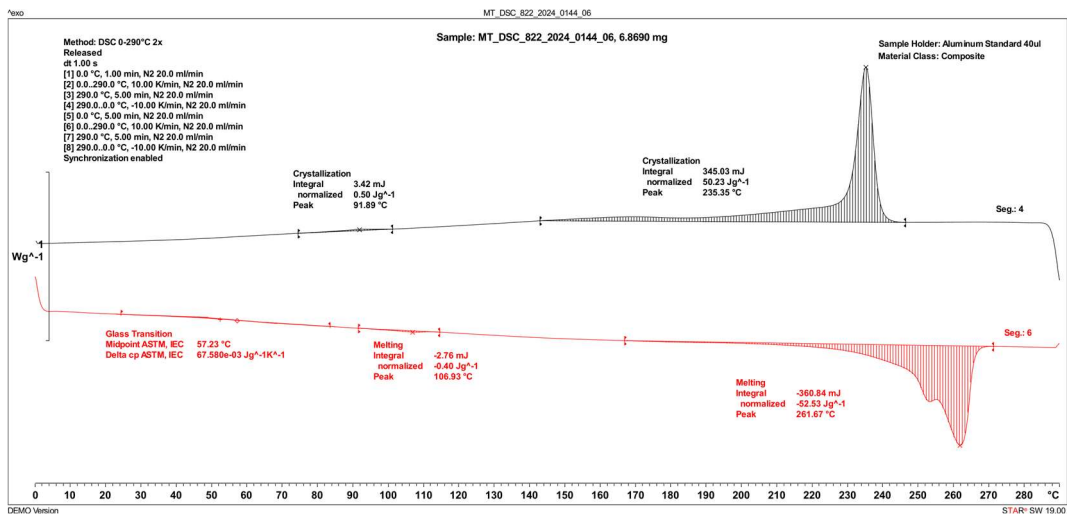
Slika 53: DSC 822_2024_0144_03 (Mettler Toledo)



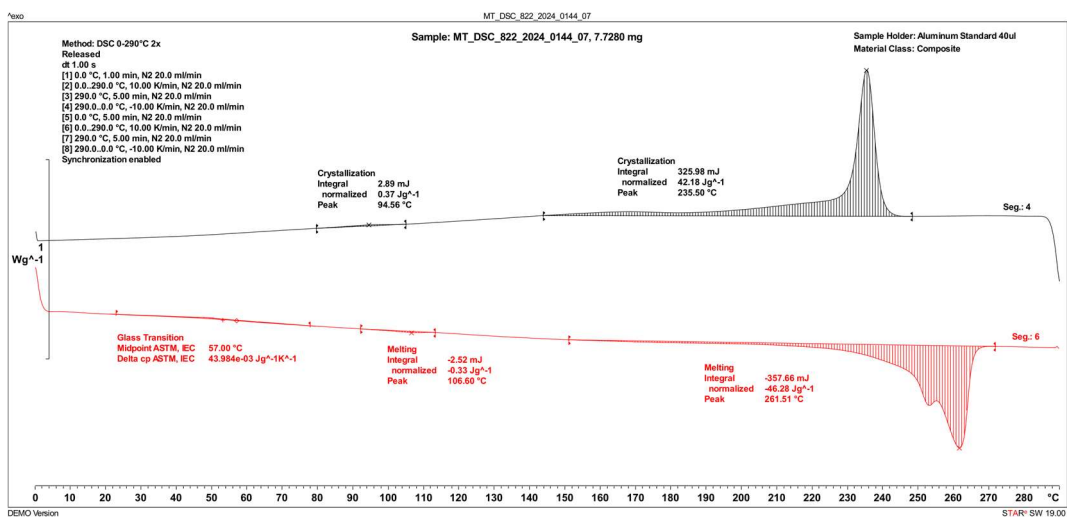
Slika 54: DSC 822_2024_0144_04 (Mettler Toledo)



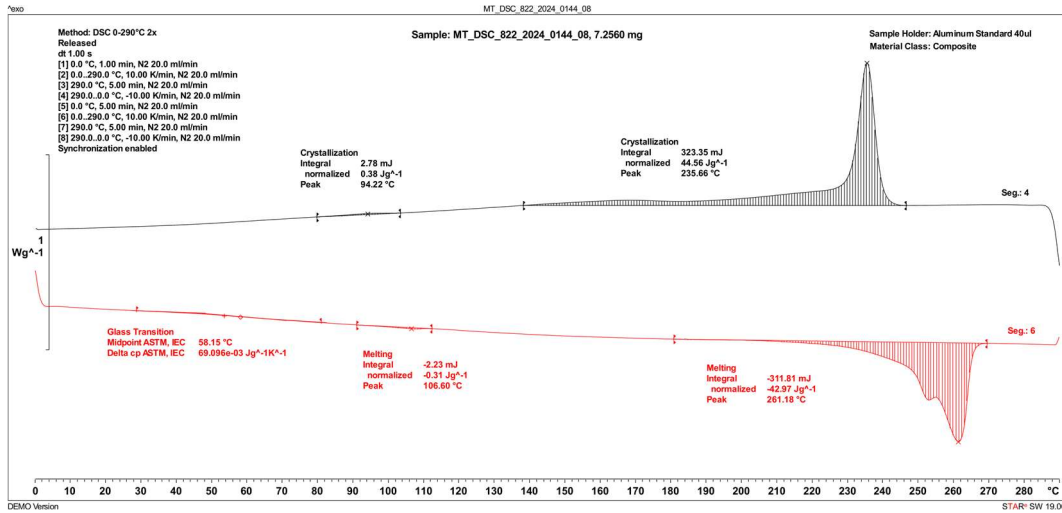
Slika 55: DSC 822_2024_0144_05 (Mettler Toledo)



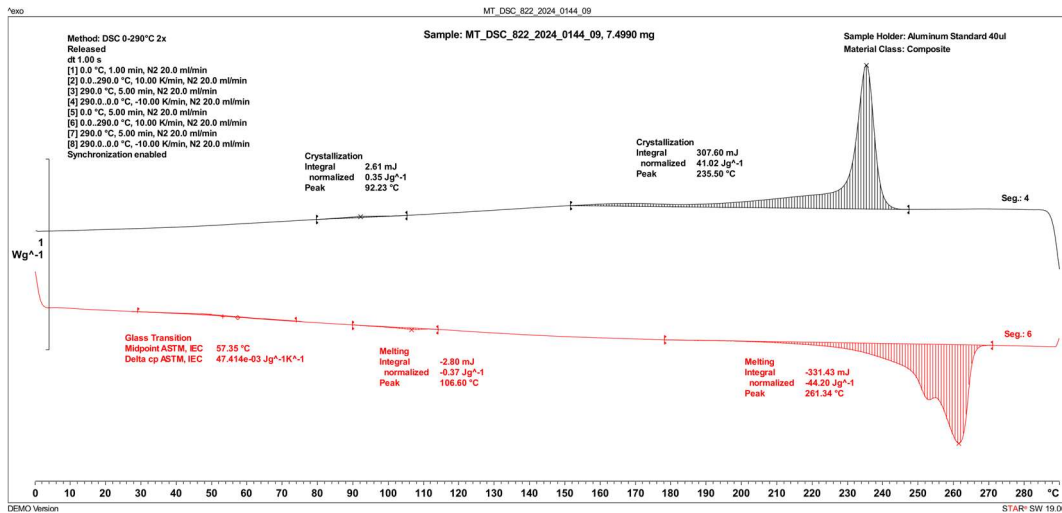
Slika 56: DSC 822_2024_0144_06 (Mettler Toledo)



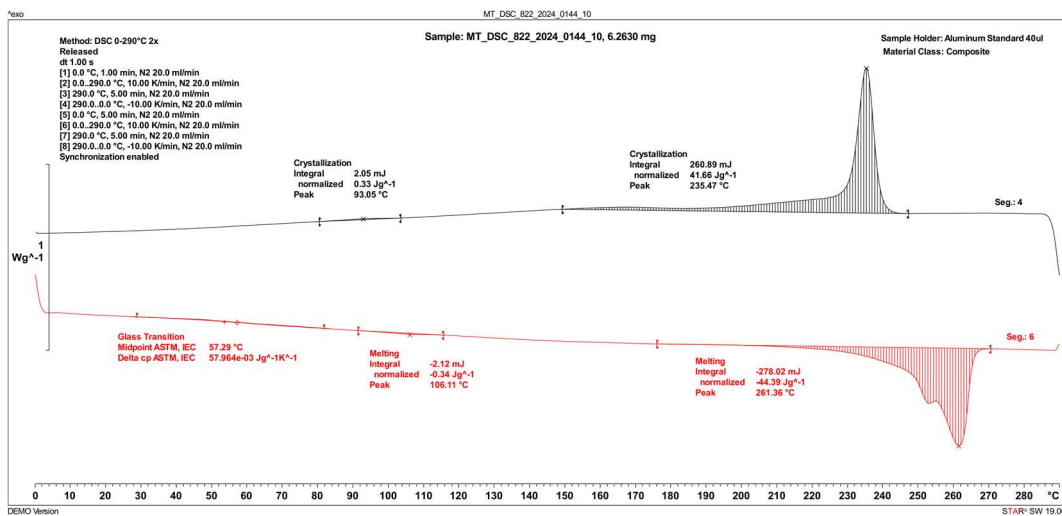
Slika 57: DSC 822_2024_0144_07 (Mettler Toledo)



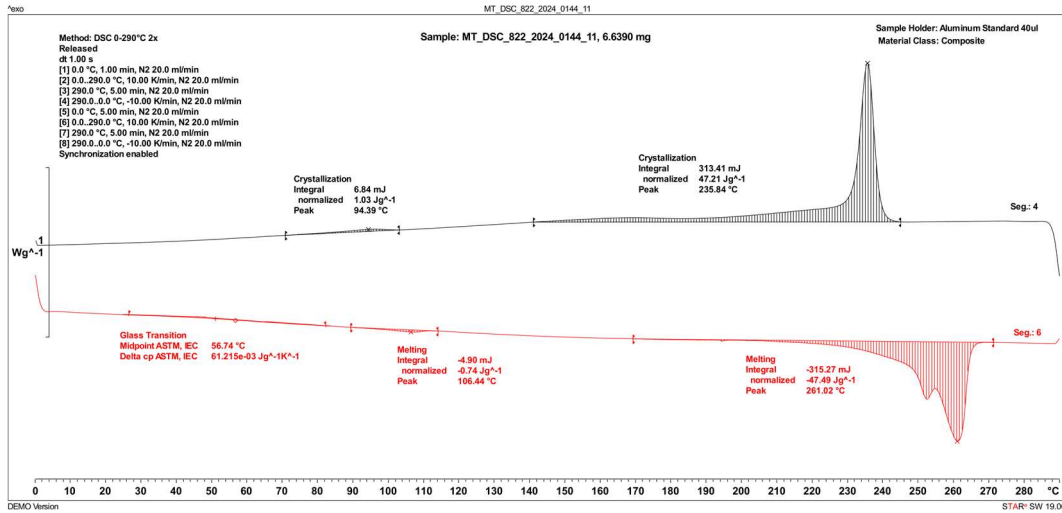
Slika 58: DSC 822_2024_0144_08 (Mettler Toledo)



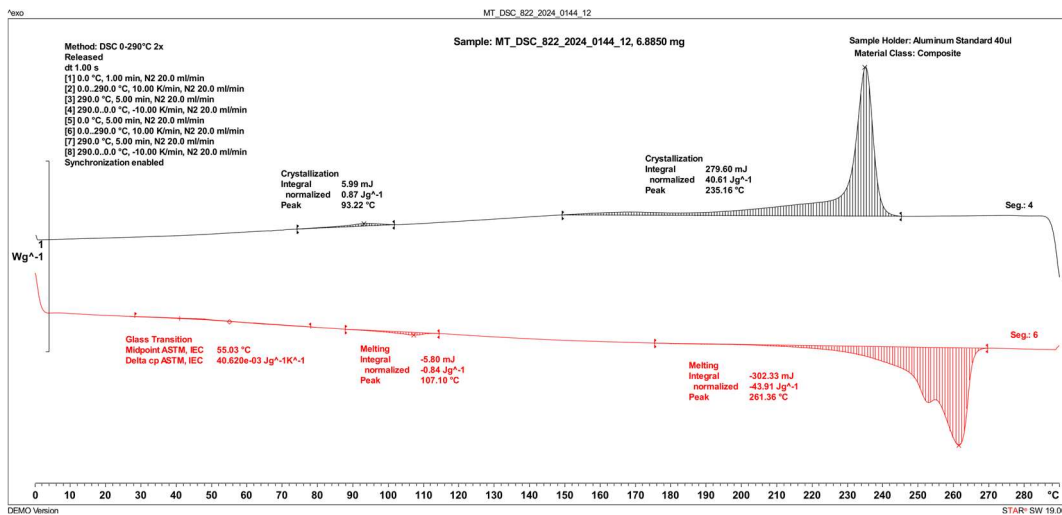
Slika 59: DSC 822_2024_0144_09 (Mettler Toledo)



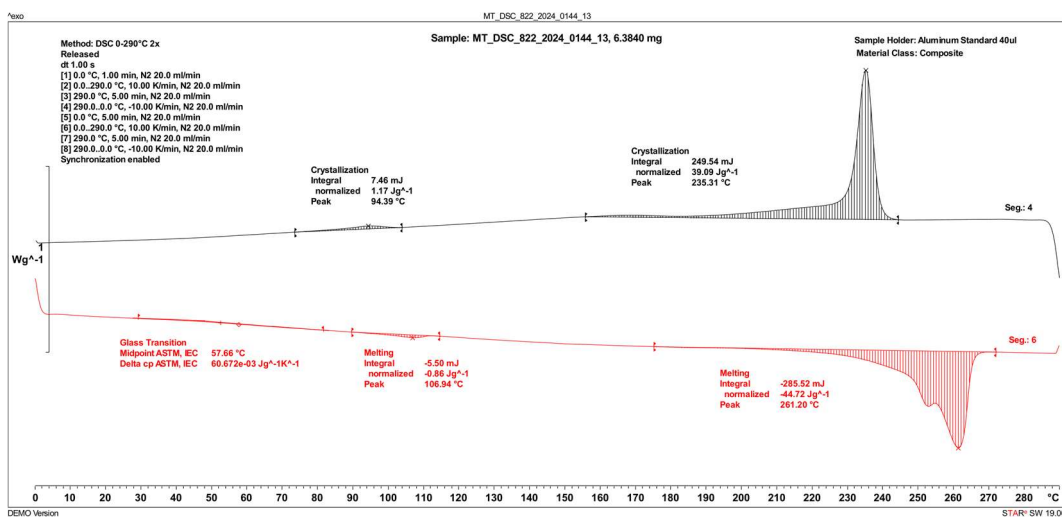
Slika 60: DSC 822_2024_0144_10 (Mettler Toledo)



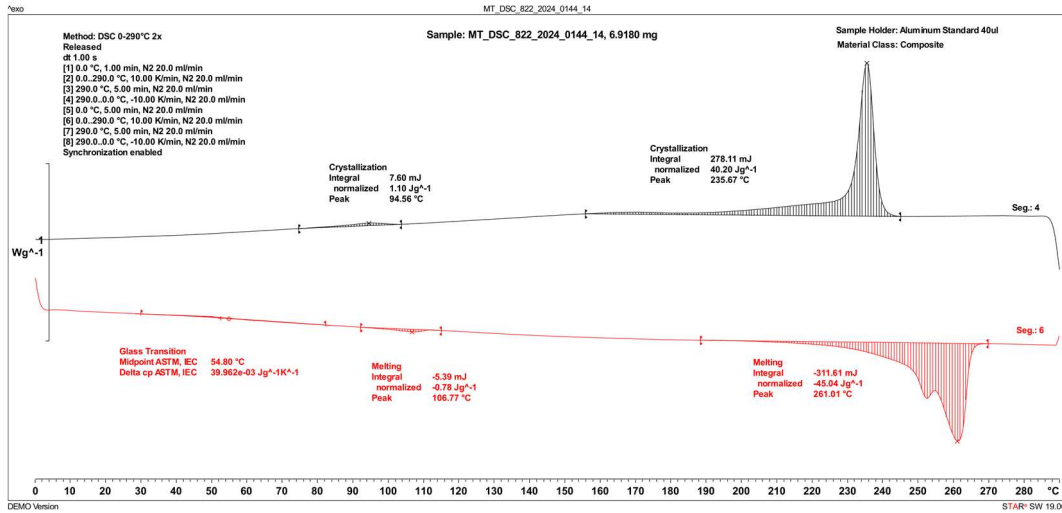
Slika 61: DSC 822_2024_0144_11 (Mettler Toledo)



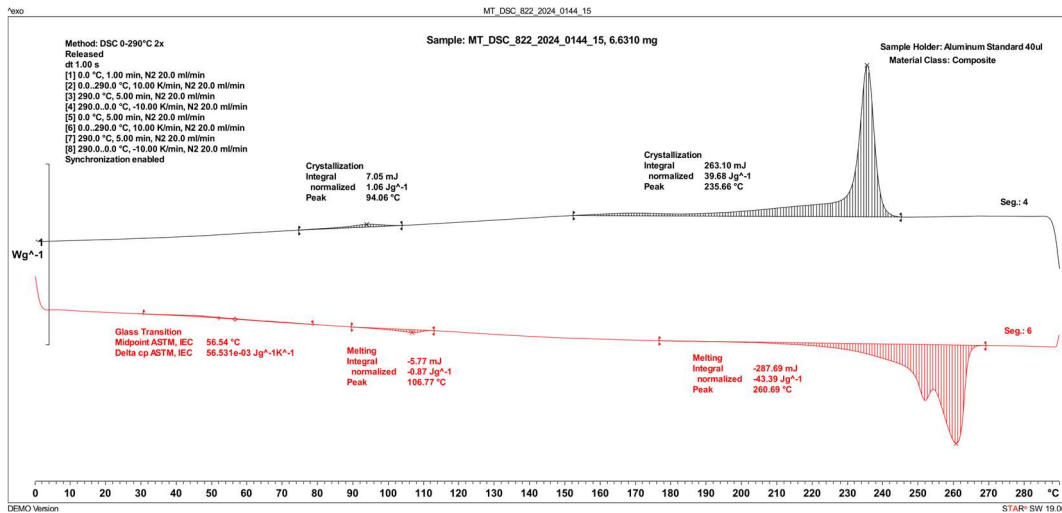
Slika 62: DSC 822_2024_0144_12 (Mettler Toledo)



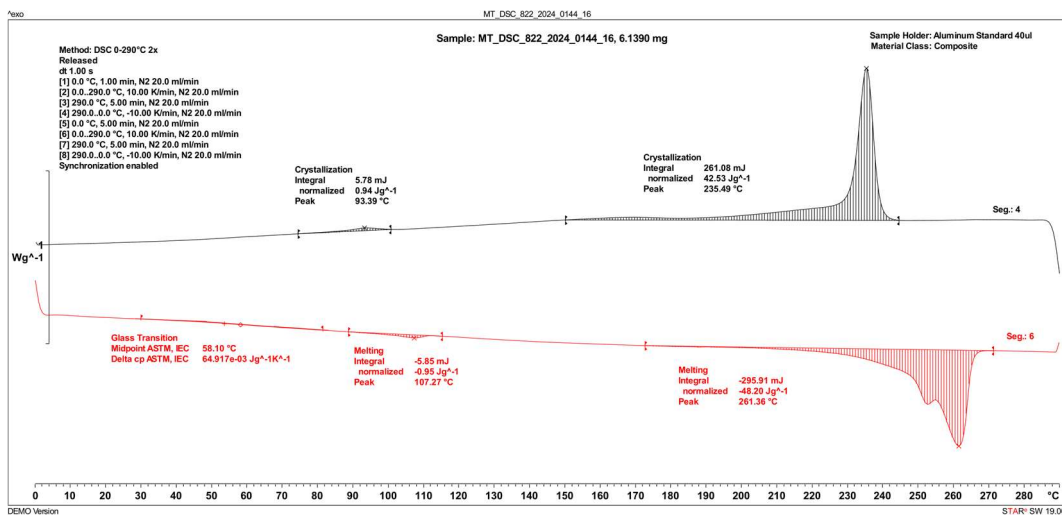
Slika 63: DSC 822_2024_0144_13 (Mettler Toledo)



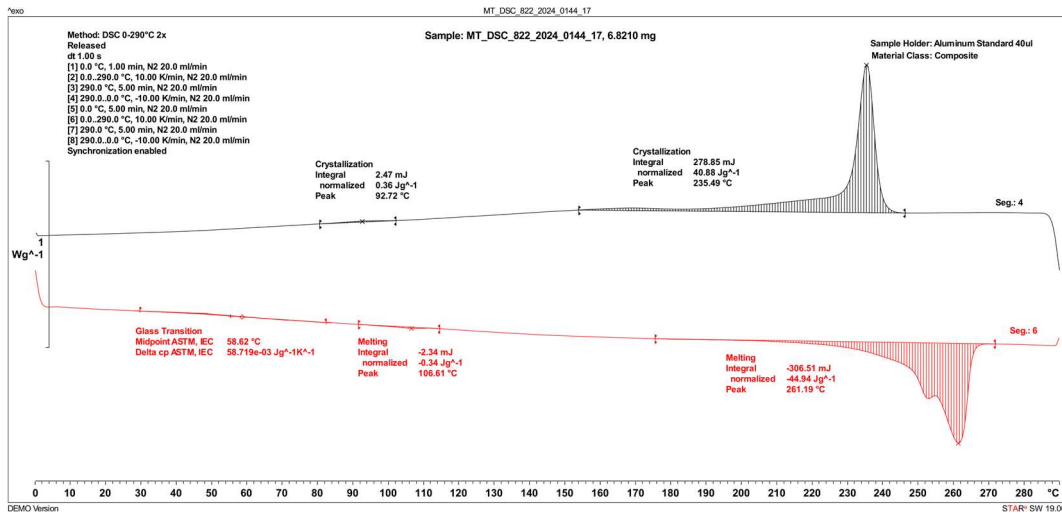
Slika 64: DSC 822_2024_0144_14 (Mettler Toledo)



Slika 65: DSC 822_2024_0144_15 (Mettler Toledo)

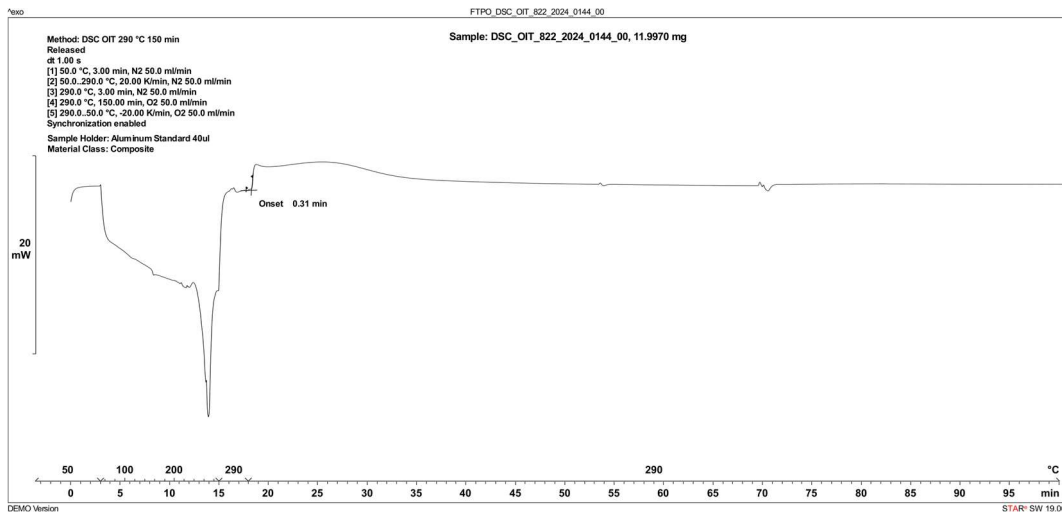


Slika 66: DSC 822_2024_0144_16 (Mettler Toledo)

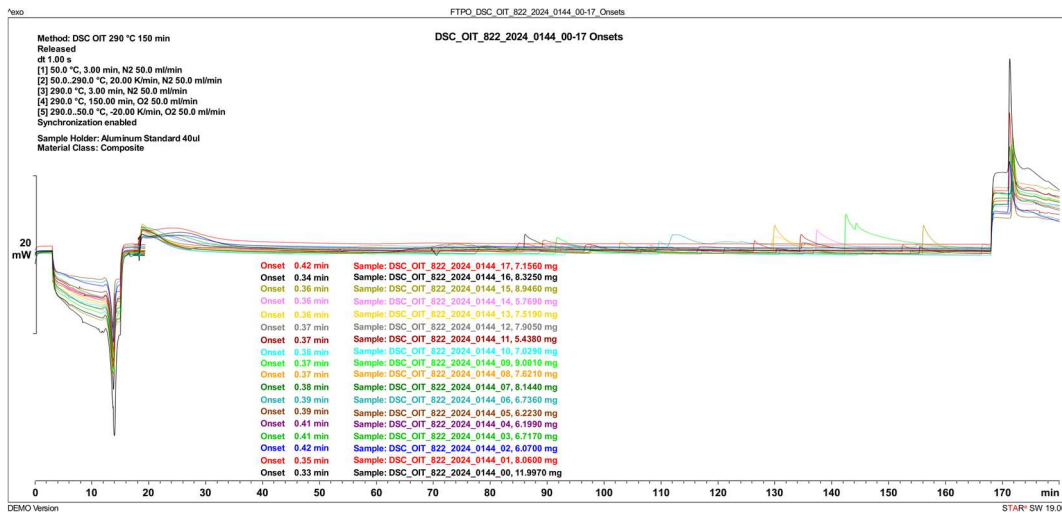


Slika 67: DSC 822_2024_0144_17 (Mettler Toledo)

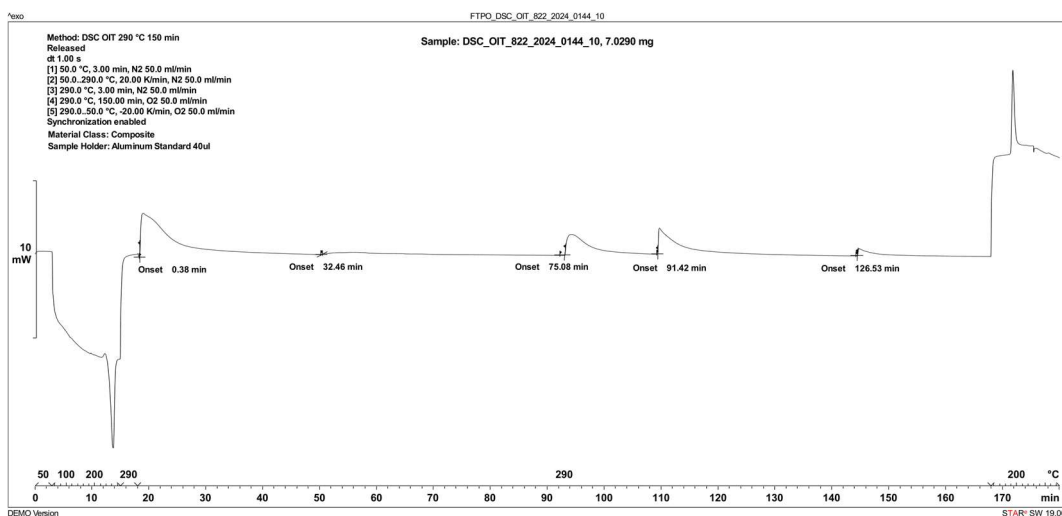
Priloga 2: Določitev oksidacijskega indukcijskega časa (OIT)



Slika 68: OIT 822_2024_0144_00 (FTPO)

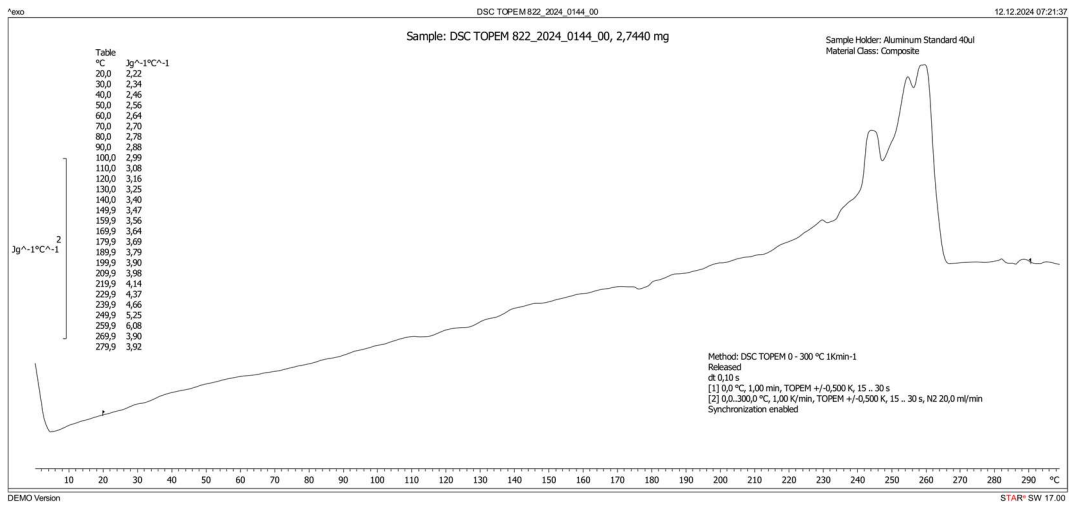


Slika 69: OIT 822_2024_0144_00 - 822_2024_0144_17 (FTPO)

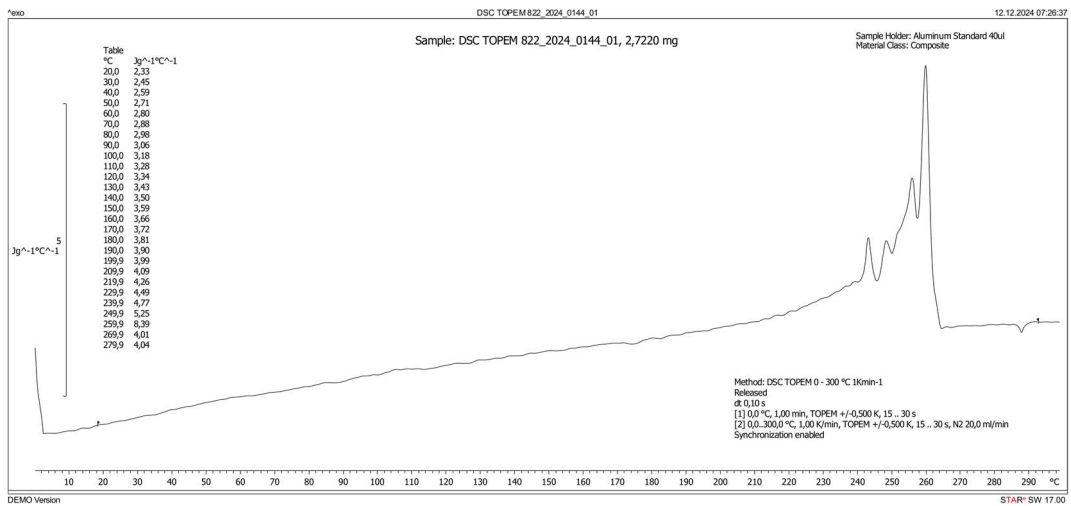


Slika 70: OIT 822_2024_0144_10 (FTPO)

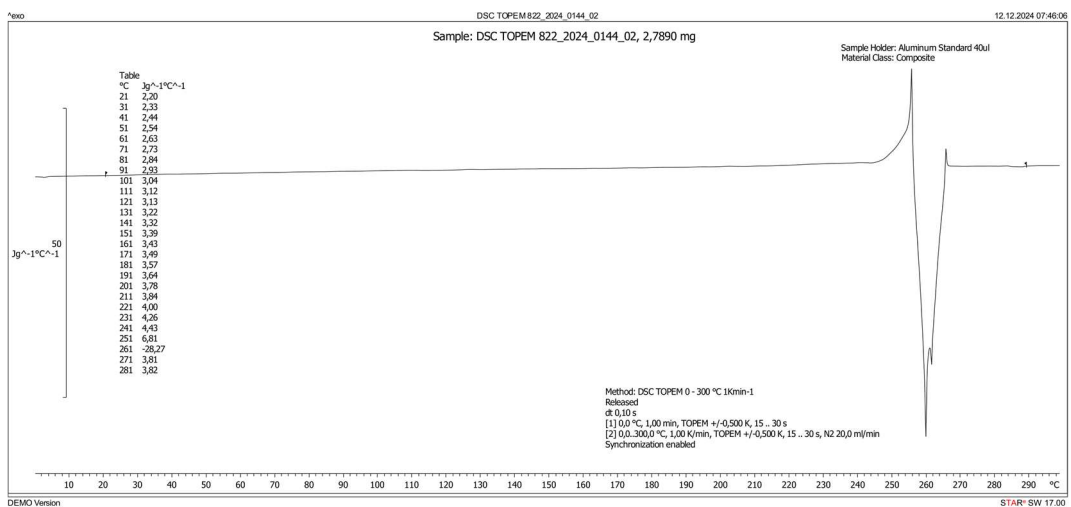
Priloga 3: Temperaturno modulirana DSC meritev (TOPEM)



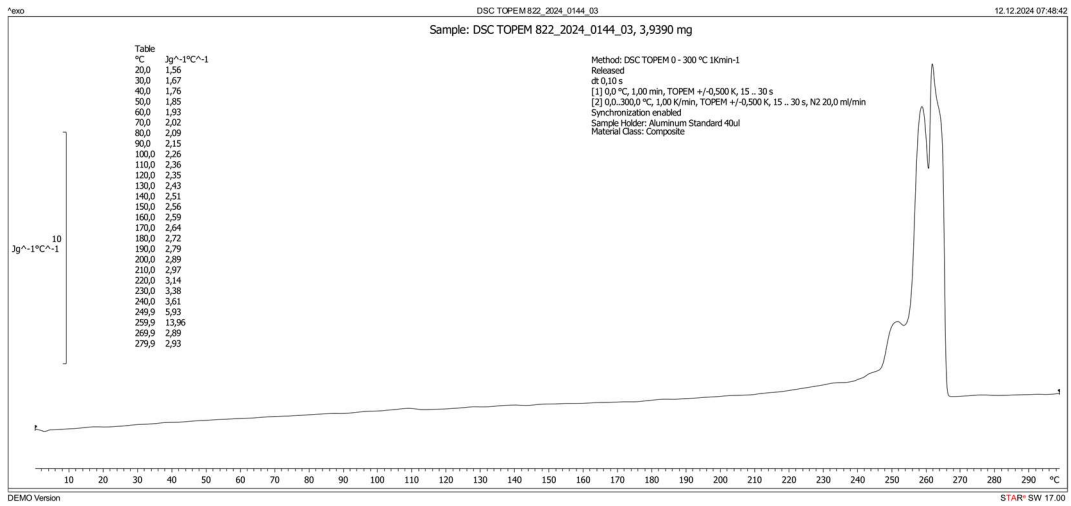
Slika 71: TOPEM 822_2024_0144_00 (FTPO)



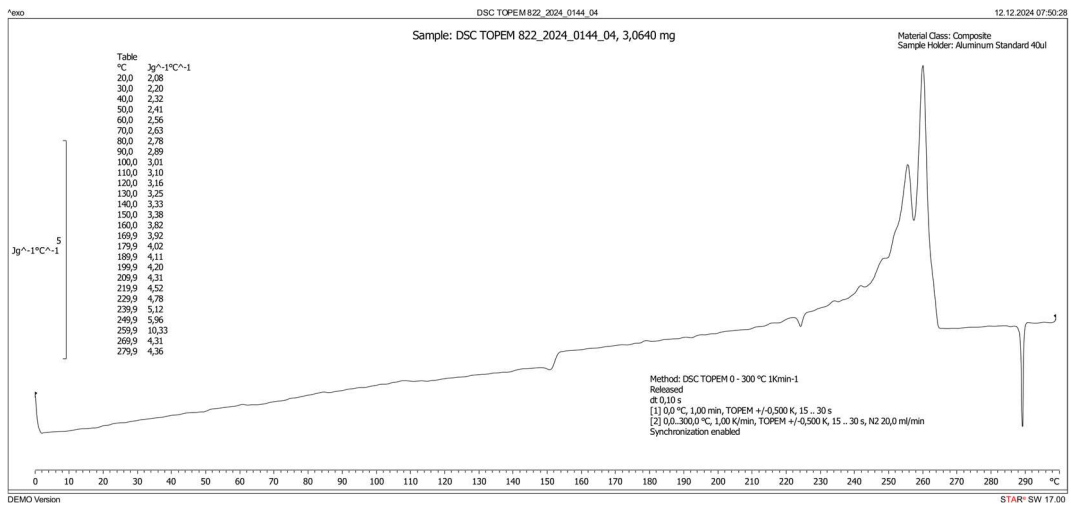
Slika 72: TOPEM 822_2024_0144_01 (FTPO)



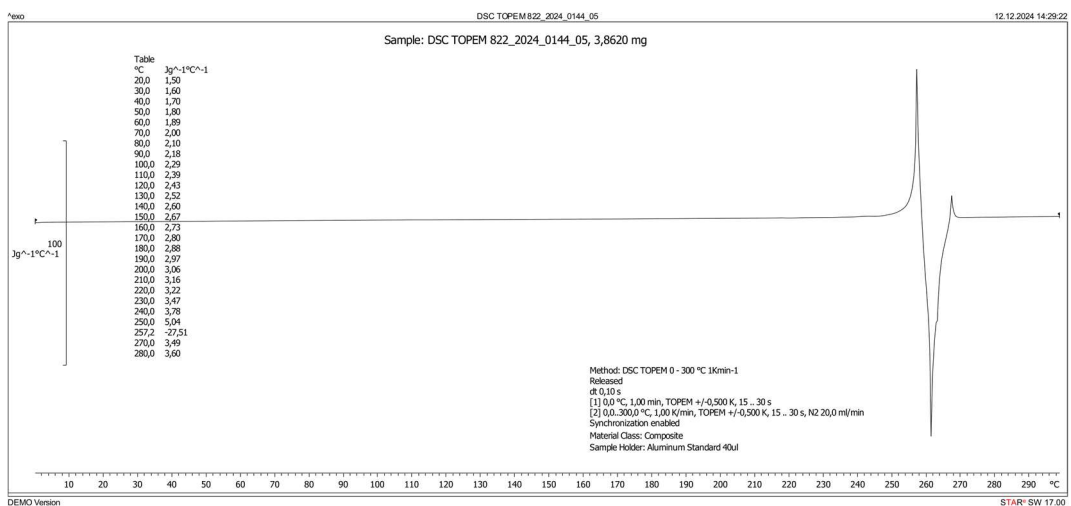
Slika 73: TOPEM 822_2024_0144_02 (FTPO)



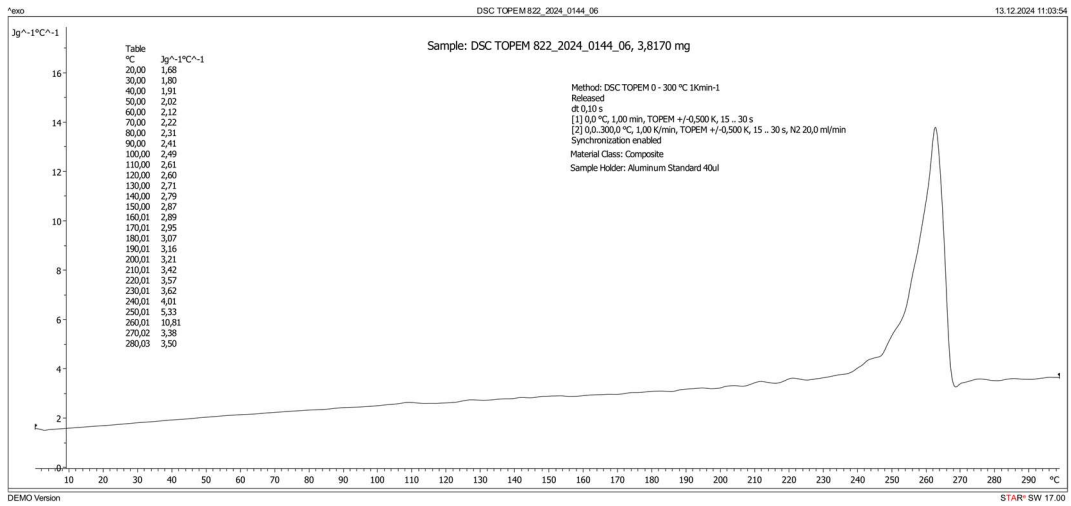
Slika 74: TOPEM 822_2024_0144_03 (FTPO)



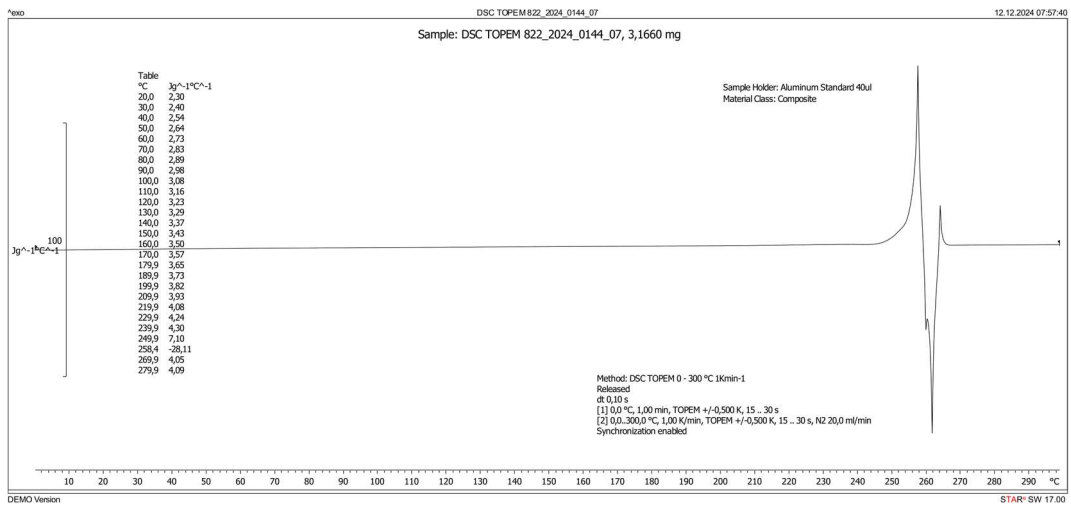
Slika 75: TOPEM 822_2024_0144_04 (FTPO)



