

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Lars LENARČIČ VIDIC

**VPLIV SUŠENJA GRANULATA NA LASTNOSTI  
BRIZGANIH KOSOV**

Magistrsko delo

Slovenj Gradec, junij 2025

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

# VPLIV SUŠENJA GRANULATA NA LASTNOSTI BRIZGANIH KOSOV

Magistrsko delo

Študent: Lars LENARČIČ VIDIC  
Študijski program: Tehnologija polimerov  
Mentor: izr. prof. dr. Blaž NARDIN  
Somentor: viš. pred. Silvester BOLKA

Slovenj Gradec, junij 2025

## IZJAVA

Podpisani Lars Lenarčič Vidic 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 podjetjem, ki so prijazno darovala material in tako omogočila izvedbo raziskave. Zahvala gre tudi asistentom za njihovo pomoč in podporo pri delu v laboratoriju. Posebna zahvala gre mentorju in somentorju za strokovno vodenje, nasvete in spodbudo skozi celoten proces priprave magistrskega dela. Iskrena hvala tudi mojim staršem za njihovo neomajno podporo, razumevanje in spodbudo na vsakem koraku.

Izjava o omejitvi odgovornosti: Ta projekt je financiral Evropski sklad za regionalni razvoj (ESRR) v okviru sporazuma o dodelitvi sredstev št. 101084037. Izražena stališča in mnenja pripadajo izključno avtorjem in ne odražajo nujno stališč in mnenj Evropske unije ali Izvajalske agencije Evropskega sveta za inovacije in MSP (EISMEA). Niti Evropska unija niti organ, ki dodeljuje sredstva, zanje ne moreta biti odgovorna.



**Funded by  
the European Union**

## **POVZETEK**

### **Vpliv sušenja granulata na lastnosti brizganih kosov**

Absorpcija vlage je sposobnost materiala, da iz okolice vpija vlago. Veliko polimernih materialov lahko še pred proizvodnjo absorbira vlago iz zraka. Na to vplivajo številni dejavniki, kot so vrsta polimernega materiala, pogoji v okolju, temperatura in trajanje sušenja. Polimerne materiale delimo na dve glavni vrsti: higroskopske in nehigroskopske. Nehigroskopski polimerni materiali ne vpijajo vlage iz zraka, lahko pa imajo vlago na površini svojih granul. V teh materialih redko pride do povečanja vsebnosti vlage nad 0,01 %, kar običajno ne povzroča vizualnih ali strukturnih sprememb. Higroskopski polimerni materiali privlačijo molekule vode iz zraka, pri čemer se tvorijo vodikove vezi. Zaradi presežka vlage lahko higroskopski materiali poleg vizualnih napak doživijo tudi spremembe v strukturi verige polimernega materiala. Pri ocenjevanju vpliva vlage na izdelek je treba upoštevati, da vse napake niso vedno vidne. Skrite okvare, kot so spremembe molekulske mase, zmanjšana elastičnost, nižja kristaliničnost in znižana temperatura steklastega prehoda, se lahko odkrijejo le z natančnimi analizami, večinoma destruktivnimi testi. Za zagotovitev optimalne zmogljivosti polimernih materialov je bistveno pravilno sušenje, saj je ključnega pomena za doseg kakovostnih izdelkov iz inženirskih termoplastov. Sčasoma so se razvile različne tehnologije sušenja, ki so postale vse bolj kompleksne. Izbiramo lahko med sušilniki na vroči zrak, absorpcijskimi sušilniki, vakuumskimi sušilniki in drugimi tipi, zato je odločitev o primerni opremi vse zahtevnejša. Poleg izbire ustreznega sušilnika so ključni še drugi dejavniki, kot so temperatura, hitrost pretoka zraka, rosišče in čas sušenja. Nezdostno sušenje lahko povzroči težave, a tudi prekomerno sušenje lahko privede do razbarvanja in degradacije termoplastov. Na FTPO smo v ta namen kompaundirali mešanice termoplastov s steklenimi vlakni, nabrizgali vzorce in jih karakterizirali. Opravili smo natezne in upogibne teste, termogravimetrično analizo (TGA), termomehansko analizo (TMA), dinamično mehansko analizo (DMA), diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC), udarni preizkus po Charpyju in testirali indeksa tečenja taline (MFI). Analiza rezultatov je pokazala, da sušenje materialov močno vpliva na njihove mehanske, reološke in toplotne lastnosti. Vzorci, sušeni v sušilniku Vismec, so v večini primerov izkazovali boljše mehanske lastnosti (višji modul, trdnost, nižji MFI), kar kaže na učinkovitejše odstranjevanje vlage, a z možnim tveganjem za termično degradacijo. Dodatki, kot sta XILOY in SEBS-*g*-MAH, so povečali žilavost in energijsko disipacijo, a nekoliko znižali termično stabilnost in togost. Skupno gledano, sta kakovost sušenja in izbira dodatkov ključni za optimizacijo lastnosti recikliranih polimernih materialov.

#### **Ključne besede:**

Higroskopsnost, vlaga, sušenje, termoplasti, vodikova vez.

## **SUMMARY**

### **The effect of granulate drying on the properties of injection molded parts**

Moisture absorption describes the ability of a material to absorb moisture from its surroundings. Many polymer materials can absorb moisture from the air even before production itself. This is influenced by many factors, such as the type of polymer material, environmental conditions, temperature and duration of drying. Polymer materials are divided into two main types: hygroscopic and non-hygroscopic. Non-hygroscopic polymer materials do not absorb moisture from the air, but may have moisture on the surface of their granules. These materials rarely experience an increase in moisture content above 0.01%, which usually does not cause visual or structural changes. Hygroscopic polymer materials, on the other hand, have a strong affinity for attracting water molecules from the air, forming hydrogen bonds. Due to excess moisture, hygroscopic materials can experience changes in the polymer material chain structure in addition to visual defects. When assessing the effect of moisture on the product, it is important to keep in mind that not all defects are always visible. Hidden defects such as changes in molecular weight, reduced elasticity, lower crystallinity and reduced glass transition temperature can only be detected by careful analysis, mostly destructive tests. Proper drying is essential to ensure optimal polymer material performance, as it is critical to achieving quality engineering thermoplastic products. Over time, various drying technologies were developed, which became more and more complex. We can choose between hot air dryers, absorption dryers, vacuum dryers and others, which is why the decision on suitable equipment is increasingly challenging. In addition to choosing the right dryer, other factors such as temperature, air flow rate, dew point and drying time are crucial. Underdrying can cause problems, but overdrying can also lead to discoloration and degradation of thermoplastics. For this purpose we at FTPO compounded thermoplastic mixtures with glass fibers, injected samples and characterized them. We performed tensile and bending tests, thermogravimetric analysis (TGA), thermomechanical analysis (TMA), dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC), Charpy impact test and melt flow index (MFI) testing. The analysis of results showed that drying has a significant impact on the mechanical, rheological, and thermal properties of the materials. Samples dried in the Vismec dryer generally exhibited improved mechanical properties, indicating more effective moisture removal, although with a potential risk of thermal degradation due to longer drying times. Additives such as XILOY and SEBS-g-MAH enhanced toughness and energy dissipation but slightly reduced thermal stability and stiffness. Overall, drying quality and the choice of additives are key factors in optimizing the properties of recycled polymer materials.

#### **Keywords:**

Hygroscopicity, moisture, drying, thermoplastics, hydrogen bond.

**KAZALO VSEBINE**

<b>1</b>	<b>UVOD</b>	<b>1</b>
1.1	Cilji in teze	2
1.2	Uporabljene metode	3
<b>2</b>	<b>TEORETIČNI DEL</b>	<b>4</b>
2.1	Absorpcija in adsorpcija	4
2.2	Higroskopsnost	6
2.2.1	Nehigroskopski polimerni materiali	7
2.2.2	Higroskopski polimerni materiali	7
2.3	Merjenje količine absorbirane vlage	9
2.3.1	Metoda LOD (izguba pri sušenju)	9
2.3.2	Metoda MEA (analiza razvoja vlage)	10
2.3.3	Metoda DEA (dielektrična analiza)	11
2.4	Sušenje polimernega materiala	12
2.4.1	Sušenje s toplim zrakom	13
2.4.2	Sušenje s pomočjo adsorpcijskega sredstva	15
2.4.3	Sušenje z vakuumom	16
2.5	Vpliv vlage in sušenja na lastnosti polimernih materialov	16
2.5.1	Optične lastnosti	16
2.5.2	Reološke lastnosti	17
2.5.3	Mehanske lastnosti	17
2.5.4	Toplotne lastnosti	20
2.5.5	Dimenzijske lastnosti	22
<b>3</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEL</b>	<b>24</b>
3.1	Uporabljeni materiali	24
3.2	Priprava vzorcev	25
3.3	Metode preiskav	29
3.3.1	Merjenje vsebnosti vlage	29
3.3.2	Merjenje nateznih lastnosti	29
3.3.3	Merjenje upogibnih lastnosti	30
3.3.4	Dinamična mehanska analiza (DMA)	31
3.3.5	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	32
3.3.6	Termogravimetrična analiza (TGA)	32
3.3.7	Merjenje udarne žilavosti po Charpyju	33
3.3.8	Indeks tečenja taline (MFI)	33
<b>4</b>	<b>REZULTATI IN DISKUSIJA</b>	<b>34</b>
4.1	Vsebnost vlage	34
4.2	Natezne lastnosti	43
4.3	Upogibne lastnosti	47
4.4	Dinamična mehanska analiza (DMA)	50
4.5	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	53

---

4.6	Termogravimetrična analiza (TGA)	56
4.7	Merjenje udarne žilavosti po Charpyju	58
4.8	Indeks tečenja taline (MFI)	61
<b>5</b>	<b>SKLEP</b>	<b>63</b>
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	65
	SEZNAM SLIK	70
	SEZNAM TABEL	74
	SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	76
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	78
	PRILOGE	80
	Priloga 1: Grafi nateznih testov	80
	Priloga 2: Grafi upogibnih testov	86
	Priloga 3: DMA termogram	98
	Priloga 4: DSC termogram	109
	Priloga 5: TGA termogram	117

## 1 UVOD

Krožno gospodarstvo predstavlja pristop k proizvodnji in potrošnji, ki si prizadeva za ponovno pridobivanje in ponovno uporabo materialov iz zavrženih izdelkov. Zaradi tega se življenjska doba izdelkov podaljšuje, zmanjšuje pa se količina odpadkov. Čeprav ovire še vedno obstajajo, od regulatornih do odnosa potrošnikov, pa prehod na to trajnostno industrijsko naravnost obeta pomembne ekonomske, okoljske in socialne koristi. Polimerni materiali in njihovi kompoziti, kot so polimerni materiali s steklenimi vlakni in z ogljikovimi vlakni, se vse bolj uporabljajo in veljajo za eno najpomembnejših inovacij prejšnjega stoletja. Od njihove uvedbe so hitro nadomestili tradicionalne materiale (les, kovino, steklo itd.). Glavne prednosti teh so nizki proizvodni stroški, dobre termične, mehanske lastnosti, povečana kemična odpornost in sposobnost poljubne izdelave kompozita, da dobimo želene lastnosti kompozitnega materiala in sposobnost recikliranja [1]. Kljub temu se pojavljajo izzivi pri predelavi polimernega materiala in njihovih kompozitov. Ena od pglavitnih težav je vezava vlage na polimerni material. Vlaga med predelavo pride v stik s polimernim materialom in povzroča nastanek defektov na površini izdelka [2] in spremembo mehanskih lastnosti [3].

Absorpcija vlage je sposobnost materiala, da veže vlogo iz okolja. V tipičnem okolju, ki so mu izpostavljeni polimerni materiali, so lahko molekule vode prisotne v obliki pare, tekočine ali obojega. Večina polimernih materialov lahko absorbira vlogo iz zraka pred proizvodnjo. Na to sposobnost vplivajo vrsta uporabljenega polimernega materiala, okoljski pogoji, temperatura in čas sušenja [4]. Do spremembe lastnosti pride le pri določenih vrstah polimernih materialov. Šteje se, da je voda prisotna v prostem volumnu in aktivna le, ko je z vodikovimi vezmi pritrjena na polimerne verige [5]. Higroskopski polimerni materiali, kot so poliamid (PA), poliuretan (PUR), akrilonitril butadien stiren (ABS), polikarbonat (PC) itd., lahko absorbirajo vlogo tudi po sušenju, ko so izpostavljeni atmosferi [6]. Če granulati vsebuje vlogo tudi po sušenju, bo absorbirana vloga povzročila številne težave pri oblikovanju in obdelavi dela kosa. Vlaga se med procesom predelave spremeni v paro. Para pri postopku brizganja povzroča spremembo blazinice taline, pojavi se presežek materiala zaradi preliivanja in v najhujših primerih pride do poškodb polža zaradi nastanka visokega tlaka [7].

Vlaga povzroča razgradnjo polimernega materiala in s tem poslabšanje kakovosti kosov. Vidni defekti se odražajo v videzu srebrnih lis, ožganih sledi, zračnih mehurčkov in slabe končne obdelave površine ter zmanjšanja prosojnosti površine kosa [2]. Posledično učinek vlage povzroči povečanje viskoznosti taline. Ta pripomore k preliivanju kosov in povzroča dodatne odpadke v procesu brizganja, kar vpliva na trajnost proizvodnega procesa. Pri ocenjevanju vpliva vlage na kakovost izdelka je pomembno vedeti, da vse težave niso nujno vidne. Skrite napake, kot so sprememba molekulske mase polimernega materiala [7], zmanjšanje elastičnega in strižnega modula [5], zmanjšanje stopnje kristaliničnosti in znižanje temperature steklastega prehoda, je mogoče odkriti le z ustreznimi analiznimi metodami, večinoma z rušilnimi

preiskavami [8]. Ravno zaradi predhodno omenjenih težav so proizvajalci higroskopskih materialov – večinoma podjetja – predhodno porabili milijone evrov za analizo pogojev, ki zagotavljajo optimalno kakovost in delovanje njihovih materialov. Optimalno delovanje največkrat pogojuje pravilno predhodno sušenje materiala. Pravilno sušenje je ključno za zagotavljanje kakovostnih brizganih kosov iz inženirskih termoplastov [9].

Tehnologije sušenja so se razvile in postale vse bolj raznolike in kompleksne. Izbira sušilnika je postala vse bolj zahtevna naloga. Predhodno je bila izbira le med sušilniki na vroči zrak in sušilniki z absorpcijskim sredstvom. Ta izbira je veljala za razmeroma preprosto glede na materiale, ki so potrebni za sušenje. Sušilniki na vroči zrak so že dolgo naravna izbira za polimerne materiale, ki ne vežejo vlage [10]. Nehigroskopski polimerni materiali, kot so poliolefini, polistiren (PS) in polivinil klorid (PVC), poberejo samo površinsko vlago iz kondenzacije, ko so izpostavljeni visoki vlažnosti in spreminjajočim se temperaturam. Takšna površinska vlaga se zlahka odstrani s tokom segretega zraka iz okolice. Sušilniki z absorpcijskim sredstvom predstavljajo vsaj 80 % uporabljenih sušilnikov. Večinoma se uporabljajo na higroskopskih polimernih materialih. Novejši izbori sušilnikov, ki so vsi namenjeni sušenju higroskopskih polimernih materialov, vključujejo ravne sušilnike na stisnjen zrak, enote na stisnjen zrak z membrano za odstranjevanje vlage in vakuumske sušilnike. Ponovno se je pojavilo zanimanje za različico sušilne tehnologije na principu kontinuiranega sušilnega rotorja. Poleg tega obstajajo novejši sušilniki, ki uporabljajo sevalno toploto [11].

Ne samo, da je pomembna izbira sušilnika, pomemben je tudi čas sušenja, saj lahko nezadostno sušenje povzroči zgoraj omenjene težave. Predolgo sušenje pa lahko povzroči razbarvanje in degradacijo termoplastov [12, 13]. Vsebnost vlage se v granulah zmanjšuje z naraščajočim časom sušenja, pretokom zraka in temperaturo sušenja. Manjša zrnca granul se sušijo hitreje, kar povzroči nižjo vsebnost vlage zaradi relativno večje površine. S podaljšanjem časa sušenja razlike med vsebnostjo vlage večjih in manjših granul izginejo [14, 15]. Termično sušenje velja za najdražji in energetsko najbolj potraten korak v verigi recikliranja. Parametre sušenja je tako treba optimizirati tako, da se skrajša čas sušenja in s tem zmanjša stroške predelave. Dodatno je treba pri veliki porabi materiala uporabiti več sušilnikov, tako nam lahko krajši čas sušenja znatno poceni proces. Proces sušenja je že prisoten v industrijskem obsegu, vendar ni dobro opisan v literaturi [16].

## 1.1 Cilji in teze

Glavni cilj magistrskega dela je izdelati vzorce termoplastov (poliamida 6 (PA6), poliamida 66 (PA6,6), ABS in polipropilena (PP)) in njihovih kompozitov ter sušenje teh vzorcev z različnimi sušilniki in pri različnih časih. Na podlagi rezultatov bi določili vpliv vlage in sušenja na toplotne, mehanske in reološke lastnosti vzorcev.

Cilji magistrskega dela so primerjava časov sušenja za posamezne materiale in sušilnike.

Hipoteza 1: Predpostavljamo, da bomo najhitreje posušili PP. Dalj časa pa bomo potrebovali, da posušimo PETG, PA6 in PA66 zaradi higroskopične narave.

Hipoteza 2: Ocenjujemo, da se bo material najhitreje posušil v Memmert in nato v Vismec sušilniku.

Pri delu pričakujemo predvsem težave pri sušenju pripravljenih polimernih materialov in njihovih kompozitov. Vsebnost vlage mora biti pod 0,3 % za PA, kar nam lahko vzame veliko časa. Prav tako je pomembna temperatura sušenja, saj lahko pri previsoki temperaturi pride do degradacije materiala in s tem poslabšanja lastnosti.

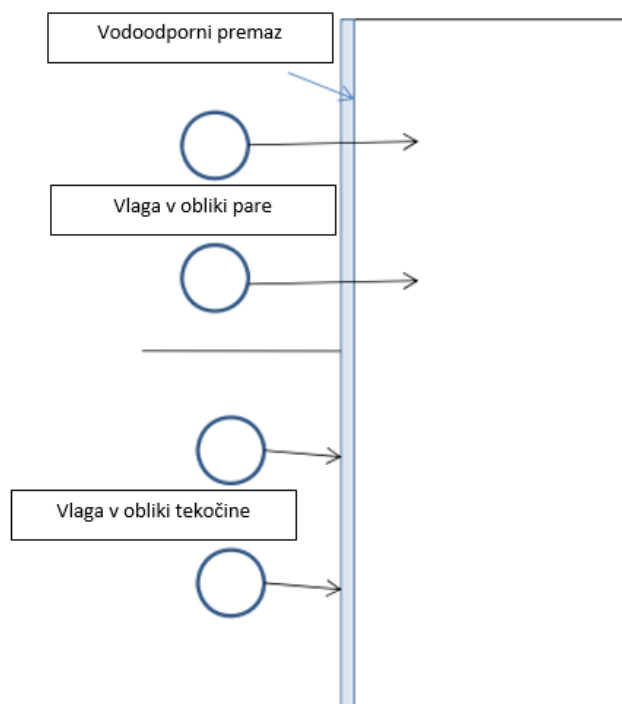
## 1.2 Uporabljene metode

Za karakterizacijo polimernega materiala smo izvedli:

- natezne in upogibne teste (natezni test po ISO 527 s preizkušanci tipa 1BA in upogibni test po ISO 178),
- termogravimetrično analizo (TGA – ISO 11358),
- dinamično mehansko analizo (DMA – ISO 6721),
- diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC – ISO 11357),
- udarni preizkus po Charpyju (ISO 179),
- test indeksa tečenja taline (MFI – ISO 1133).

## 2 TEORETIČNI DEL

Sorpcija je fizikalni in kemični proces, pri katerem se ena snov veže na drugo. Ko je polimerni material potopljen v tekočo vodo, se postopek sorpcije imenuje sorpcija vode. Za material, ki je izpostavljen pogojem vlažnega zraka z relativno vlažnostjo manj ali enako 100 %, se nanaša na postopek sorpcije vlage. Vlaga za sorpcijo vode je seveda v tekoči obliki vode, vendar vlaga v zraku ostane v obliki hlapov. Obstajata dva različna mehanizma difuzije, ki sodelujeta pri transportu vlage: prenos po površini (adsorpcija) in prenos skozi maso (absorpcija). Ko vlaga prodre skozi površino, sledi podoben difuzijski mehanizem v večini materialov. Ta pojav je opisan s Fickovo kinetiko. Vlaga v matricah polimernih materialov kondenzira v tekočo vodno fazo. To pomeni, da je vlaga znotraj mase v mešani tekoči/parni fazi. Vendar pa je mehanizem difuzije po površini lahko zelo različen in je močno odvisen od stanja vlage v okolju in kemije materialov. Nekateri premazni materiali so na primer vodoodporni ali neprepustni, kar lahko prepreči prodiranje molekule vode v material, kar je prikazano na sliki 1. Vendar pa tak material morda ne prepreči prodiranja vodne pare [5, 17, 18].



*Slika 1: Shematski prikaz vodoodpornega premaza, ki prepreči prodiranje molekule vode, ne prepreči pa prodiranja vodne pare [17]*

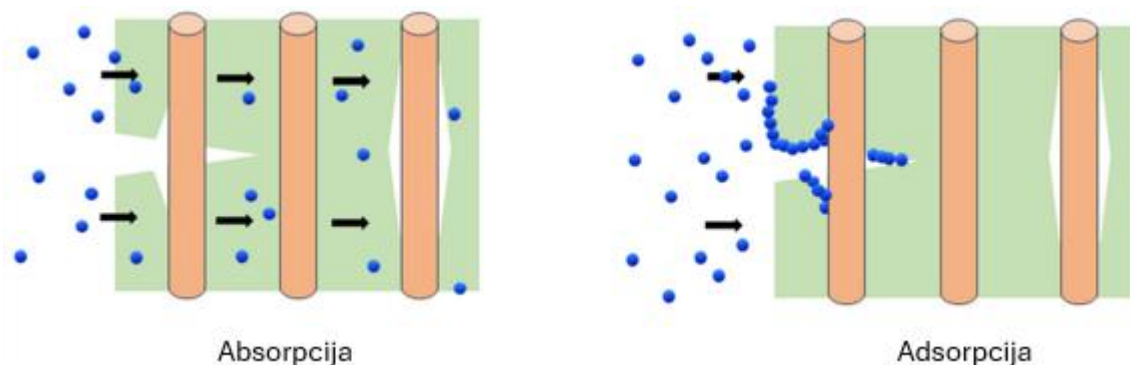
### 2.1 Absorpcija in adsorpcija

Na prenos vlage v polimernih materialih vplivata prisotnost praznin velikosti molekul v strukturi polimernega materiala in afiniteta med polimernim materialom in vodo. Razpoložljivost teh praznin je določena s strukturo polimernega materiala, morfologijo in gostoto zamreženja, medtem ko je afiniteta z vodo nadzorovana s prisotnostjo vodikovih mest vzdolž verige polimernega materiala. Te omogočajo interakcije z

molekulami vode. Prenos vode v polimernih materialih in njihovih kompozitih poteka prek več mehanizmov. Molekule vode predvsem difundirajo skozi matrico polimernega materiala, medtem ko absorbirana voda potuje tudi skozi kompozite prek kapilarnega delovanja vzdolž medfaze vlakno-polimerna matrica in vzdolž površin razpok. Za učinkovito proučevanje teh interakcij je treba ločiti med pojavom absorpcije in adsorpcije [17, 18].