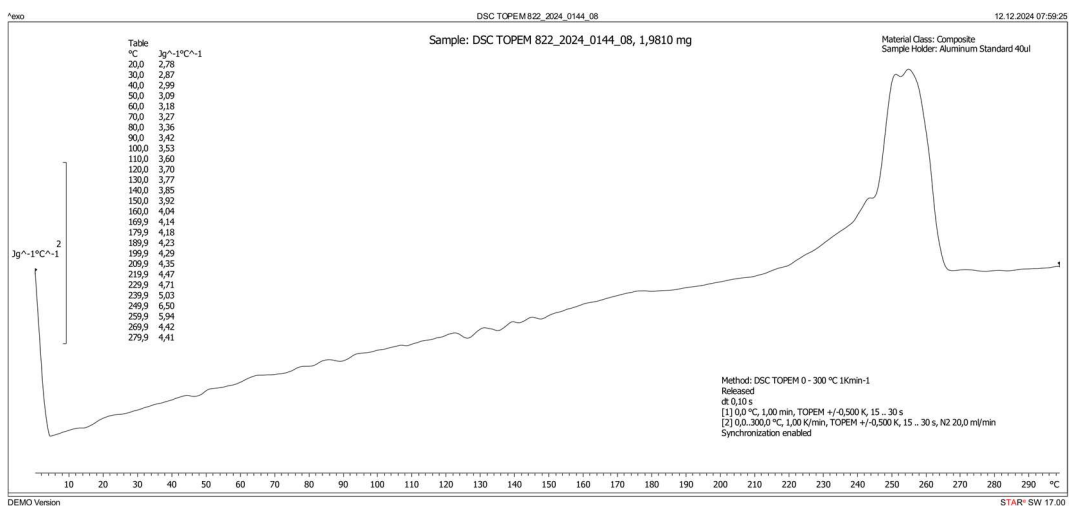
Slika 76: TOPEM 822_2024_0144_05 (FTPO)



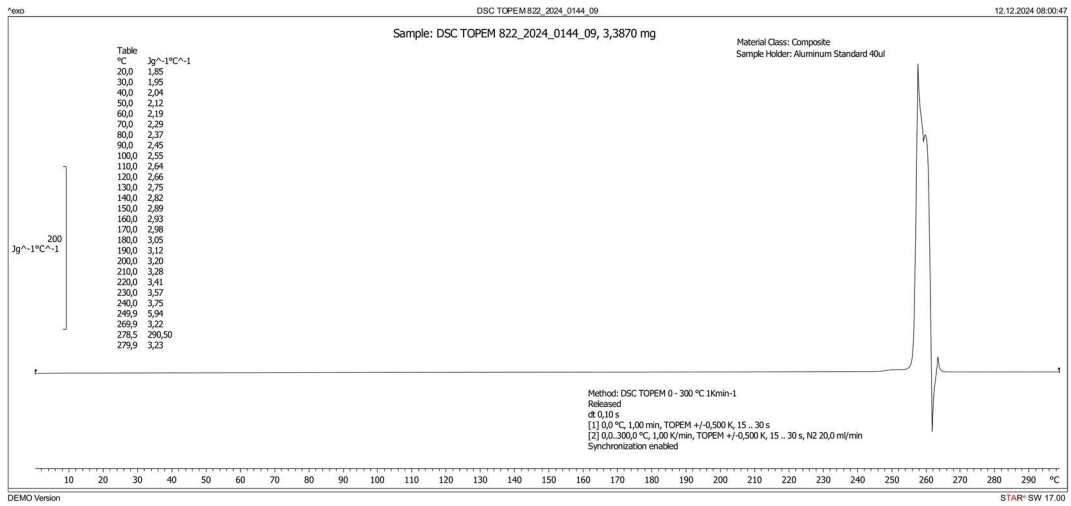
Slika 77: TOPEM 822_2024_0144_06 (FTPO)



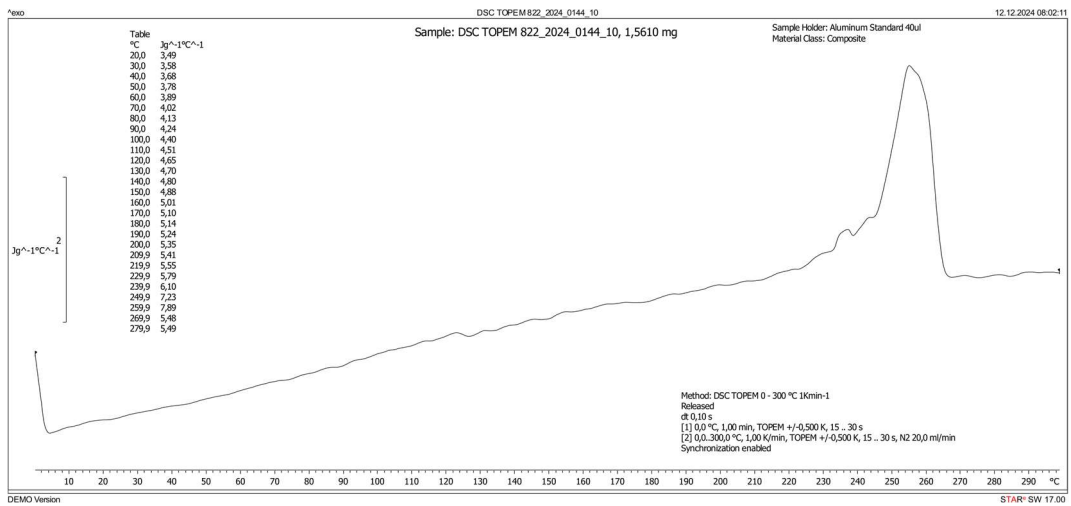
Slika 78: TOPEM 822_2024_0144_07 (FTPO)



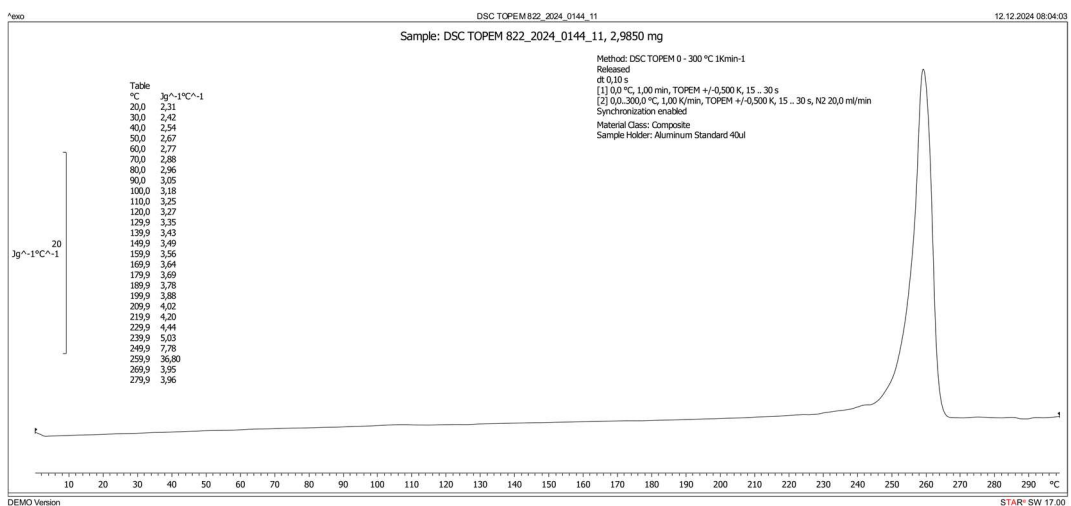
Slika 79: TOPEM 822_2024_0144_08 (FTPO)



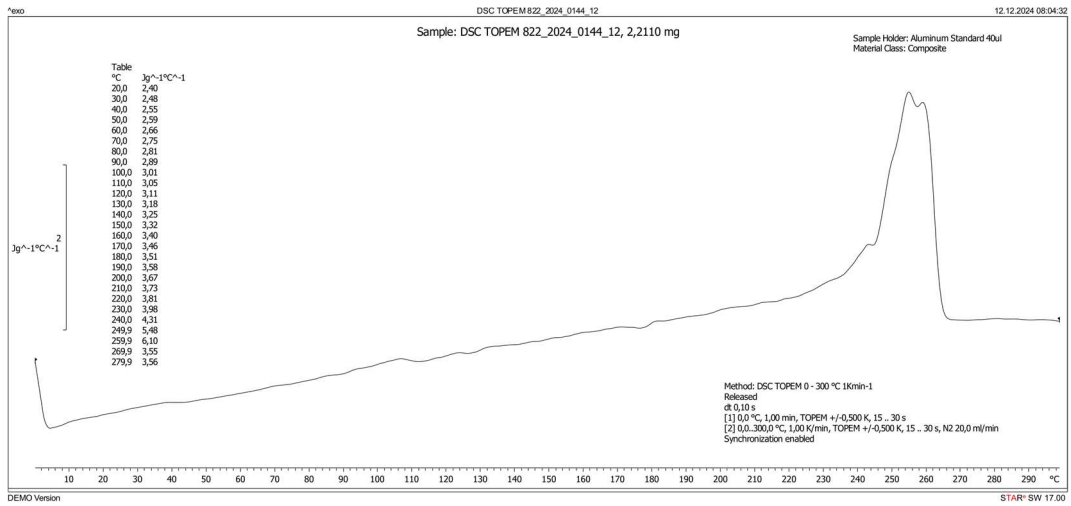
Slika 80: TOPEM 822_2024_0144_09 (FTPO)



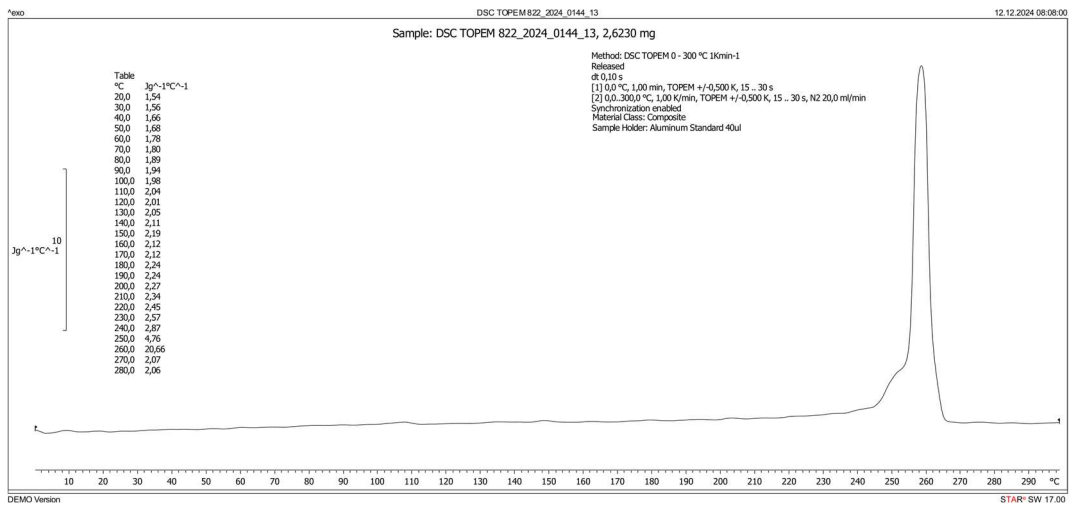
Slika 81: TOPEM 822_2024_0144_10 (FTPO)



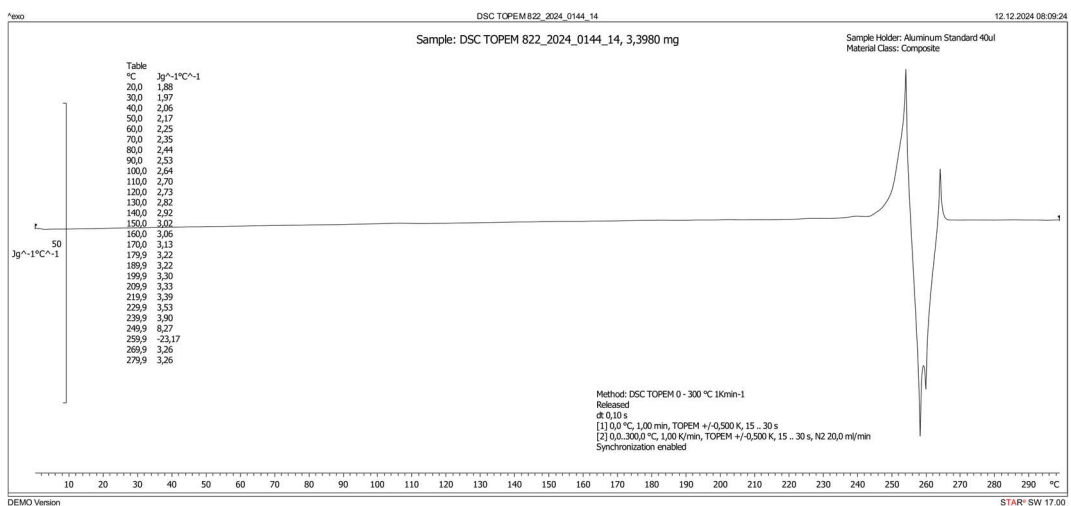
Slika 82: TOPEM 822_2024_0144_11 (FTPO)



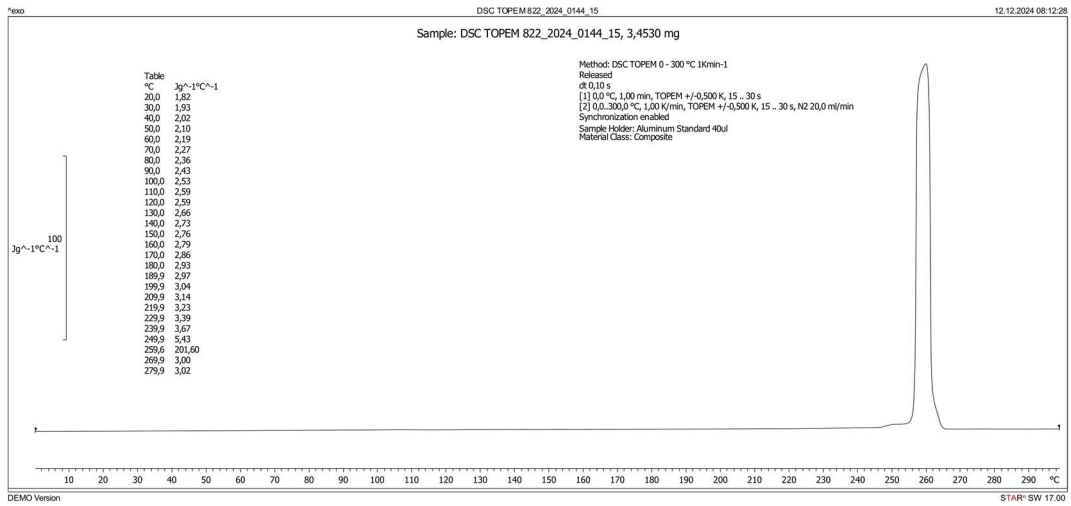
Slika 83: TOPEM 822_2024_0144_12 (FTPO)



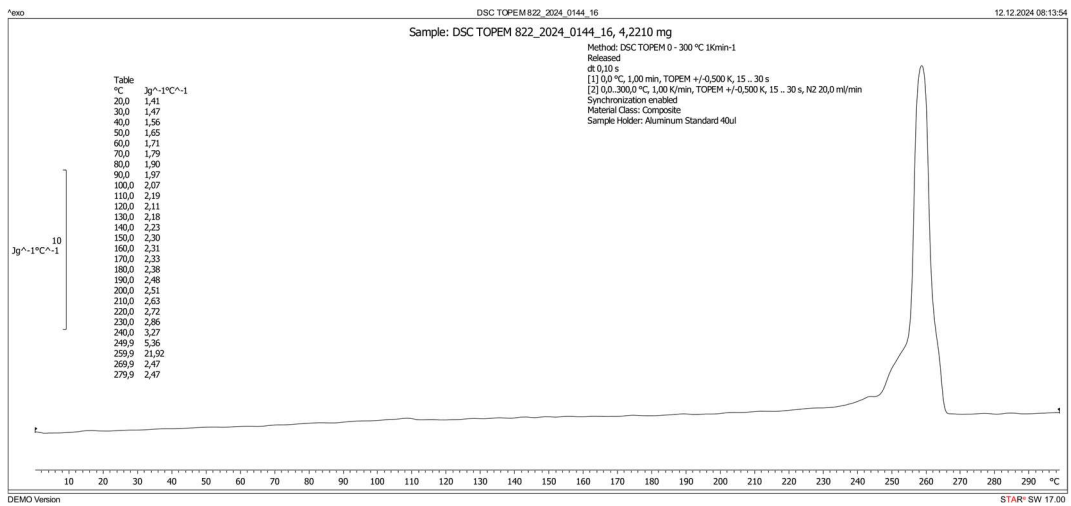
Slika 84: TOPEM 822_2024_0144_13 (FTPO)



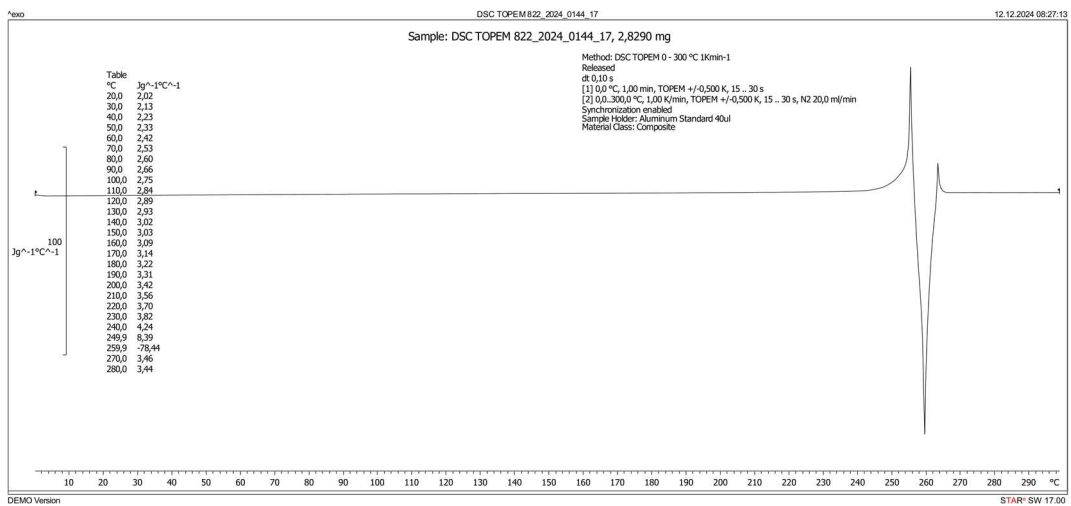
Slika 85: TOPEM 822_2024_0144_14 (FTPO)



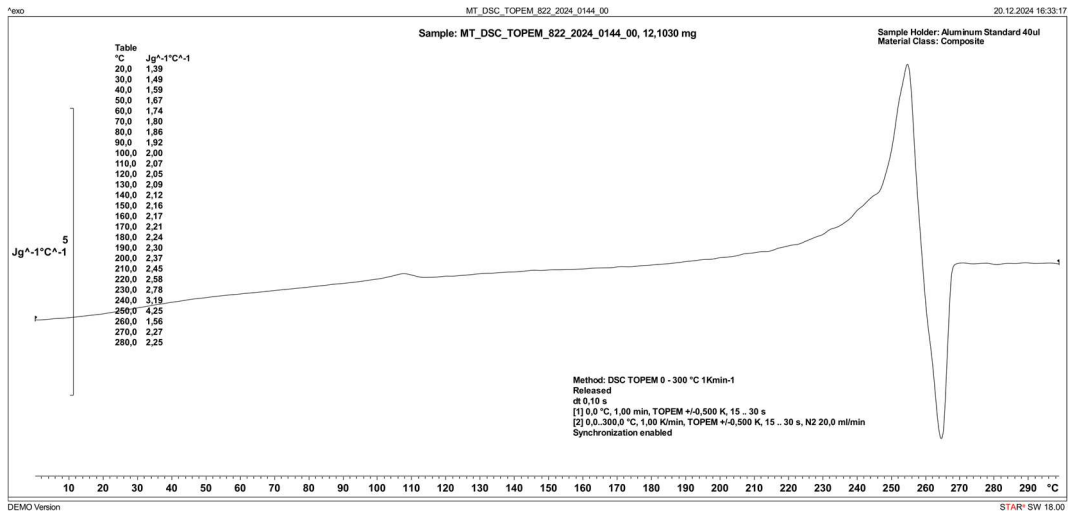
Slika 86: TOPEM 822_2024_0144_15 (FTPO)



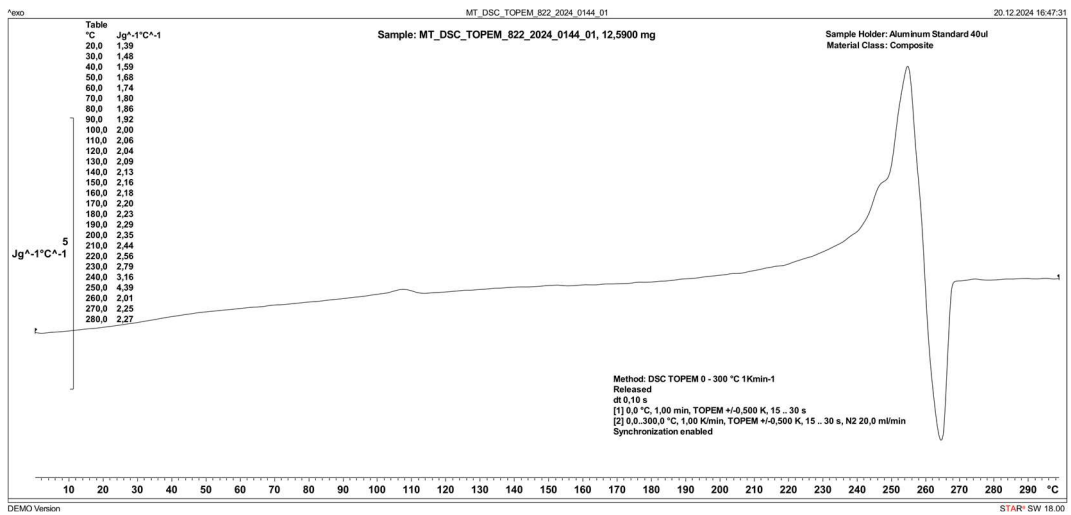
Slika 87: TOPEM 822_2024_0144_16 (FTPO)



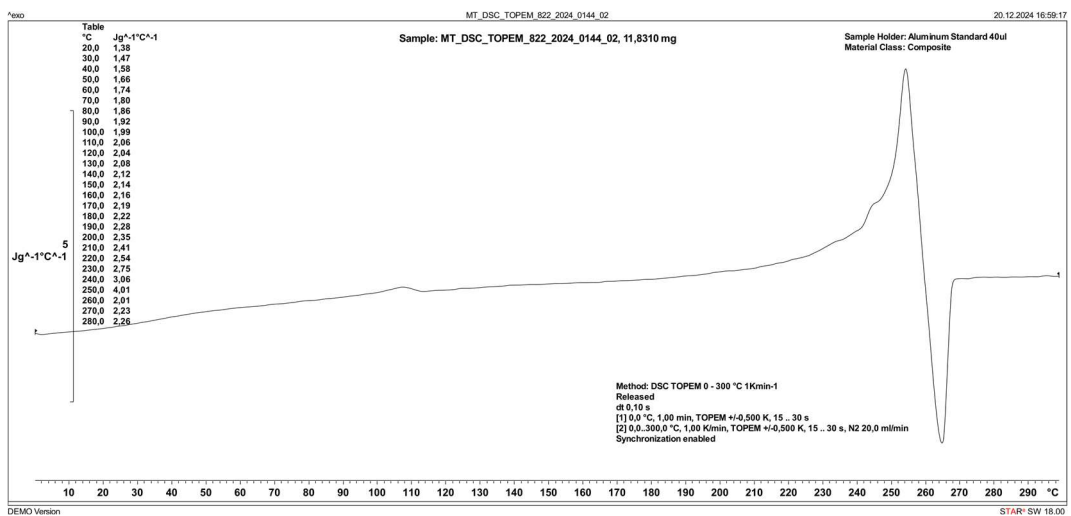
Slika 88: TOPEM 822_2024_0144_17 (FTPO)



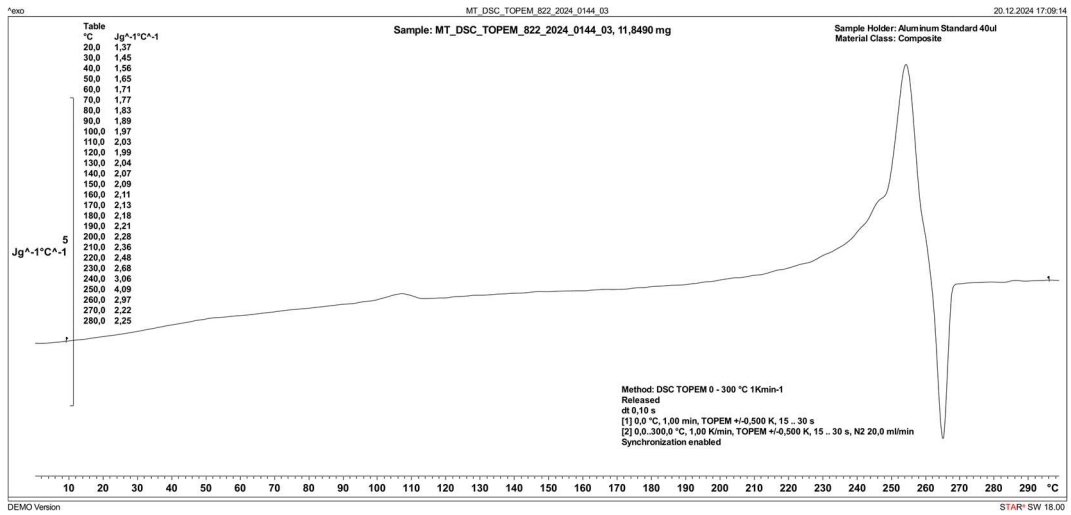
Slika 89: TOPEM 822_2024_0144_00 (Mettler Toledo)



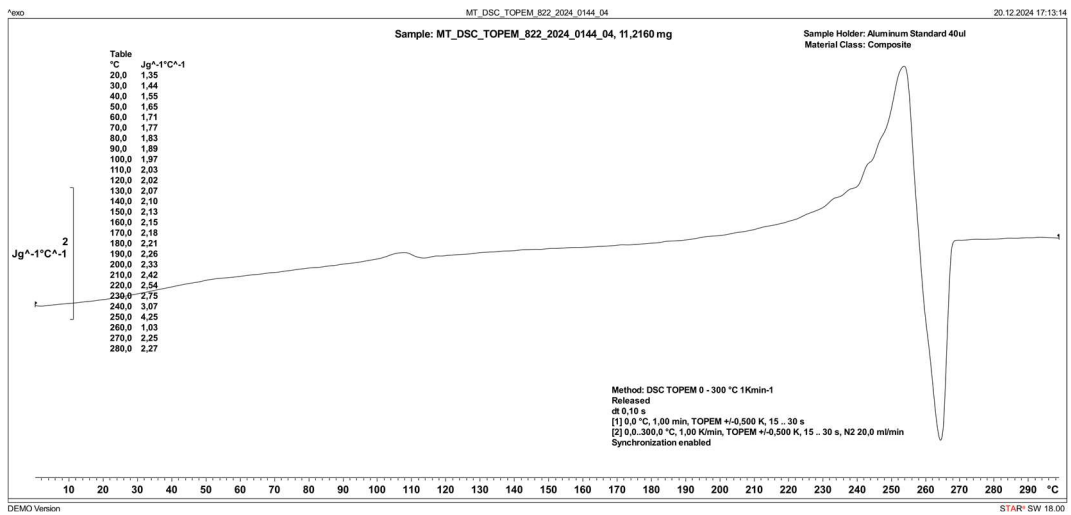
Slika 90: TOPEM 822_2024_0144_01 (Mettler Toledo)



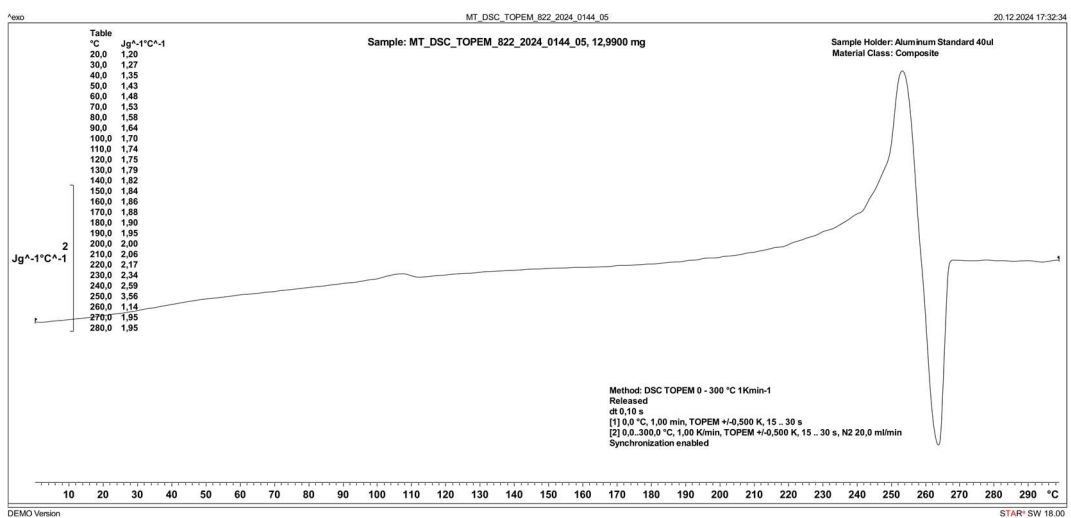
Slika 91: TOPEM 822_2024_0144_02 (Mettler Toledo)



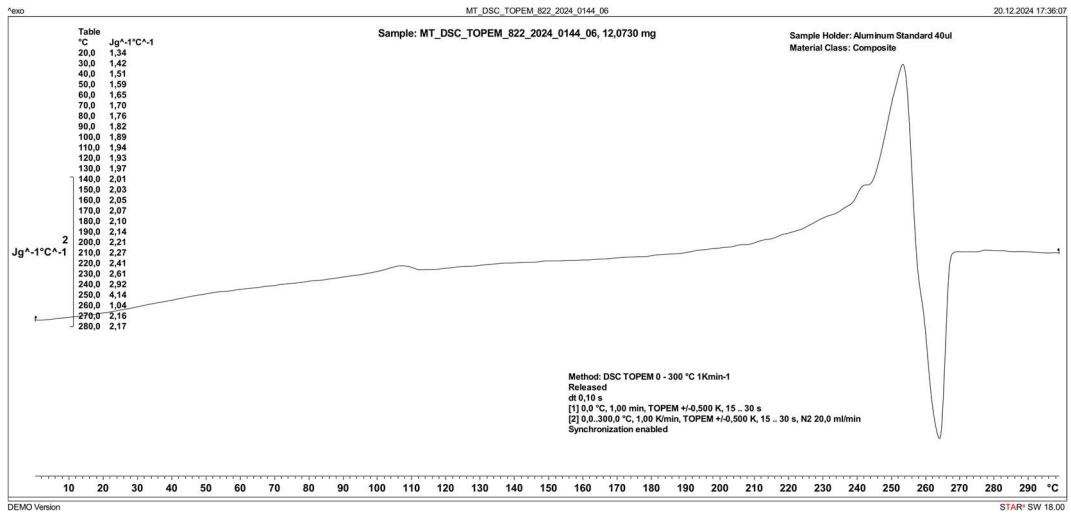
Slika 92: TOPEM 822_2024_0144_03 (Mettler Toledo)



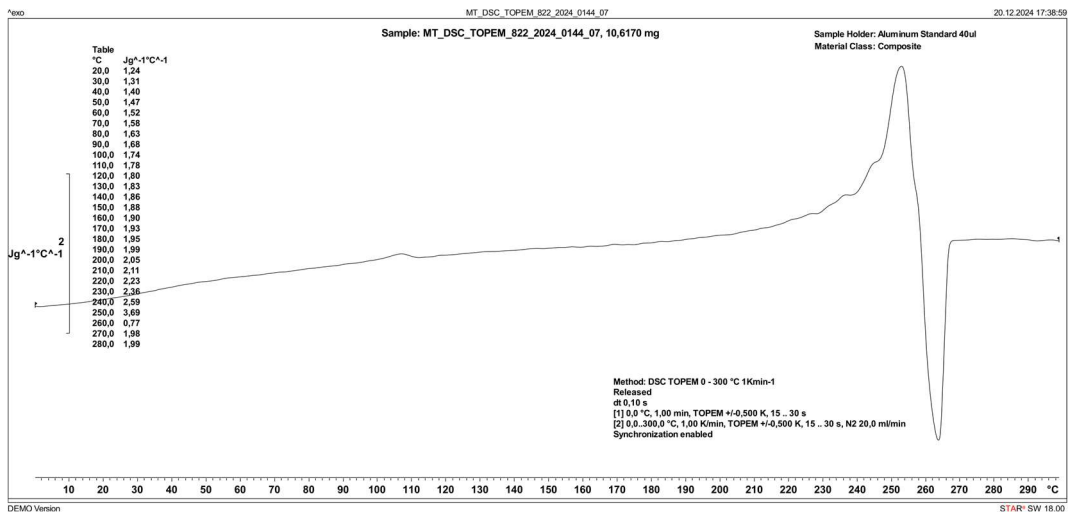
Slika 93: TOPEM 822_2024_0144_04 (Mettler Toledo)



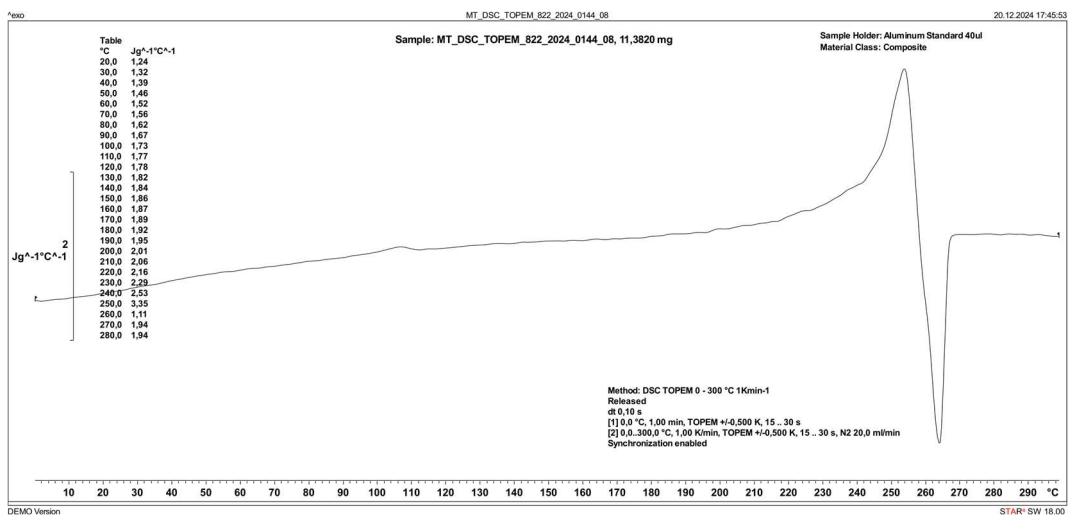
Slika 94: TOPEM 822_2024_0144_05 (Mettler Toledo)



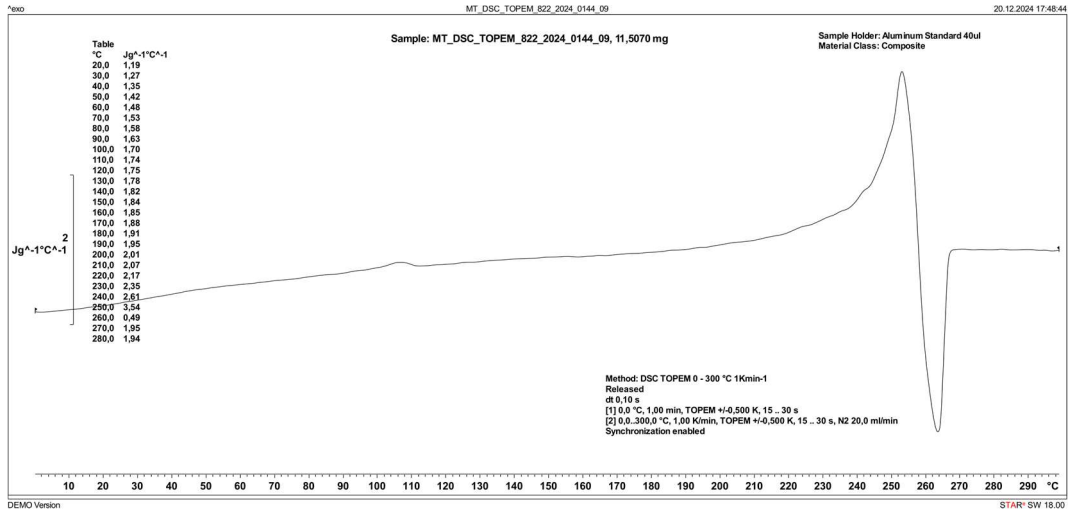
Slika 95: TOPEM 822_2024_0144_06 (Mettler Toledo)



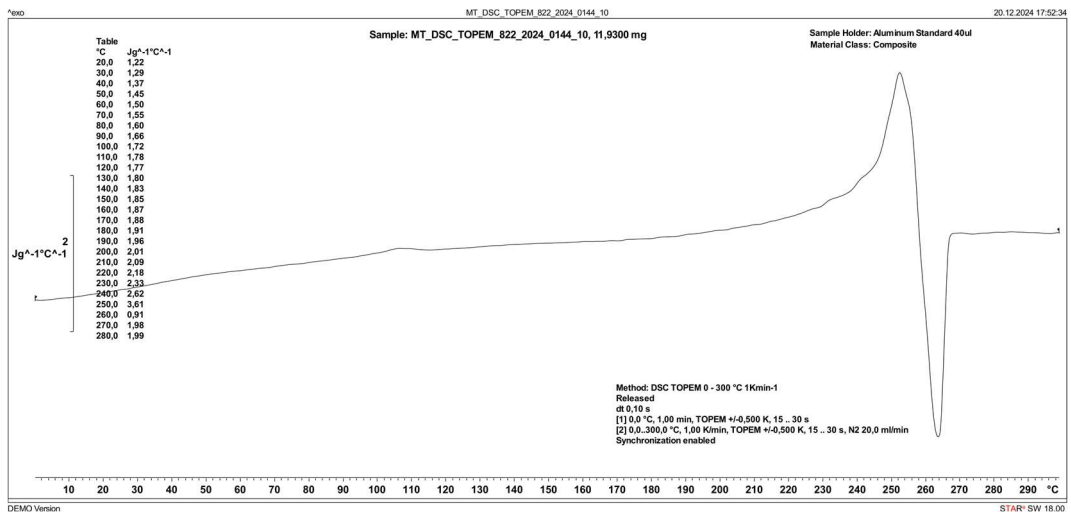
Slika 96: TOPEM 822_2024_0144_07 (Mettler Toledo)



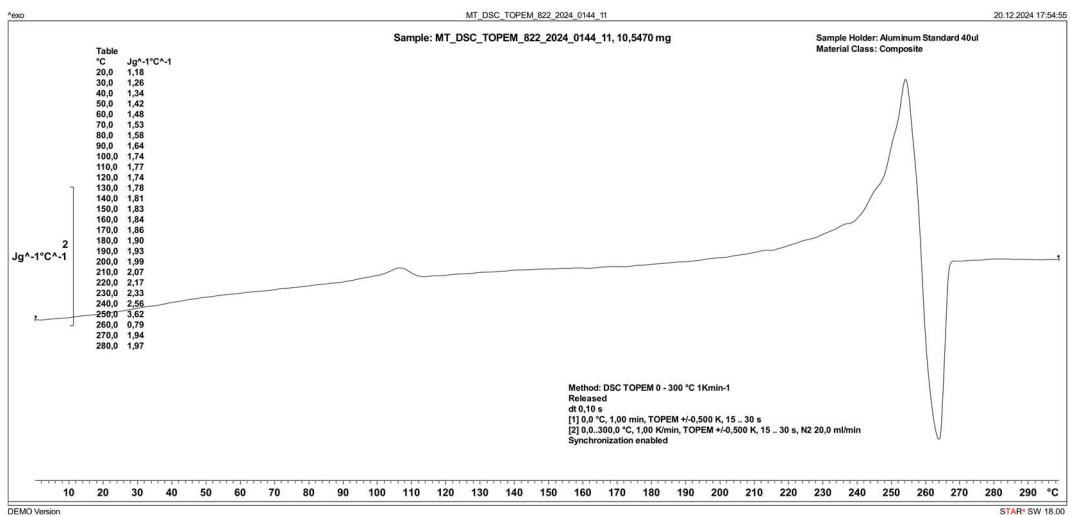
Slika 97: TOPEM 822_2024_0144_08 (Mettler Toledo)



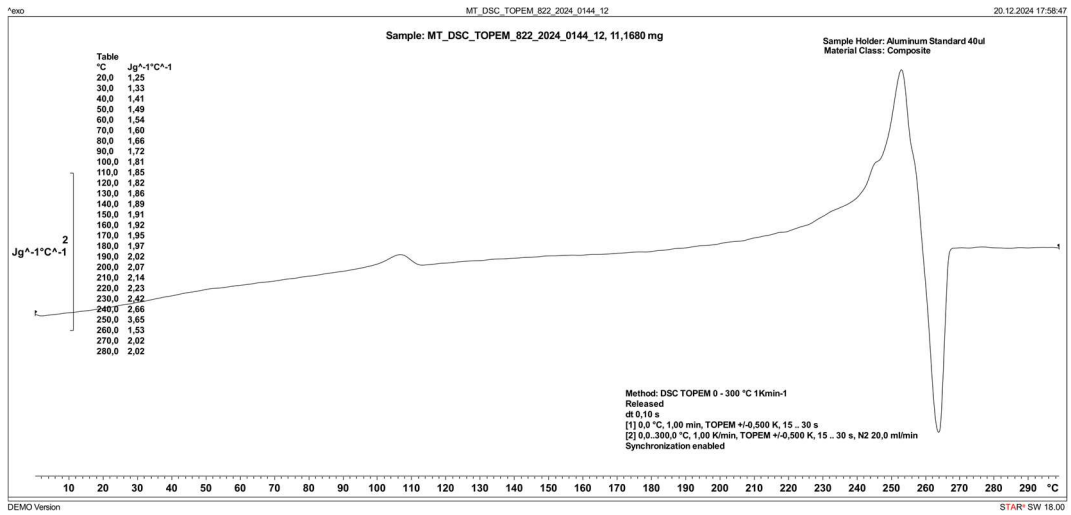
Slika 98: TOPEM 822_2024_0144_09 (Mettler Toledo)