Absorpcija je proces, pri katerem se tekočina ali para razširi skozi trdno maso. V primeru kompozita absorpcija vključuje kapilarno širjenje vlage skozi praznine, mikrorazpoke in medmestne vrzeli. Molekule vode zapolnjujejo prosti prostor, pri tem pa ne pride do plastifikacije ali nabrekanja polimernega materiala. Proces lahko poteka pasivno (difuzija) ali aktivno (olajšana difuzija ali aktivni transport). Med procesom se ustvarja malo toplote, zato je to endotermni proces. Hitrost absorpcije je odvisna od več dejavnikov, vključno s koncentracijo vodne pare, količino izpostavljenе površine in tlakom, ki potiska vlago proti polimernemu materialu.

Adsorpcija poteka, ko se tekočina ali para prilepi na površino trdne snovi in tvori adsorbirano fazo, ki ni več del tekočine/vodne pare. Ta proces ustvarja toploto in lahko povzroči nabrekanje. Na sliki 2 levo je razvidno, da vlaga prodira skozi praznine, mikrorazpoke v notranjost kompozita in pri tem zapolni prosti prostor. Na sliki desno je razvidno, da se vlaga prilepi na površino trdne snovi in tvori adsorbirano fazo. Hitrost postopka je v veliki meri odvisna od površine in temperature. Nizka temperatura spodbuja adsorpcijo, ker imajo delci z manj toplotne energije posledično manj kinetične energije in je večja verjetnost, da se bodo molekule vode prilepile na površino zaradi tvorbe kovalentnih, vodikovih vezi ali drugih medmolekularnih sil [17, 18].



*Slika 2: Shematski prikaz absorpcije v polimerni kompozit in adsorpcije na površinah [18]*

Difuzijo vlage v polimerne materiale na splošno dojemamo kot kombinacijo absorpcijskih in adsorpcijskih procesov. Molekule tekočine prodrejo v površino polimernega materiala ob neposrednem stiku, nato napredujejo skozi njegovo maso, ki jo poganjajo koncentracijski gradienti, zapolnjujejo praznine, razpoke in vrzeli. Molekule vode se ob tem povezujejo s polimernim materialom. Večina absorbirane vlage v polimernih materialih ostane v prostem volumnu in se prosto giblje. To se

imenuje »nevezana« vodna tekočina ali para. Več kot 90 % vlage ostane v nevezanem vodnem stanju. Poleg tega se vlaga lahko imobilizira znotraj materiala. To se zgodi zaradi močne nagnjenosti vode k tvorbi vodikovih vezi (»vezana« voda), kar predstavlja okoli 10 % vlage v polimernem materialu [19].

## 2.2 Higroskopsnost

Poznamo dve skupini polimernih materialov: higroskopske in nehigroskopske. Vsak ima svoje lastnosti obdelave in privlačnost za vlago. Higroskopsnost pomeni sposobnost privabljanja in zadrževanja vode iz okolja, bodisi z absorpcijo ali adsorpcijo. Običajno se ta proces zgodi pri temperaturi okolice ali sobni temperaturi [20, 21]. Glavni razlog za privlačnost vlage je polarnost polimernih molekul. Molekula je definirana kot dva ali več atomov, povezanih s kovalentno vezjo. Pozitivno nabita atomska jedra si delijo negativno nabite elektrone. Če med enim in drugim delom molekule ni trajne razlike v naboju, je molekula nepolarna – atoma si elektron delita enako. Na primer, molekule Cl<sub>2</sub> nimajo polarnih vezi, ker je naboj elektrona na obeh atomih enak. Gre za nehigroskopske molekule. Te molekule so navadno brez električnega naboja in električno niso polarizirane, zato s polarnimi molekulami vode ne morejo tvoriti vodikovih vezi [22].

V primeru, da sta si atoma različna, kar pomeni, da si elektrona ne delita enako, so elektroni gostejši okoli enega od atomov. Zaradi tega bi bil ta konec molekule bolj negativno nabit kot drugi konec, kar ustvari negativni in pozitivni pol (dipol). Za takšno vez pravimo, da je polarna vez, molekula pa je polarna in ima dipolni moment. Primerjava polarnosti je prikazana v tabeli 1 [22].

*Tabela 1: Polarnost nekaterih polimerov [22]*

Polarnost polimernih materialov
PA66
PA6
PET
PU
PC
NBR (30 % akrilonitrila)
PS
PE
PBT
NR
PP
Silikon

\*Polarnost se po tabeli navzdol znižuje

Polarnost vpliva na privlačnost med molekularnimi verigami, kar vpliva na strukturo polimernega materiala in privlačnost molekul. V tem primeru lahko molekula v stiku z vlago naredi vodikovo vez (H-vez) z vodo; molekula veže vlago. Razlog, da se voda rada veže s polarnimi molekulami, je, da je voda zelo polarna snov, ki deluje kot

majhen magnet z negativno in pozitivno nabitim koncem. Na splošno so polarni polimerni materiali bolj prepustni za vodo kot nepolarni polimeri [22].

### 2.2.1 Nehigroskopski polimerni materiali

Nehigroskopski polimerni materiali ne absorbirajo vlage iz atmosfere, lahko pa imajo vlago na površini granulata. Vezi ogljik-ogljik (C-C) in ogljik-vodik (C-H) v molekulah ogljikovodikov, kot je etan (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), niso bistveno polarne, zato so ogljikovodiki nepolarne molekularne snovi. Polimerni materiali teh ogljikovodikov, kot sta polietilen (PE) ali polipropilen (PP), so prav tako nepolarni, zato ne tvorijo H-vezi z vodo in imajo posledično nizko afiniteto do vode. Vsebnost vlage, ki bi lahko bila prisotna v teh materialih, le redko naraste na raven, višjo od 0,01 %. To ni dovolj, da bi povzročilo kakršne koli vizualne defekte ali strukturne spremembe. Med nehigroskopske polimerne materiale spadajo prej omenjena PE, PP ter polistiren (PS), polivinil klorid (PVC), celulozni acetat (CA) in ostali polimerni materiali, ki so naštetih v tabeli 2. Običajno se vlaga zlahka odstrani s prepuščanjem zadostnega toka toplega zraka čez granulata [23].

Polimerni materiali, kot so polifenilen eter (PPE), polistiren visoke odpornosti (HIPS) in stiren-akrilonitril (SAN), so le rahlo polarni in pri nasičenosti lahko zadržijo do 0,07 % vlage. Vlaga se podobno kot pri nehigroskopskih polimernih materialih zlahka odstrani s prepuščanjem zadostnega toka toplega zraka. V večini primerov predelujejo in sušijo enako kot nehigroskopski polimerni materiali [23].

*Tabela 2: Nehigroskopski polimerni materiali [23]*

Nehigroskopski polimerni materiali
PE
PP
PS
Ekspandirani polistiren (EPS)
PVC
CA
Etilen-vinil acetat (EVA)
*PPE
*HIPS
*SAN

\* Rahlo polarni polimerni materiali

### 2.2.2 Higroskopski polimerni materiali

Higroskopski polimerni materiali imajo močno afiniteto, da privlačijo molekule vode iz ozračja in z njimi sklenejo H-vezi. Higroskopskim polimernim materialom vlaga povzroča spremembo strukture. Polimerni materiali kemično reagirajo z vlago, postopek imenujemo hidroliza. Ta mehanizem prekine kovalentne vezi v polimerni verigi in zmanjša molekulsko maso polimernega materiala. Polimerni materiali, kot so akrilonitril butadien stiren (ABS), polioksimetilen (POM) in polifenilen sulfid (PPS), so

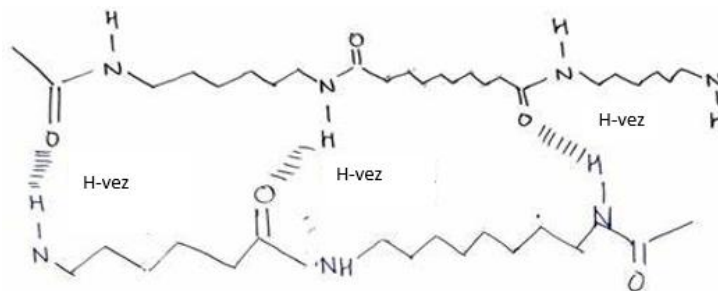
polarni in pri nasičenosti lahko zadržijo 0,2–0,4 % vlage. Tako jih štejemo pod malo higroskopske polimerne materiale. Načeloma jih ni treba sušiti oziroma jih sušimo s pomočjo toka toplega zraka. Ti imajo v primeru prevelike vsebnosti vlage večinoma le vizualne napake. Večino polimernih materialov z vizualnimi defekti je mogoče uspešno obdelati pri vsebnosti vlage pod 0,05 %. Visoko higroskopski polimerni materiali imajo poleg vizualnih defektov kot posledico prevelike količine vlage tudi strukturne spremembe verige polimernega materiala. Z izjemo poliamidov morajo biti vsi materiali, ki imajo spremembe strukture, posušeni na nižjo vsebnost vlage, kot tisti materiali, pri katerih lahko pride le do vizualnih defektov. Pri večini polimernih materialov, pri katerih lahko pride do spremembe strukture, vlaga pred predelavo ne sme presegati vrednosti, višjih od 0,02 %. Nekateri od teh dosežejo optimalne lastnosti, ko se posušijo do ravni, ki je nižja od 0,005 %. Optimalna raven vlage ni odvisna samo od polimernega materiala, temveč tudi od drugih parametrov obdelave, kot sta temperatura taline in čas zadrževanja v staljenem stanju. Higroskopski polimerni materiali vključujejo poliamide (PA), polietilen tereftalat (PET), polibutilen tereftalat (PBT), poliuretan (PU), polikarbonat (PC) in preostale polimerne materiale, naštetih v tabeli 3 [23].

*Tabela 3: Higroskopski polimerni materiali [23]*

Higroskopski polimerni materiali
PET
PC
PA
PBT
PU
Polimlečna kislina (PLA)
Polieterimid (PEI)
Poliamid imid (PAI)
*ABS
*POM
*PPS

\* Malo higroskopski polimerni materiali

PA so eni izmed bolj higroskopskih polimernih materialov in lahko vsebujejo do 9 % svoje teže vode. To bi lahko pripisali visoki polarnosti zaradi amidnih vezi. Zaradi večje elektro negativnosti molekule kisika kot dušik je karbonil (C=O) močnejši dipol kot dušik-ogljik (N–C) dipol. Prisotnost dipola C=O in v manjši meri dipola N–C omogoča amidom, da delujejo kot točke za nastanek H-vezi. V primarnih in sekundarnih amidih prisotnost dušik-vodik (N–H) dipolov omogoča, da amidi delujejo tudi kot povezovalne točke za H-vezi. Na splošno rečeno, atom kisika lahko sprejme vodikove vezi iz vode in vodikovi atomi N–H lahko oddajo H-vezi, kar pa je razvidno s slike 3 [24].