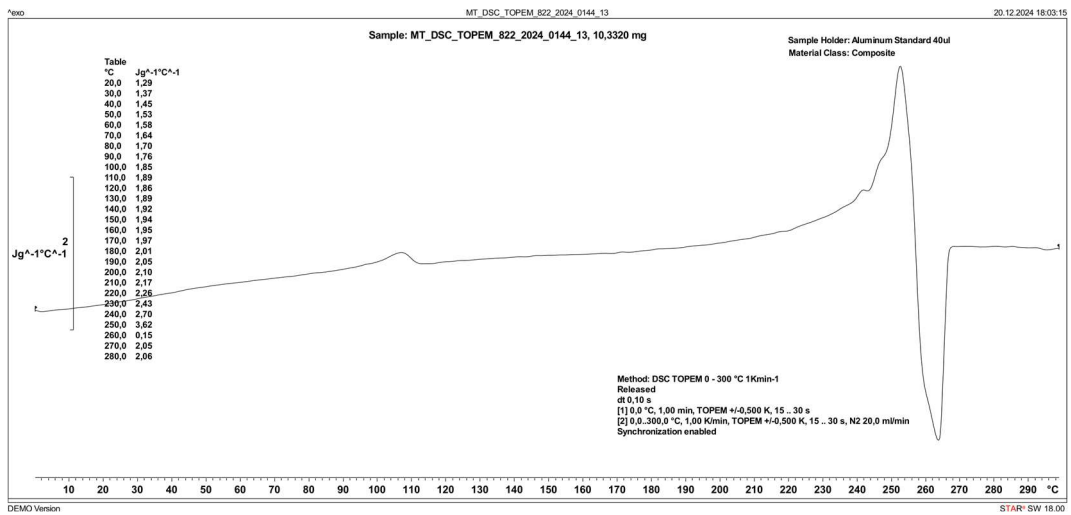
Slika 99: TOPEM 822_2024_0144_10 (Mettler Toledo)



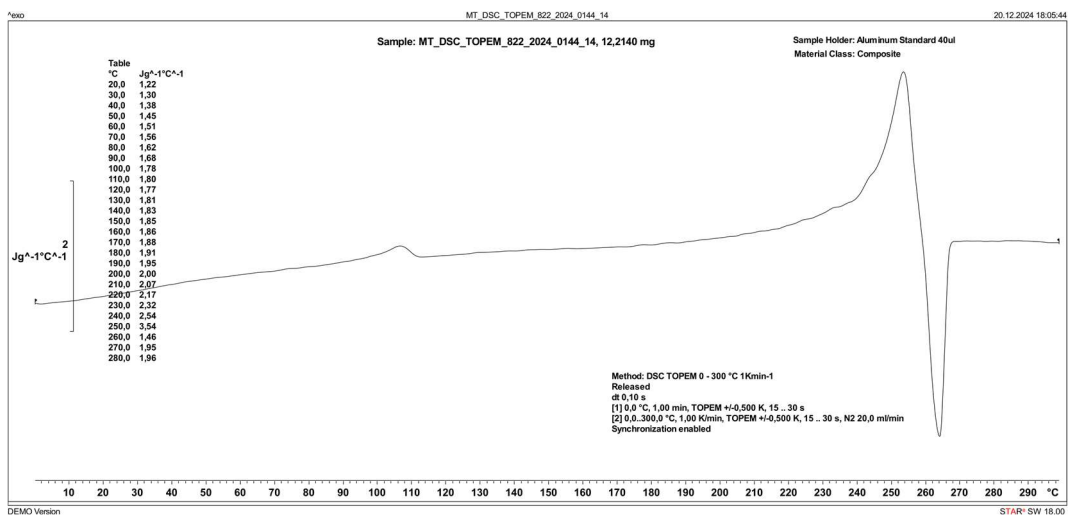
Slika 100: TOPEM 822_2024_0144_11 (Mettler Toledo)



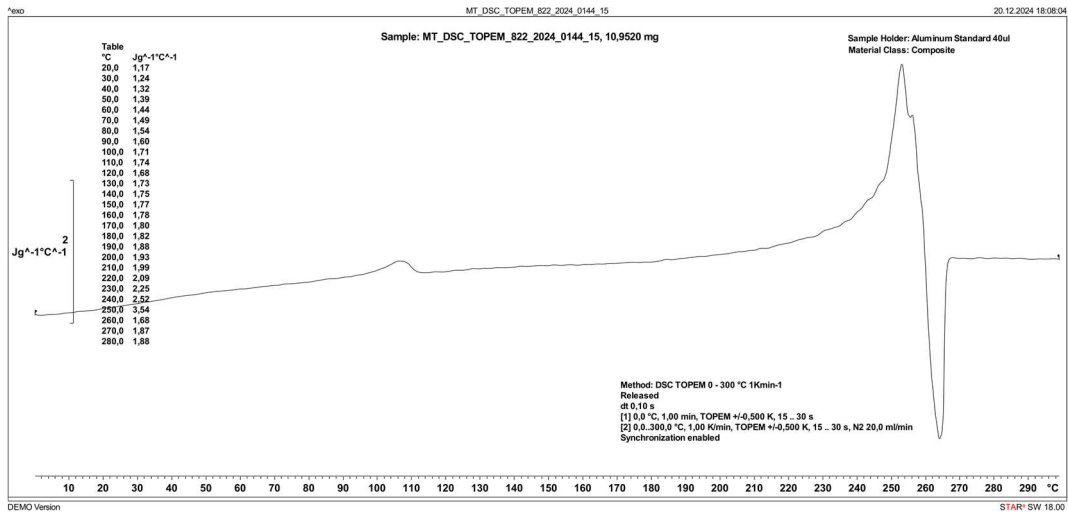
Slika 101: TOPEM 822_2024_0144_12 (Mettler Toledo)



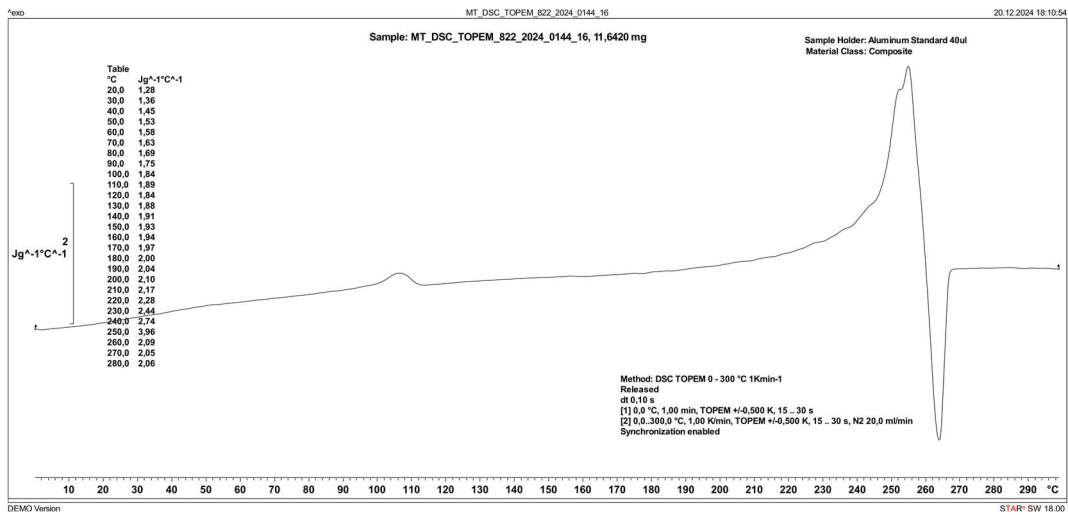
Slika 102: TOPEM 822_2024_0144_13 (Mettler Toledo)



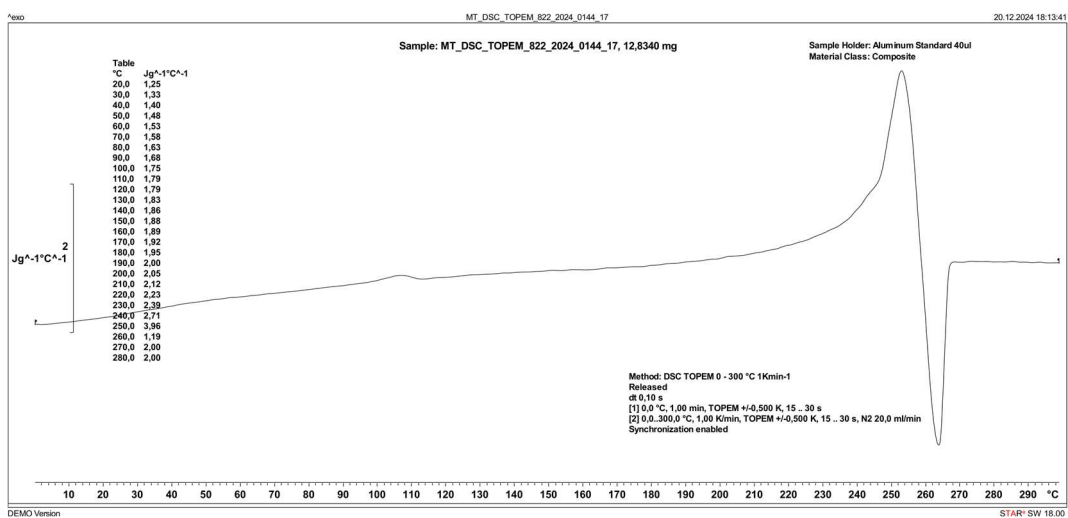
Slika 103: TOPEM 822_2024_0144_14 (Mettler Toledo)



Slika 104: TOPEM 822_2024_0144_15 (Mettler Toledo)

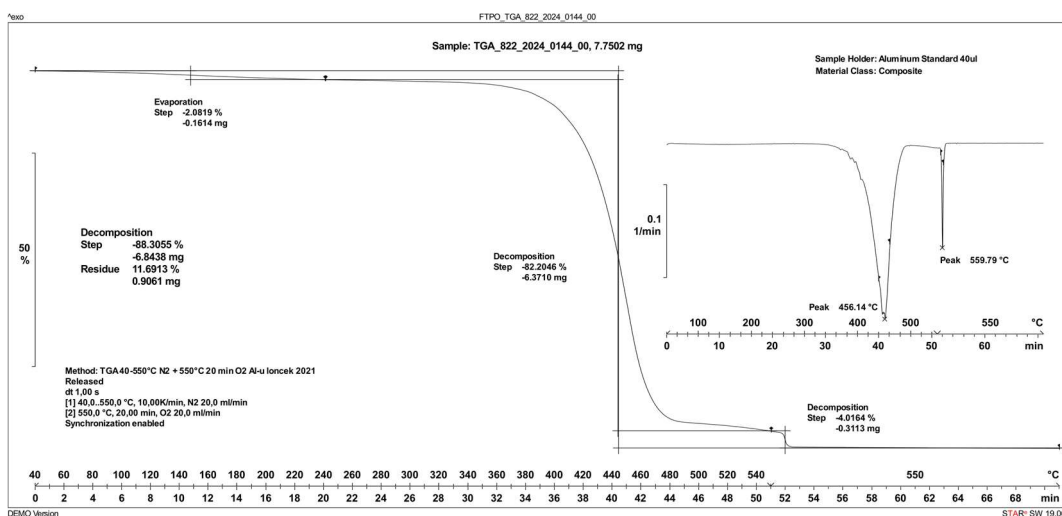


Slika 105: TOPEM 822_2024_0144_16 (Mettler Toledo)

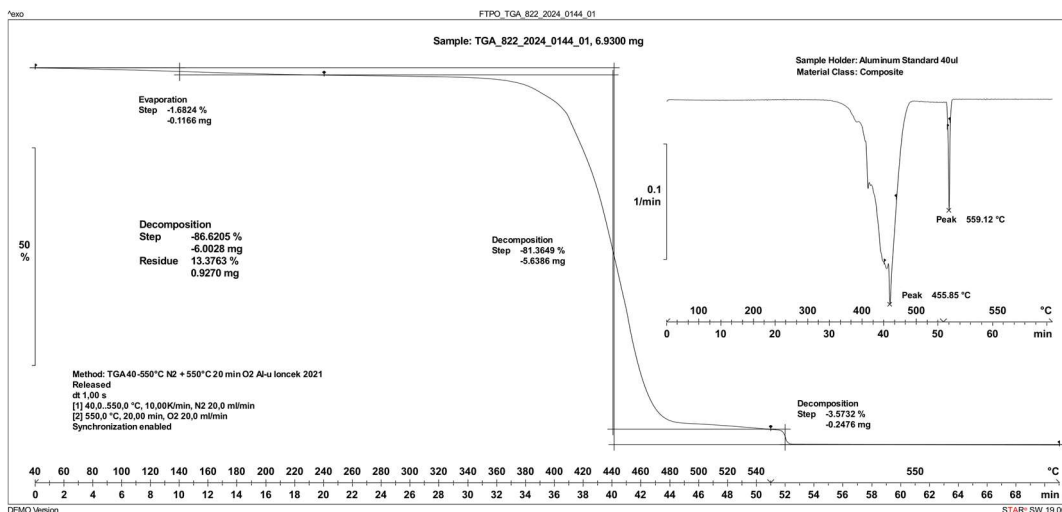


Slika 106: TOPEM 822_2024_0144_17 (Mettler Toledo)

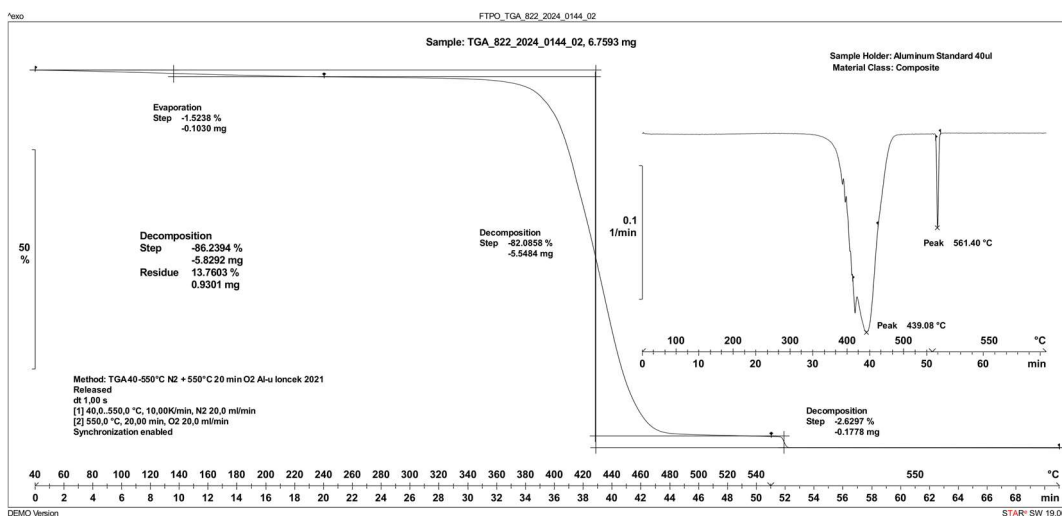
Priloga 4: Termogravimetrična analiza (TGA)



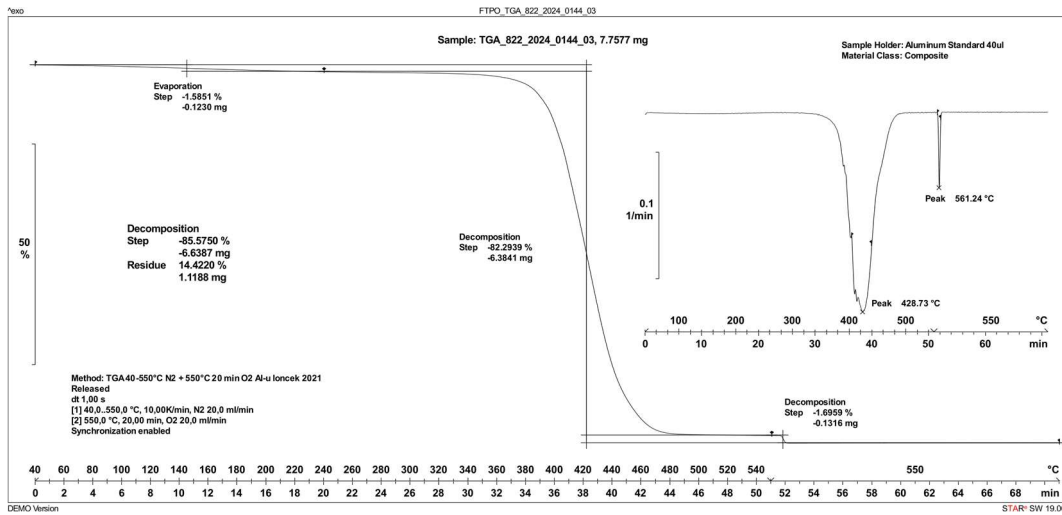
Slika 107: TGA 822_2024_0144_00 (FTPO)



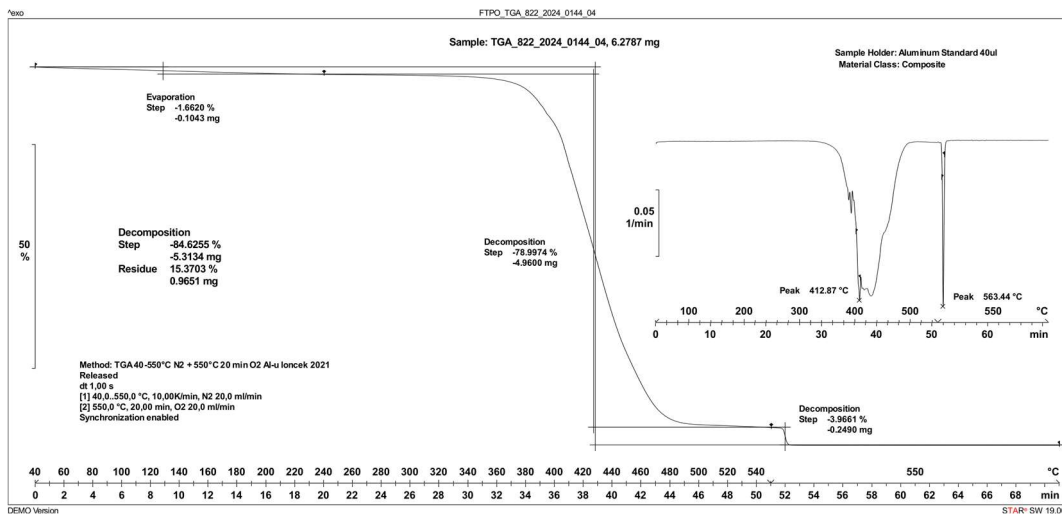
Slika 108: TGA 822_2024_0144_01 (FTPO)



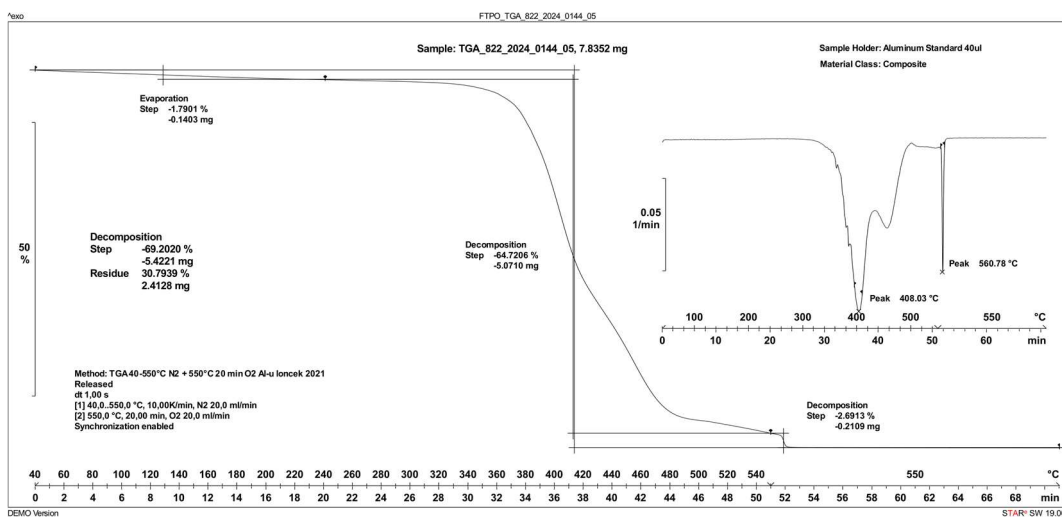
Slika 109: TGA 822_2024_0144_02 (FTPO)



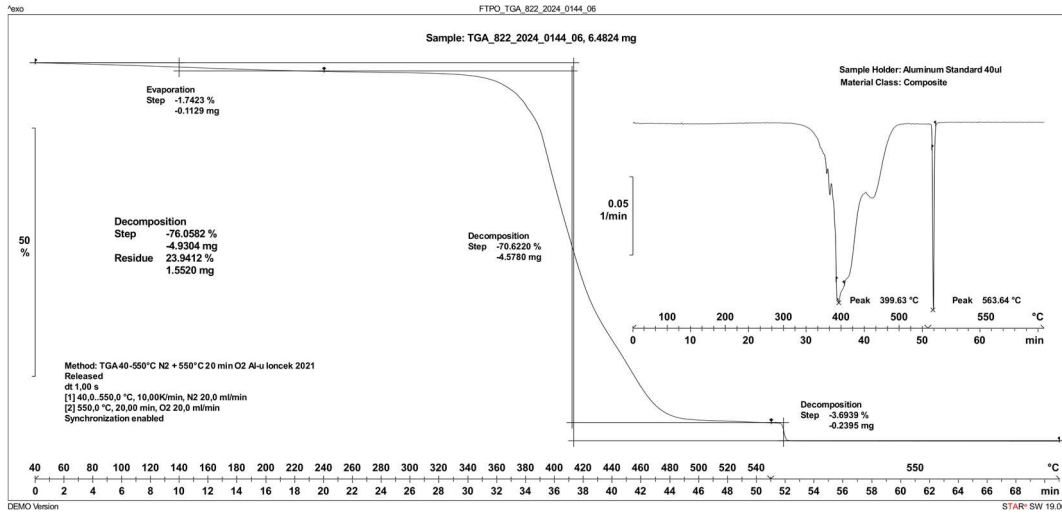
Slika 110: TGA 822_2024_0144_03 (FTPO)



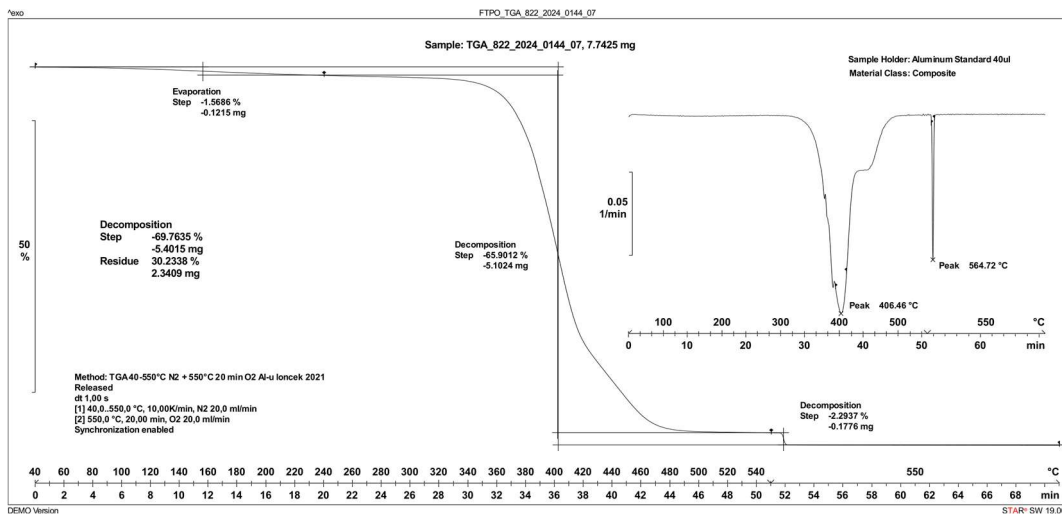
Slika 111: TGA 822_2024_0144_04 (FTPO)



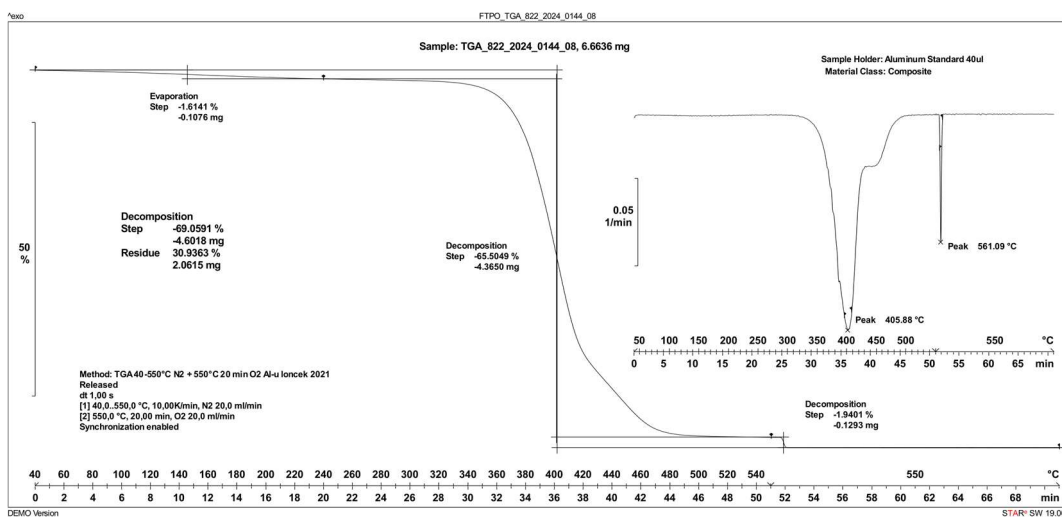
Slika 112: TGA 822_2024_0144_05 (FTPO)



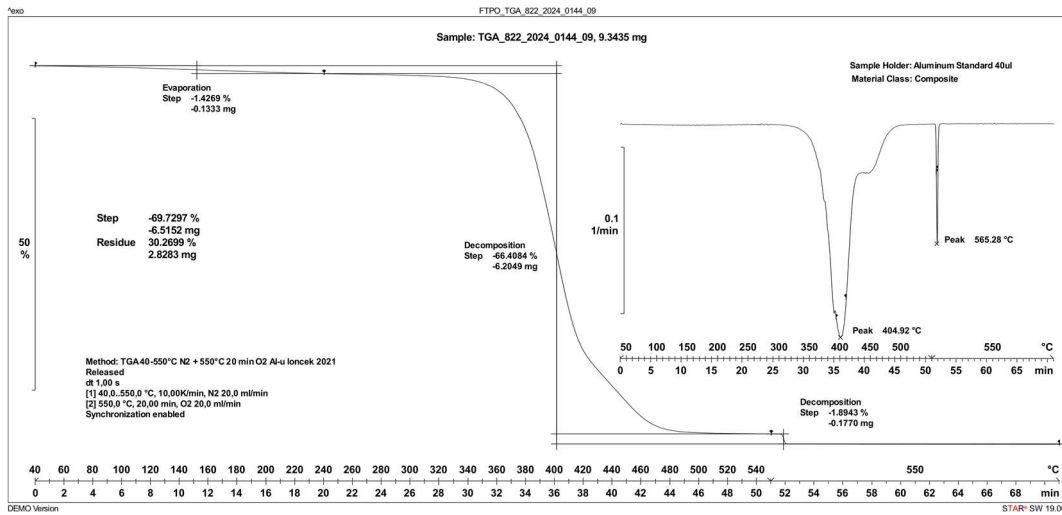
Slika 113: TGA 822_2024_0144_06 (FTPO)



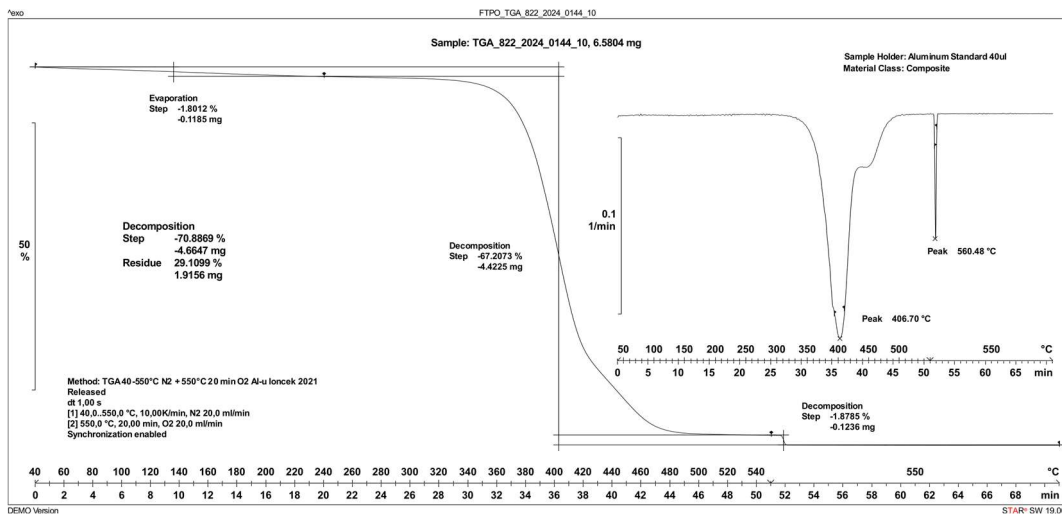
Slika 114: TGA 822_2024_0144_07 (FTPO)



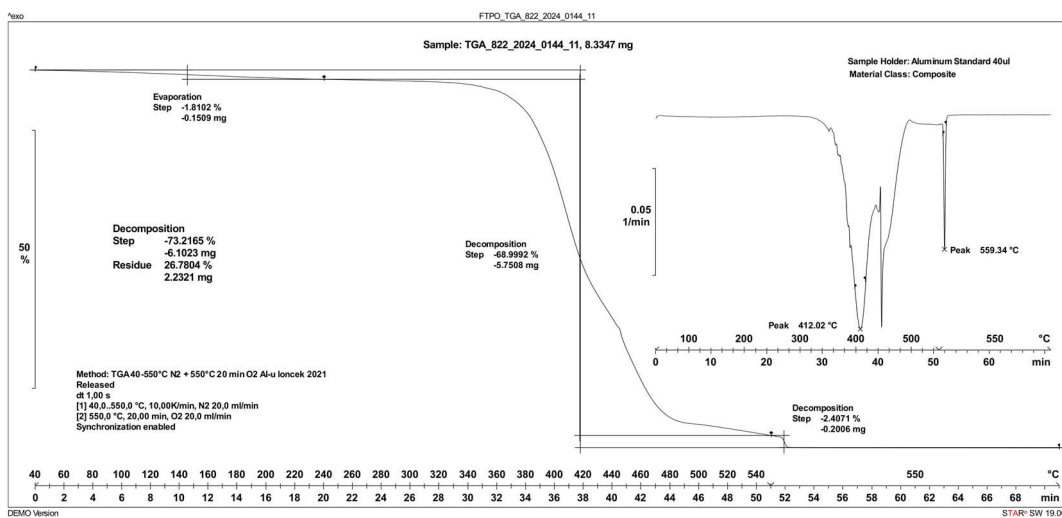
Slika 115: TGA 822_2024_0144_08 (FTPO)



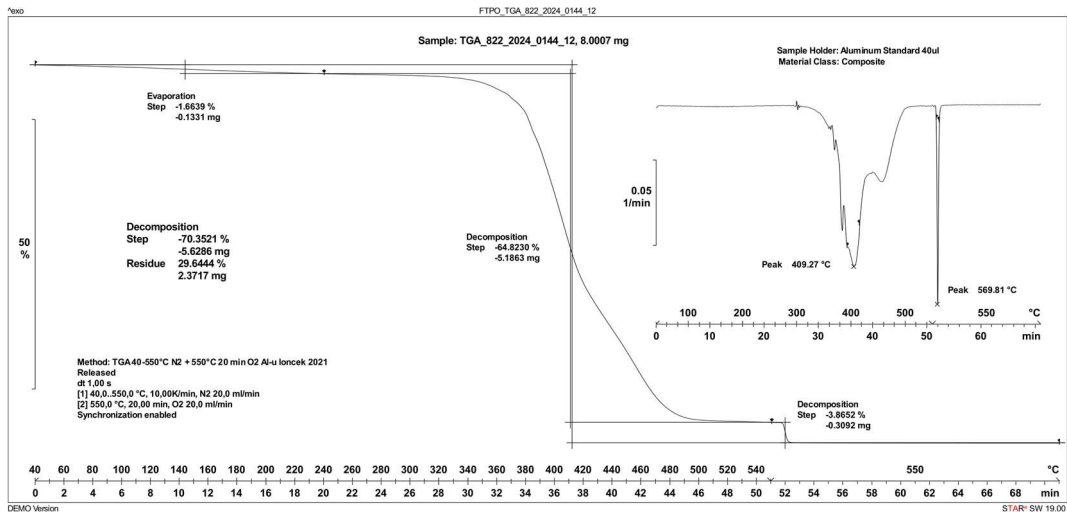
Slika 116: TGA 822_2024_0144_09 (FTPO)



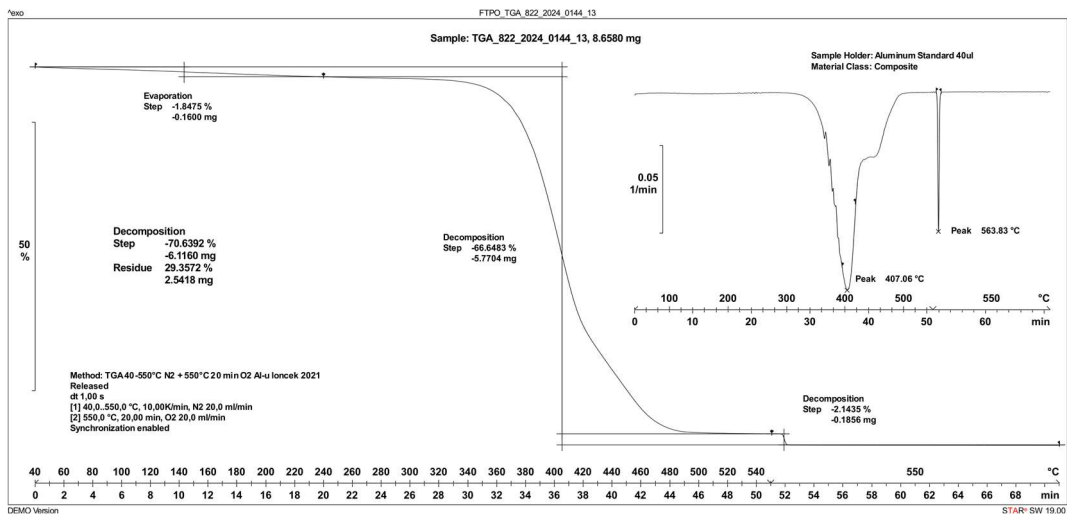
Slika 117: TGA 822_2024_0144_10 (FTPO)



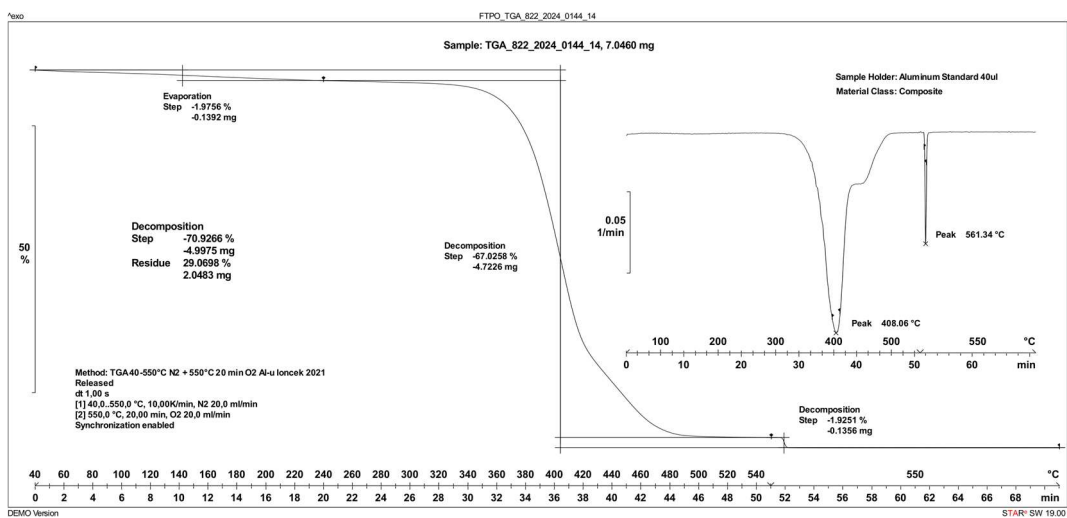
Slika 118: TGA 822_2024_0144_11 (FTPO)



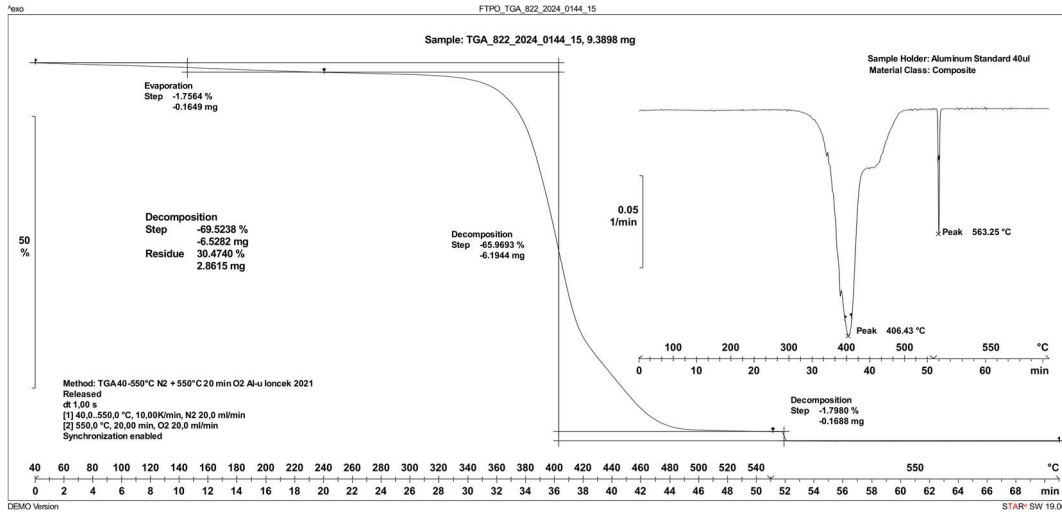
Slika 119: TGA 822_2024_0144_12 (FTPO)



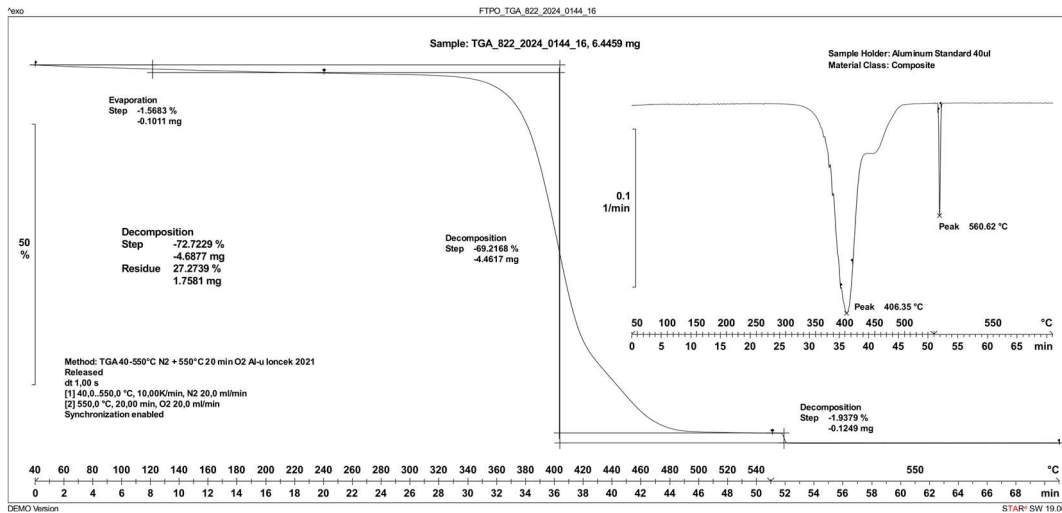
Slika 120: TGA 822_2024_0144_13 (FTPO)



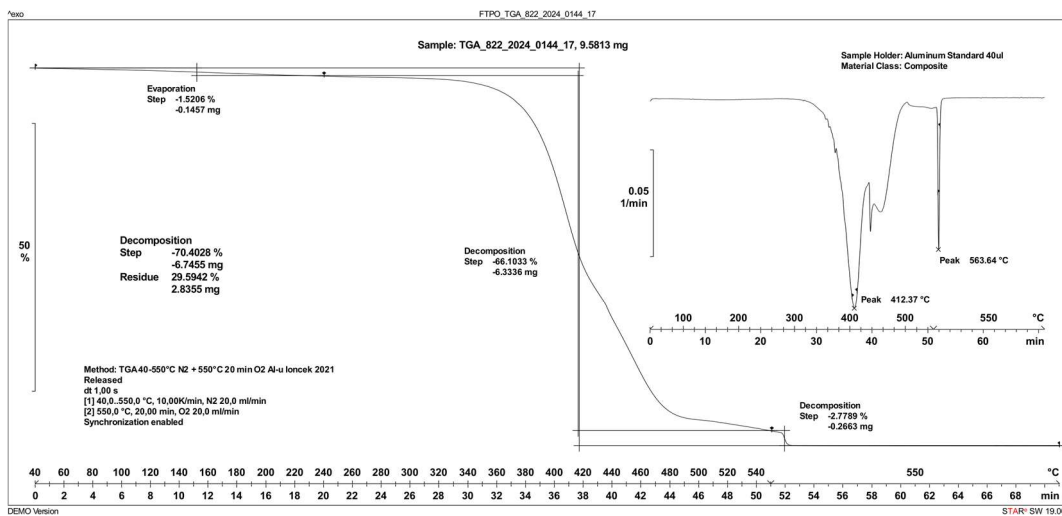
Slika 121: TGA 822_2024_0144_14 (FTPO)



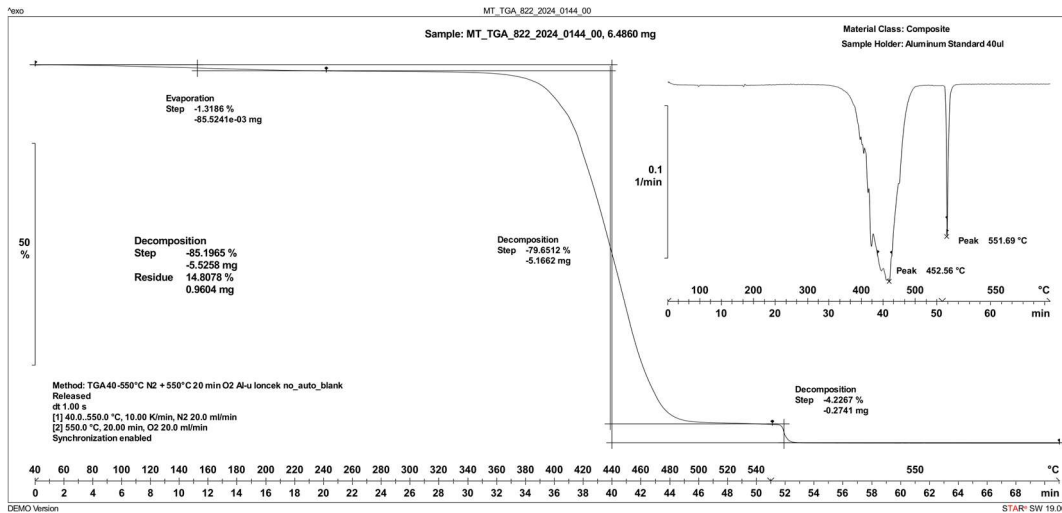
Slika 122: TGA 822_2024_0144_15 (FTPO)



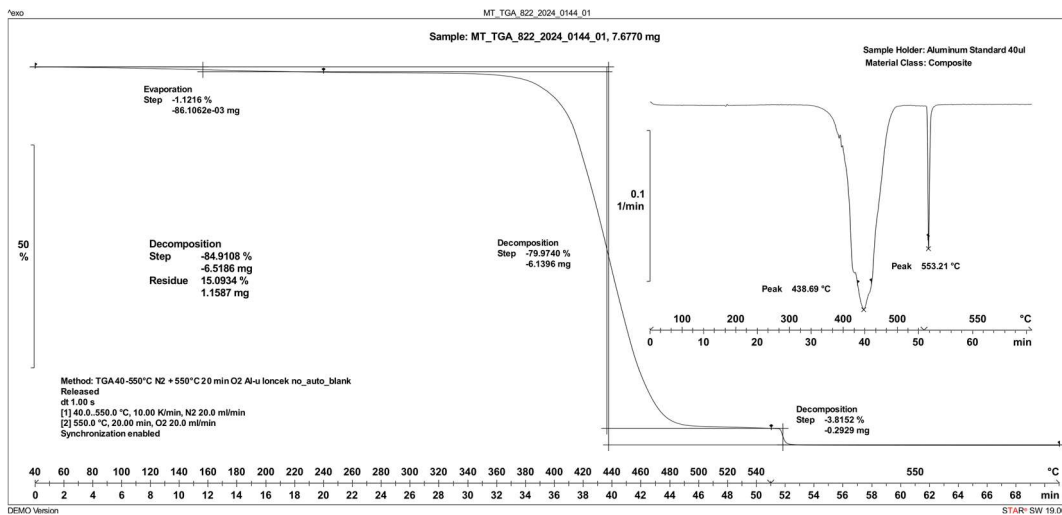
Slika 123: TGA 822_2024_0144_16 (FTPO)



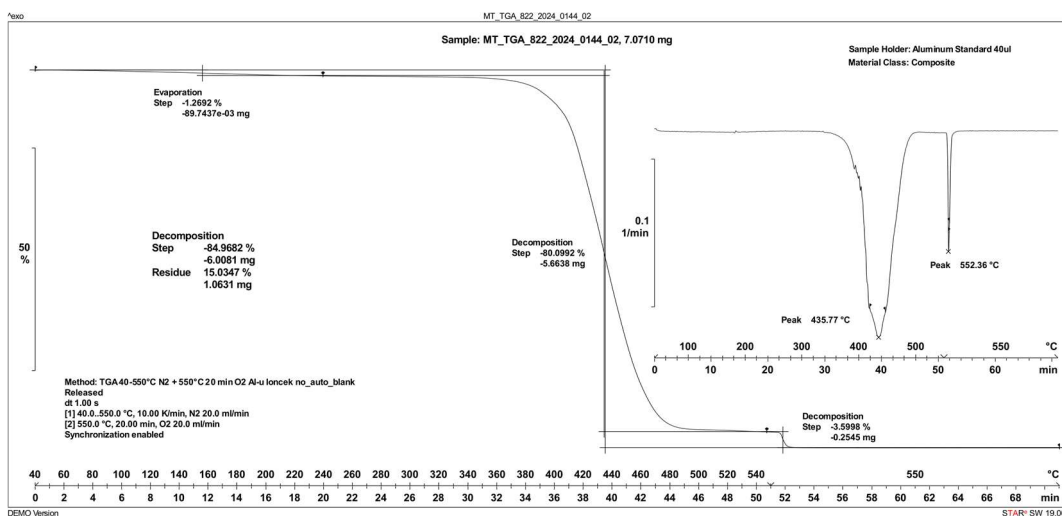
Slika 124: TGA 822_2024_0144_17 (FTPO)



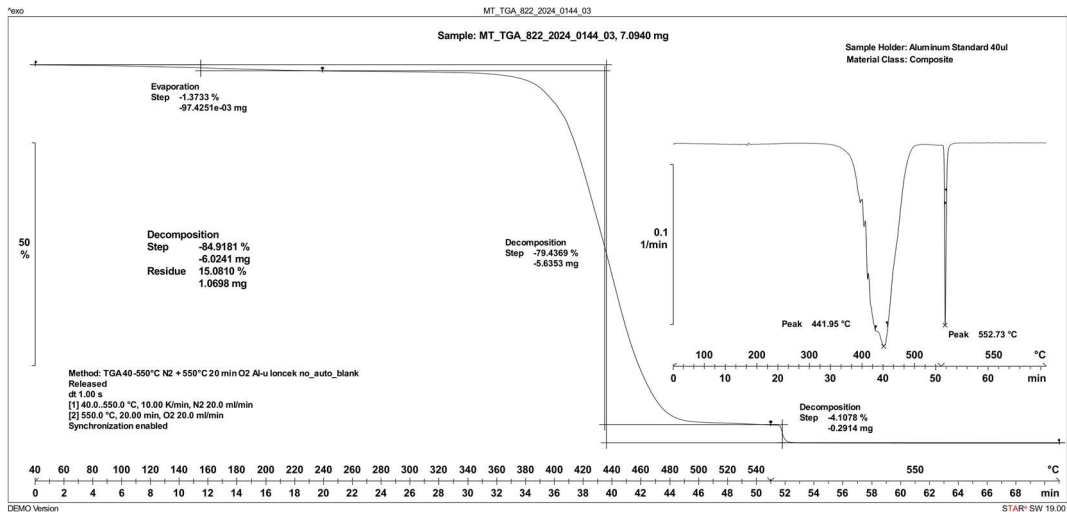
Slika 125: TGA 822_2024_0144_00 (Mettler Toledo)



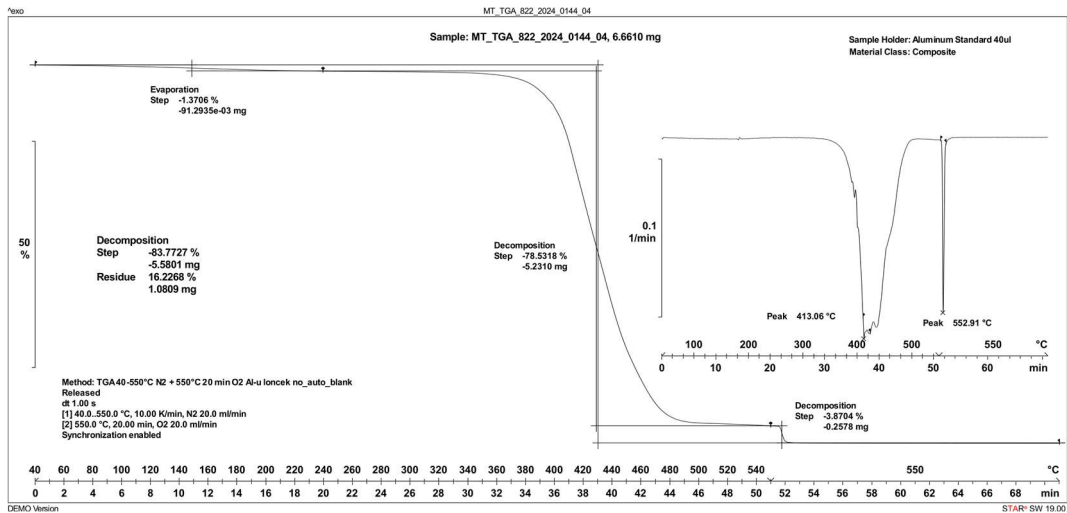
Slika 126: TGA 822_2024_0144_01 (Mettler Toledo)



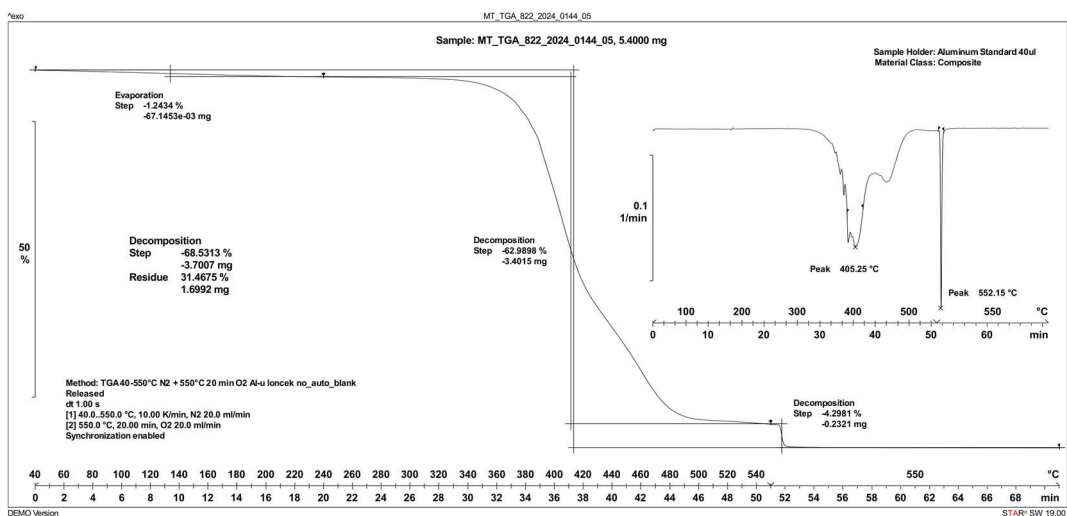
Slika 127: TGA 822_2024_0144_02 (Mettler Toledo)



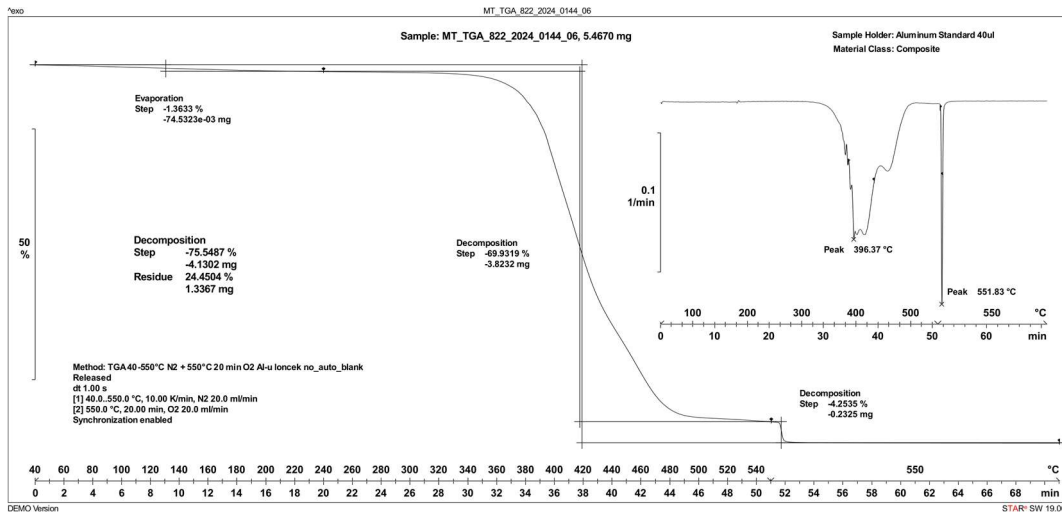
Slika 128: TGA 822_2024_0144_03 (Mettler Toledo)



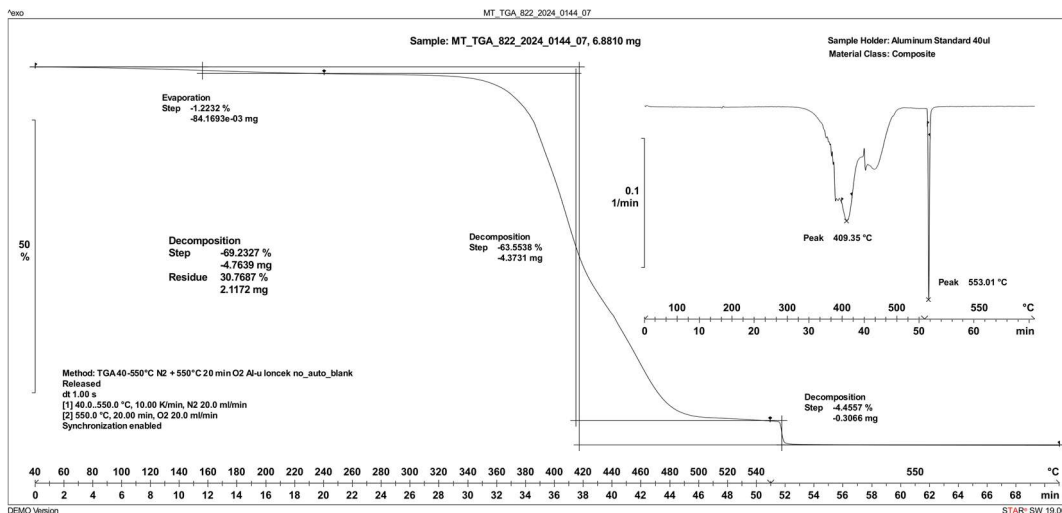
Slika 129: TGA 822_2024_0144_04 (Mettler Toledo)



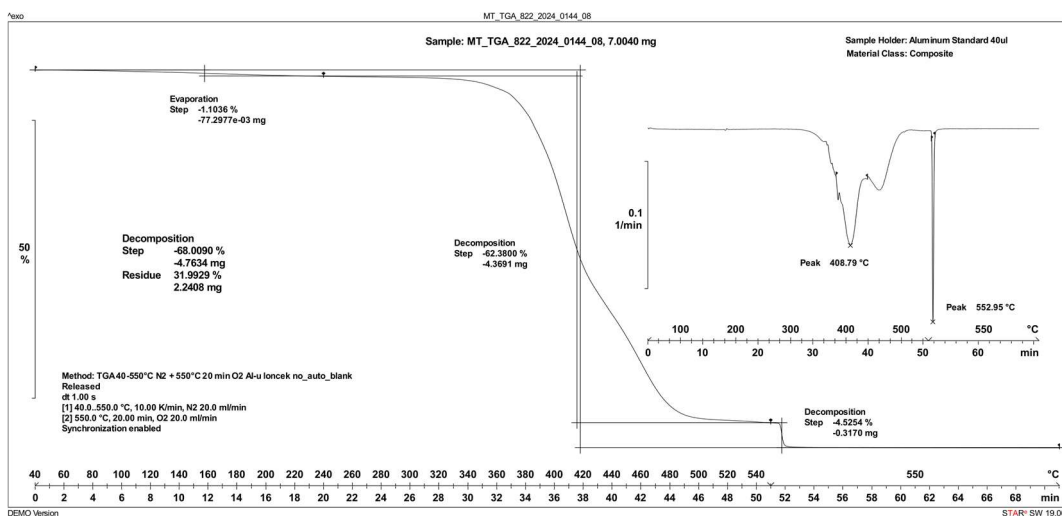
Slika 130: TGA 822_2024_0144_05 (Mettler Toledo)



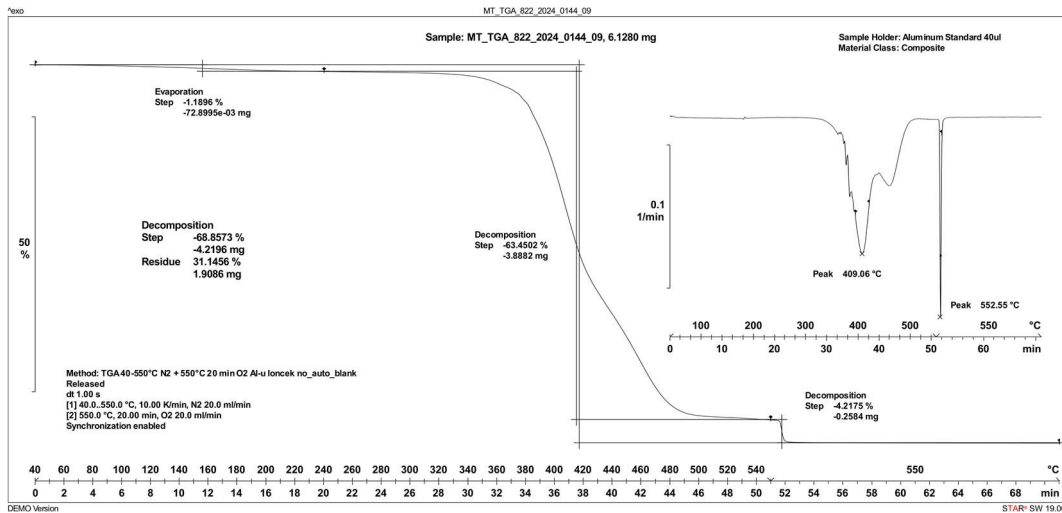
Slika 131: TGA 822_2024_0144_06 (Mettler Toledo)



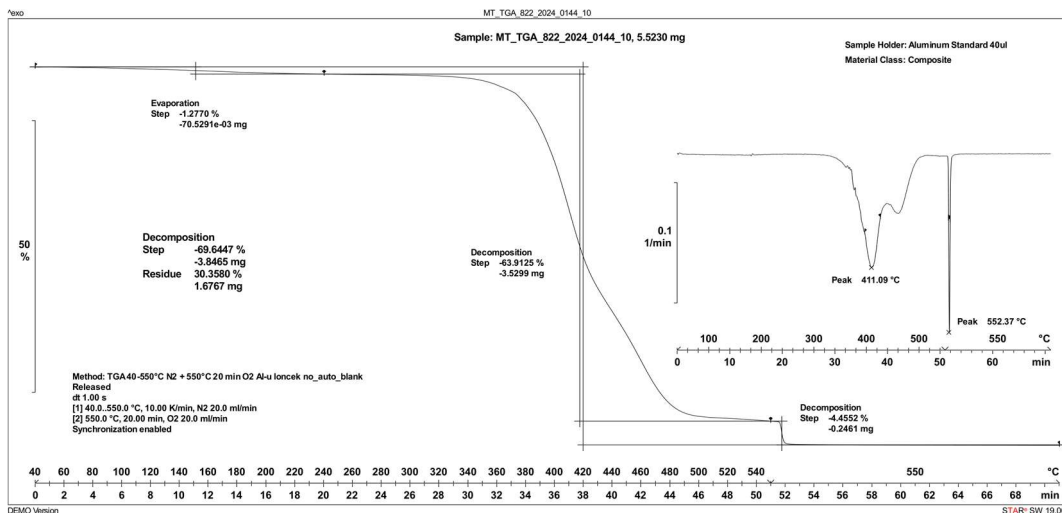
Slika 132: TGA 822_2024_0144_07 (Mettler Toledo)



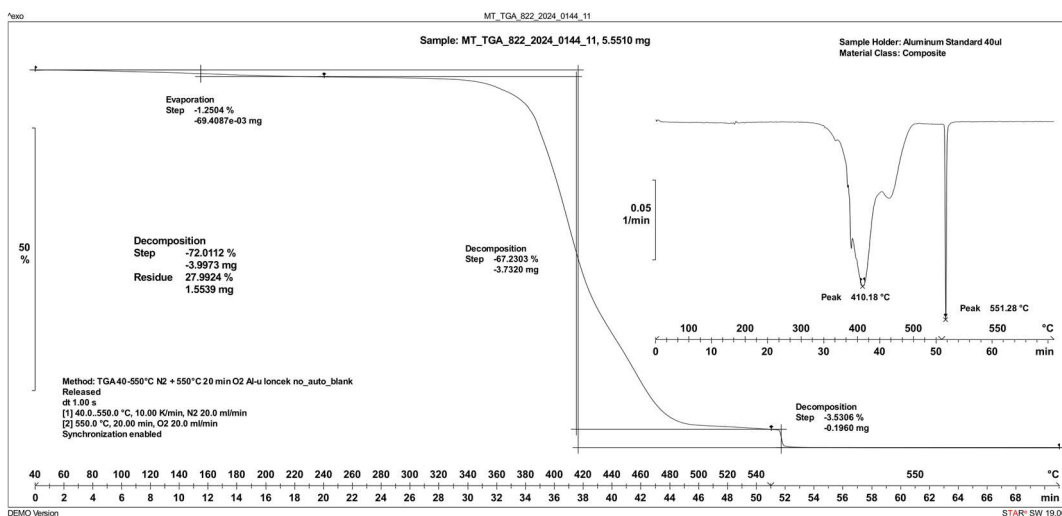
Slika 133: TGA 822_2024_0144_08 (Mettler Toledo)



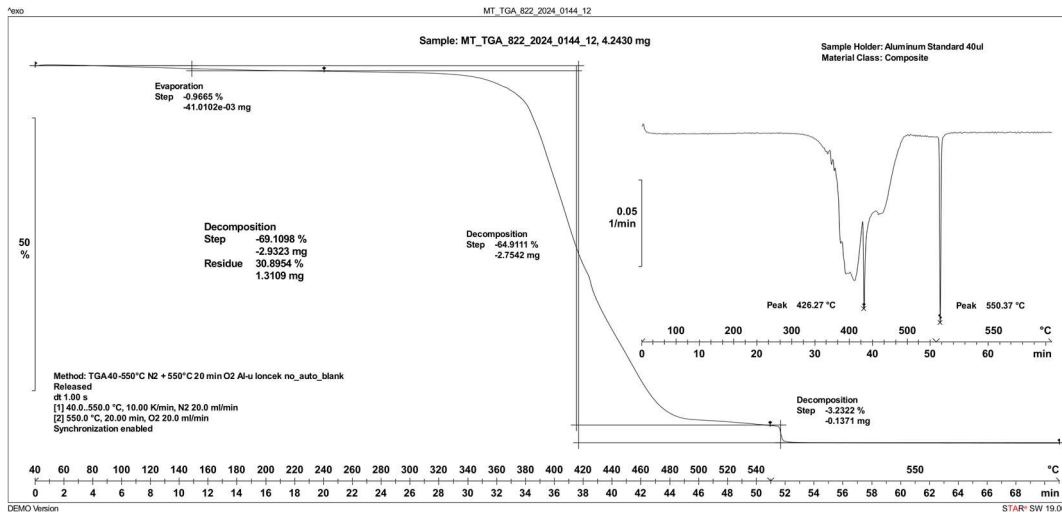
Slika 134: TGA 822_2024_0144_09 (Mettler Toledo)



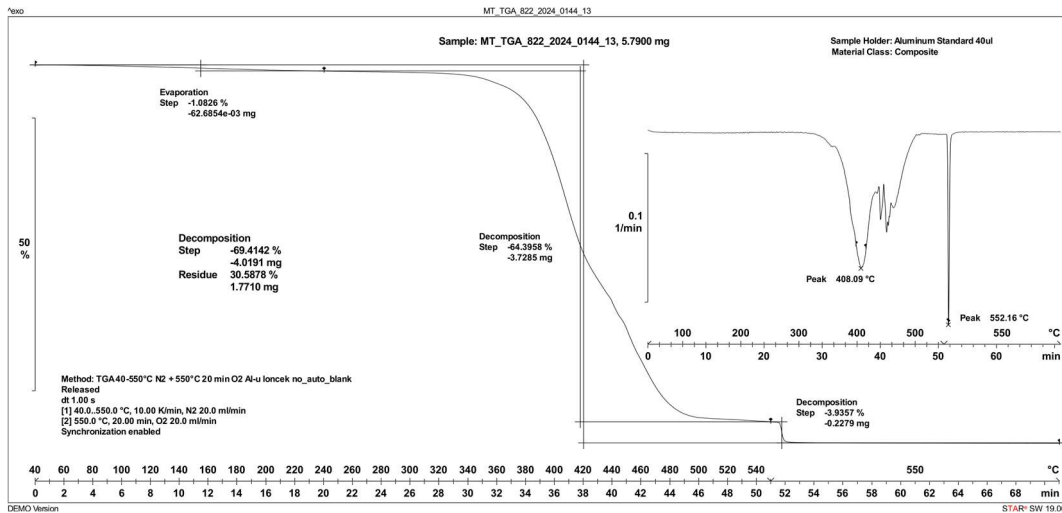
Slika 135: TGA 822_2024_0144_10 (Mettler Toledo)



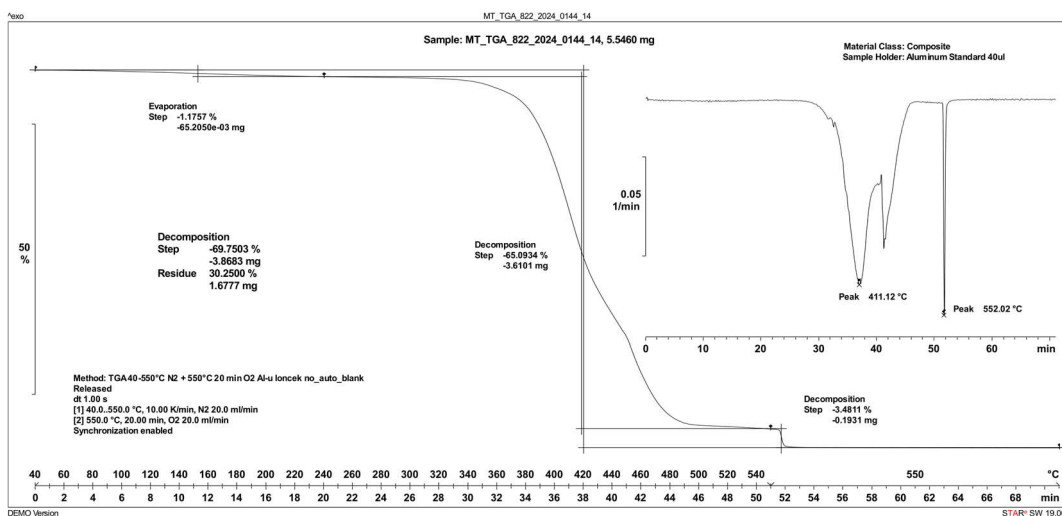
Slika 136: TGA 822_2024_0144_11 (Mettler Toledo)



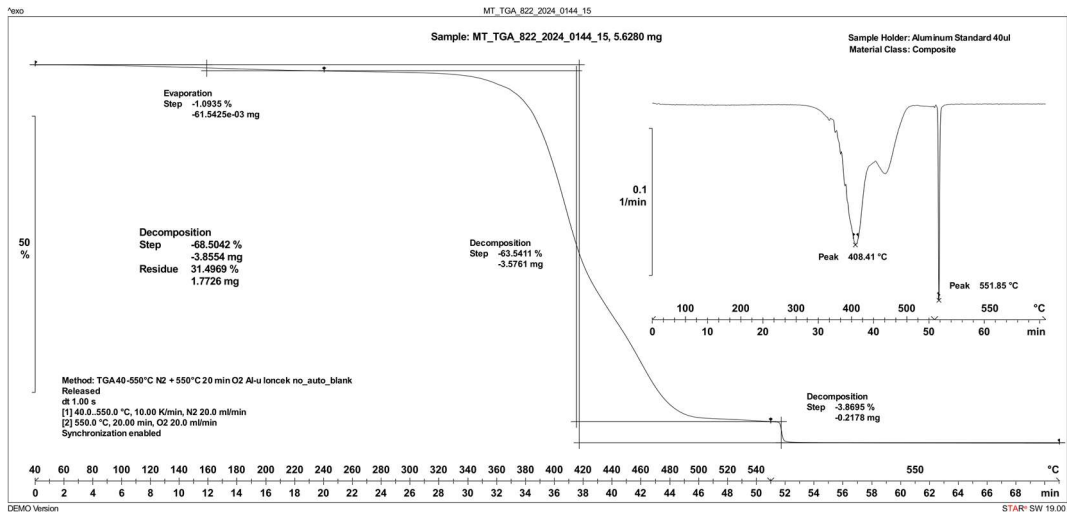
Slika 137: TGA 822_2024_0144_12 (Mettler Toledo)



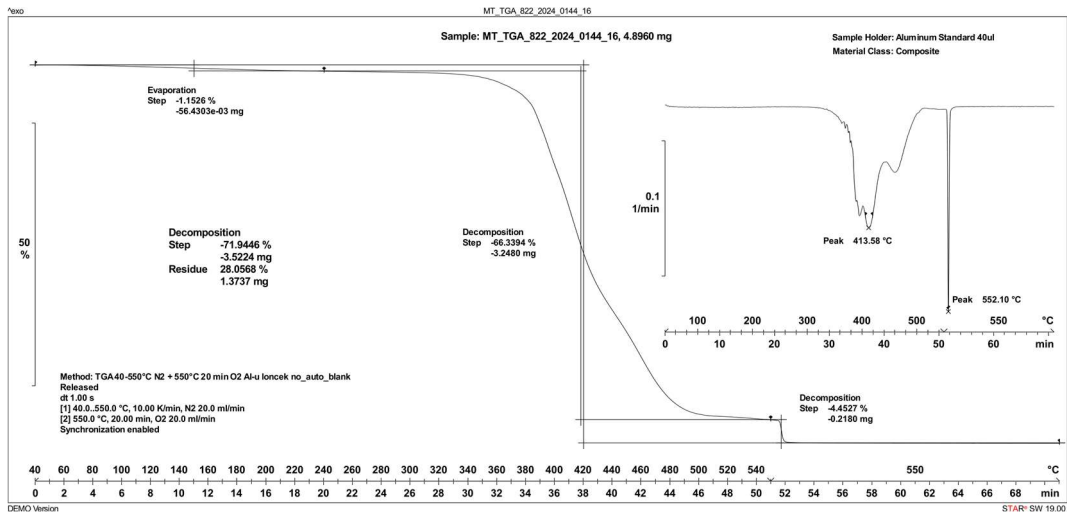
Slika 138: TGA 822_2024_0144_13 (Mettler Toledo)



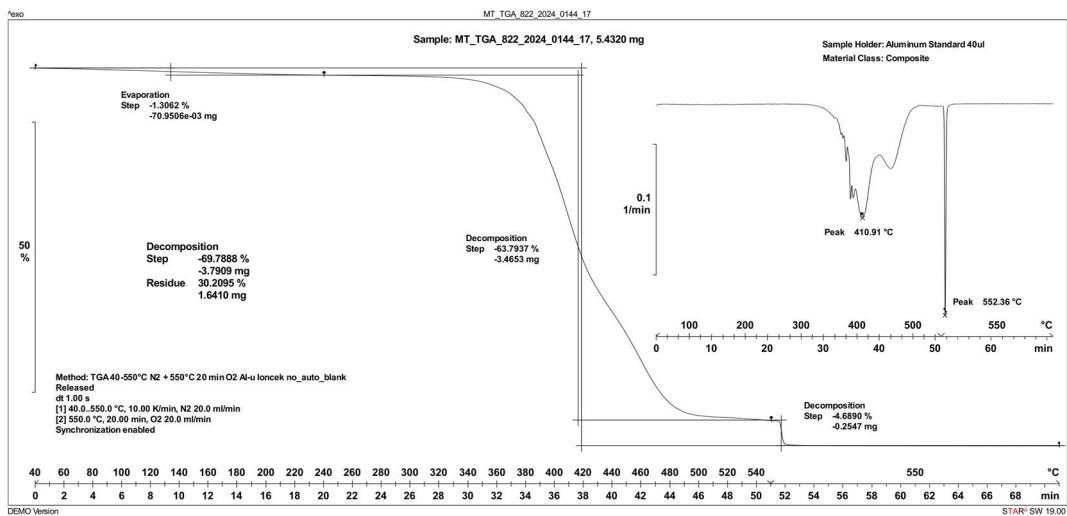
Slika 139: TGA 822_2024_0144_14 (Mettler Toledo)



Slika 140: TGA 822_2024_0144_15 (Mettler Toledo)

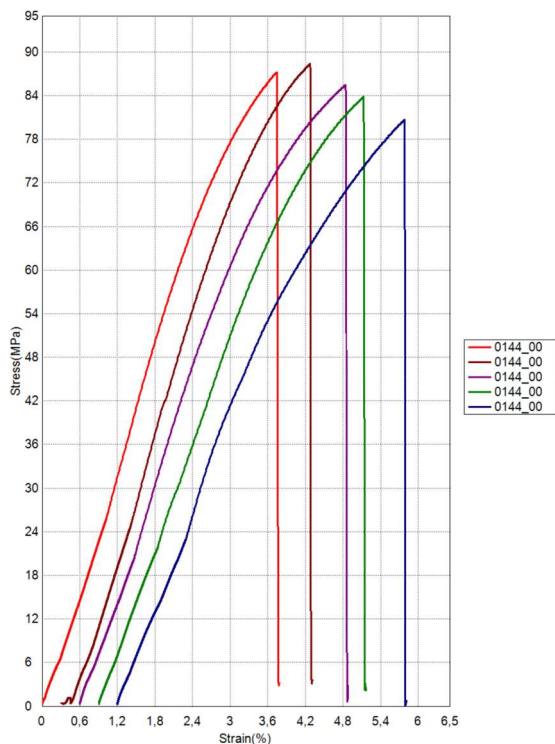


Slika 141: TGA 822_2024_0144_16 (Mettler Toledo)



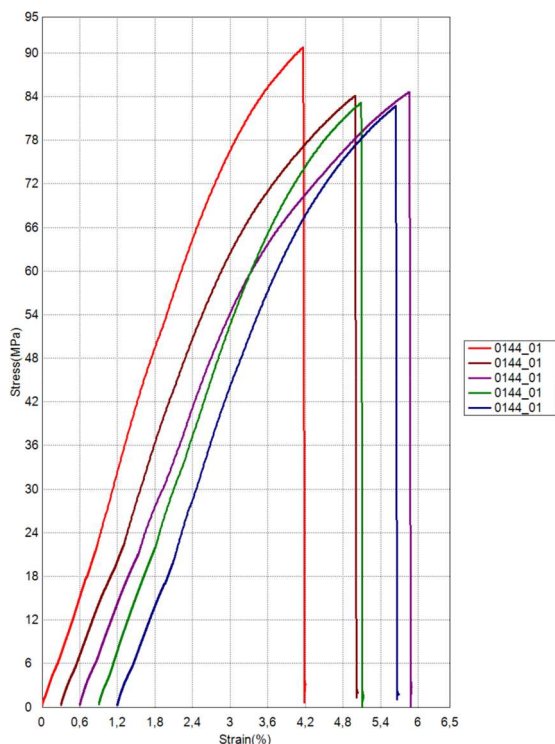
Slika 142: TGA 822_2024_0144_17 (Mettler Toledo)

Priloga 5: Natezni testi



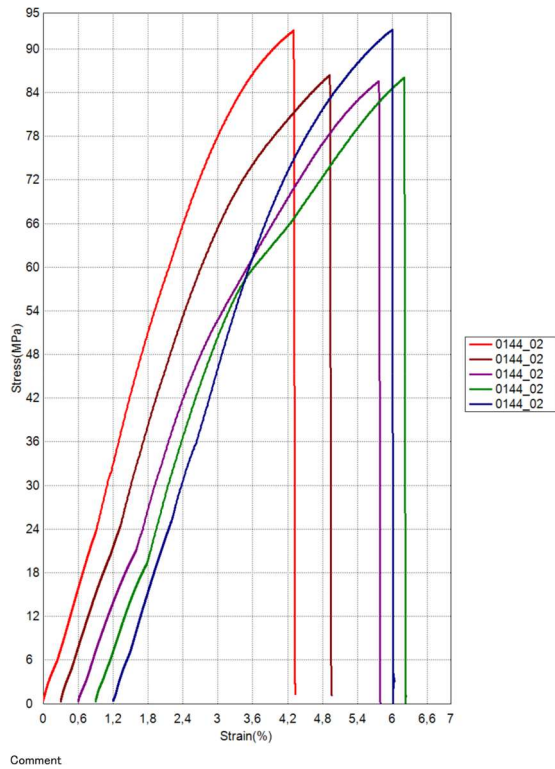
Comment

Slika 143: Natezni test 822_2024_0144_00

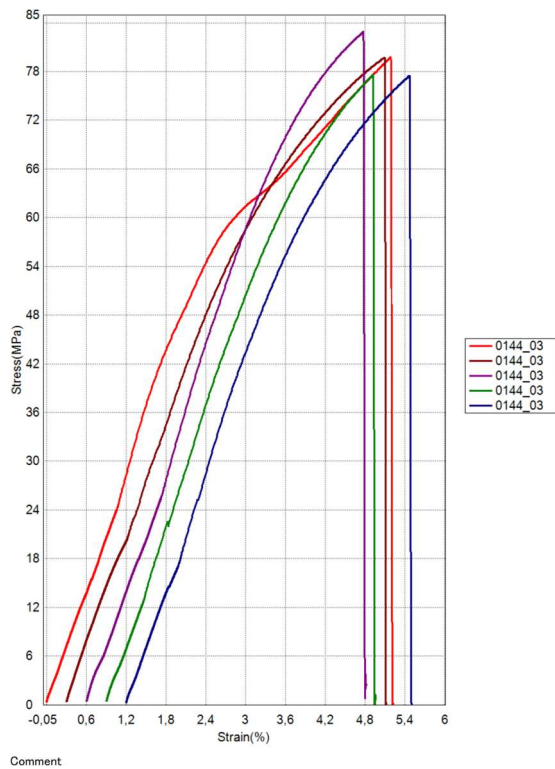


Comment

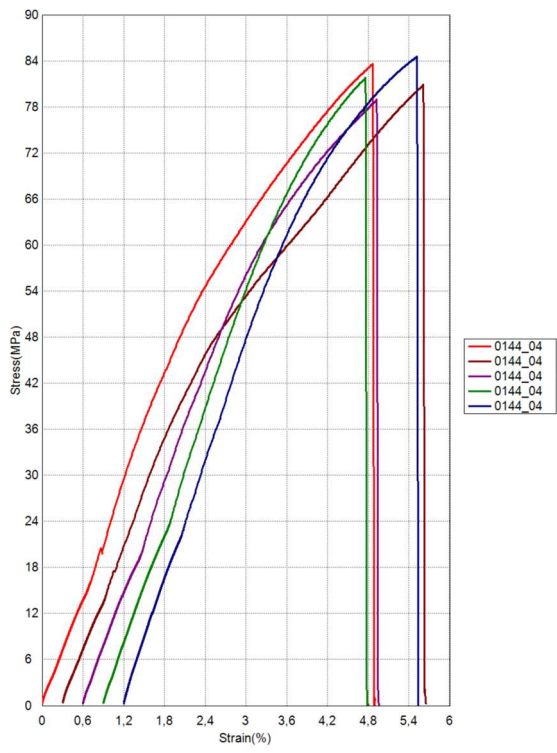
Slika 144: Natezni test 822_2024_0144_01