Slika 3: Shematski prikaz nastanka H-vezi v poliamidu [24]

Pomembno je tudi poudariti, da je treba pri blendih/kompozitih paziti, da pogledamo, kateri od polimernih materialov je bolj občutljiv na vlago. Na primer pri blendu PC/ABS je treba sušenje nastaviti po priporočilih za PC, saj je ta bolj občutljiv na vlago. Blend pa se šteje pod higroskopske materiale. Včasih lahko relativno majhne spremembe v formulaciji blenda/kompozita spremenijo njegovo sposobnost vezave vlage nase. Na primer, na splošno velja, da sušenje POM ni potrebno oziroma je priporočeno le sušenje na vroči zrak, saj spada med malo higroskopske polimerne materiale. Vendar je sušenje priporočljivo za udarno modificiran POM. Razlog je, da je dodatek za izboljšanje udarne žilavosti običajno poliuretan, ki je podvržen reakciji hidrolize – nastanku H-vezi [23].

### 2.3 Merjenje količine absorbirane vlage

Maksimalna vsebnost vlage je predhodno določena s strani dobavitelja. Tako zagotovijo dobro ohranitev predelovalnih in mehanskih lastnosti. Težava za industrijo je, da zelo malo predelovalcev meri vsebnost vlage. Večina jih preprosto sledi smernicam sušenja. Majhen odstotek predelovalcev uporablja napravo, ki meri vsebnost vlage kot izgubo skupne teže vzorca, segretega na določeno temperaturo v predpisanem časovnem obdobju. Tovrstno merjenje meri vse hlapne snovi, ki se razvijejo iz vzorca. Ne morejo razlikovati med vlago in vsemi drugimi hlapljivimi sestavinami, ki so lahko v materialu. Veliko manjša skupina predelovalcev uporablja instrument, ki temelji na senzorju dielektričnih lastnosti in je zato specifičen za vlago [25].

#### 2.3.1 Metoda LOD (izguba pri sušenju)

Najpogosteje uporabljena je gravimetrična metoda. Metoda izgube pri sušenju ali LOD se uporablja za določanje količine hlapnih snovi v materialu. Ta temelji na termo gravimetričnem principu, pri katerem se snov segreva, dokler se teža ne spreminja več – pravimo, da je snov popolnoma suha. Na začetku in po tem, ko je dosežena ustaljena teža, se izmeri teža snovi. Izračuna se končna izguba teže in ta predstavlja vsebnost vlage v vzorcu. V tem kontekstu je pomembno razumeti pomen izraza »vlaga«. Vlaga se nanaša na vse snovi v vzorcu, ki jih je mogoče upariti, in tako ne vključuje le vode, ampak tudi maščobe, hlapna topila in alkohole. Za uparjanje vlage se uporabljajo

različne tehnike, vključno s sušilno pečico ogrevano s plinom, ki deluje na konvekcijo, in pečicami, ki delujejo z infrardečim ali mikrovalovnim sevanjem. LOD je torej količina teže vzorca, izgubljene s sušenjem. Izračun po metodi LOD je predstavljen z enačbo (1) [26].

$$W_3 = W_2 - W_1 \quad (1),$$

pri čemer je:

- $W_1$  - masa vzorca pred sušenjem (g),
- $W_2$  - masa vzorca po sušenju (g),
- $W_3$  - masa vlage (g).

Gravimetrična vsebnost vode je izražena z maso z enačbo (2) [26].

$$\mu = \frac{W_3}{W_1} \quad (2),$$

pri čemer je:

- $\mu$  - gravimetrična vsebnost vode (/).

Vrednosti so pogosto izražene v odstotkih, glede na težo vzorca pred sušenjem. Izračun je predstavljen z enačbo (3) [26].

$$\mu (\%) = \mu * 100 \% \quad (3),$$

pri čemer je:

- $\mu (\%)$  – gravimetrična vsebnost vode, izražena v odstotkih (%).

### 2.3.2 Metoda MEA (analiza razvoja vlage)

Ena od metod merjenja vlage je tudi MEA. Analizator razvoja vlage se lahko uporablja za določanje količine vlage v poliolefinih, tako v stanju granulata kot v nabrizganem kosu. Določiti je mogoče vsebnost vode do  $25 \frac{\mu g}{g}$ . Vzorec se postavi v tarirano ladjo, stehta in vstavi v instrument. Dobljeno vrednost se primerja z vrednostjo, pridobljeno s slepim preizkusom, predhodno pridobljenim z izvajanjem preizkusa brez vzorca v instrumentu, vendar pod enakimi pogoji. Z uporabo umeritvenega faktorja, pridobljenega z uporabo standarda z znano vsebnostjo vlage, se nivo vode v vzorcu izračuna z enačbo (4) [27].

$$\text{Količina vode} \left( \frac{mg}{g} \right) = \frac{K(C_{vzorec} - C_{prazen})}{Wt_{vzorec}} \quad (4),$$

pri čemer je:

- $C_{vzorec}$  - vrednost, pridobljena iz vzorca,
- $C_{prazen}$  - vrednost, pridobljena s slepim preizkusom,

- $W_{\text{vzorec}}$  - teža vzorca (g),
- $K$  - kalibracijski faktor (mg).

Kalibracijski faktor ( $K$ ) se izračuna z enačbo (5) [27].

$$K = \frac{F_{\text{voda}} \cdot W_{\text{std}} \cdot 1000}{(C_{\text{std}} - C_{\text{prazen}})} \quad (5),$$

pri čemer je:

- $W_{\text{std}}$  - teža standardnega materiala (mg),
- $F_{\text{voda}}$  - delež vode v standardnem materialu,
- $C_{\text{std}}$  - vrednost, pridobljena s standardnim materialom.

Priporočeni standardni material je natrijev volframat dihidrat ( $F = 0,1092$ ), ki je stabilen pri visoki temperaturi. Uporabi se lahko tudi samo voda ( $F = 1$ ) [27].

### 2.3.3 Metoda DEA (dielektrična analiza)

Polimerni materiali so pogosto podvrženi kemičnim in fizikalnim spremembam zaradi svojega okolja. Vlaga lahko povzroči nabrekanje zaradi vezave vode ali pa se polimerni materiali lahko starajo zaradi aditivne migracije. Pri tem pa prihaja do sprememb dielektričnih lastnosti polimernih materialov. Dielektrična analiza (DEA) je način zaznavanja teh sprememb. Je tehnika termične analize, ki meri dve temeljni električni lastnosti materiala: kapacitivnost in prevodnost, kot funkcijo časa, temperature in frekvence. Kapacitivna narava materiala je njegova sposobnost shranjevanja električnega naboja. Prevodna narava je sposobnost prenosa električnega naboja. Dejanska parametra, ki ju spremljamo, sta prepustnost ( $\epsilon'$ ), ki meri poravnavo molekularnih dipolov v materialu, in faktor izgube ( $\epsilon''$ ), ki predstavlja energijo, potrebno za poravnavo dipolov ali premikanje ionov. Prepustnost običajno merimo tako, da vzorec postavimo v stik z elektrodami in uporabimo sinusno napetost. Trajni in inducirani dipoli ter ionska ali elektronska prevodnost prispevajo k dielektričnemu odzivu materiala. Faktor izgube je običajno povezan z absorpcijo energije polimernega materiala [28, 29].

Absorpcija majhnih količin vode v material vpliva na izmerjene dielektrične lastnosti. Razlog je dipolarna narava vode. Učinke absorbirane vlage in količino absorbirane vlage se lahko določi na podlagi sprememb v dielektričnih lastnostih. Polimerni materiali imajo na splošno šibke prevodne in kapacitivne dielektrične lastnosti, medtem ko je voda zelo prevodna. Maxwell in sodelavci so uporabili temperaturno odvisno dielektrično relaksacijsko spektroskopijo za proučevanje interakcij med vodo in različnimi epoksi smolami, utrjenimi z aminom. Pri visokih temperaturah so odkrili povečanje amplitude dielektrične prepustnosti in premik vrha dielektrične izgube. Po njihovih ugotovitvah lahko dielektrična spektroskopija zazna prisotnost dveh oblik vode v prosti in vezani obliki. Myslinski in sodelavci so izvedli raziskavo o dielektričnih lastnostih epoksidnih spojin, polnjenih s silicijevim dioksidom. Ugotovili so, da vlaga

povzroča povečanje dielektrične izgube. Na podlagi tega vidimo, da morajo polimerni materiali, ki sčasoma absorbirajo vlago, imeti dielektrično prepustnost ( $\epsilon'$ ), ki se poveča pri izpostavljenosti okolju z večjo vlažnostjo. Če se oba sestavna deleža polimernega materiala in vode ( $\epsilon'_p$  in  $\epsilon'_v$ ) seštejeta vzporedno, velja enačba (6) [28, 29]:

$$\epsilon'_t = f_p \epsilon'_p + f_v \epsilon'_v \quad (6),$$

pri čemer je:

- $\epsilon'_t$  - popolna prepustnost ( $l$ ),
- $\epsilon'_p$  - prepustnost suhega polimera ( $l$ ),
- $\epsilon'_v$  - prepustnost vode ( $l$ ),
- $f_p$  - masni delež polimera ( $l$ ),
- $f_v$  - masni delež vode ( $l$ ).

Korelacija med masnim deležem polimernega materiala in vode je predstavljena z enačbo (7) [28, 29].

$$f_p + f_v = 1 \quad (7).$$

Rezultate, pridobljene s pomočjo metode DEA, se lahko primerja z rezultati metode LOD. Lahko zasledimo, da so si pri nižjih vsebnostih vlage rezultati podobni. Razlike se pojavijo pri višjih vsebnostih vlage. Aldrich in sodelavci za ta pojav domnevajo, da lahko voda v polimernih materialih obstaja kot kapljice znotraj polimernih kristalnih defektov ali kot posamezne molekule. Voda ustvarja medfazno polarizacijo, ki zmanjšuje njeno normalno polarizacijo. Manjša polarizacija povzroča manjšo dielektrično napetost in posledično zaznamo manjšo prisotnost vode [28, 29].

## 2.4 Sušenje polimernega materiala

Postopek sušenja vključuje štiri ključne elemente: toploto, pretok zraka, rosišče in čas sušenja. Toplota je glavni dejavnik pri zmanjševanju vlage v termoplastih. Ne glede na to, ali so polimerni materiali higroskopski ali nehigroskopski, uporaba toplote pomaga, da se molekule vode lažje premikajo, in oslabi sile, ki privlačijo vodo k higroskopskim polimernim verigam. Povišana temperatura sušenja je zaželena, saj poveča hitrost odstranjevanja vlage. Rosišče je temperatura, pri kateri vlaga v zraku začne kondenzirati. Uvajanje suhega zraka z nizkim rosiščem v material povzroči, da se molekule vlage znotraj kemijske strukture premaknejo na površino. Prisilni pretok zraka nato vlažen zrak odstrani in zamenja z novim, suhim zrakom. V primerih, kjer se uporablja sušilno/adsorpcijsko sredstvo, se vlažen zrak premakne in pripelje površinsko vlago do sušilnega sredstva, kjer se ujame. Vlažen zrak se nato s pomočjo sušilnih sredstev reciklira. Ključno je spremljati sušilna sredstva, saj se sčasoma nasičijo in jih je treba zamenjati. Čas sušenja je odvisen od vrste materiala in njegove začetne vsebnosti vlage. Polimerni material potrebuje dovolj časa, da sprostijo molekule

vlage pri segrevanju. V tabeli 4 so okvirno zapisane temperature in časi sušenja za nekatere polimerne materiale [30].

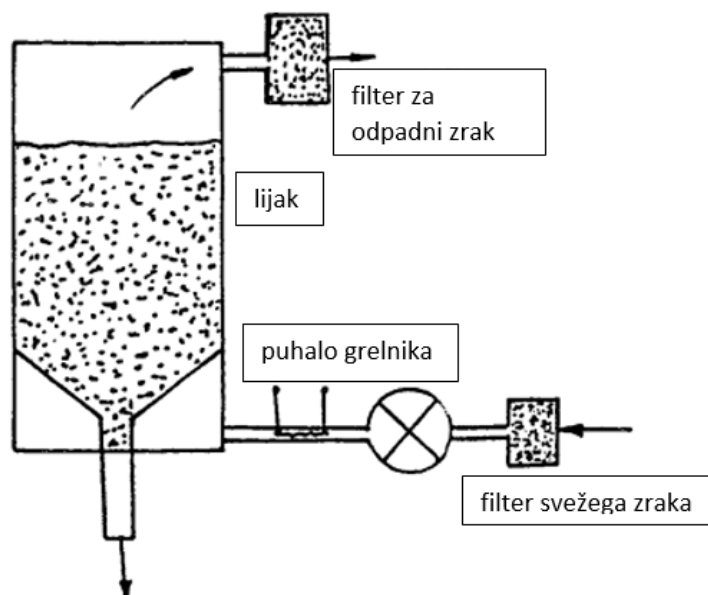
*Tabela 4: Priporočene temperature sušenja za številne termoplastične materiale [30]*

Material	Čas sušenja (h)	Temperatura sušenja (°C)
ABS	2–4	90
PA 6	2–4	85
PC	4	120
PE	1–2	70–80
PPS	2–3	150–170
PP	1–2	50–60
PS	1–2	70–80
PET	2–4	135
PVC	2	80
Termoplastičen elastomer (TPE)	1–2	100
Termoplastičen poliolefin (TPO)	1–2	50–60

Temperatura sušenja mora ostati pod temperaturo mehčanja ali taljenja materiala. To je težava pri amorfnih materialih, kjer je priporočena temperatura vstopnega zraka lahko razmeroma blizu točke mehčanja. Časi sušenja se gibljejo od dve do štiri ure, vendar ne smejo presegati osem do 12 ur. Temperatura in čas sušenja sta predpisana s strani dobavitelja materiala na podlagi njihovih raziskav za optimalno delovanje materiala. Pri previsokih temperaturah in daljših časih sušenja lahko pride do degradacije materiala, kar lahko povzroča nadaljnje težave [31].

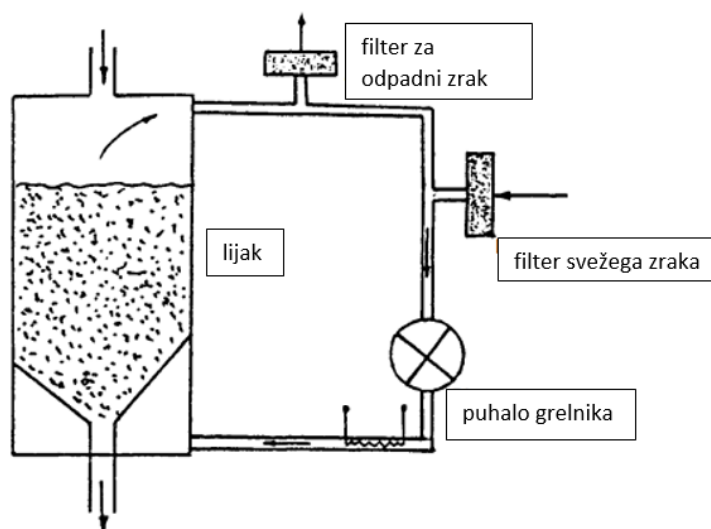
#### **2.4.1 Sušenje s toplim zrakom**

Vlaga lahko prihaja iz več virov. V nekaterih primerih jo je mogoče zlahka odstraniti z zmernim predgrevanjem, tik preden material vstavimo v lijak. To se doseže tako, da se topel zrak prepušča preko materiala z uporabo sušilnikov s toplim zrakom, ki je prikazan na sliki 4. Sušilniki s toplim zrakom so zasnovani za odstranjevanje površinske vlage iz nehigroskopskih materialov in za predgrevanje materiala pred obdelavo. To predgrevanje je še posebej koristno, ko je bil material shranjen zunaj v hladnih razmerah in se nato prinese v toplejše in bolj vlažne pogoje za obdelavo. Ti sušilniki so običajno sestavljeni iz dobro izoliranega lijaka s pritrjenim pihalom in grelnikom. Segret zrak teče skozi plast granul, običajno od spodaj navzgor, enakomerno segreva granule in hkrati odvaja vlago. Prednosti sušilnikov s toplim zrakom vključujejo nizke stroške enot, enostavno uporabo in čiščenje ter enostavno pritrnitev na brizgalne stroje. Obstajajo pa tudi nekatere slabosti, kot so odvisnost učinkovitosti sušenja od temperature rosišča (tj. vremena in podnebja), le zmerna učinkovitost za higroskopske smole, možnost onesnaženja okolja in granul ter visoka temperatura izhodnega zraka (40–60 °C) [10].



Slika 4: Sušilnik s toplim zrakom in svežim zrakom [10]

V sušilnikih s parcialno recirkulacijo se ne odvede vsega izpušnega zraka v atmosfero, ker še vedno vsebuje energijo. Namesto tega se reciklira 70–90 % izpušnega zraka. Svež zrak običajno predstavlja 10–30 % skupnega pretoka zraka, kar povečuje zmogljivost sušenja recikliranega zraka. Shema sušilnika je prikazana na sliki 5. Ti sušilniki so bolj energetsko učinkoviti kot odprti sušilniki, a delijo podobne prednosti in slabosti. Še posebej so primerni za nehigroskopske in rahlo higroskopske polimerne materiale [10].

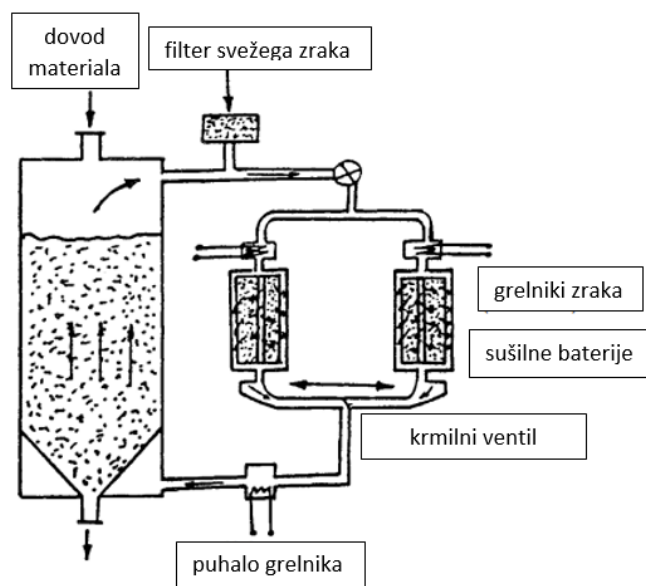


Slika 5: Sušilnik s parcialno recirkulacijo [10]

## 2.4.2 Sušenje s pomočjo adsorpcijskega sredstva

Pri higroskopskih polimernih materialih je vlaga v samem peletu. Odstranitev te vlage zahteva suh zrak in toploto. Sušilniki z adsorpcijskim sredstvom so prevladujoča tehnologija v industriji. V njih je medij za prenos toplote, običajno zrak, podvržen dodatni obdelavi za znižanje rosišča v sušilni komori, kjer se odstrani vlaga. Ta posušen zrak gre nato skozi grelno komoro in teče skozi fiksno plast zrnec od spodaj navzgor. Proces je prikazan na sliki 6. Sušilni materiali so lahko tekoči ali trdni, vsak ima svoje prednosti in slabosti. Najboljše sušilno sredstvo ima visoko adsorpcijsko sposobnost v vseh razponih relativne vlažnosti in se lahko regenerira pri nizki temperaturi [10].

Dve najpogosteje uporabljeni sušilni sredstvi sta silikagel in molekularno sito. Silikagel je zelo porozna sestavina z velikim številom praznin. To počne z adsorpcijo, kar pomeni, da se molekule vode zadržijo na površini silikagela. Ta odstrani več vlage glede na težo, ko je koncentracija vstopne vlage v zračnem toku visoka. Deluje dobro pri manjših temperaturah, pri višjih temperaturah pa lahko izgubi sposobnost adsorpcije. Pri visokih temperaturah lahko dejansko sprošča vlago v zrak. Zaradi fizikalnih lastnosti adsorpcijskega procesa se lahko silikagelska sušilna sredstva hitro napolnijo. Po napolnitvi njihova sposobnost odstranjevanja vlage ostane nizka in zelo konstantna. Molekularno sito najbolje deluje v pogojih nižje vstopne vlage. Vlaga oziroma molekule vode se zadržijo v strukturi (porah) sita. Sita so izdelana iz poroznih materialov, običajno so to aluminosilikatne spojine. Nedavno razvita polimerna sušilna sredstva vključujejo kombinacije, kot so glina- $\text{CaCl}_2$ , bentonit- $\text{CaCl}_2$ , raztopine  $\text{CaCl}_2$ . Kalcijev klorid pa je higroskopen in raztapljajoč, kar pomeni, da absorbira vlago in jo spremeni v tekočino. Podobno kot pri silikagelu je veliko boljša zmogljivost, ko je relativna vlažnost visoka [10, 31].



Slika 6: Sušilniki s adsorpcijskim sredstvom [10]

### 2.4.3 Sušenje z vakuumom

Za visoko higroskopske polimerne materiale so boljši sušilniki pri nizkem tlaku ali vakuumski sušilniki. Ti pospešijo proces sušenja plastičnega materiala z uporabo vakuuma, ki zniža temperaturo vrelišča vode s 100 °C na 56 °C. Vlaga se hitro odstrani iz segretega materiala, kar omogoča njegovo oblikovanje ali ekstrudiranje. Običajno ti sušilniki pri nizkem tlaku posušijo materiale v eni šestini časa, potrebnega za sušilnike s sušilnim sredstvom ali vročim zrakom. Uporaba vakuuma prinaša številne procesne in dobičkonosne prednosti v primerjavi s konvencionalnimi metodami sušenja. Krajši časi sušenja zmanjšujejo tveganje za degradacijo materiala, ki bi nastalo zaradi dolgotrajne izpostavljenosti povišanim temperaturam [32, 33].

Zaradi cene energije se razvijajo različni energetsko učinkoviti sušilniki. Med njimi so sušilniki z rotacijskimi kolesi. Prednost teh je nadzor rosišča, kar je koristna lastnost, saj odpravi prekomerno sušenje. Obstajajo tudi novejši sušilniki, ki uporabljajo sevalno toploto, ki imajo večjo zmogljivost sušenja kot standardne enote z vročim zrakom. Večina novejših vrst ima tudi omejitve glede velikosti, ki bi lahko omejile njihovo sposobnost tekmovanja s sušilnimi sušilniki v aplikacijah velikega obsega, kot je oblikovanje predoblik PET ali ekstrudiranje listov [10].