Slika 145: Natezni test 822_2024_0144_02

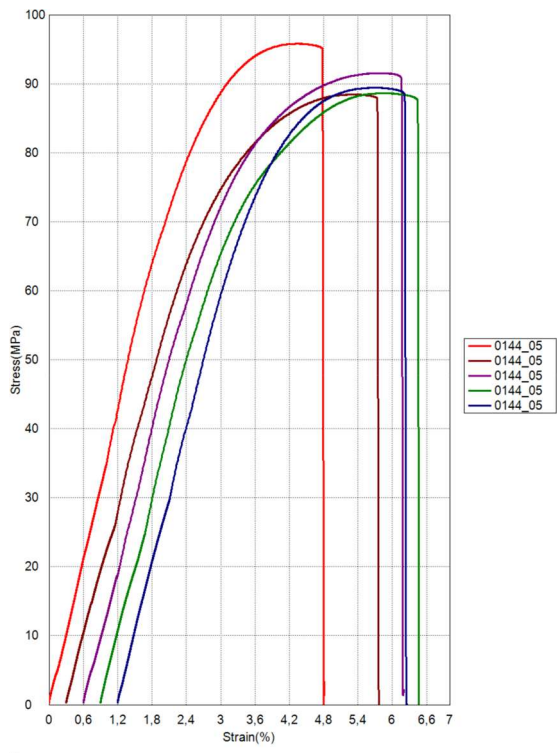


Slika 146: Natezni test 822_2024_0144_03



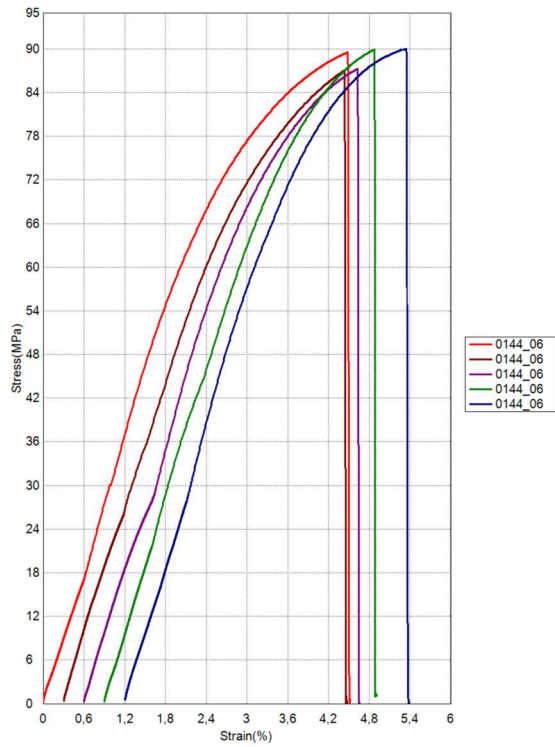
Comment

Slika 147: Natezni test 822_2024_0144_04



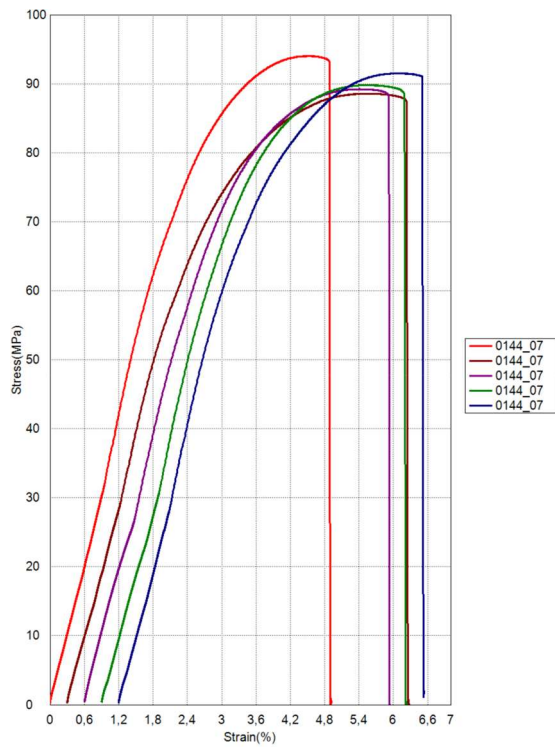
Comment

Slika 148: Natezni test 822_2024_0144_05



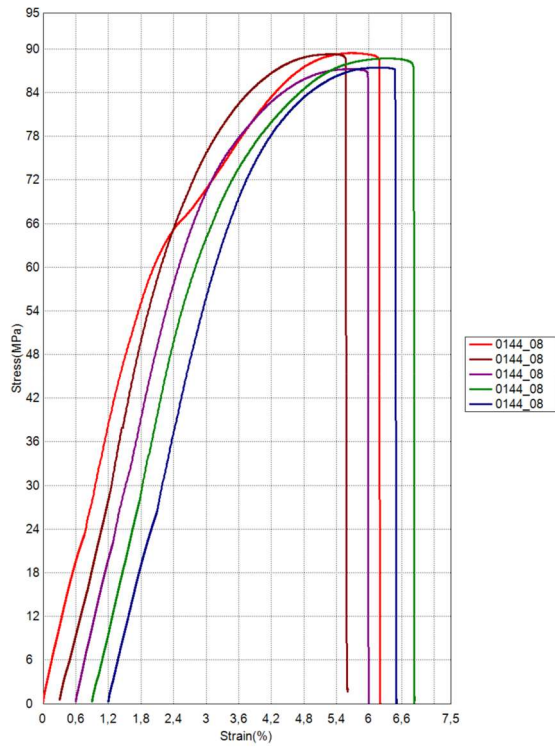
Comment

Slika 149: Natezni test 822_2024_0144_06



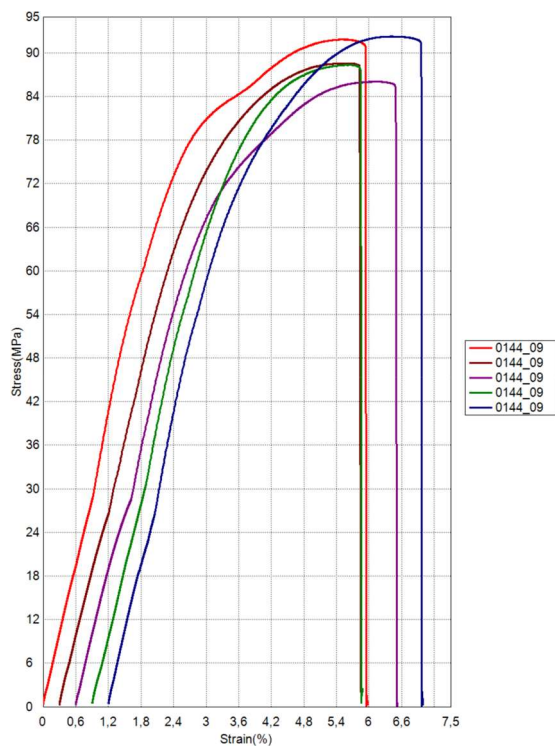
Comment

Slika 150: Natezni test 822_2024_0144_07



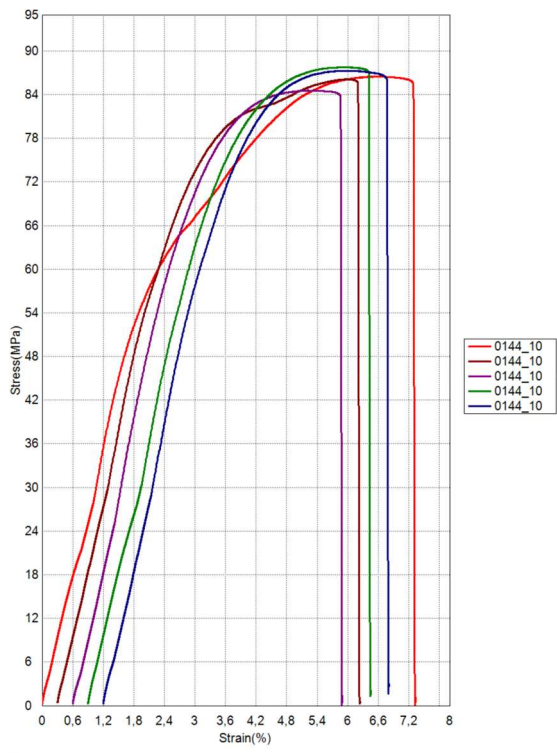
Comment

Slika 151: Natezni test 822_2024_0144_08



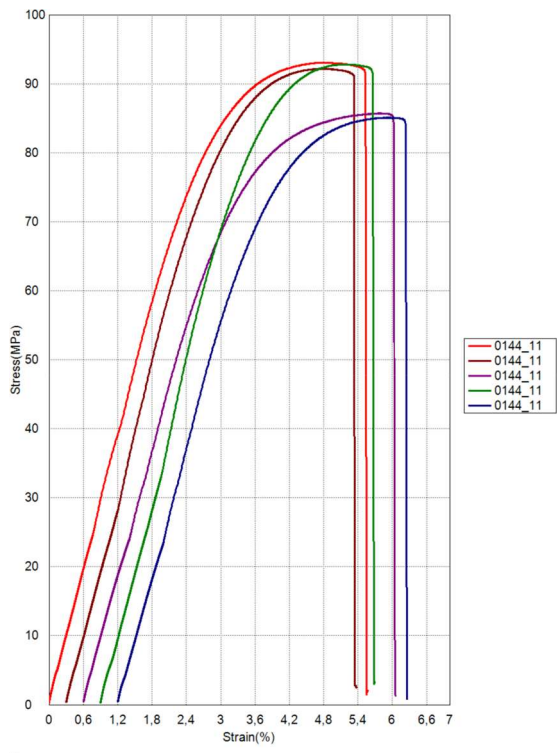
Comment

Slika 152: Natezni test 822_2024_0144_09



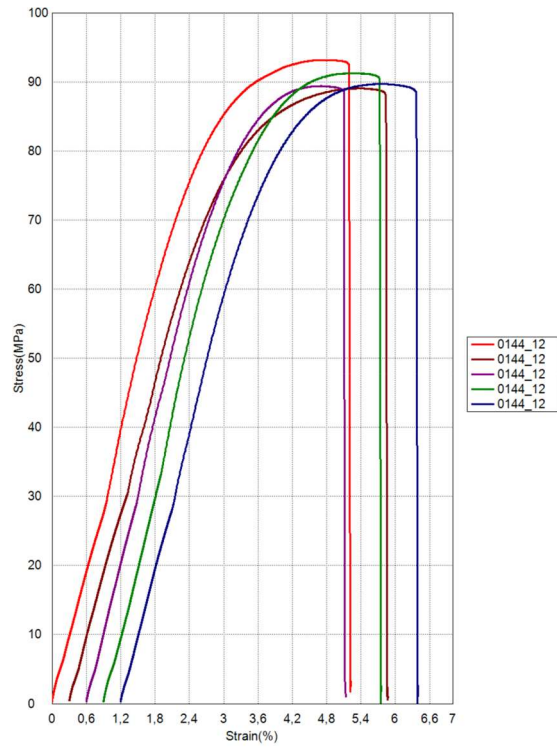
Comment

Slika 153: Natezni test 822_2024_0144_10



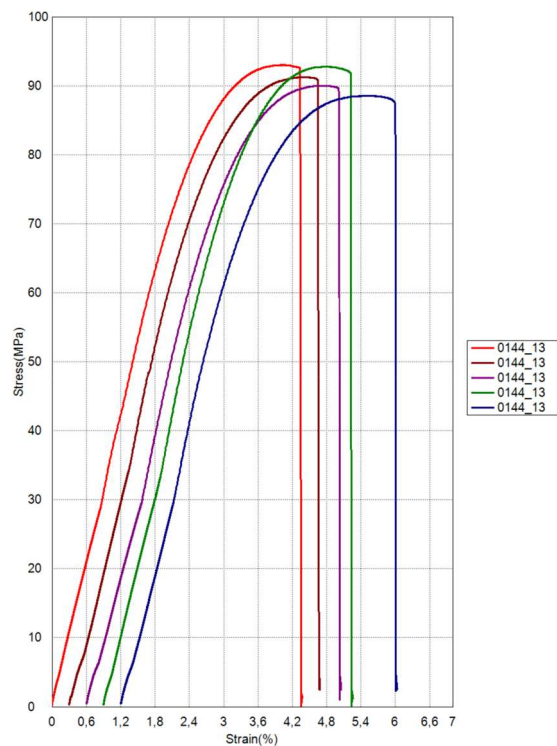
Comment

Slika 154: Natezni test 822_2024_0144_11



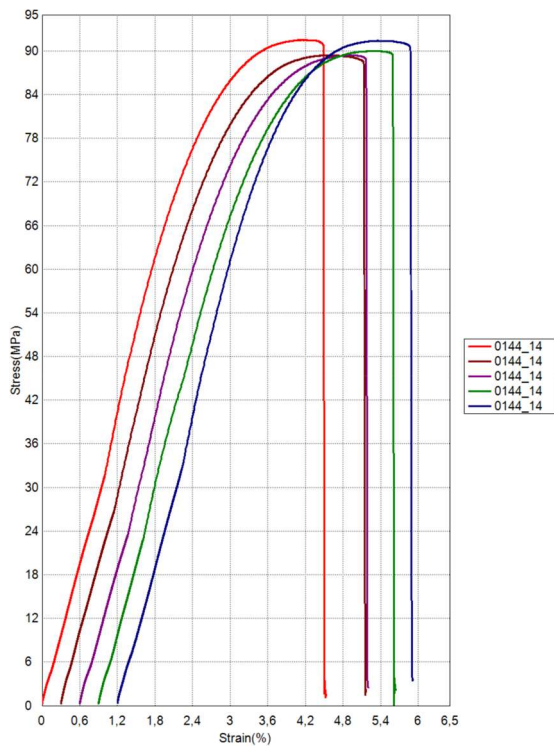
Comment

Slika 155: Natezni test 822_2024_0144_12



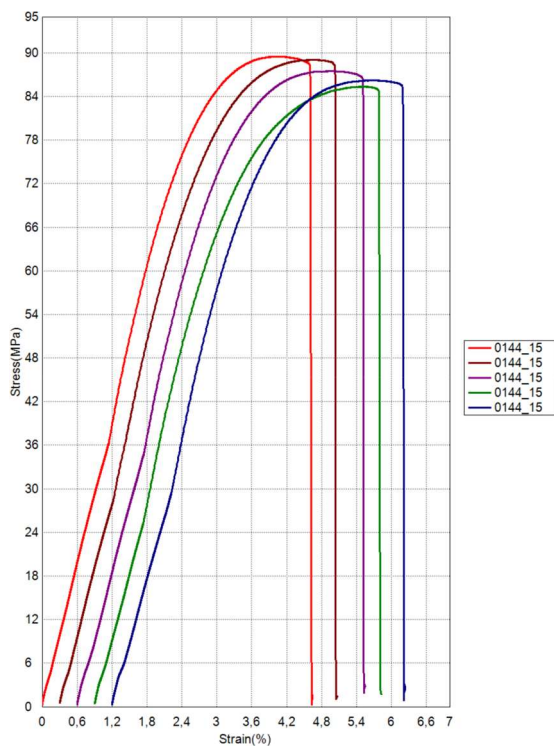
Comment

Slika 156: Natezni test 822_2024_0144_13



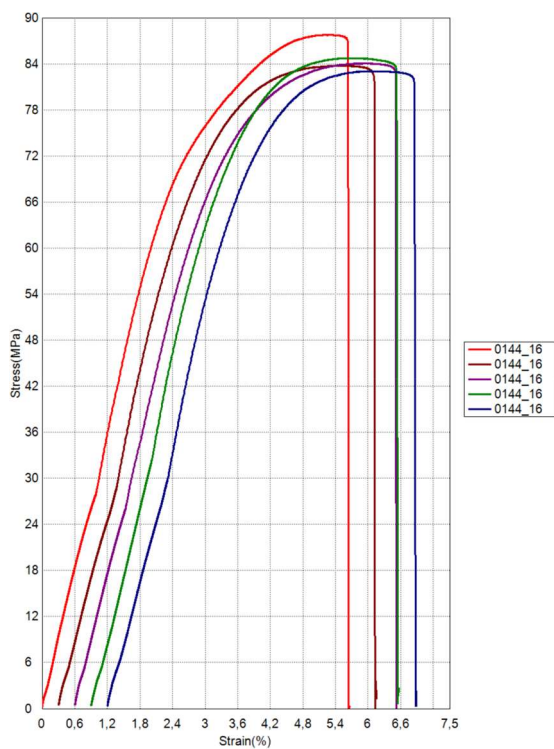
Comment

Slika 157: Natezni test 822_2024_0144_14

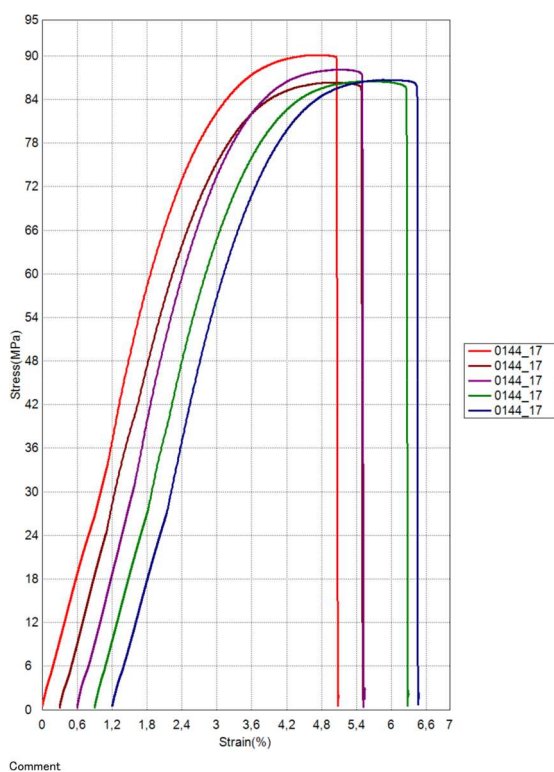


Comment

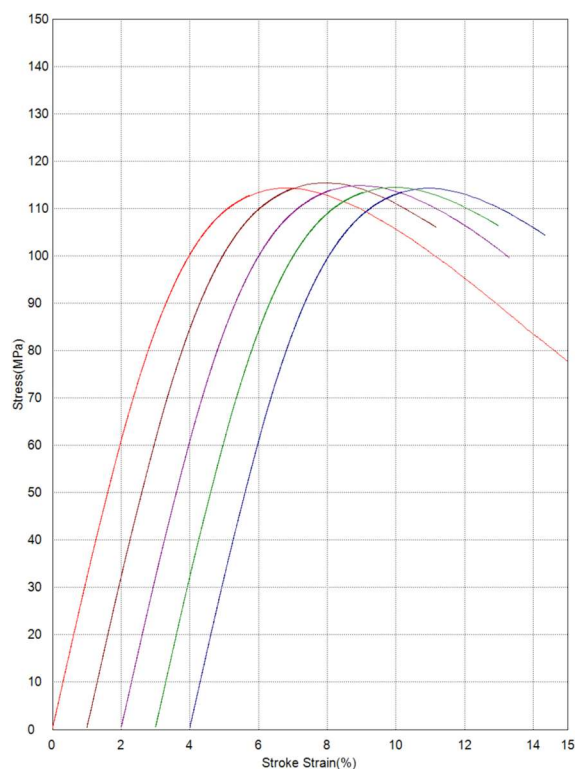
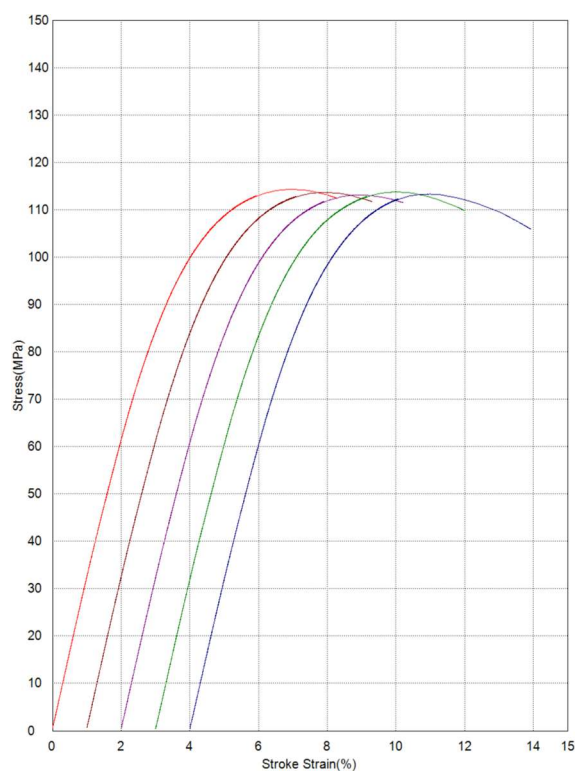
Slika 158: Natezni test 822_2024_0144_15

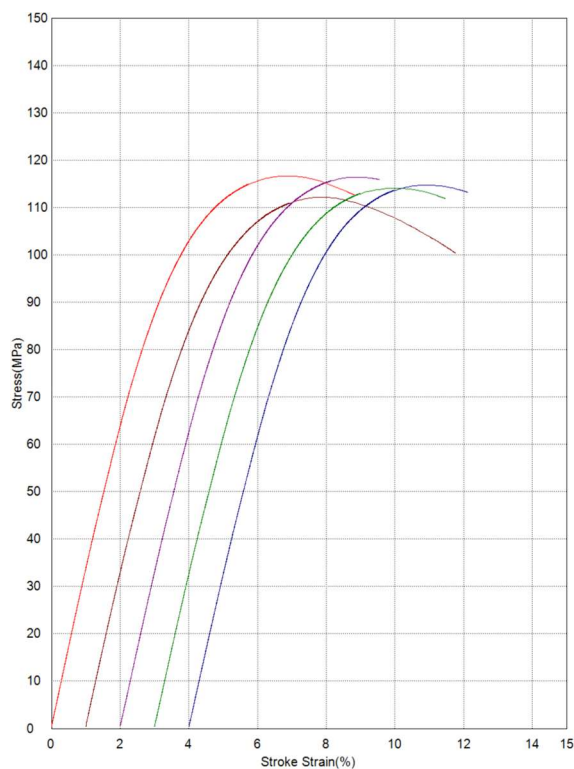


Slika 159: Natezni test 822_2024_0144_16

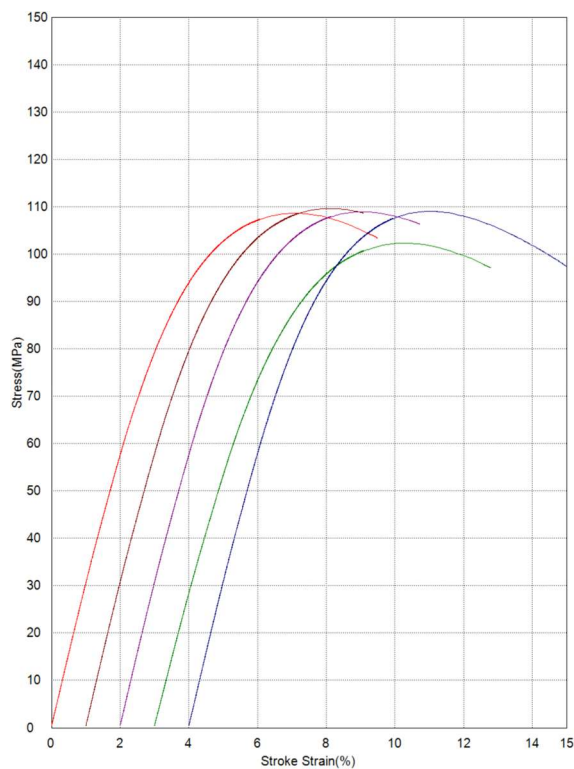


Slika 160: Natezni test 822_2024_0144_17

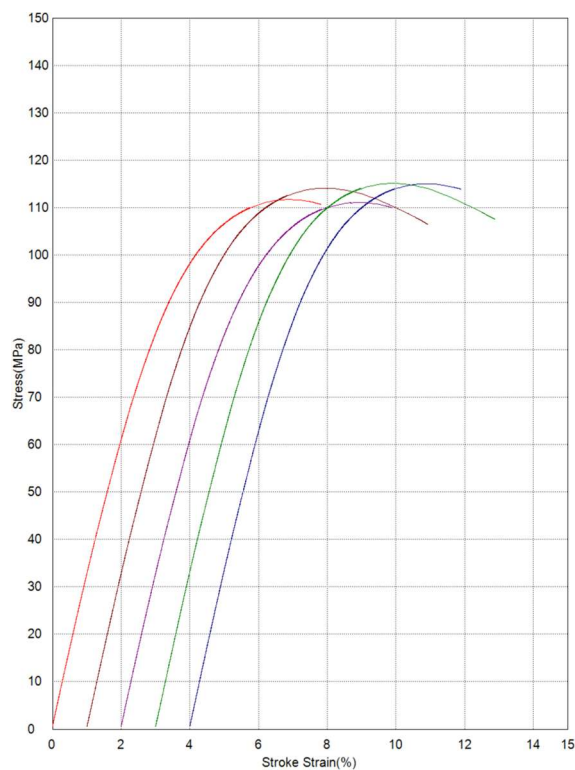
Priloga 6: Upogibni testi*Slika 161: Upogibni test 822_2024_0144_00**Slika 162: Upogibni test 822_2024_0144_01*



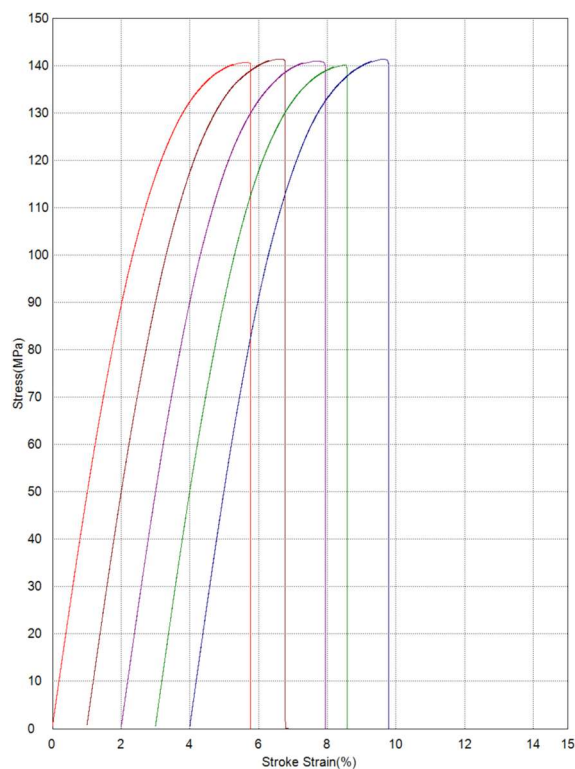
Slika 163: Upogibni test 822_2024_0144_02



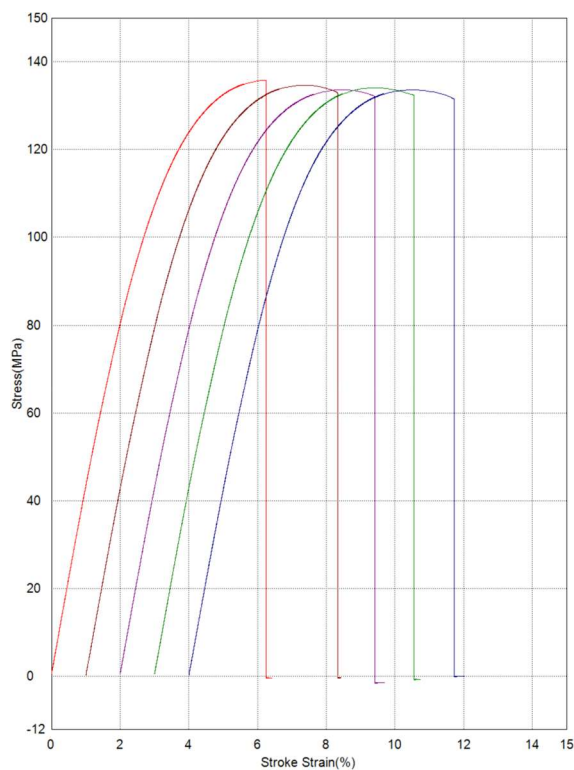
Slika 164: Upogibni test 822_2024_0144_03



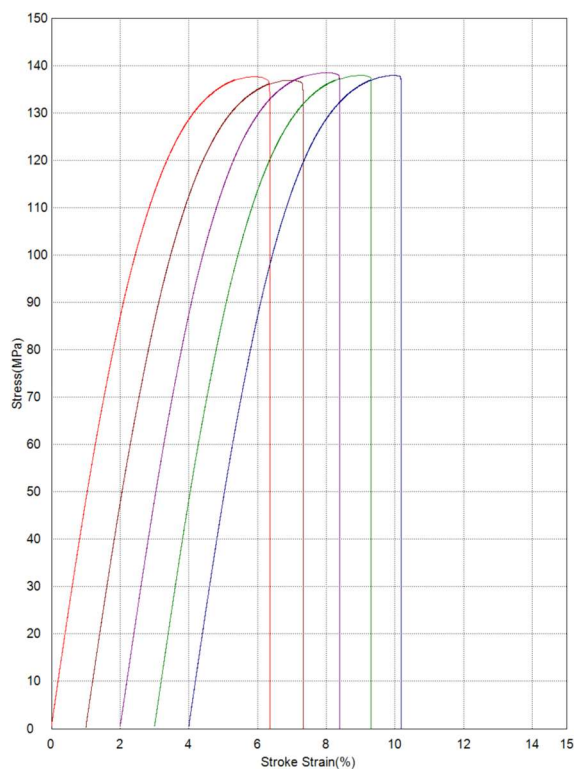
Slika 165: Upogibni test 822_2024_0144_04



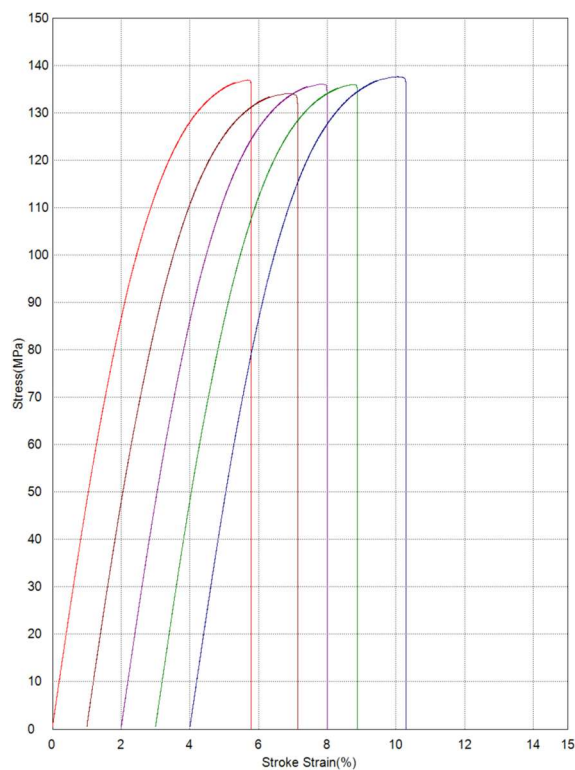
Slika 166: Upogibni test 822_2024_0144_05



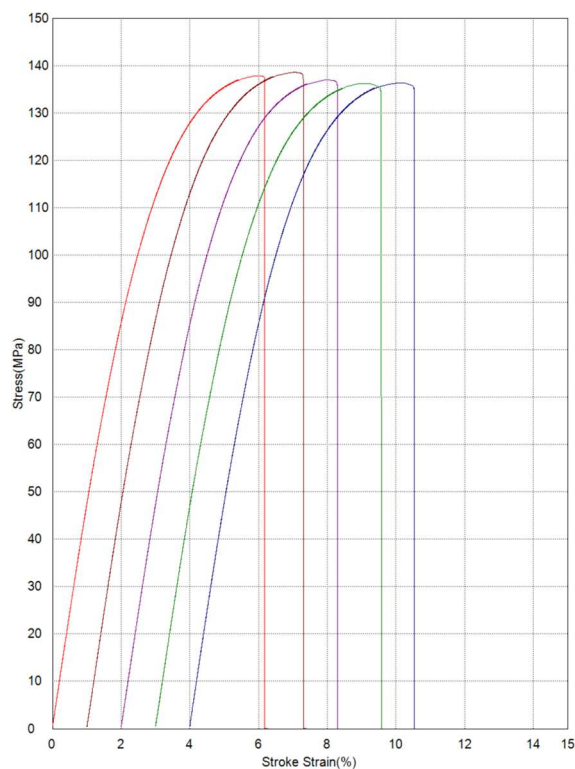
Slika 167: Upogibni test 822_2024_0144_06



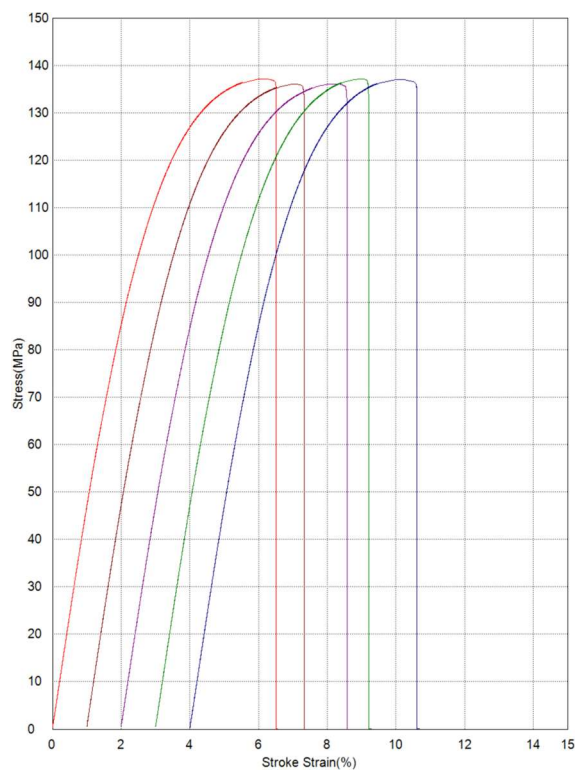
Slika 168: Upogibni test 822_2024_0144_07



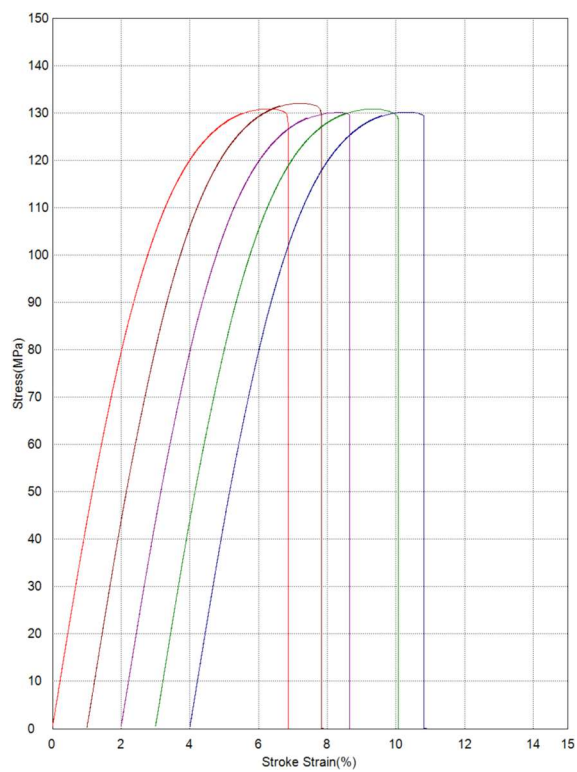
Slika 169: Upogibni test 822_2024_0144_08



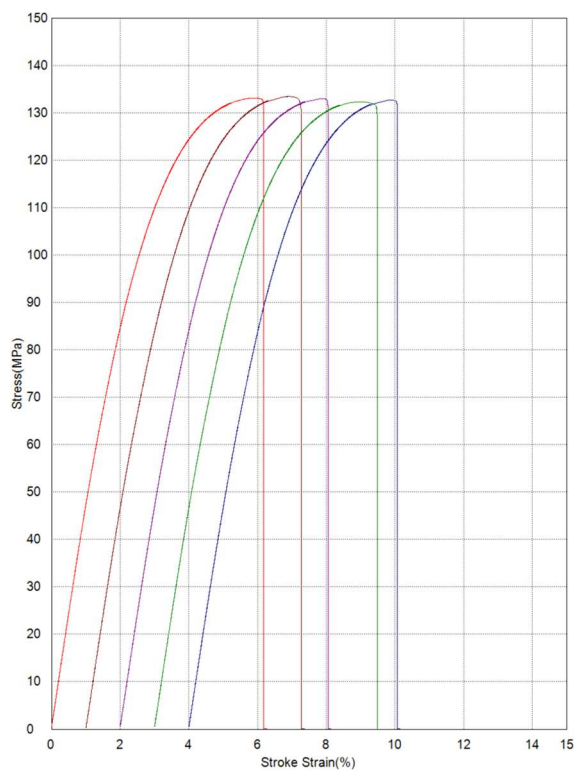
Slika 170: Upogibni test 822_2024_0144_09



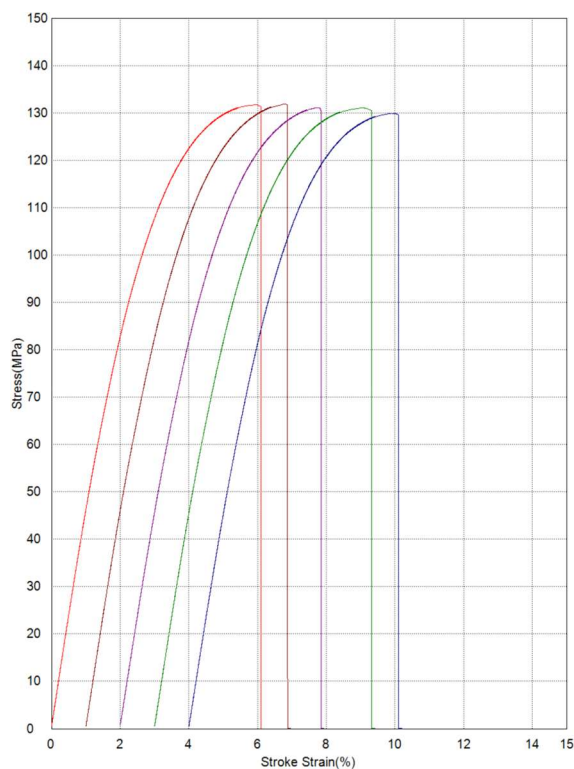
Slika 171: Upogibni test 822_2024_0144_10



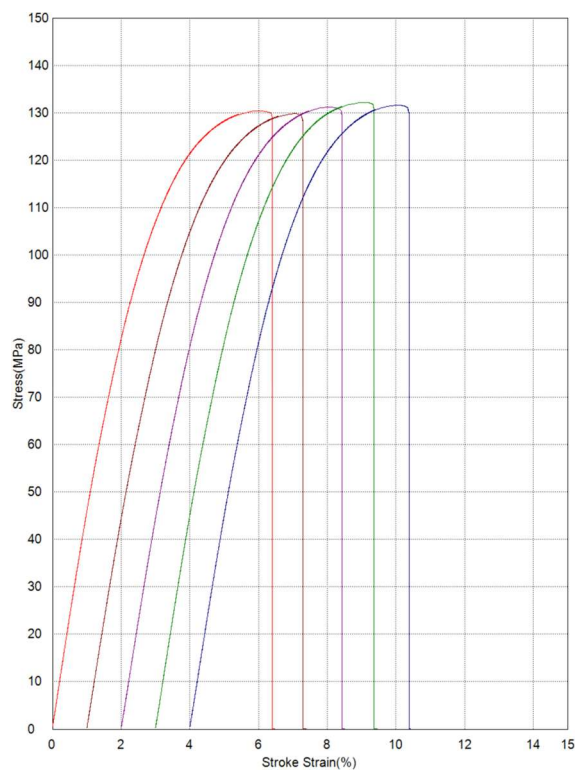
Slika 172: Upogibni test 822_2024_0144_11



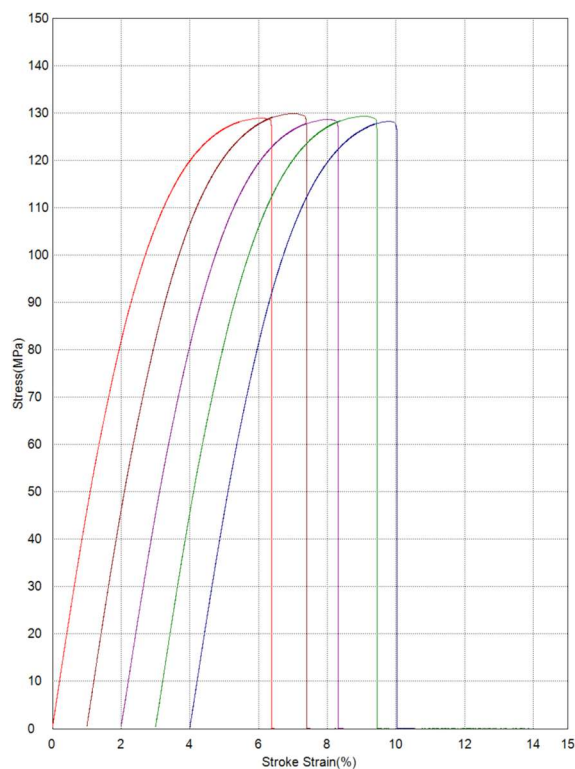
Slika 173: Upogibni test 822_2024_0144_12



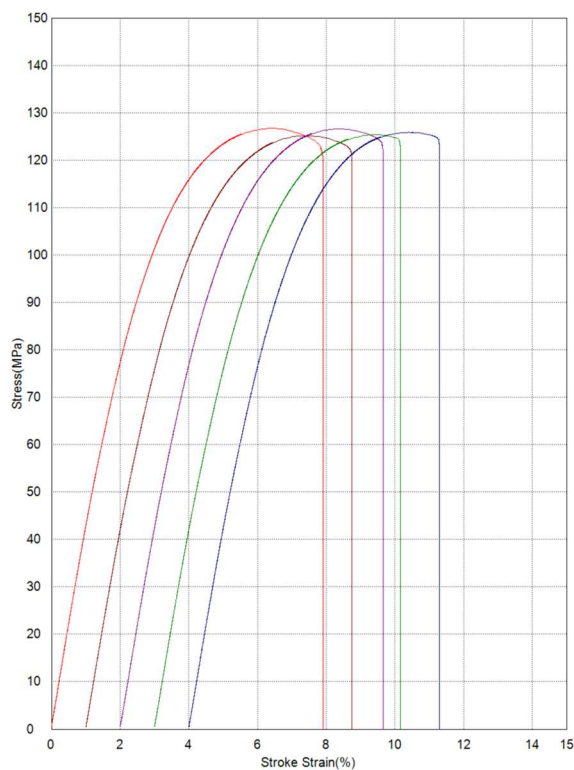
Slika 174: Upogibni test 822_2024_0144_13



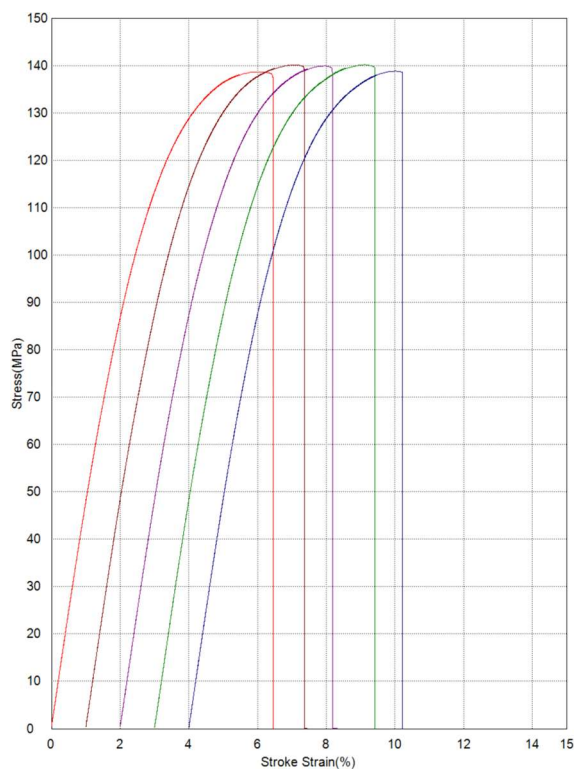
Slika 175: Upogibni test 822_2024_0144_14