## 2.5 Vpliv vlage in sušenja na lastnosti polimernih materialov

### 2.5.1 Optične lastnosti

Na optične lastnosti polimernega materiala bolj kot vlaga vpliva sušenje. Med sušenjem je polimerni material podvržen termični degradaciji. Pri termični degradaciji molekule polimernega materiala reagirajo s kisikom v zraku, da tvorijo perokside, pri tej reakciji pa nastanejo molekularne strukture, ki povzročajo razbarvanje (rumeno obarvan granulata). Sprememba barve je razvidna iz slike 7. Spremembo barve med predelavo in sušenjem se lahko reši s pomočjo uporabe antioksidantov. Antioksidanti kljub temu ne morejo popolnoma preprečiti razbarvanja. Obstajajo tudi drugi načini zmanjšanja razbarvanja granulata, in sicer z uporabo nizke temperature sušenja in zmanjšanjem uporabe kisika med sušenjem. To lahko dosežemo z uporabo sušilnikov na dušik [34, 35].



*Slika 7: Sprememba barve zaradi razgradnje polimernega materiala na levi in barva polimernega materiala po odpravi defekta na desni [34]*

## 2.5.2 Reološke lastnosti

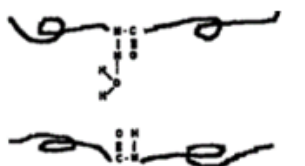
Indeks tečenja taline (MFI) je odvisen od številnih različnih dejavnikov, kot so njegova molekularna struktura, kemične vezi znotraj molekul, zamreženje, stopnje kristaliničnosti itd. Na variacijo vrednosti MFI polimernega materiala vpliva vsebnost vlage. Zaradi prisotnosti vlage v polimernem materialu lahko pride do velikih razlik v MFI [36]. Kadar materiali, kot so PET, PBT in PA, vsebujejo absorbirano vlago in se segrejejo na temperature, ki se uporabljajo za obdelavo taline, se lahko zaradi prisotnosti vode razgradijo. Primarni mehanizem razgradnje je hidroliza. Zaradi hidrolize pride do zmanjšanja molekulske mase polimernega materiala [37].

Znatno zmanjšanje molekulske mase pomeni, da se je precejšnja količina polimernih verig polimernega materiala pretrgala od svoje prvotne dolžine in med postopkom postala krajša. Ko se velika količina polimernih verig zlomi, postane stopnja prepletenosti med polimernimi verigami veliko manjša. Polimernim verigam se zato olajša premikanje in drsenje druga od druge. S tem se polimerne verige lažje premikajo – poveča se MFI. Višja kot je vsebnost vlage, bolj se polimerni material razgradi. Razlog za lažje lomljenje molekul polimernega materiala je, da voda deluje kot mehčalo (distančnik med verigami) [7, 37]. S sušenjem in odstranitvijo vode se MFI zmanjša, kar ponazarja slika 8. Znižanje MFI je največje pri sušenju na vsebnost vlage pod 0,2 % [38].

Brez vlage, visoka viskoznost (nizek MFI) zaradi H-vezi med posameznimi polimernimi verigami.



Prisotnost vlage, nizka viskoznost (visok MFI) zaradi cepitev vezi.



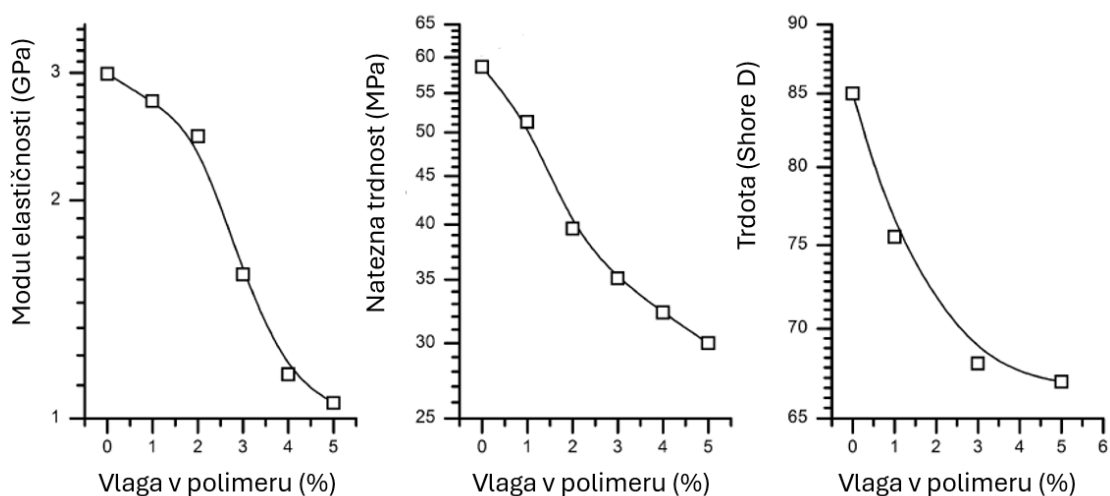
Slika 8: Shema vloge molekul  $H_2O$  pri vplivanju na H-vez v polimernem materialu PA6 [38]

## 2.5.3 Mehanske lastnosti

Količina absorbirane vode tako pred obdelavo kot pred mehanskim preizkusom povzroči spremembo mehanskih lastnosti [3, 5, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45]. Opazimo lahko povečanje raztezka ob pretrganju in rahlo zmanjšanje modula elastičnosti in

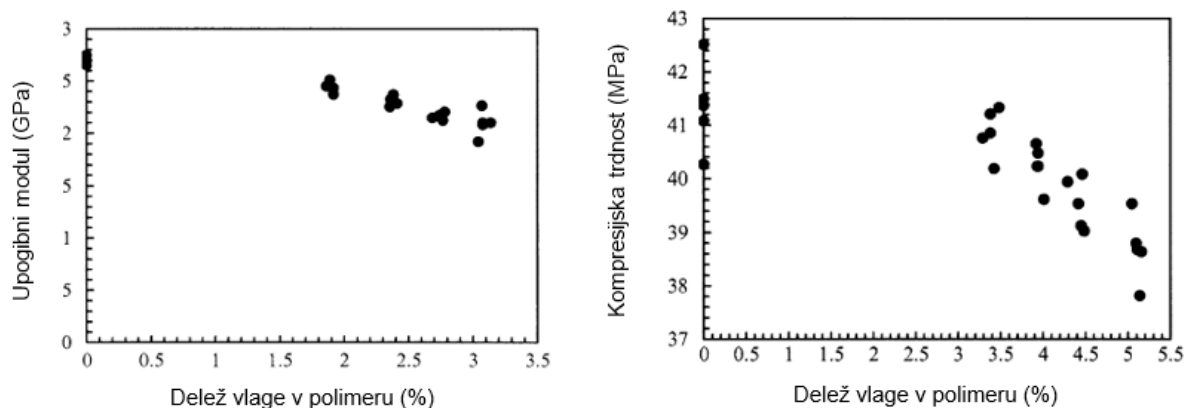
natezne trdnosti. Poslabšanje mehanskih lastnosti je prikazano na sliki 9. Natezna trdnost in modul elastičnosti se zmanjšata z večjo vsebnostjo vlage. Učinek vsebnosti vlage med predelavo je treba pripisati hidrolitični razgradnji z zmanjšanjem molekulske mase [7]. Študija, ki sta jo izvedla Alzamora Guzman in P Brøndsted, je pokazala 28,6-odstotno zmanjšanje natezne trdnosti pri vzorcih, testiranih v sobnih pogojih (50-odstotna relativna vlažnost (RH)), v primerjavi z vzorci, testiranimi v suhih pogojih (0-odstotna RH) [46].

Absorbirana vlaga v polimernem materialu, kot že omenjeno, deluje kot mehčalo. Poveča raztezek pri pretrganju za natezno testiranje. Pravzaprav je raztezek ob pretrganju mehanska lastnost, ki je odvisna od sprememb molekularne strukture, od sprememb morfologije in možne prisotnosti vode. Raztezek ob pretrganju se povečuje z večanjem količine vlage [7]. Ta učinek je lahko drugačen, če imamo kompozit. Pri kompozitih lahko opazimo zmanjšanje raztezka zaradi vpliva vlage na medfazni sloj matrica-vlakno. Vlaga zavira nastanek dobrega medsebojnega sloja med matrico polimernega materiala in vlakni [47]. Molekule vode, ki vstopajo v matrico, pospešijo pokanje materiala, kar vodi do zmanjšanja natezne trdnosti [41]. Ko voda doseže vlakno, je to najslabši scenarij glede razgradnje, saj vodi do napetostne korozije (statične utrujenosti) v vlaknu [46].



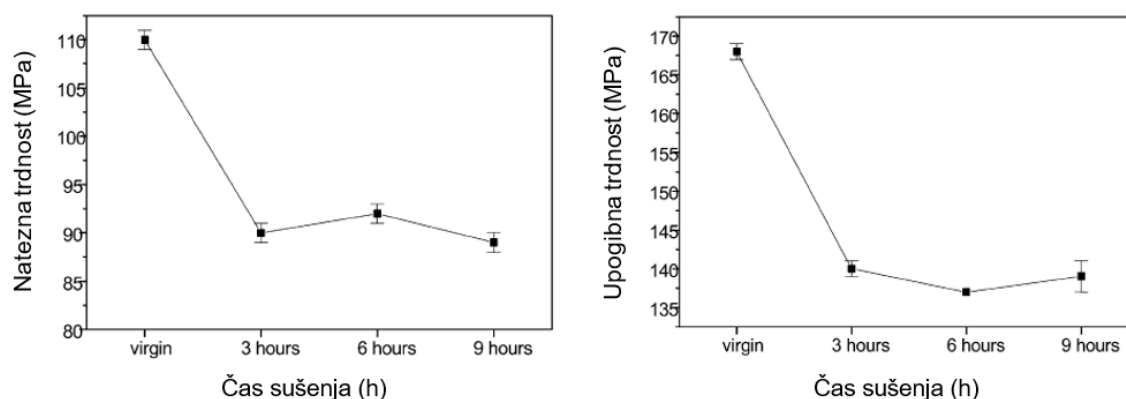
Slika 9: Učinek vlage v kompozitu PC/nenasičene poliestrske smole (UPE) [43]

Podobno kot natezna trdnost se zmanjšata tudi upogibna in tlačna trdnost. Zabeležena zmanjšanja upogibne trdnosti in modula so lahko tudi posledica plastifikacije matrice, povezane z motnjami in zlomom Van der Waalsovih sil med verigami. Študija Huanga in sodelavcev kaže, da je zmanjšanje veliko večje pri vsebnosti vlage nad 3 %, kar je razvidno s slike 10 [47].



Slika 10: Sprememba upogibnega modula in kompresijske trdnosti z naraščanjem deleža vlage v polimernem materialu [47]

Vlaga ni edini vzrok za poslabšanje mehanskih lastnosti. Ko se polimerni material posuši, lahko pride do hidrolitske ali toplotne razgradnje. Do hidrolitske razgradnje pride pri visokih temperaturah in visoki stopnji vlažnosti. Molekule vode se vežejo s polimernimi verigami. Pri dolgih časih sušenja pride do toplotne razgradnje polimernega materiala, hkrati pa tudi k nepotrebnemu porabi energije, ki podraži proces predelave. Na sliki 11 sta predstavljeni natezna trdnost in upogibna trdnost v odvisnosti od časa sušenja. Lahko opazimo, da prekomerno sušenje zmanjšuje obe lastnosti. V obeh primerih razgradnja polimernega materiala pomeni cepitev polimernih verig in posledično zmanjšanje molekulske mase polimernega materiala ali v primeru kompozitov zmanjšanje dolžine vlaken [12].