Slika 176: Upogibni test 822_2024_0144_15

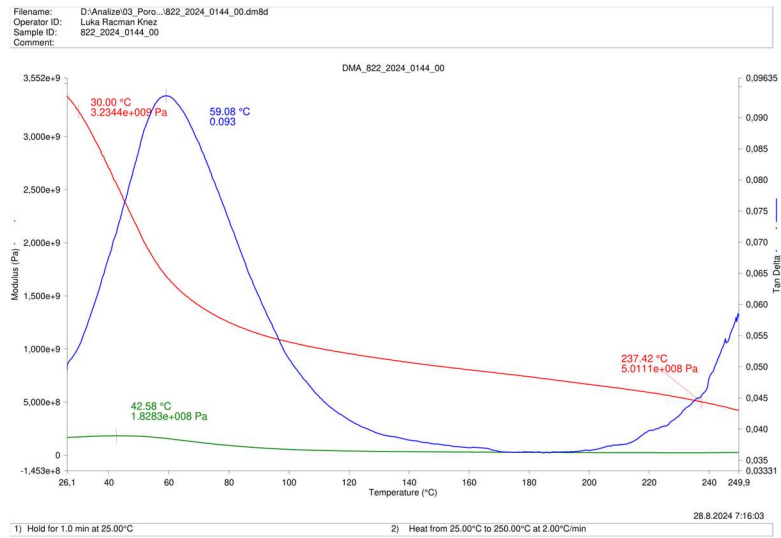


Slika 177: Upogibni test 822_2024_0144_16

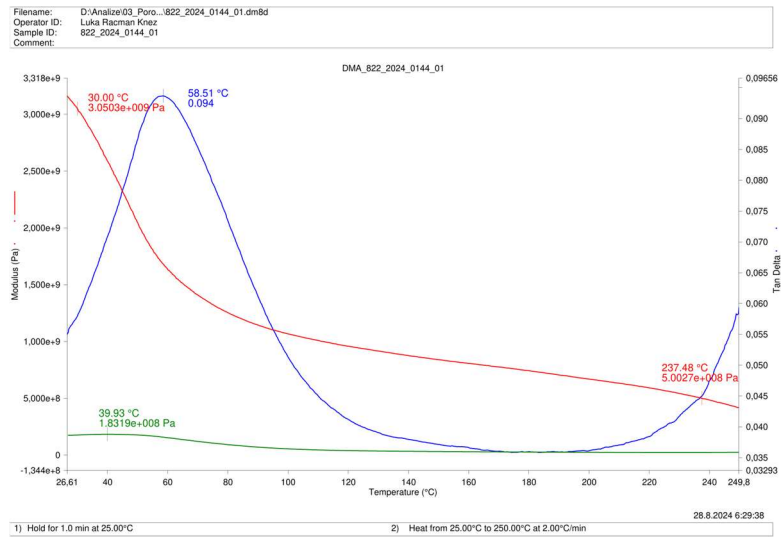


Slika 178: Upogibni test 822_2024_0144_17

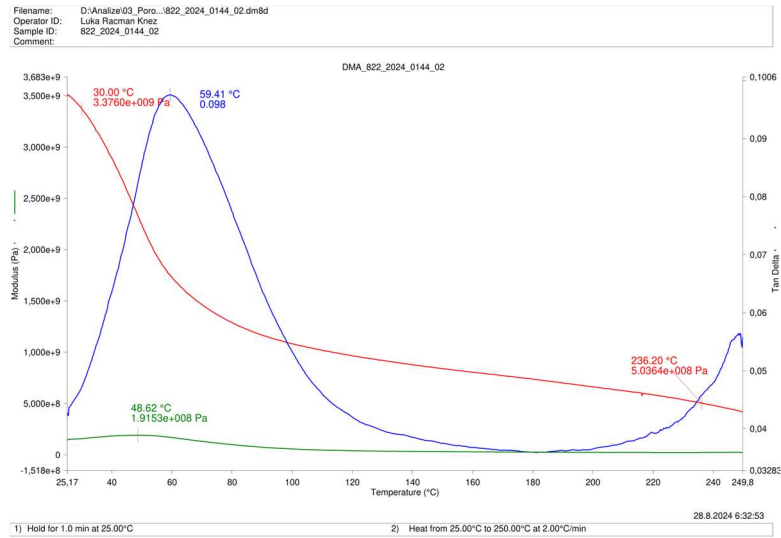
Priloga 7: Dinamična mehanska analiza (DMA)



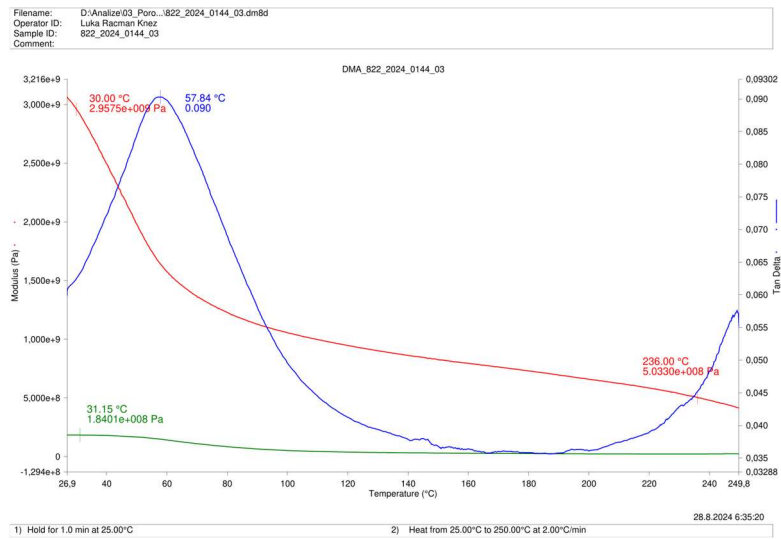
Slika 179: DMA 822_2024_0144_00 (FTPO)



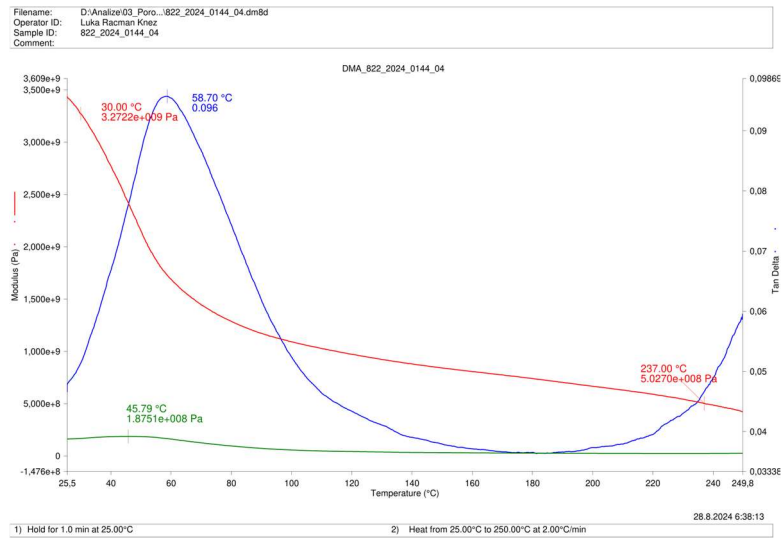
Slika 180: DMA 822_2024_0144_01 (FTPO)



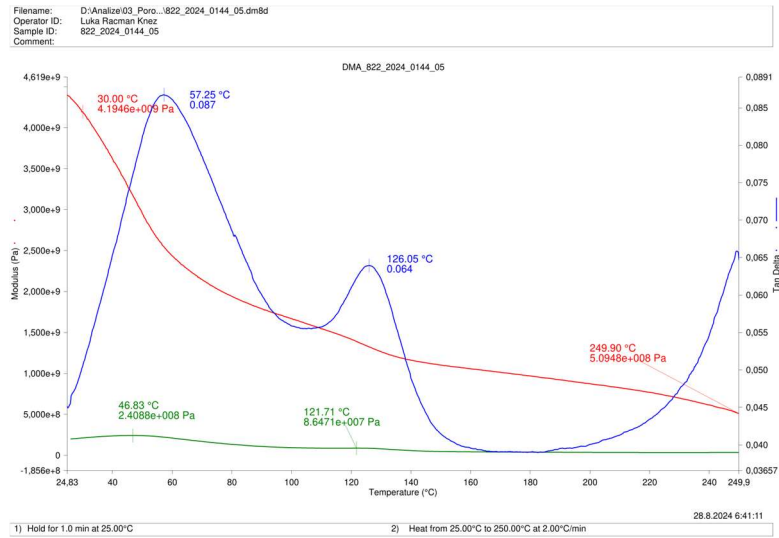
Slika 181: DMA 822_2024_0144_02 (FTPO)



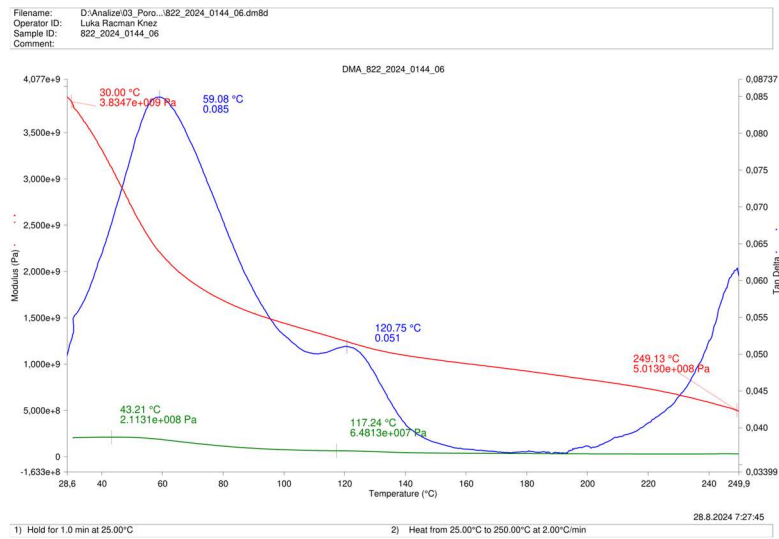
Slika 182: DMA 822_2024_0144_03 (FTPO)



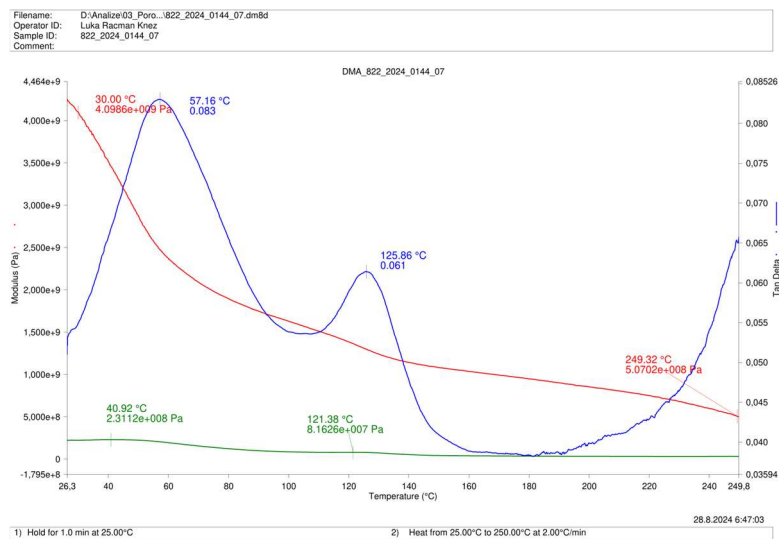
Slika 183: DMA 822_2024_0144_04 (FTPO)



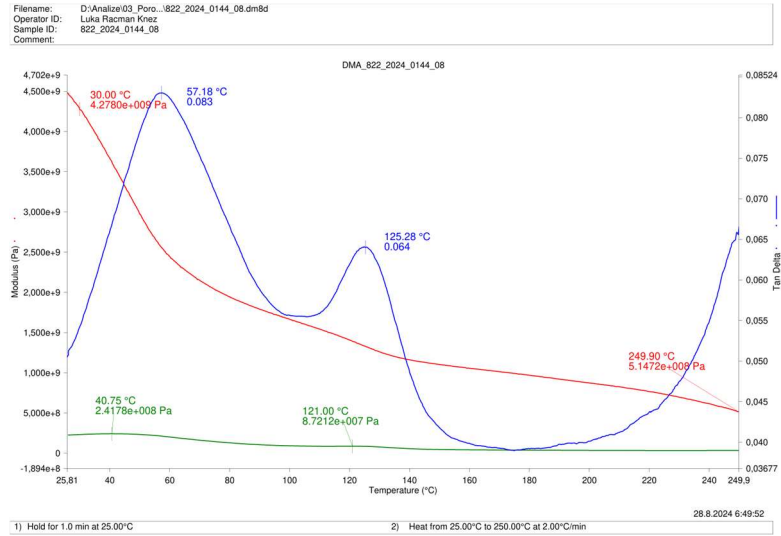
Slika 184: DMA 822_2024_0144_05 (FTPO)



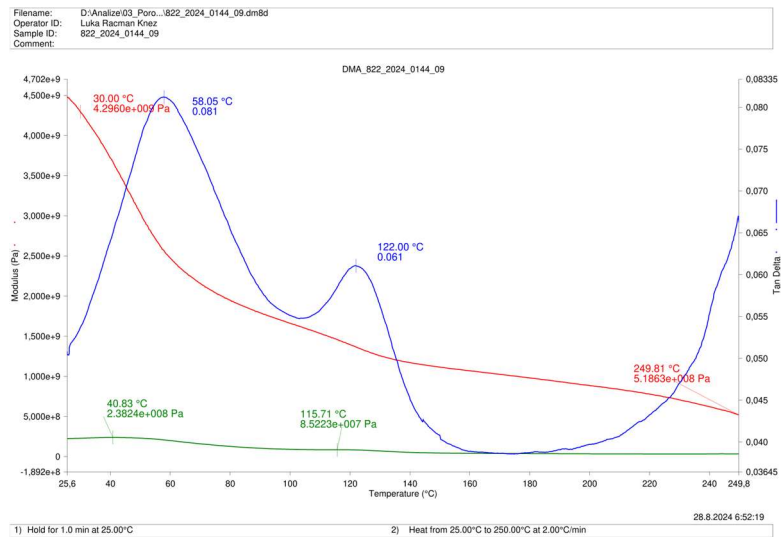
Slika 185: DMA 822_2024_0144_06 (FTPO)



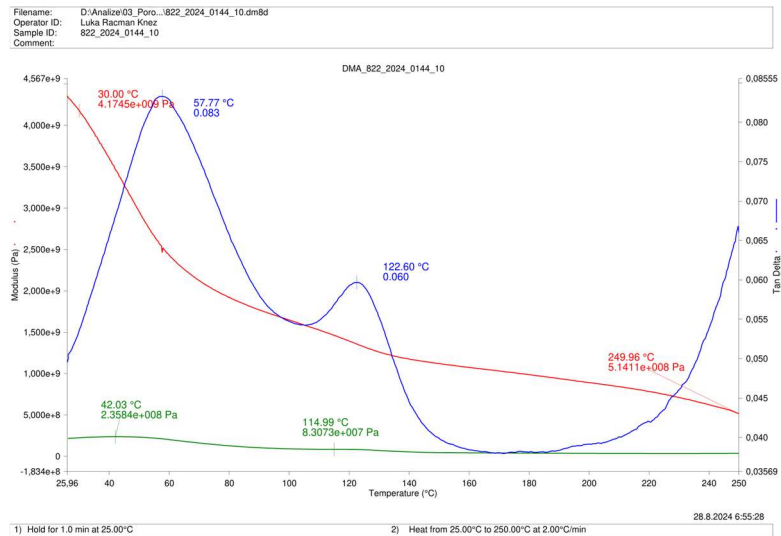
Slika 186: DMA 822_2024_0144_07 (FTPO)



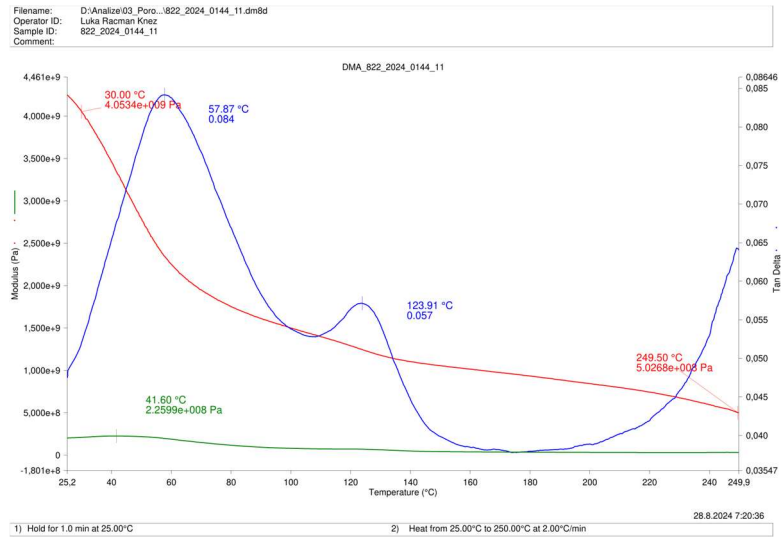
Slika 187: DMA 822_2024_0144_08 (FTPO)



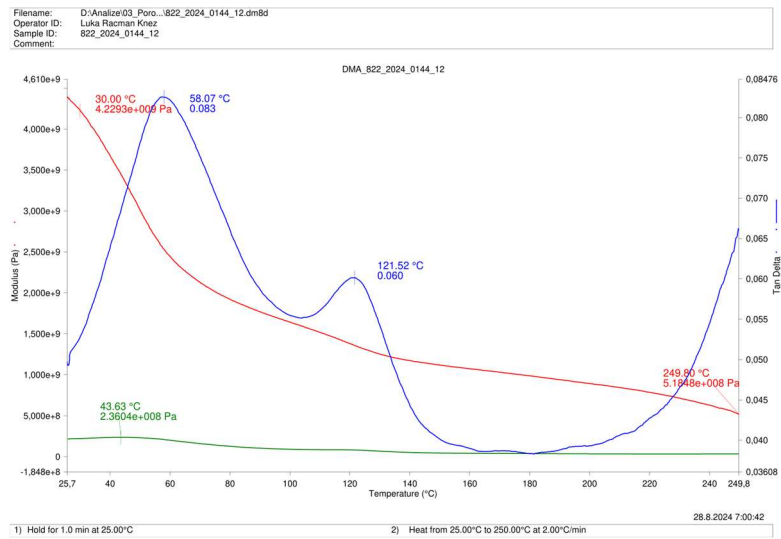
Slika 188: DMA 822_2024_0144_09 (FTPO)



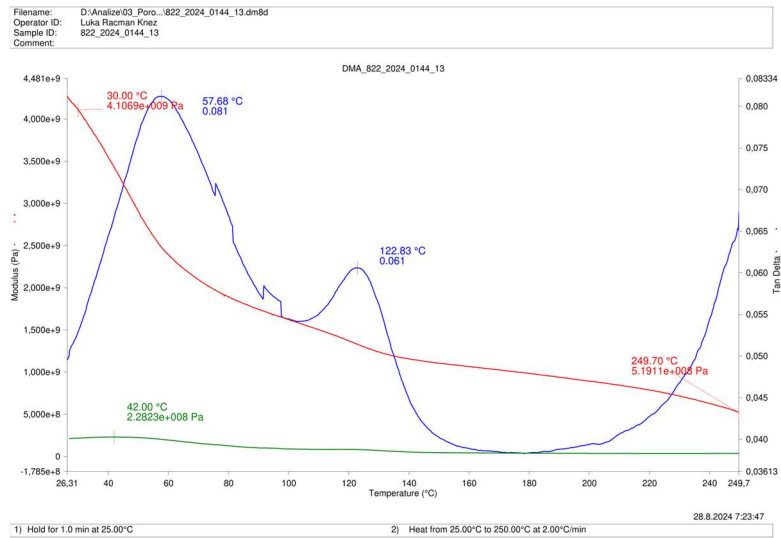
Slika 189: DMA 822_2024_0144_10 (FTPO)



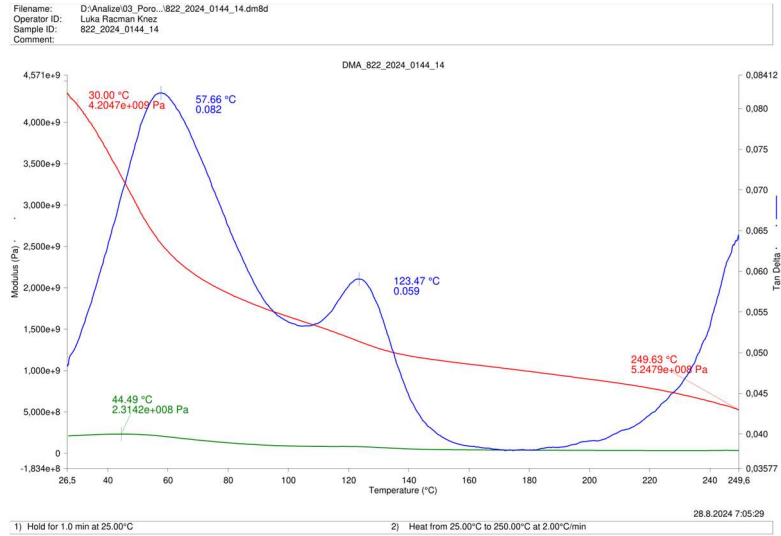
Slika 190: DMA 822_2024_0144_11 (FTPO)



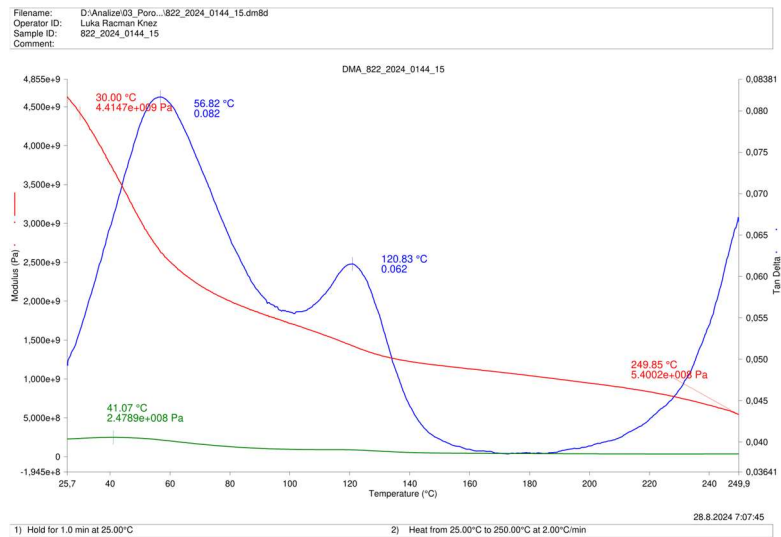
Slika 191: DMA 822_2024_0144_12 (FTPO)



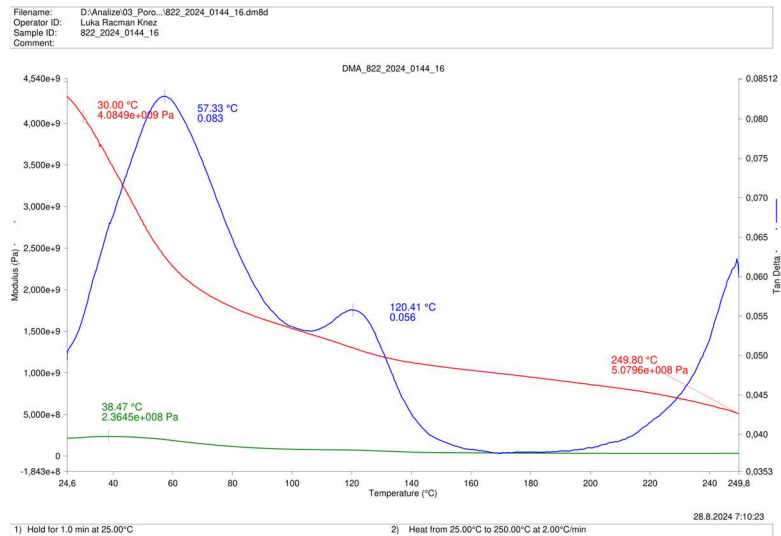
Slika 192: DMA 822_2024_0144_13 (FTPO)



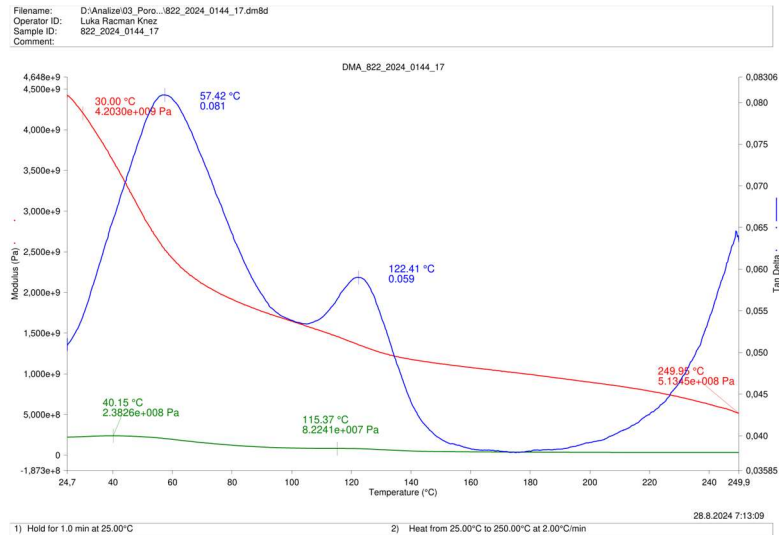
Slika 193: DMA 822_2024_0144_14 (FTPO)



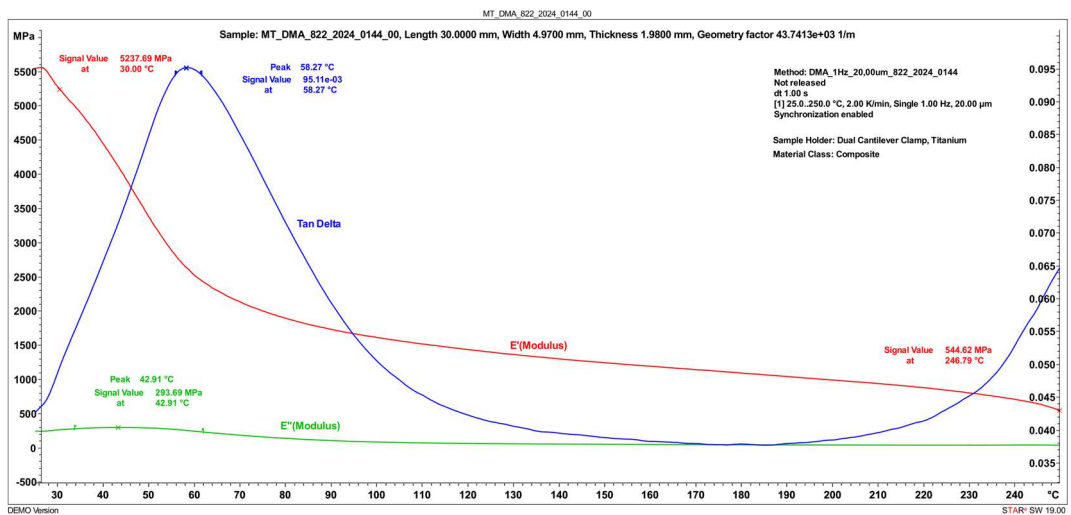
Slika 194: DMA 822_2024_0144_15 (FTPO)



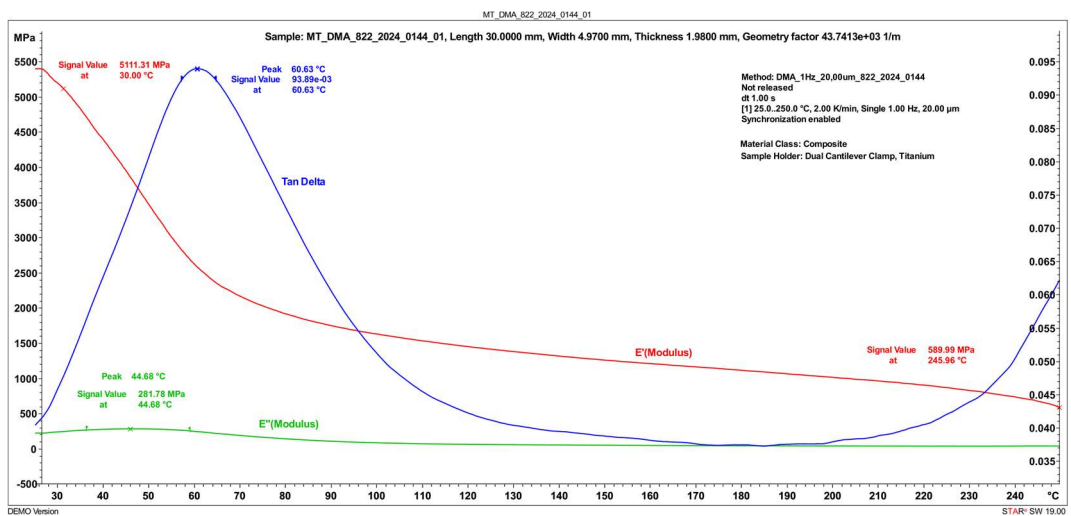
Slika 195: DMA 822_2024_0144_16 (FTPO)



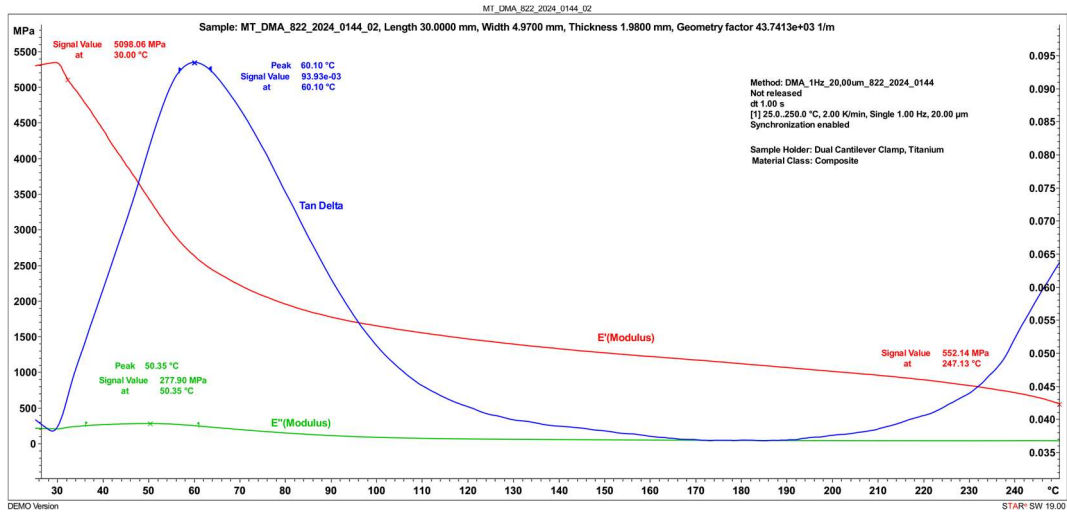
Slika 196: DMA 822_2024_0144_17 (FTPO)



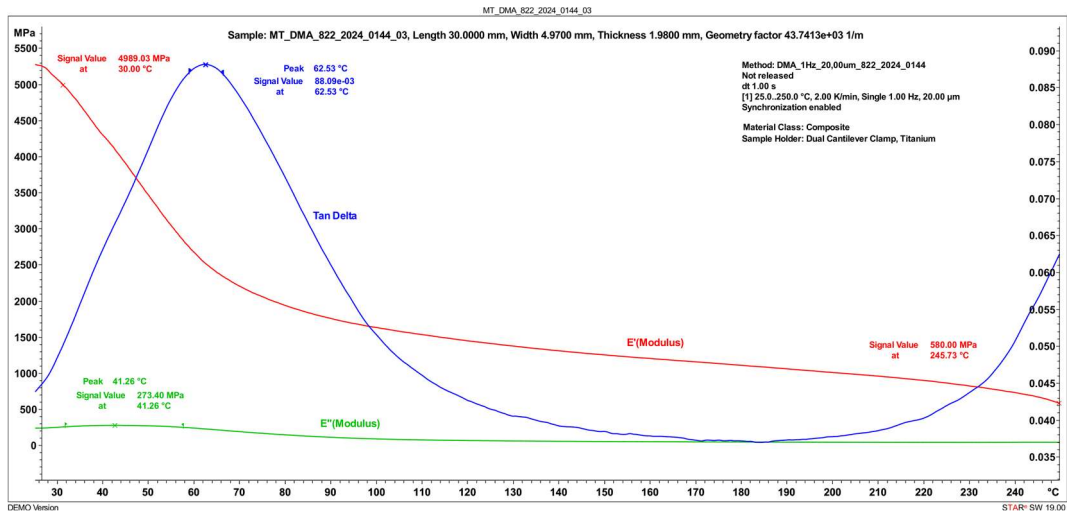
Slika 197: DMA 822_2024_0144_00 (Mettler Toledo)



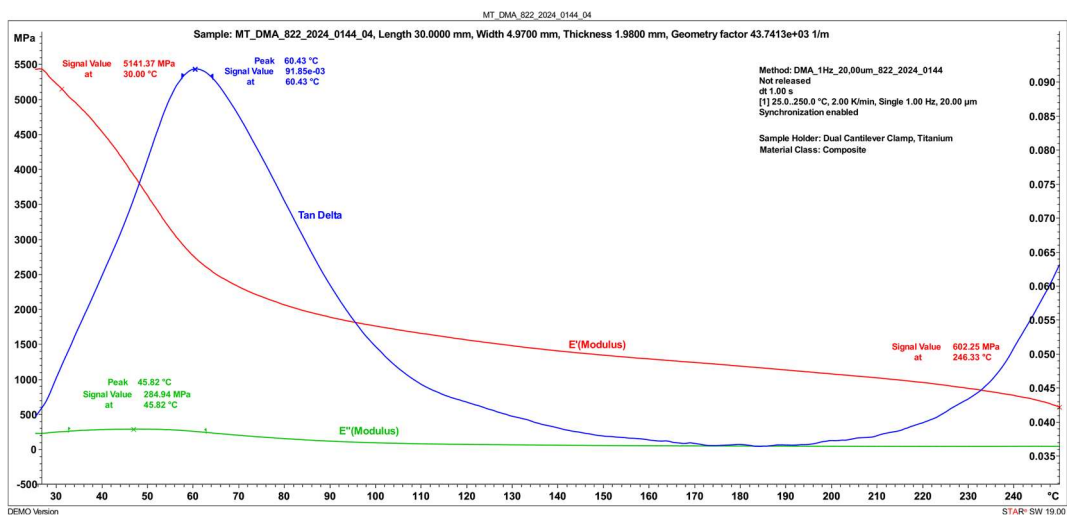
Slika 198: DMA 822_2024_0144_01 (Mettler Toledo)



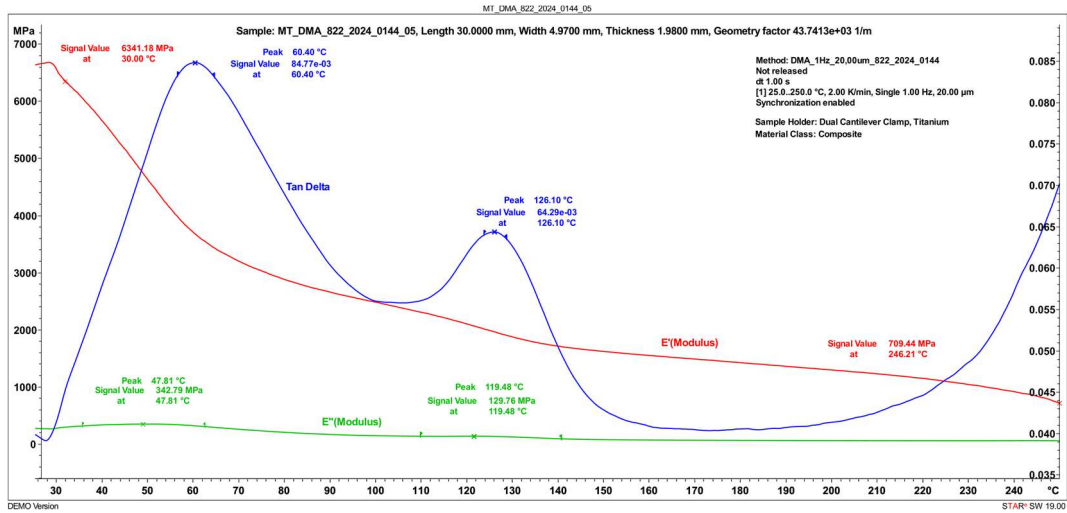
Slika 199: DMA 822_2024_0144_02 (Mettler Toledo)



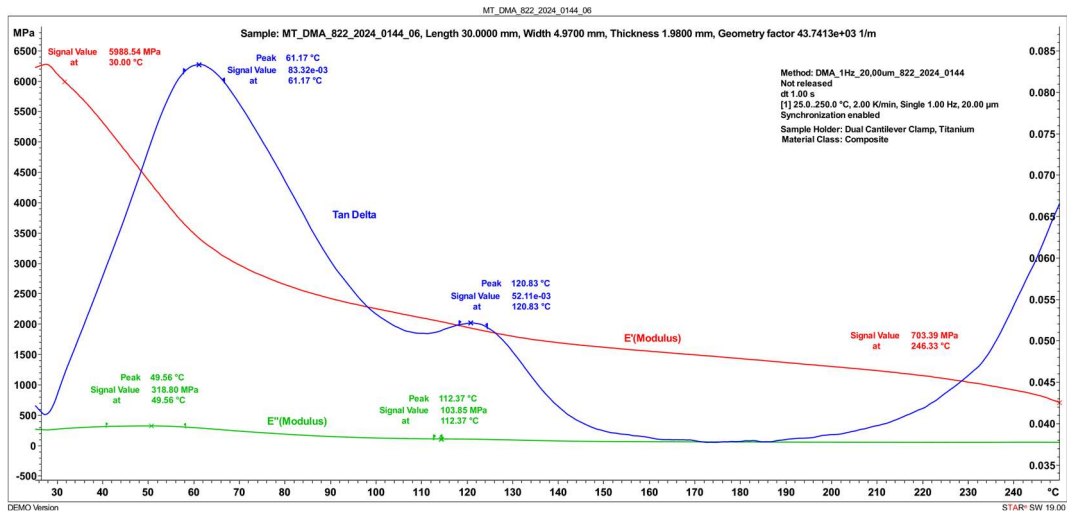
Slika 200: DMA 822_2024_0144_03 (Mettler Toledo)



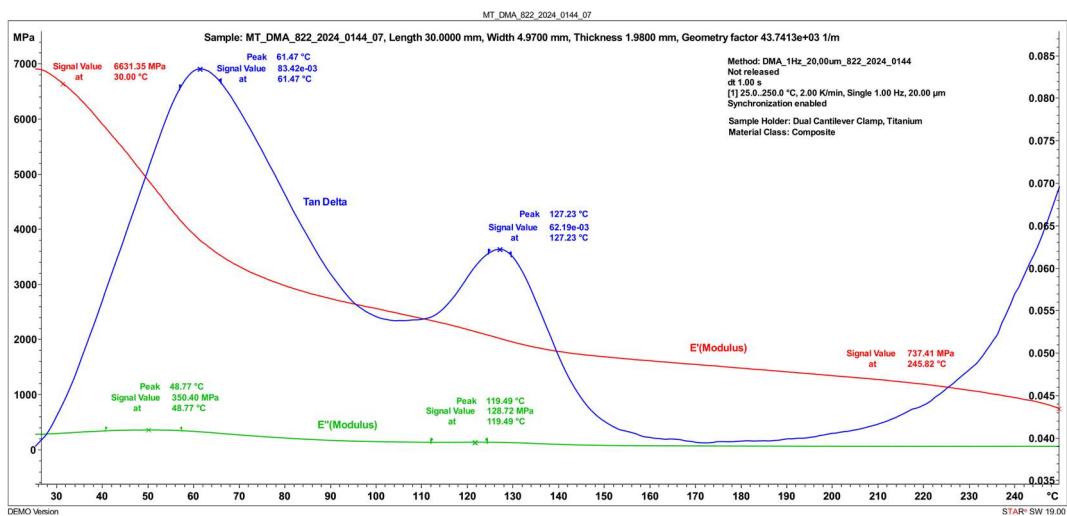
Slika 201: DMA 822_2024_0144_04 (Mettler Toledo)



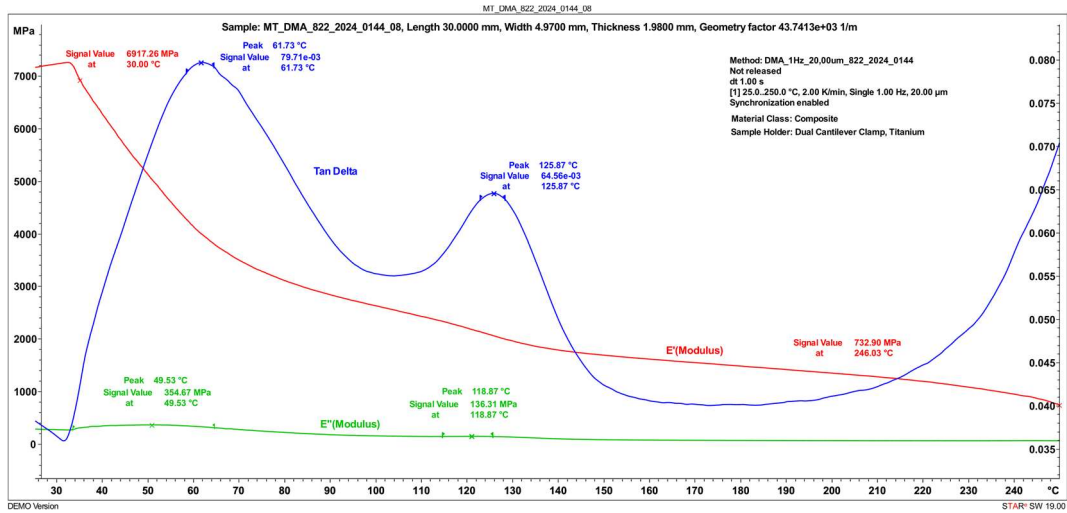
Slika 202: DMA 822_2024_0144_05 (Mettler Toledo)