Slika 11: Natezna in upogibna trdnost v odvisnosti od časa sušenja za PA6, ojačeni z recikliranimi steklenimi vlakni [12]

Običajno opažamo zmanjšanje udarne žilavosti zaradi vlage. To prispeva k razpoku polimernega materiala. Pri kompozitih je lahko posledica diskontinuitete kompozitov s kratkimi vlakni, kar povzroči zmanjšanje homogenosti materiala in morebitne medfazne defekte. Defekti lahko vodijo do slabega prenosa napetosti med vlakni in polimerno

matrico. Medfazna napaka se lahko pojavi v obliki praznine, ki je predstavljena na sliki 12. Na tem predelu ni medfaznega stika med matrico in vlaknom, kar pomeni, da lahko v tej točki pride do defekta (razpoke). Torej imamo šibko medfazno adhezijo med vlaknom in matrico. Zanimivo je, da lahko z višjo vsebnostjo vlage opazimo tudi rahlo izboljšanje udarne žilavosti kompozitnih materialov. Razlog je, ker se molekule vode upirajo energiji udarca [41].

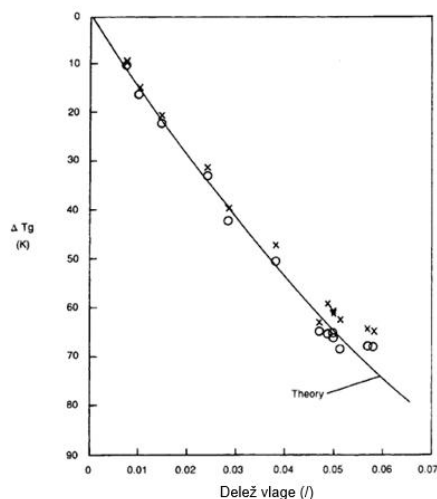


*Slika 12: Nastanek praznine kot posledica ujete vlage v polimernem kompozitu UPE/metil etil keton peroksidi (MEKP)/bazaltna vlakna [41]*

#### 2.5.4 Toplotne lastnosti

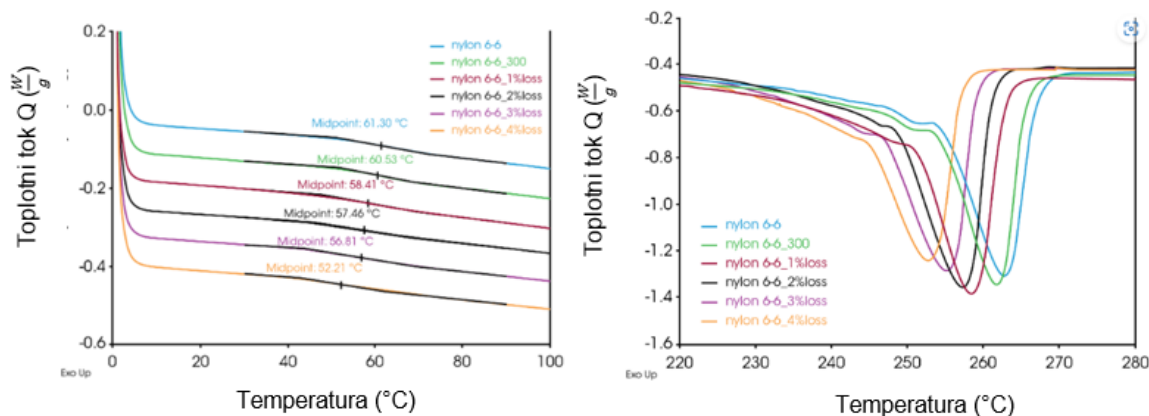
Toplotne lastnosti polimernega materiala (kot sta temperatura steklastega prehoda ( $T_g$ ) in temperatura tališča ( $T_m$ )) so zelo občutljive na molekulsko maso in porazdelitev molekulske mase. Na molekulsko maso in njeno porazdelitev močno vplivata prisotnost vode ali prekomerno sušenje polimernih granul [48, 49].

$T_g$  pogosto označuje temperaturni prag oznake uporabnosti z naglo spremembo nekaterih mehanskih lastnosti. To še posebej velja za popolnoma amorfne materiale in katero koli sredstvo, na primer vodo, ki lahko povzroči znatno zmanjšanje  $T_g$ . Običajno lahko voda, ki deluje kot mehčalo pri nizki koncentraciji, povzroči znižanje  $T_g$  za 15–20 °C v primerjavi z vrednostjo 4–5 °C za običajne polimerne materiale, plastificirane z organskimi razredčili. Zmanjšanje  $T_g$  glede na vsebnost vlage je prikazano na sliki 13. S sušenjem se lahko  $T_g$  vrne na prvotno vrednost. Pri nižji temperaturi sušenja je  $T_g$  konstanten, kljub nenehnemu zmanjševanju vsebnosti vode. Vendar nad kritično temperaturo začne linearno naraščati z nadaljnjim zmanjševanjem vsebnosti vode. Absorbirano vodo, kot smo že omenili, lahko razdelimo na dva dela, in sicer na prosto vodo in vezano vodo. Vezano vodo lahko odstranimo iz polimernega materiala le pri višji temperaturi segrevanja.  $T_g$  je linearno odvisna od količine vezane vode. Prosta voda ima zanemarljiv vpliv na  $T_g$  in jo je mogoče popolnoma odstraniti pri nižjih temperaturah segrevanja [44, 48, 49, 50].



Slika 13: Sprememba  $T_g$  glede na vsebnost vlage za amorfni poliamid [48]

Prekomerno sušenje lahko povzroči nasprotni učinek, kjer se polimerni material lahko razgradi. Na primer  $T_g$  razgrajenih vzorcev PA66 so se premaknili k nižjim temperaturam z naraščajočimi stopnjami razgradnje zaradi prekomernega sušenja. To vidimo na sliki 14 [51].



Slika 14:  $T_g$  in vrhovi taljenja PA66 z različnimi stopnjami razgradnje [51]

Rezultati so predstavljeni tudi v tabeli 5. Vidimo lahko, da lahko razgradnja zmanjša  $T_g$  za 15 % in  $T_m$  za skoraj 5 % [51].

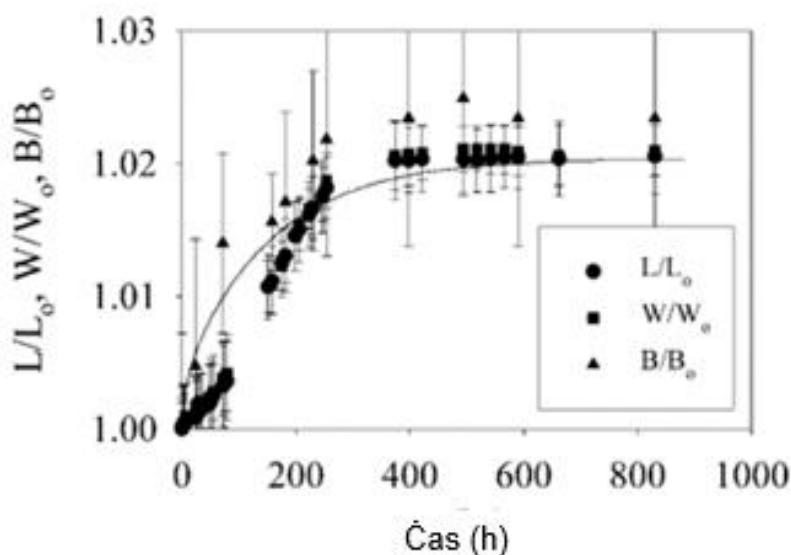
Tabela 5: Stopnja vpliva razgradnje na  $T_g$  in  $T_m$  PA66 [51]

Stopnja degradacije	$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)
PA66	61,30	252,6
1 %	58,41	248,8
2 %	57,46	246,3
3 %	56,81	244,1
4 %	52,21	241,5

Zmanjšanje  $T_g$  je lahko posledica cepitve verige in zmanjšane molekulske mase med toplotno razgradnjo. Naključni razrez verige je povzročil verige z nižjo molekulsko maso in povečal porazdelitev molekulske mase. Zmanjšanje molekulske mase je povečalo molekularno mobilnost polimerne verige in s tem znižalo  $T_g$ . Enak trend je bil opažen tudi pri temperaturi taljenja [51].

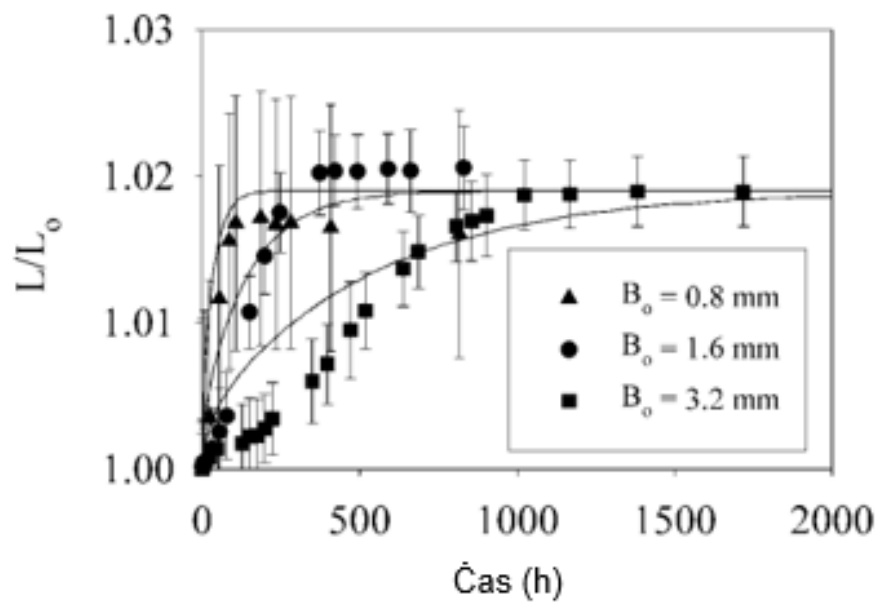
### 2.5.5 Dimenzijske lastnosti

Dimenzije vzorcev polimernih materialov se spremenijo, ko absorbirajo vlago. Dimenzijske spremembe zaostajajo za absorpcijo vode, kar je razvidno iz kontrastnih časovno odvisnih krivulj. Tako nabrekanje kot tudi absorpcija mase sta se ustavila hkrati. Medtem ko je krivulja sorpcije sprva kazala linearno vedenje, preden se je izravnala, je krivulja nabrekanja sledila sigmoidnemu ali S-obliki vzorcu. Sprememba dimenzije je razvidna s slike 15, kjer kaže da so se plošče izotropno razširile. Pri absorpciji vlage najprej nabrekne zunanji sloj. Sprememba dimenzije je omejena s tršim, bolj masivnim jedrom [52].



Slika 15: Razmerja dolžine, širine in debeline ( $L/L_0$ ,  $W/W_0$  in  $B/B_0$ ) v odvisnosti od časa za iste 1,6 mm debele stisnjeno oblikovane plošče PA6, potopljene v vodo [52]

Debelina vzorca vpliva na hitrost spremembe dimenzije. Najtanjše plošče so rasle najhitreje, najdebelejše pa najpočasneje, vendar so vse dosegle enako ravnotežno dolžino  $r$ , kar je razvidno s slike 16 [52].