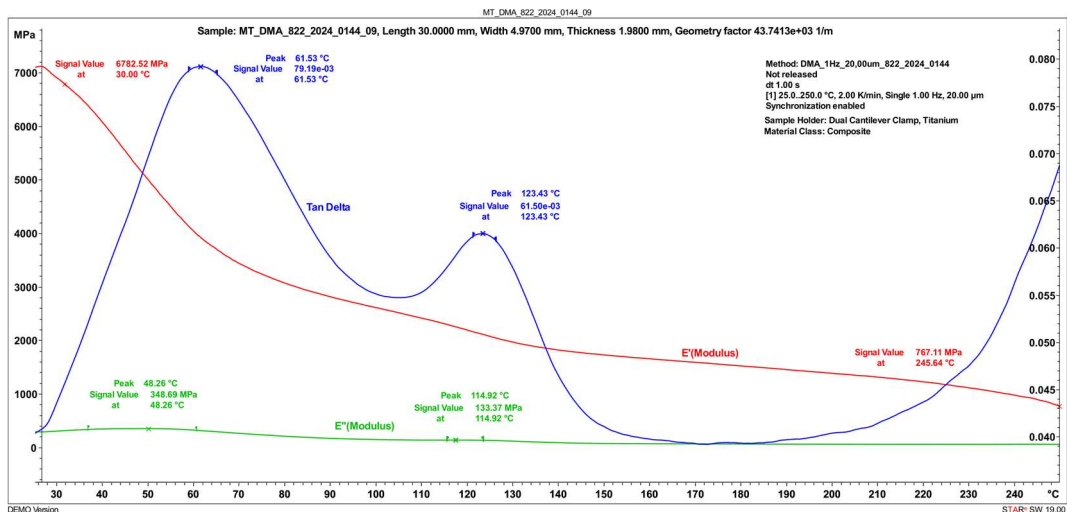
Slika 203: DMA 822_2024_0144_06 (Mettler Toledo)



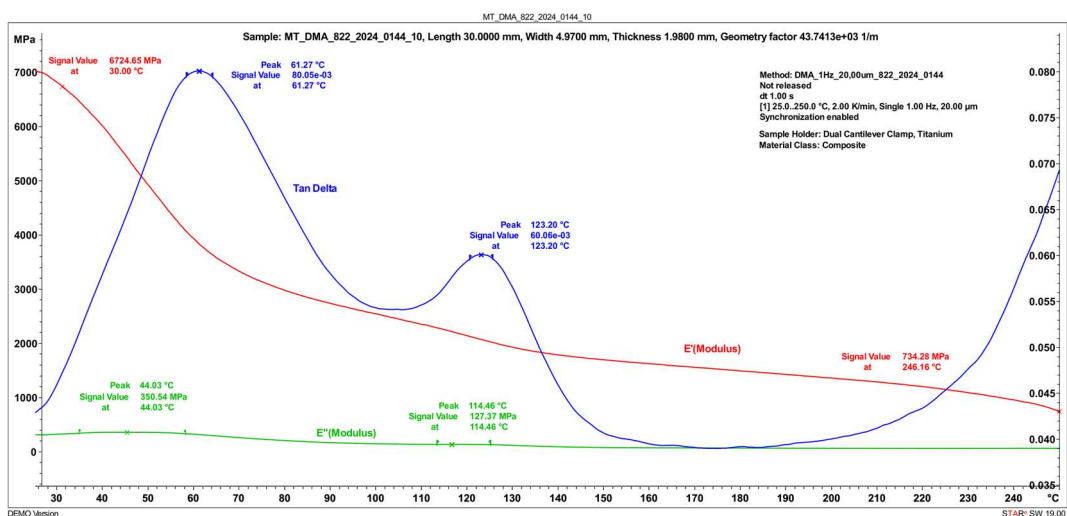
Slika 204: DMA 822_2024_0144_07 (Mettler Toledo)



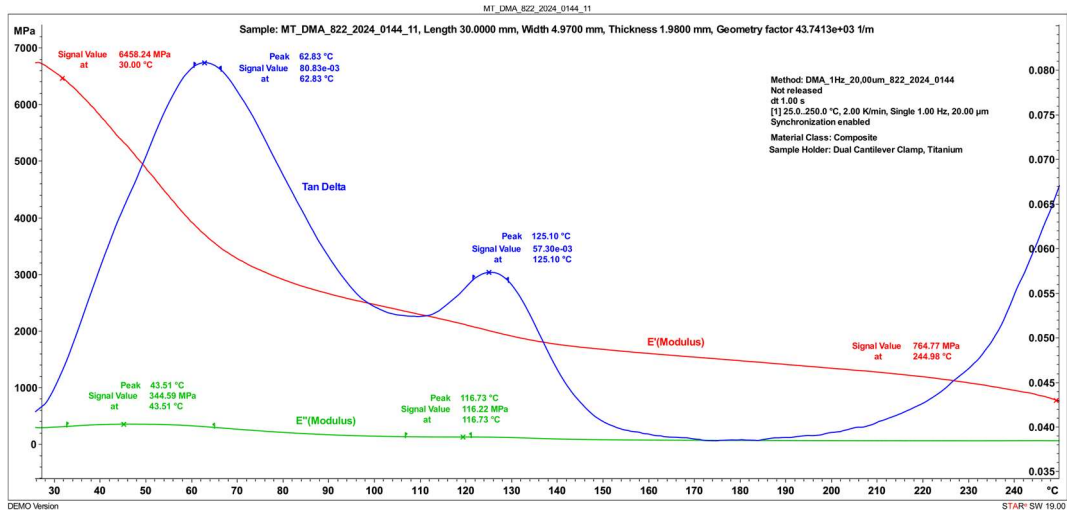
Slika 205: DMA 822_2024_0144_08 (Mettler Toledo)



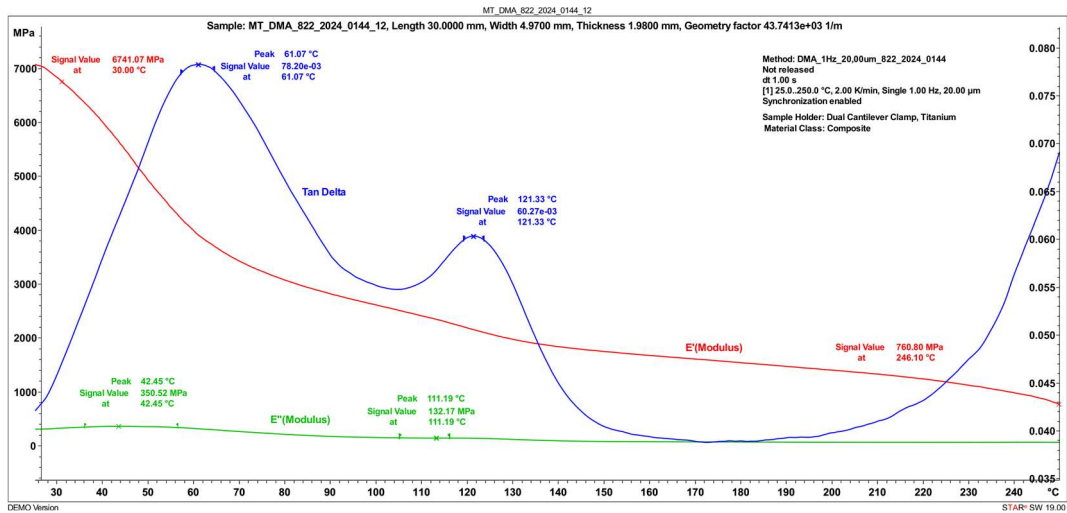
Slika 206: DMA 822_2024_0144_09 (Mettler Toledo)



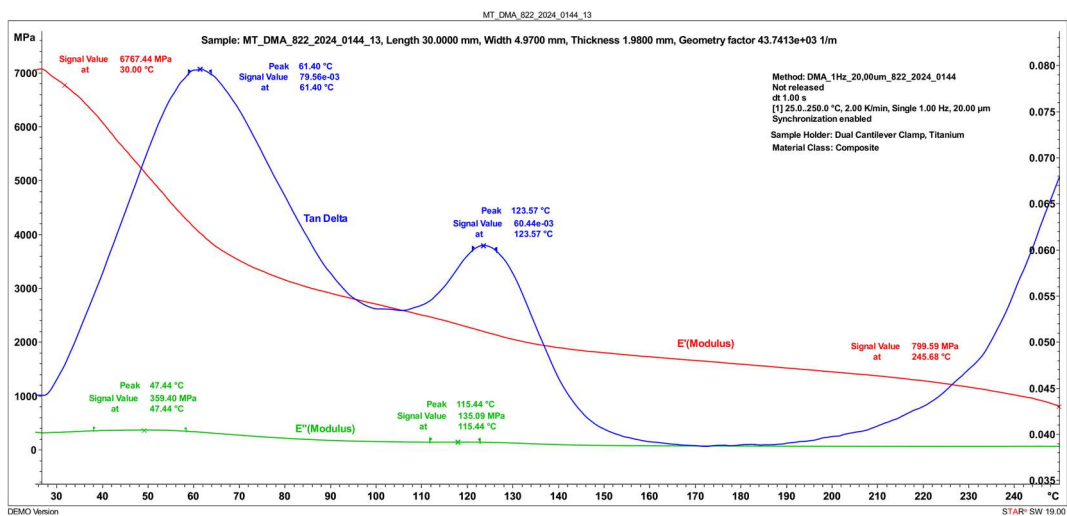
Slika 207: DMA 822_2024_0144_10 (Mettler Toledo)



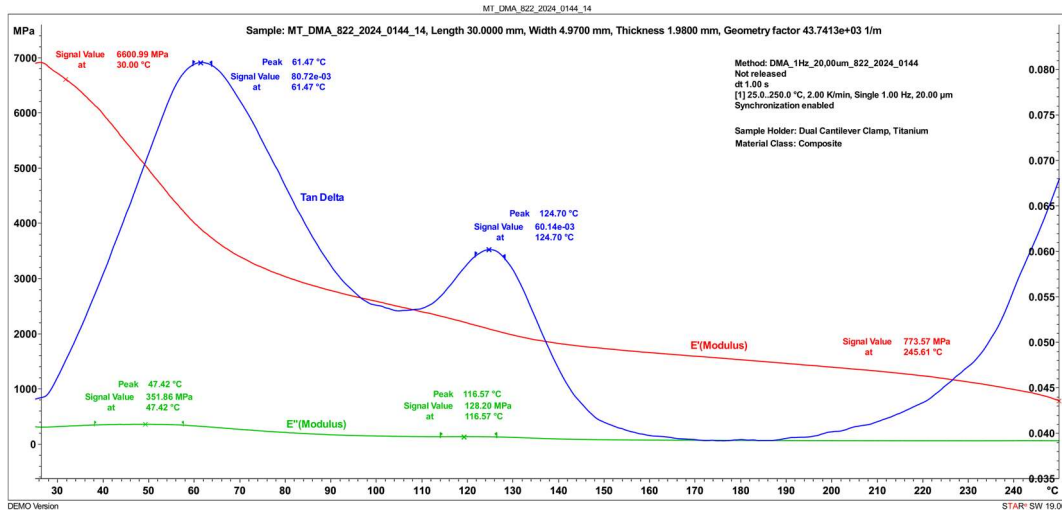
Slika 208: DMA 822_2024_0144_11 (Mettler Toledo)



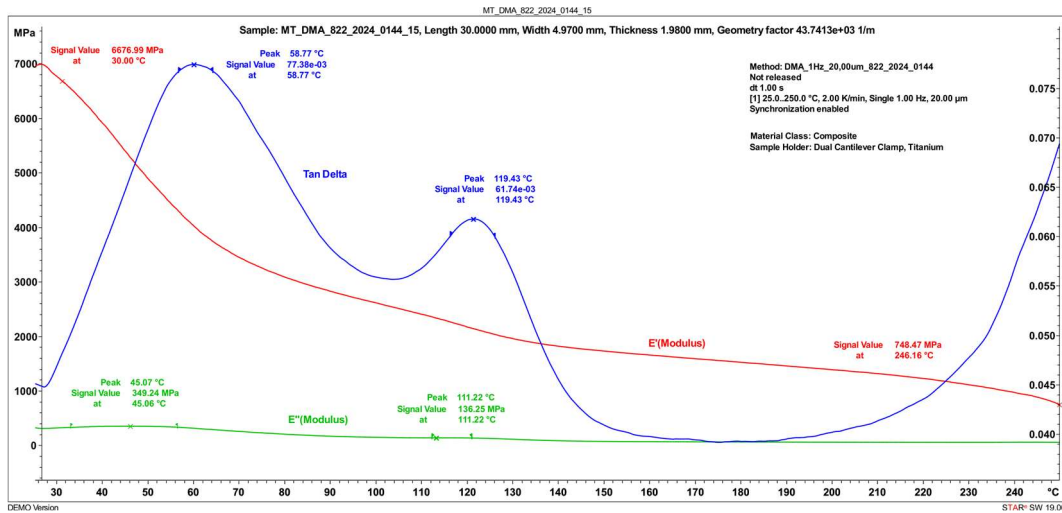
Slika 209: DMA 822_2024_0144_12 (Mettler Toledo)



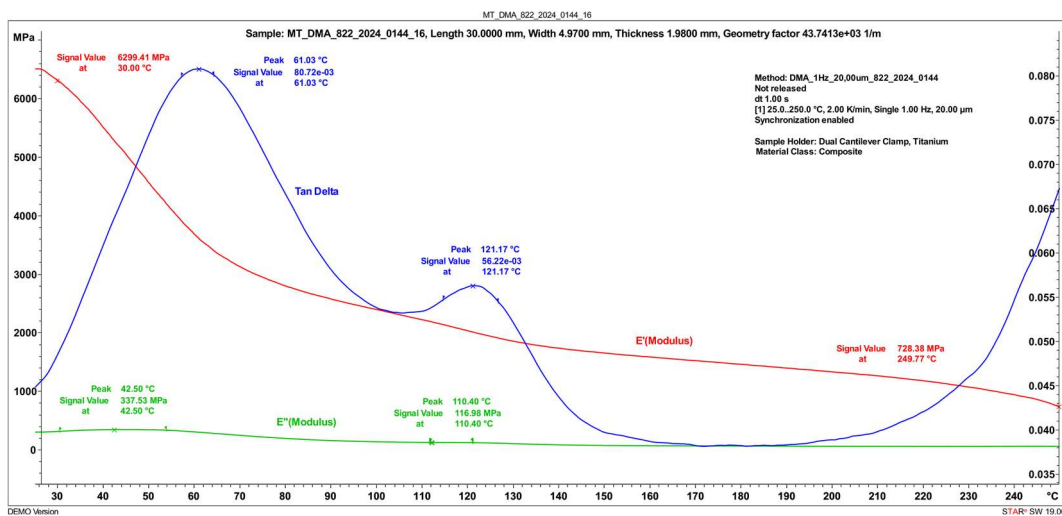
Slika 210: DMA 822_2024_0144_13 (Mettler Toledo)



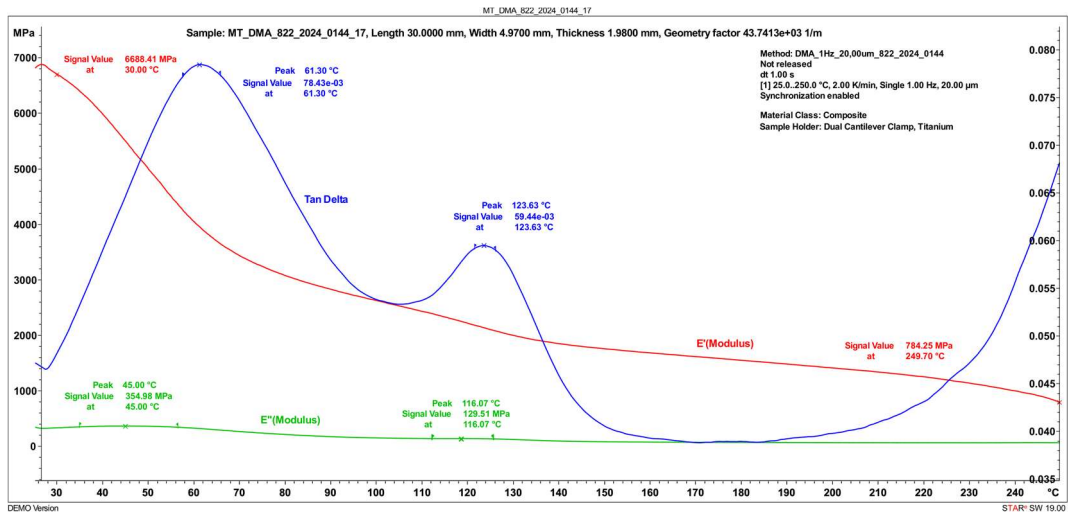
Slika 211: DMA 822_2024_0144_14 (Mettler Toledo)



Slika 212: DMA 822_2024_0144_15 (Mettler Toledo)

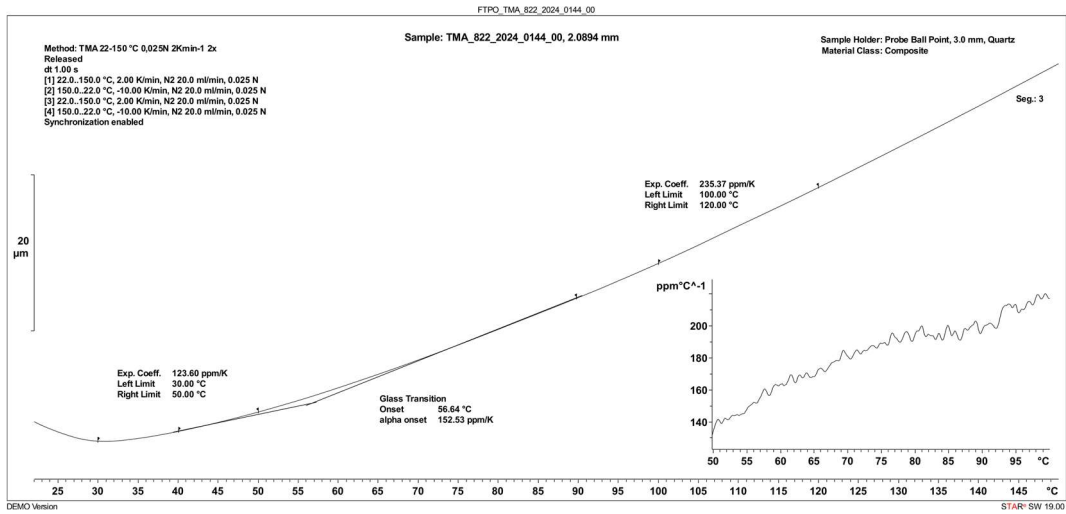


Slika 213: DMA 822_2024_0144_16 (Mettler Toledo)

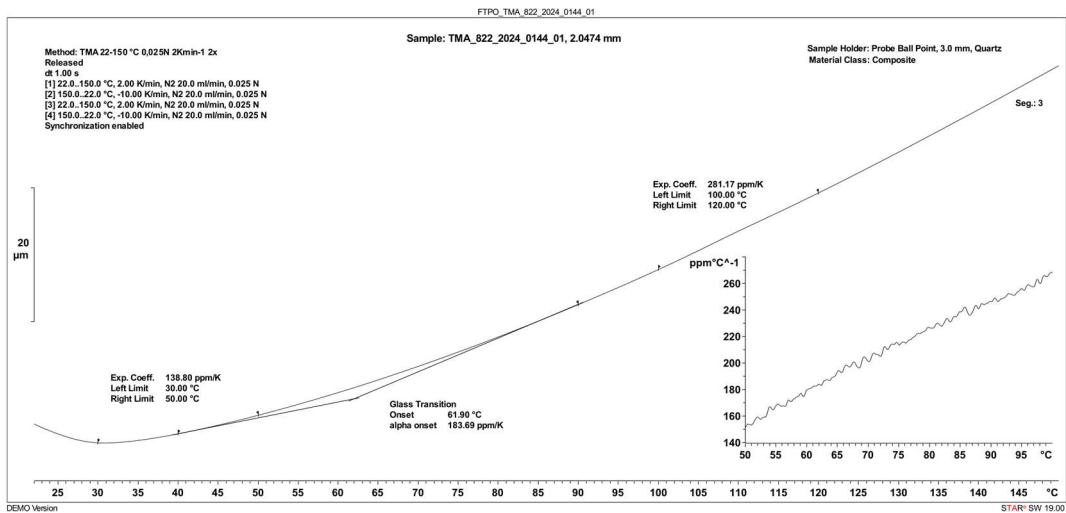


Slika 214: DMA 822_2024_0144_17 (Mettler Toledo)

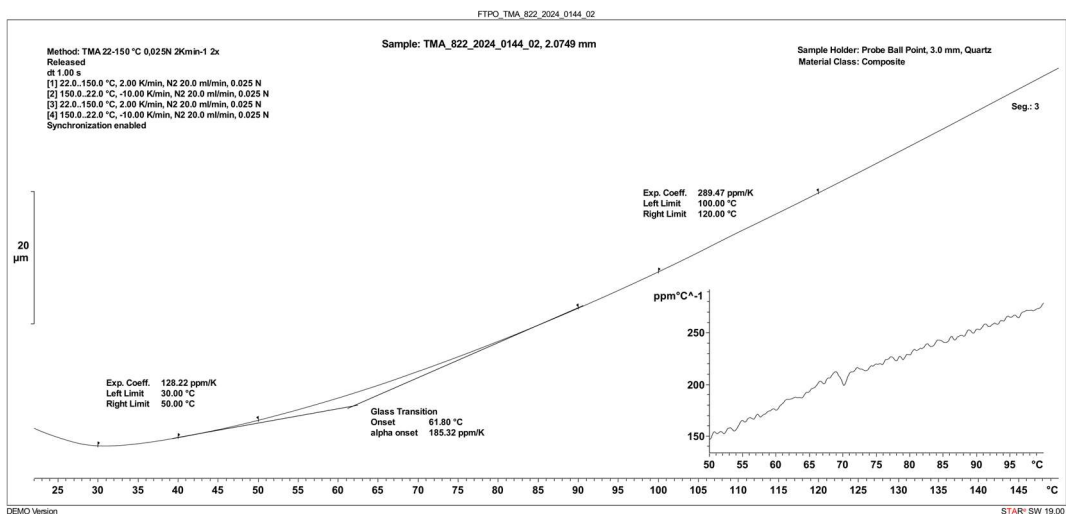
Priloga 8: Termo mehanska analiza (TMA)



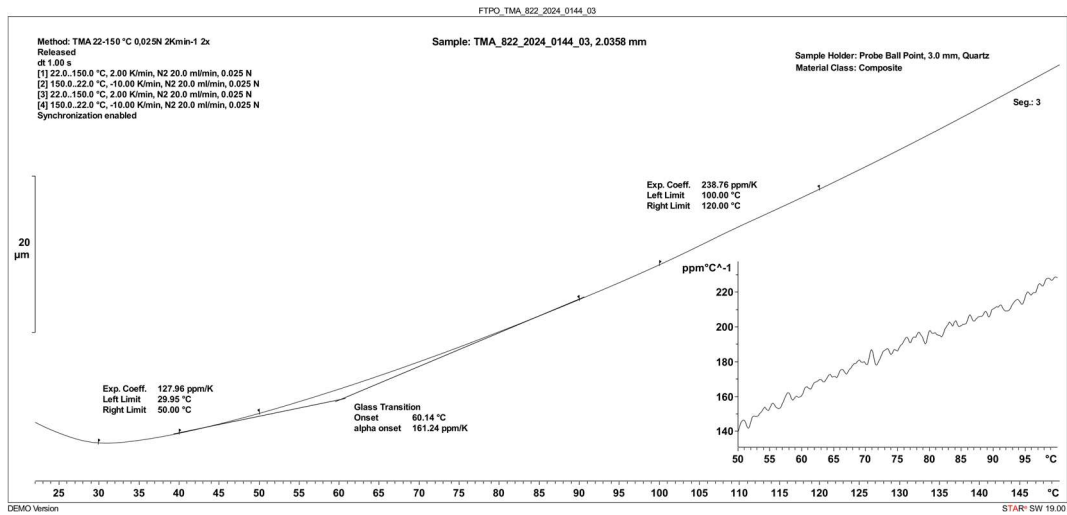
Slika 215: TMA 822_2024_0144_00 (FTPO)



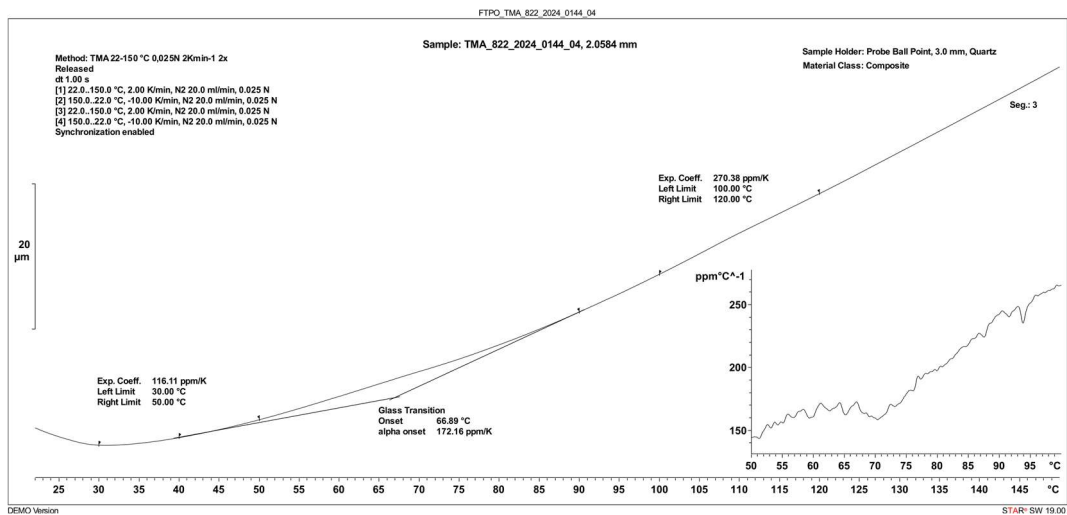
Slika 216: TMA 822_2024_0144_01 (FTPO)



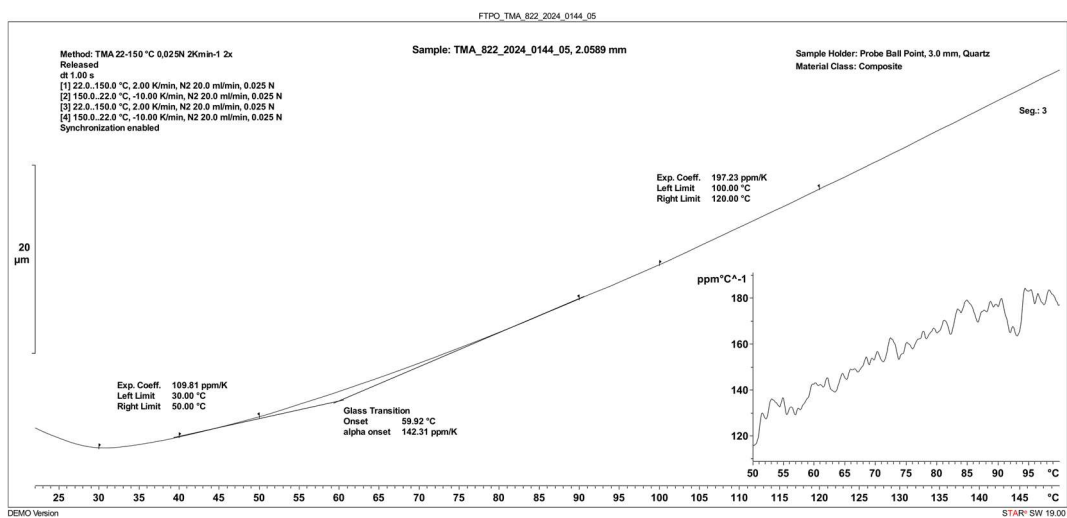
Slika 217: TMA 822_2024_0144_02 (FTPO)



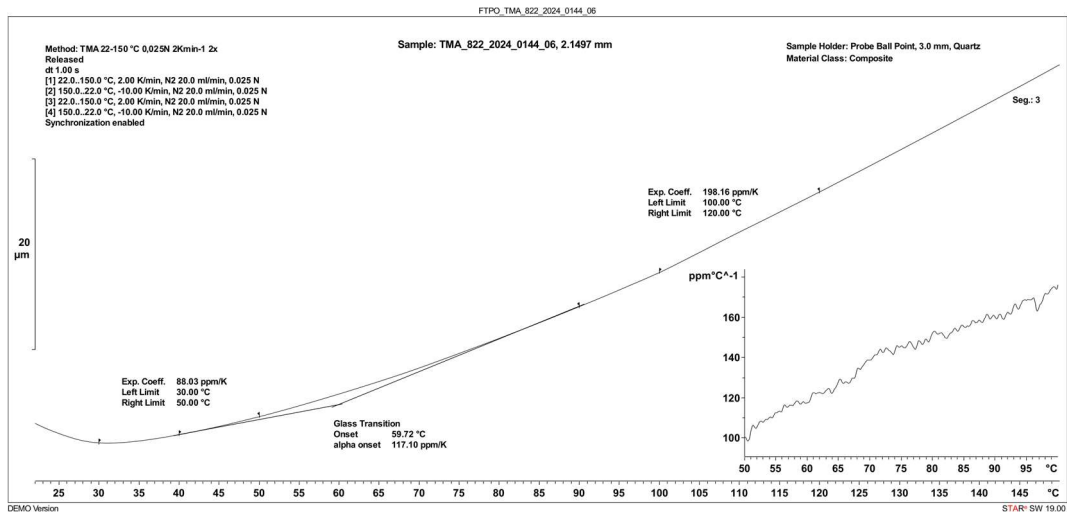
Slika 218: TMA 822_2024_0144_03 (FTPO)



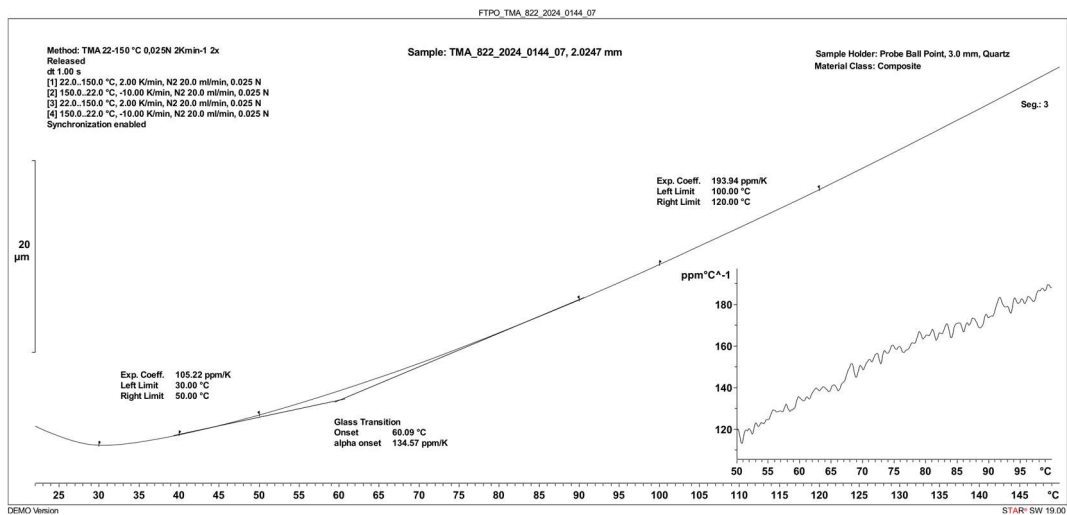
Slika 219: TMA 822_2024_0144_04 (FTPO)



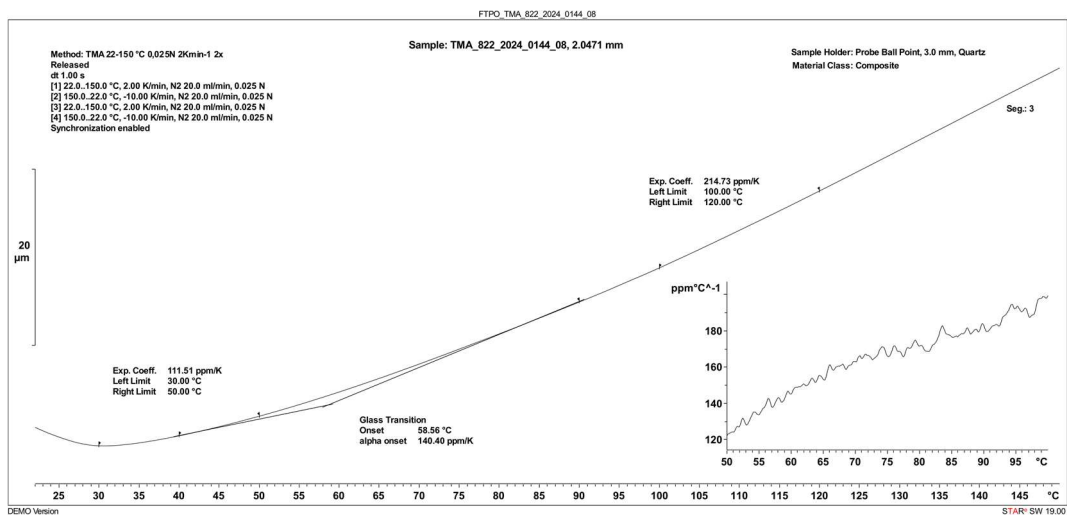
Slika 220: TMA 822_2024_0144_05 (FTPO)



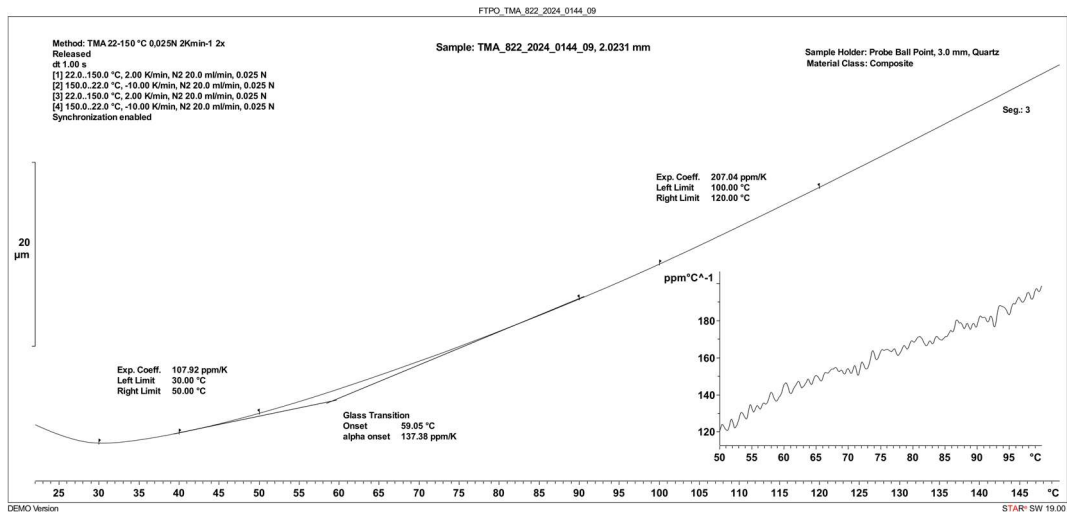
Slika 221: TMA 822_2024_0144_06 (FTPO)



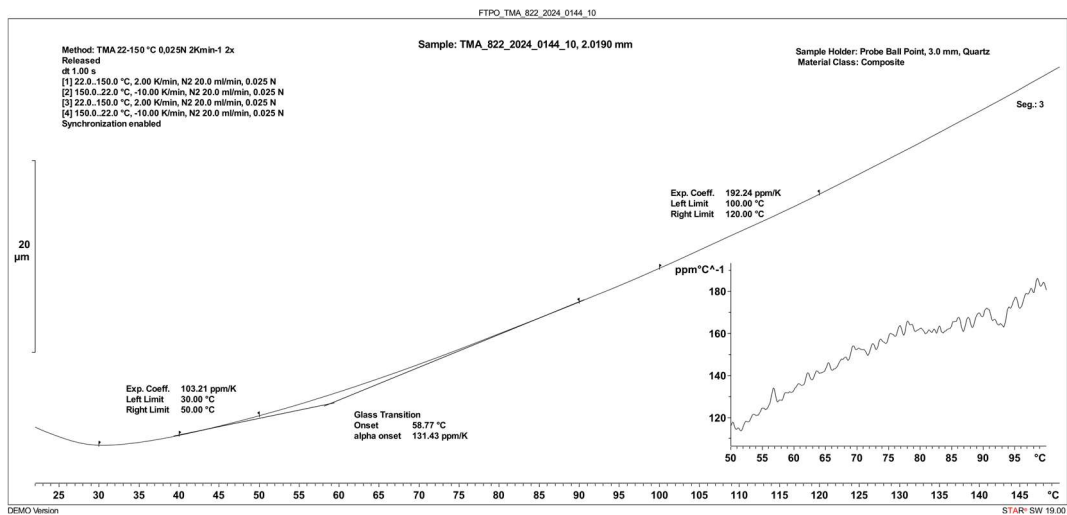
Slika 222: TMA 822_2024_0144_07 (FTPO)



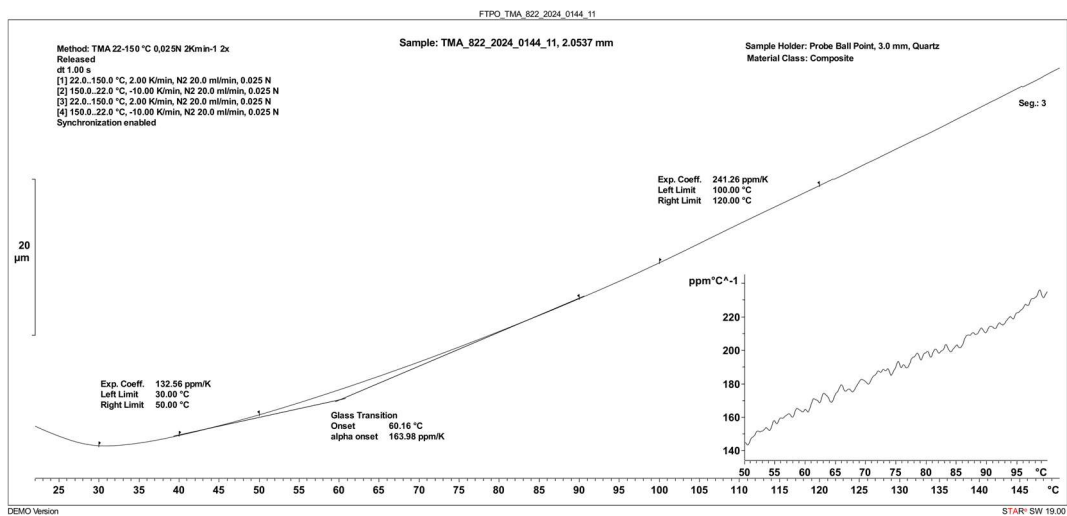
Slika 223: TMA 822_2024_0144_08 (FTPO)



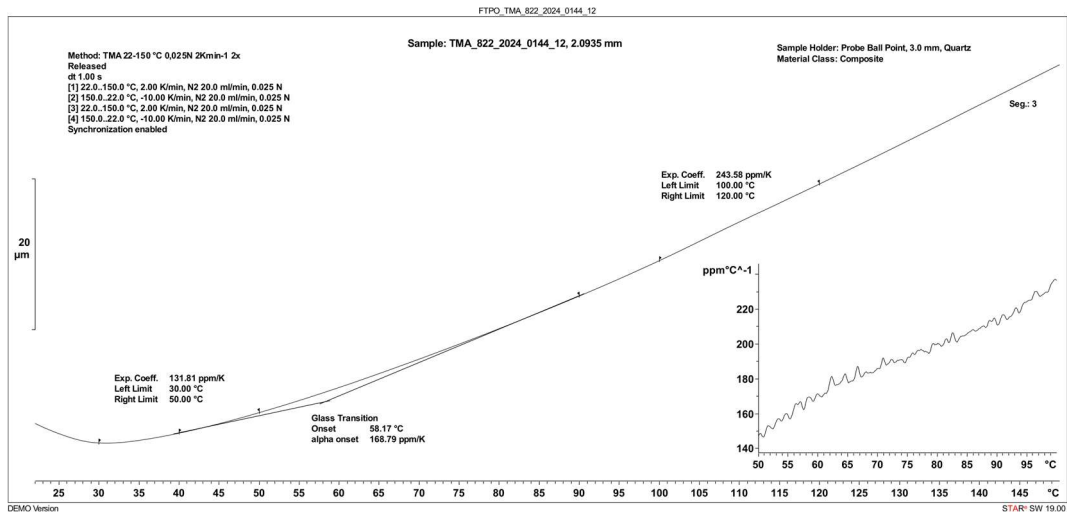
Slika 224: TMA 822_2024_0144_09 (FTPO)



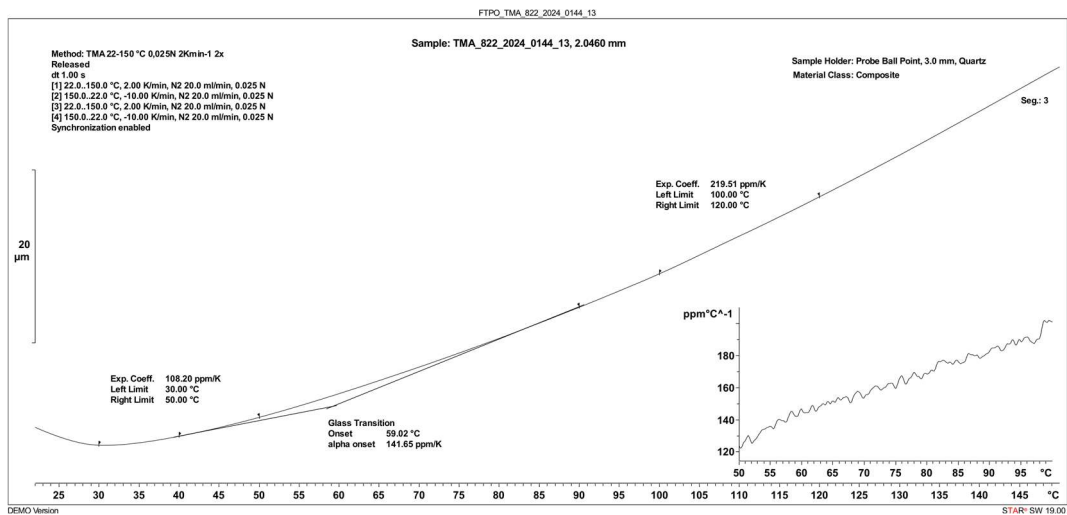
Slika 225: TMA 822_2024_0144_10 (FTPO)



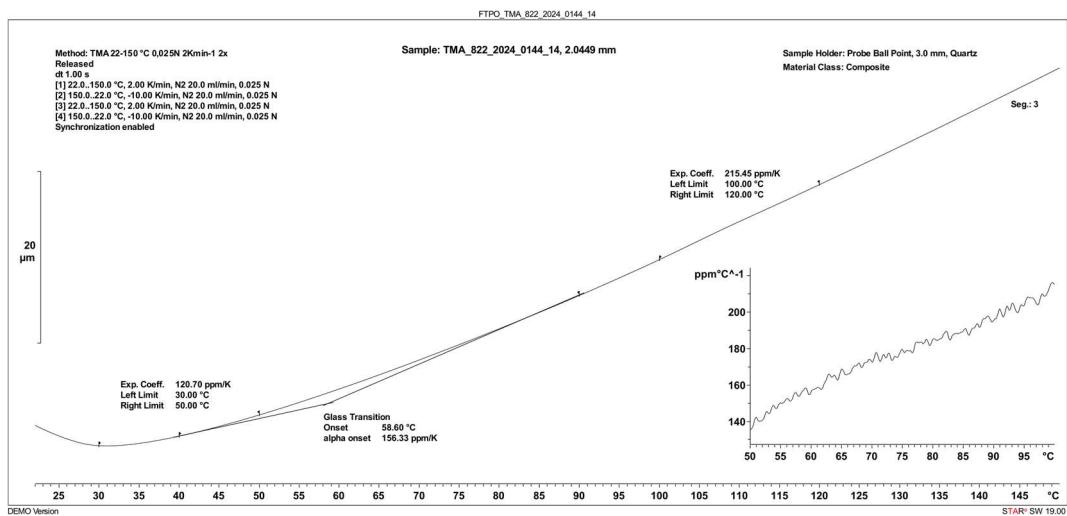
Slika 226: TMA 822_2024_0144_11 (FTPO)



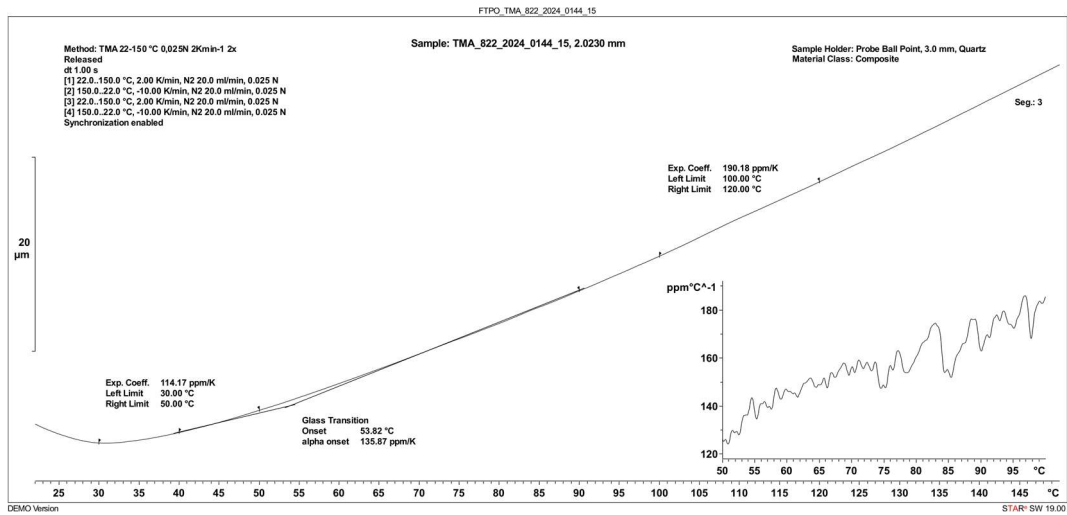
Slika 227: TMA 822_2024_0144_12 (FTPO)



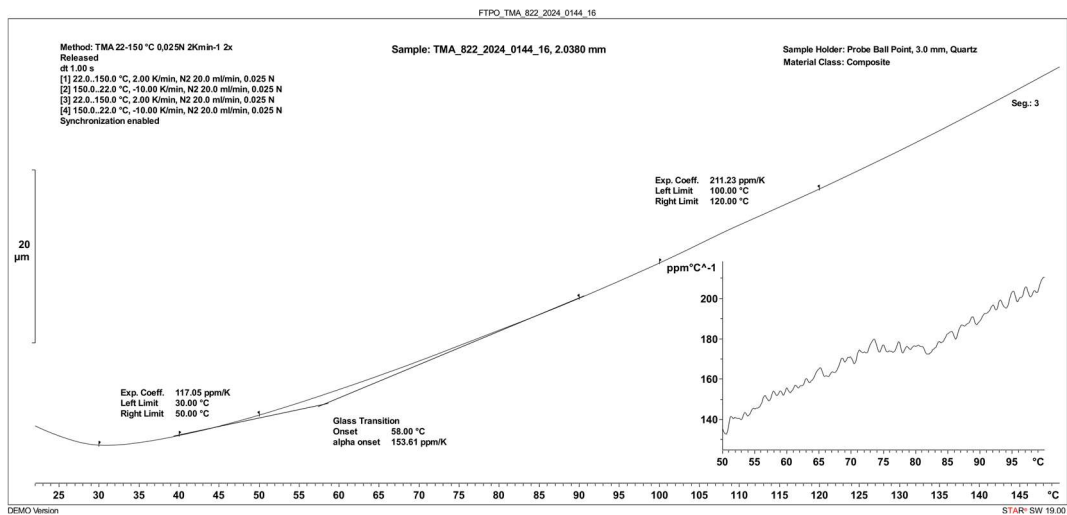
Slika 228: TMA 822_2024_0144_13 (FTPO)



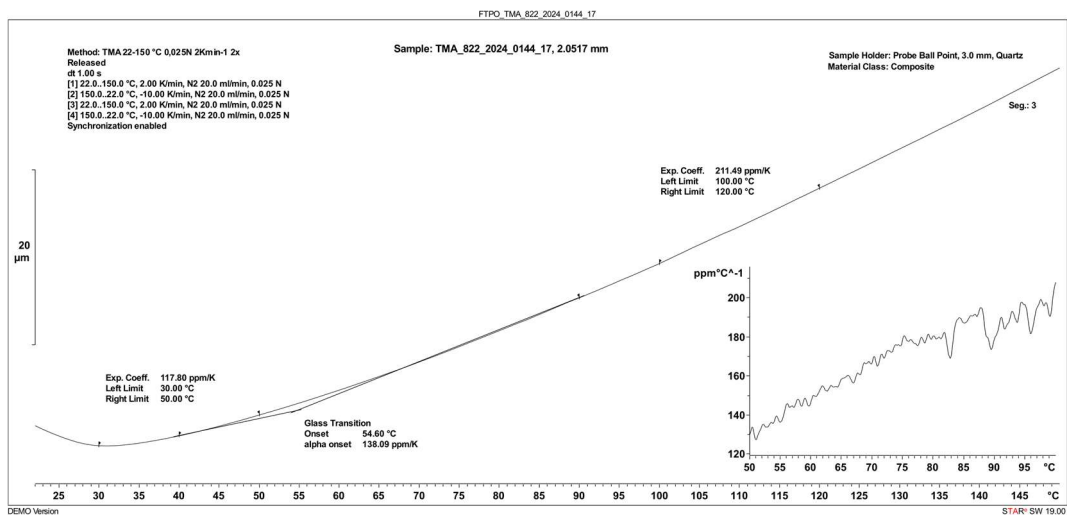
Slika 229: TMA 822_2024_0144_14 (FTPO)



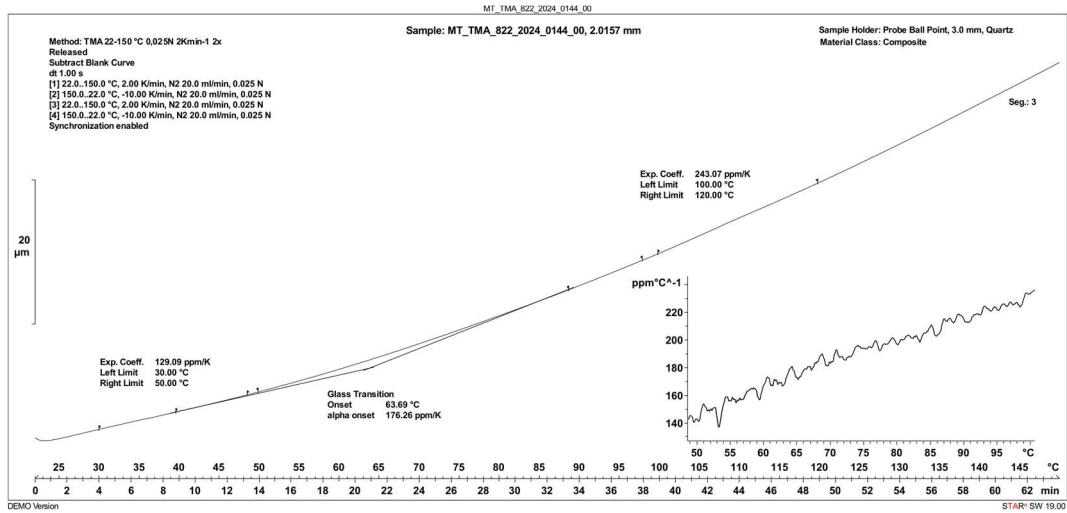
Slika 230: TMA 822_2024_0144_15 (FTPO)



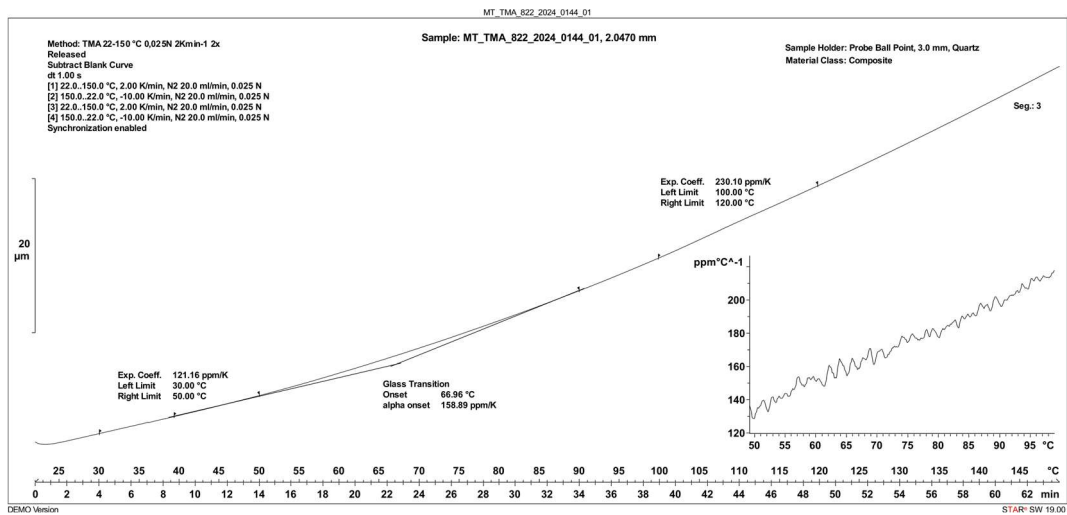
Slika 231: TMA 822_2024_0144_16 (FTPO)



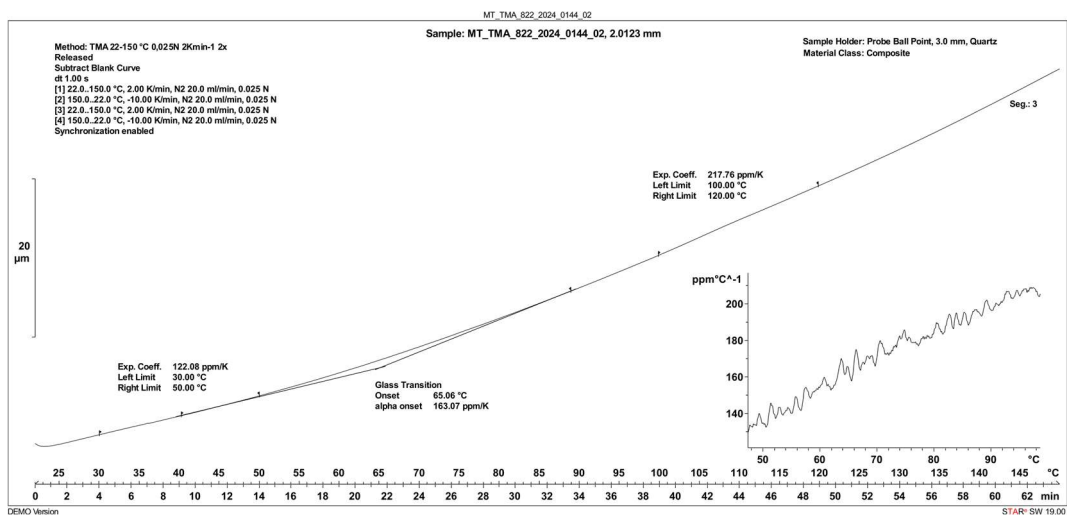
Slika 232: TMA 822_2024_0144_17 (FTPO)



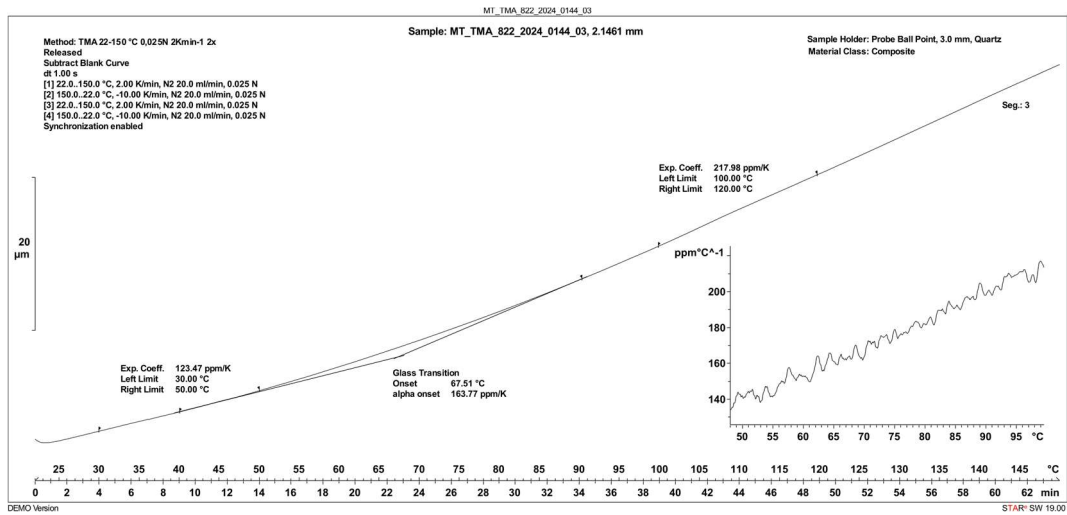
Slika 233: TMA 822_2024_0144_00 (Mettler Toledo)



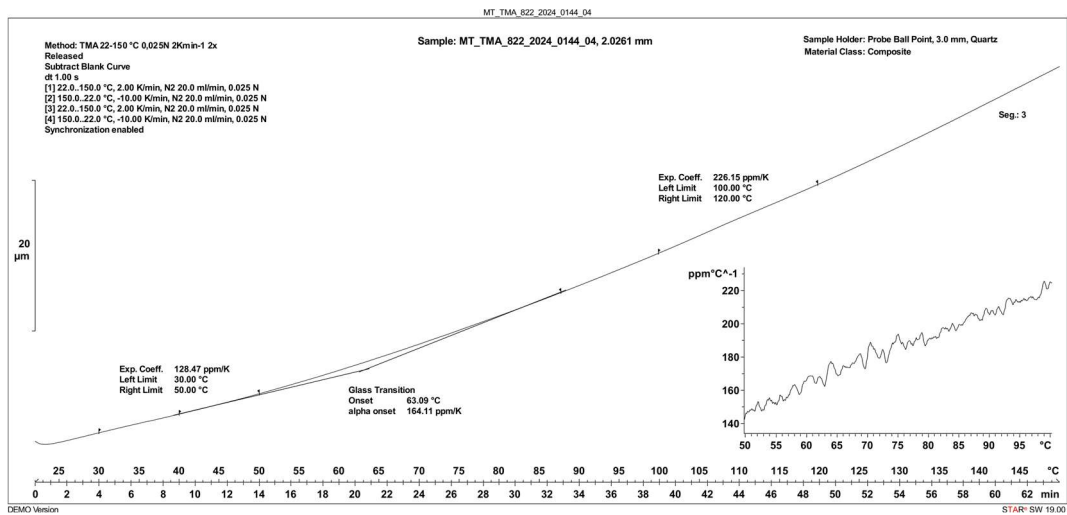
Slika 234: TMA 822_2024_0144_01 (Mettler Toledo)



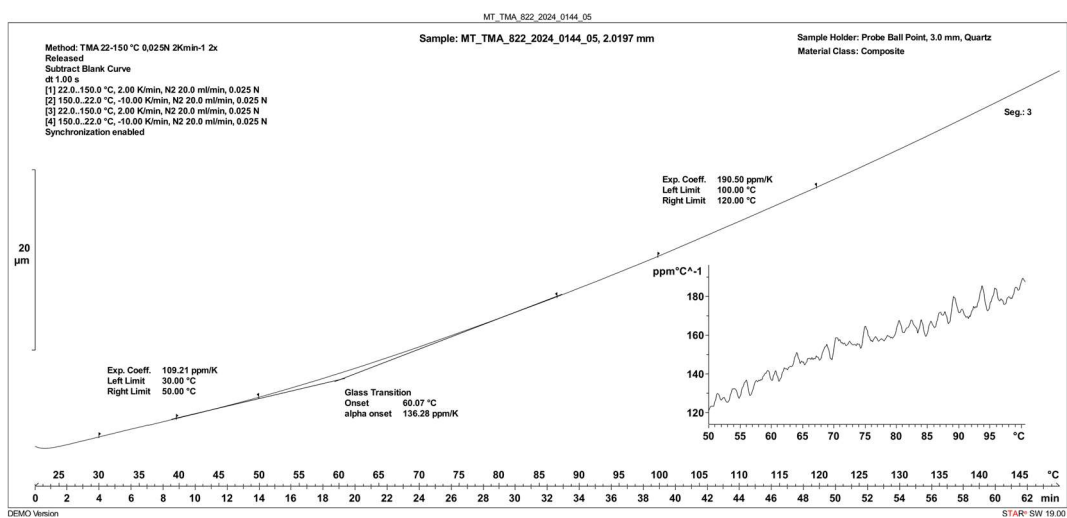
Slika 235: TMA 822_2024_0144_02 (Mettler Toledo)



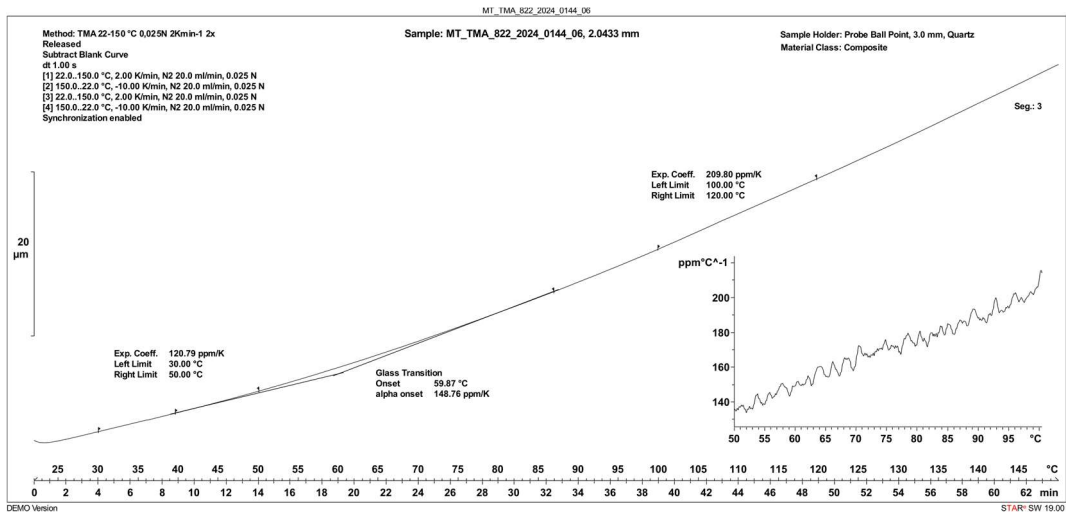
Slika 236: TMA 822_2024_0144_03 (Mettler Toledo)



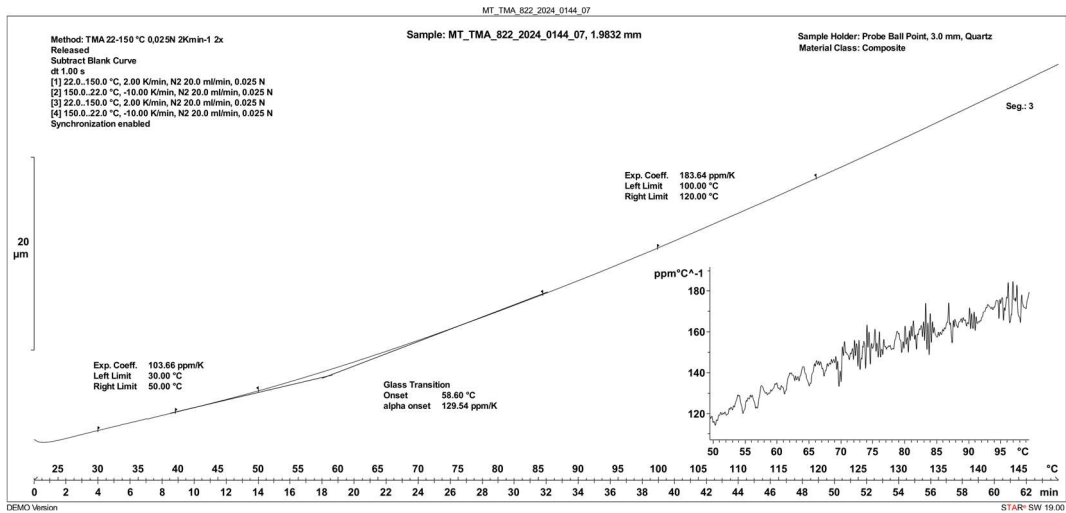
Slika 237: TMA 822_2024_0144_04 (Mettler Toledo)



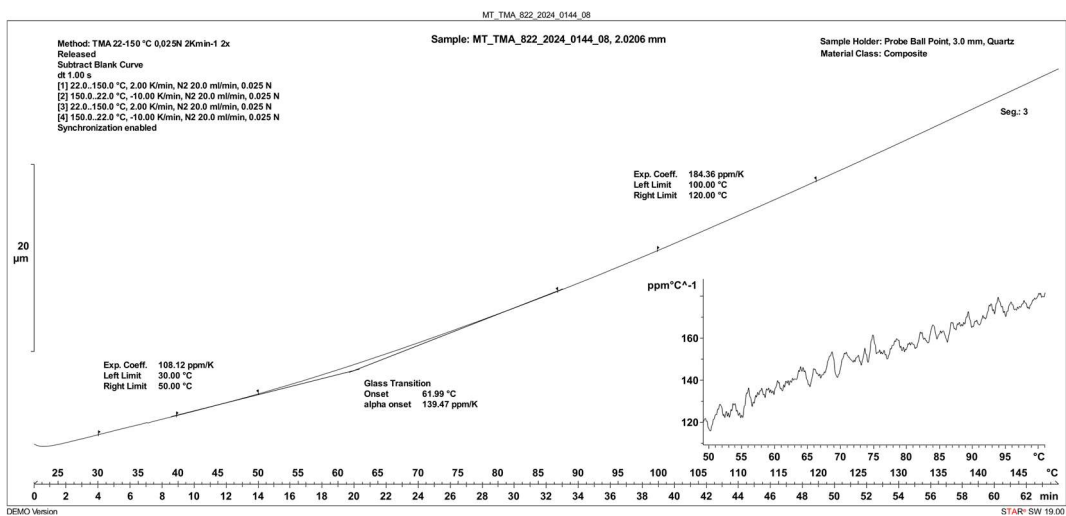
Slika 238: TMA 822_2024_0144_05 (Mettler Toledo)



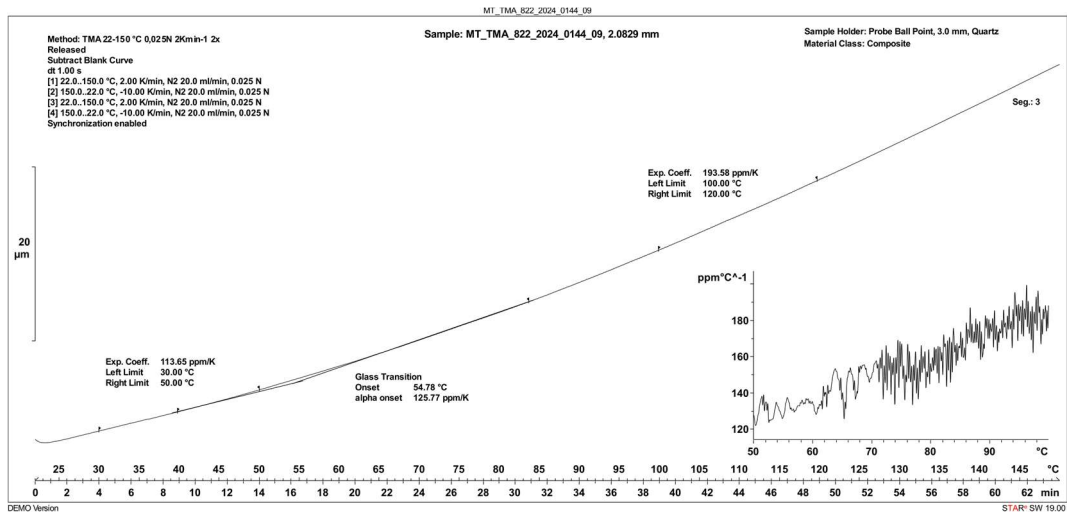
Slika 239: TMA 822_2024_0144_06 (Mettler Toledo)



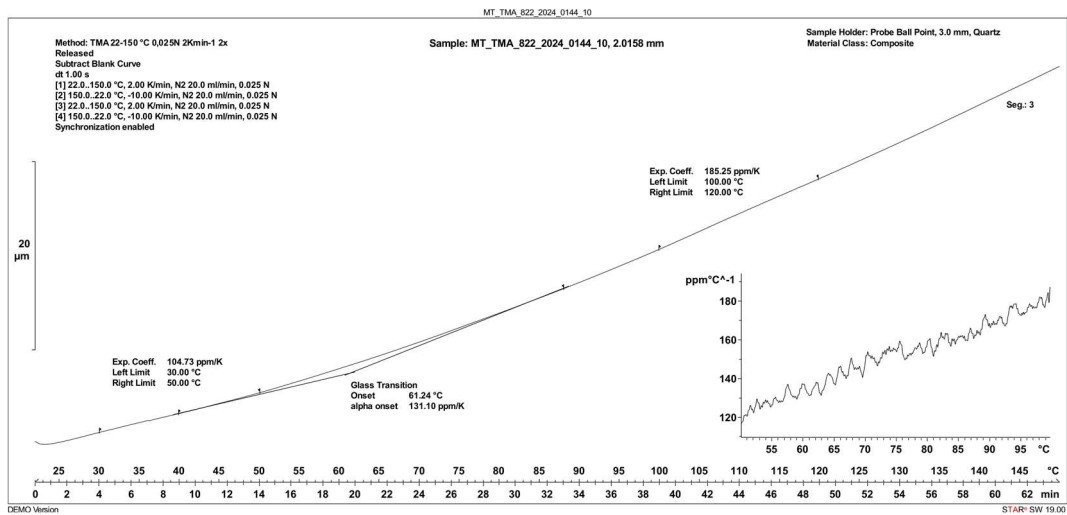
Slika 240: TMA 822_2024_0144_07 (Mettler Toledo)



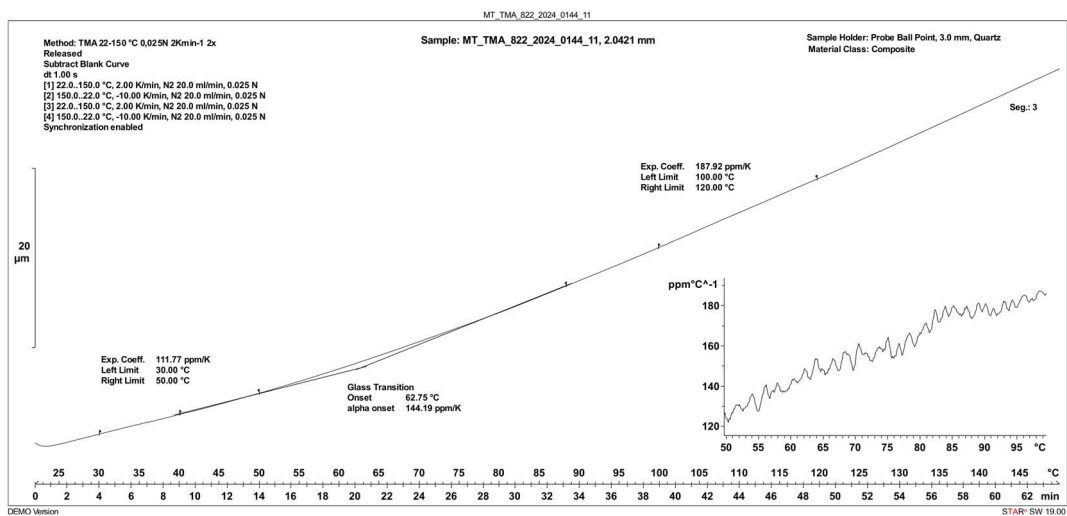
Slika 241: TMA 822_2024_0144_08 (Mettler Toledo)



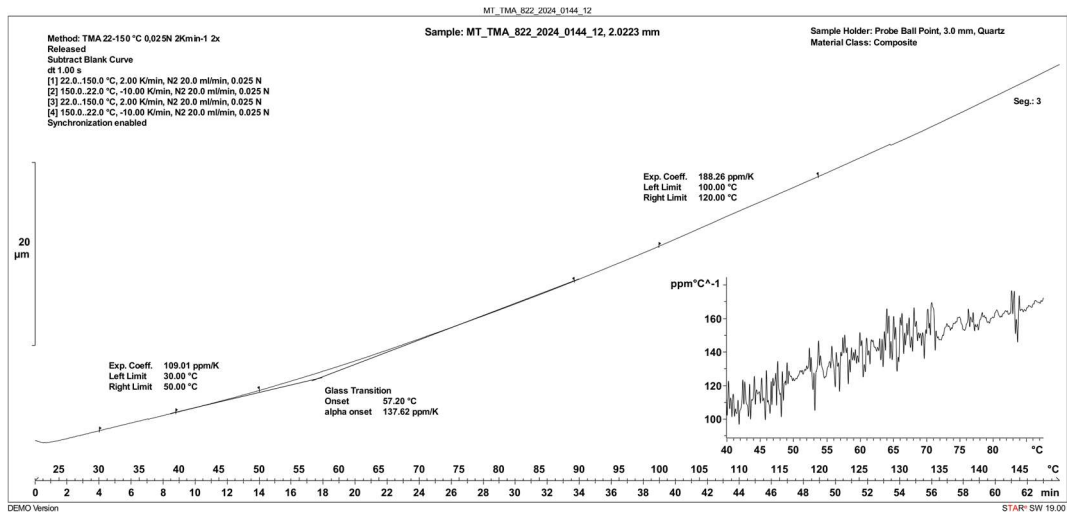
Slika 242: TMA 822_2024_0144_09 (Mettler Toledo)



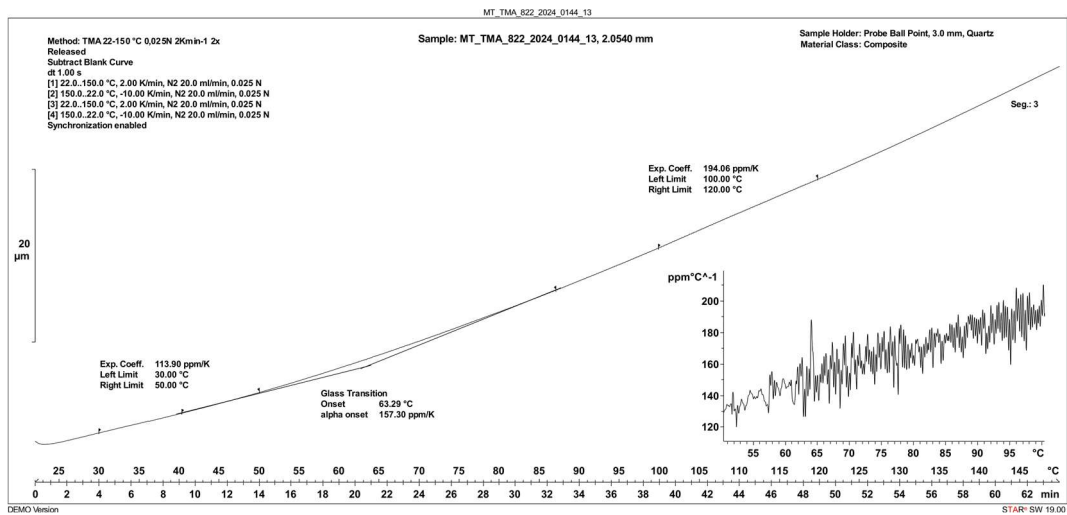
Slika 243: TMA 822_2024_0144_10 (Mettler Toledo)



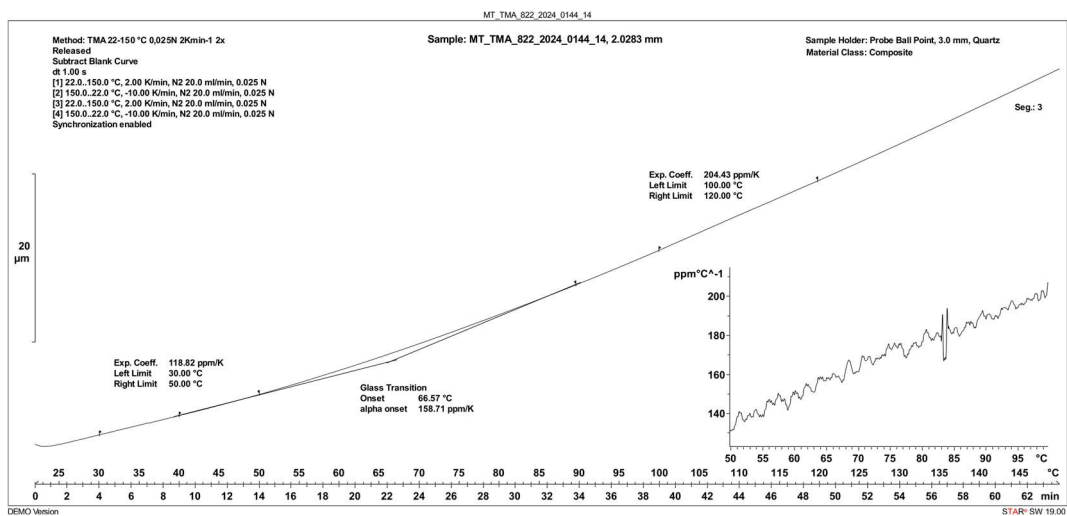
Slika 244: TMA 822_2024_0144_11 (Mettler Toledo)



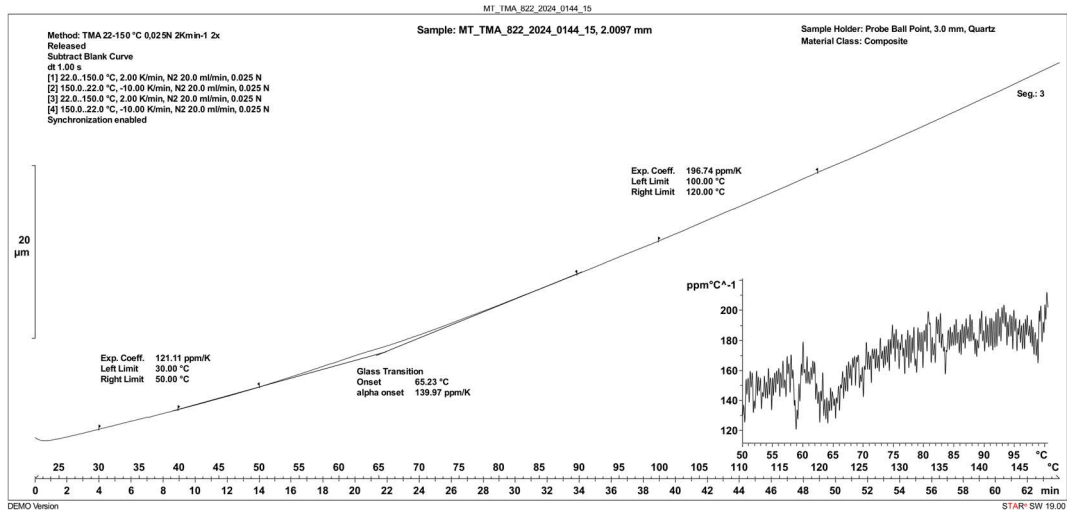
Slika 245: TMA 822_2024_0144_12 (Mettler Toledo)



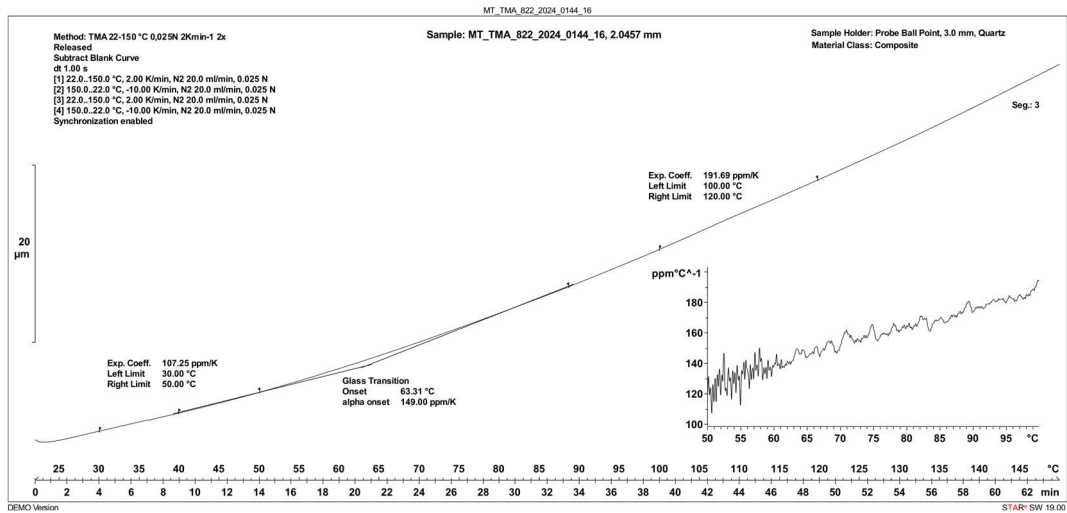
Slika 246: TMA 822_2024_0144_13 (Mettler Toledo)



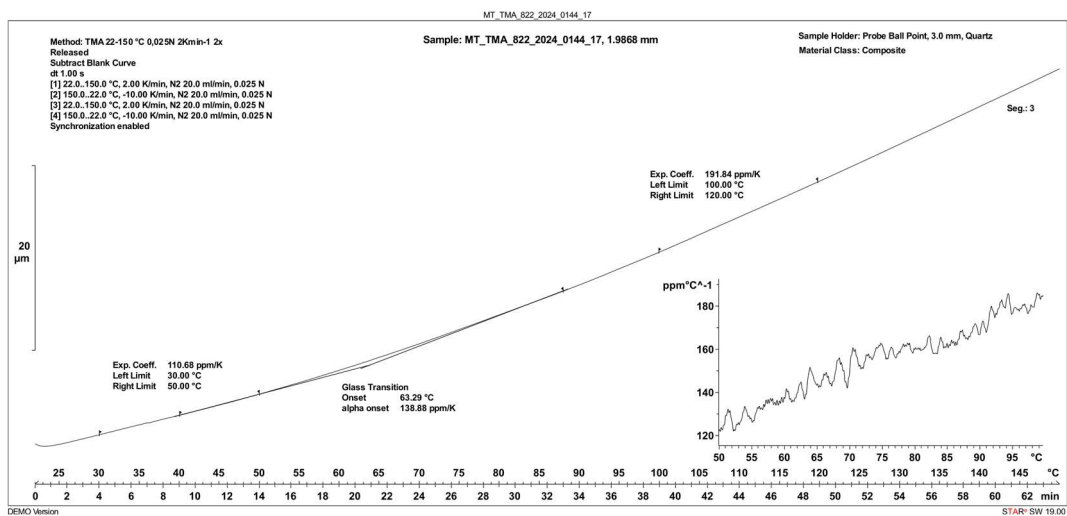
Slika 247: TMA 822_2024_0144_14 (Mettler Toledo)



Slika 248: TMA 822_2024_0144_15 (Mettler Toledo)



Slika 249: TMA 822_2024_0144_16 (Mettler Toledo)



Slika 250: TMA 822_2024_0144_17 (Mettler Toledo)