Slika 16: Razmerje absorpcije dolžine ( $L/L_0$ ) v odvisnosti od časa za plošče PA6 različnih debelin ( $B_0$ ), potopljene v vodo pri sobni temperaturi [52]

### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

#### 3.1 Uporabljeni materiali

Za izvedbo testov smo uporabili:

- recikliran polipropilen (rPP znamke Braskem CG70, proizvajalca Braskem Netherlands B.V., Nizozemska), dobavilo ga je podjetje Tehnos v obliki njihovega industrijskega recyklata,
- recikliran poliamid 66 s 15-odstotnimi steklenimi vlakni (rPA66 GF15 znamke BASF Ultramid A3WG3, proizvajalca Badische Anilin- und Sodafabrik, Nemčija), dobavilo ga je podjetje O.P.S. Breznik v obliki njihovega industrijskega recyklata,
- recikliran poliamid 6 s 50-odstotnimi steklenimi vlakni (rPA6 GF50 Lanxess Durethan BKV50H3.0, proizvajalca Envalior, Nemčija), dobavilo ga je podjetje Turnaplast v obliki njihovega industrijskega recyklata,
- recikliran polietilen tereftalat glikol (rPETG Caracol, dobavitelja Caracol, Italija),
- epoksi, ojačen z recikliranimi steklenimi vlakni (rGRP), zmleti odpad lopatic vetrnih elektrarn, dobavitelja Greenthesiis,
- steklena vlakna (GF),
- polipropilen grafitiran malein anhidrid (PP-g-MAH),
- stiren-etilen-butilen-stiren grafitiran anhidrid (SEBS-g-MAH),
- stiren malein anhidrid s 30-odstotnimi steklenimi vlakni (SMA: XILOY IG360),
- antioksidant (AT 10 - ANTIOSSIDANTE AT 10\_REV003),
- kompatibilizator Kuramiron (KURAMIRON U TU-S5265),
- dodatek TECHNOL2 (TECHNOL1-FTPO1-FTPO6, steklena vlakna z nenasičeno poliestrsko smolo, presejana frakcija z velikostjo delcev pod 125 µm).

V tabeli 6 so predstavljene količine komponent za rPP.

*Tabela 6: Vsebnost posameznih komponent v vzorcih s rPP*

Vzorec	rPP (%)	rGFRP (%)	AT (%)	GF (%)	PP-g-MAH (%)	TU (%)
rPP Vismec AT	64,5	23	0,5	7	4	1
rPP Memmert AT	64,5	23	0,5	7	4	1

V tabeli 7 so predstavljene količine komponent za rPA66 GF15.

*Tabela 7: Vsebnost posameznih komponent v vzorcih z rPA66 GF15*

Vzorec	rPA66 GF15 (%)	rGFRP (%)	GF (%)	AT (%)	XILOY (%)
rPA66 GF15 AT Vismec	62,7	30	7	0,3	0
rPA66 GF15 AT Memmert	62,7	30	7	0,3	0
rPA66 GF15 AT XILOY Vismec	61,7	30	7	0,3	1
rPA66 GF15 AT XILOY Memmert	61,7	30	7	0,3	1

V tabeli 8 so predstavljene količine komponent za rPA6 GF50.

*Tabela 8: Vsebnost posameznih komponent v vzorcih s rPA6 GF50*

Vzorec	rPA6 GF50 (%)	rGFRP (%)	GF (%)	XILOY (%)	AT (%)	SEBS-g-MAH (%)
rPA6 GF50 AT Vismec	82,7	10	7	0	0,3	0
rPA6 GF50 AT Memmert	82,7	10	7	0	0,3	0
rPA6 GF50 AT XILOY Vismec	78,7	10	7	2	0,3	2
rPA6 GF50 AT XILOY Memmert	78,7	10	7	2	0,3	2

V tabeli 9 so predstavljene količine komponent za rPETG.

*Tabela 9: Vsebnost posameznih komponent v vzorcih s rPETG*

Vzorec	rPETG (%)	TECHNOL2 (%)	TU (%)
rPETG TEC20 TU2 Vismec	78	20	2
rPETG TEC20 TU2 Memmert	78	20	2
rPETG TEC25 TU2,5 Vismec	72,5	25	2,5
rPETG TEC25 TU2,5 Memmert	72,5	25	2,5
rPETG TEC30 TU3 Vismec	67	30	3
rPETG TEC30 TU3 Memmert	67	30	3

### 3.2 Priprava vzorcev

Pred kompavndiranjem smo materiale sušili, in sicer:

- rPP pri 80 °C do vlažnosti 0,025,
- rPA66 pri 80 °C do vlažnosti 0,300 %,
- rPA6 pri 80 °C do vlažnosti 0,300 %,
- rPETG pri 70 °C do vlažnosti 0,025 %.

Sušenje je potekalo v dveh sušilnikih. Prvi je sušilnik Memmert UFE 500, kjer se je za posamezen material nastavila temperatura sušenja. Material se je na pladnjih vstavil v sušilno komoro. Drugi sušilnik Vismec Drywell 14 touch, kjer se je za material izbral predhodno pripravljen program. Material se je vstavil v 15 L silos. Vlago smo izmerili pred in po sušenju. Zasedovali smo čas sušenja in nastavljeno temperaturo.

Programi v sušilniku Vismec za posamezen material so sledeči:

- PP; nasipna gostota 0,50 kg/L, pretok zraka 2,2 m<sup>3</sup>/kg, rosišče -10 °C, temperatura sušenja 80 °C in čas sušenja 120 min,
- PETG; nasipna gostota 0,60 kg/L, pretok zraka 3,7 m<sup>3</sup>/kg, rosišče -40 °C, temperatura sušenja 65 °C in čas sušenja 360 min,
- PA66; nasipna gostota 0,64 kg/L, pretok zraka 2,0 m<sup>3</sup>/kg, rosišče -40 °C, temperatura sušenja 80 °C in čas sušenja 300 min,
- PA6; nasipna gostota 0,63 kg/L, pretok zraka 2,0 m<sup>3</sup>/kg, rosišče -40 °C, temperatura sušenja 80 °C in čas sušenja 300 min.

Pri kompavndiranju smo materiale in dodatke zmešali in jih ekstrudirali na dvopolžnem ekstruderju Labtech LTE 20-44. Premer polža je 20 mm, razmerje L/D 44 : 1. Vzorce za posamezne materiali smo ekstrudirali pri različnih temperaturah:

- temperature od lijaka do šobe za rPP: 165, 170, 175, 180, 185, 185, 185, 190, 190 in 190 °C, obrati ekstrudiranja: 300 min<sup>-1</sup>,
- temperature od lijaka do šobe za rPA66: 250, 260, 265, 270, 275, 275, 275, 280, 280, 280 in 280 °C, obrati ekstrudiranja: 200 min<sup>-1</sup>,
- temperature od lijaka do šobe za rPA6: 250, 260, 265, 270, 275, 275, 275, 280, 280, 280 in 280 °C, obrati ekstrudiranja: 200 min<sup>-1</sup>,
- temperature od lijaka do šobe za rPETG: 180, 190, 195, 200, 205, 205, 205, 210, 210, 200 in 200 °C, obrati ekstrudiranja: 400 min<sup>-1</sup>.

Granulat smo po ekstrudiranju vodili skozi vodno kopel in granulirali na pelete dolžine okoli 5 mm in premera okoli 2 mm. Granulat smo nato sušili v Vismecu in Memmertu, in sicer:

- rPP pri 80 °C do vlažnosti 0,025,
- rPA66 pri 80 °C do vlažnosti 0,300 %,
- rPA6 pri 80 °C do vlažnosti 0,300 %,
- rPETG pri 70 °C do vlažnosti 0,025 %.

Nato smo nabrizgali testne vzorce po ISO 527 debeline 2 mm in vzorce za ISO 178 dimenzij 80 × 10 × 4 mm, ti so predstavljeni na sliki 11. Brizganje je bilo izvedeno na brizgalnem stroju Krauss Maffei 50-180 CX s premerom polža 30 mm. Uporabljeni so bili štiri različni materiali:

- rPP (rPP znamke Braskem CG70, proizvajalca Braskem Netherlands B.V., Nizozemska). Parametri in temperatura brizganja so predstavljene v tabelah 10 in 11.

*Tabela 10: Parametri brizganja za rPP*

Parameter	Vrednost
Protitlak plastificiranja (bar)	15
Obrati plastificiranja (min <sup>-1</sup> )	60
Pot plastificiranja (mm)	18 (dekompresija 1 mm)
Naknadni tlak (bar)	100/600/300
Čas trajanja naknadnega tlaka (s)	1/10/2
Hitrost brizganja (mm/s)	50; zadnji 1 mm 20
Točka preklopa (mm)	5
Čas hlajenja (s)	10
Temperatura orodja (°C)	25

*Tabela 11: Temperatura brizganja za rPP*

Tšoba (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>1</sub> (°C)
190	190	185	180	175

- rPA66 (rPA66 GF15 znamke BASF Ultramid A3WG3, proizvajalca Badische Anilin- und Sodafabrik, Nemčija). Parametri in temperatura brizganja so predstavljeni v tabelah 12 in 13.

Tabela 12: Parametri brizganja za rPA66

Parameter	Vrednost
Protitlak plastificiranja (bar)	15
Obrati plastificiranja (min <sup>-1</sup> )	60
Pot plastificiranja (mm)	18 (dekompresija 1 mm)
Naknadni tlak (bar)	100/600/300
Čas trajanja naknadnega tlaka (s)	1/11/2
Hitrost brizganja (mm/s)	50; zadnji 1 mm 20
Točka preklopa (mm)	5
Čas hlajenja (s)	10
Temperatura orodja (°C)	80

Tabela 13: Temperatura brizganja za rPA66

T <sub>Soba</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>1</sub> (°C)
280	280	275	270	265

- rPA6 (rPA6 Lanxess Durethan BKV50H3.0, proizvajalca Envalior, Nemčija). Parametri in temperatura brizganja so predstavljeni v tabelah 14 in 15.

Tabela 14: Parametri brizganja za rPA6

Parameter	Vrednost
Protitlak plastificiranja (bar)	15
Obrati plastificiranja (min <sup>-1</sup> )	60
Pot plastificiranja (mm)	18 (dekompresija 1 mm)
Naknadni tlak (bar)	100/600/300
Čas trajanja naknadnega tlaka (s)	1/11/2
Hitrost brizganja (mm/s)	50; zadnji 1 mm 20
Točka preklopa (mm)	5
Čas hlajenja (s)	10
Temperatura orodja (°C)	80

Tabela 15: Temperatura brizganja za rPA6

T <sub>Soba</sub> (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>1</sub> (°C)
280	280	275	270	265

- rPETG (rPETG Caracol, dobavitelja Caracol, Italija). Parametri in temperatura brizganja so predstavljeni v tabelah 16 in 17.

*Tabela 16: Parametri brizganja za rPETG*

Parameter	Vrednost
Protitlak plastificiranja (bar)	15
Obrati plastificiranja (min <sup>-1</sup> )	60
Pot plastificiranja (mm)	18 (dekompresija 1 mm)
Naknadni tlak (bar)	100/600/300
Čas trajanja naknadnega tlaka (s)	1/10/2
Hitrost brizganja (mm/s)	50; zadnji 1 mm 20
Točka preklopa (mm)	5
Čas hlajenja (s)	10
Temperatura orodja (°C)	25

*Tabela 17: Temperatura brizganja za rPETG*

Tšoba (°C)	T <sub>4</sub> (°C)	T <sub>3</sub> (°C)	T <sub>2</sub> (°C)	T <sub>1</sub> (°C)
245	240	235	230	225

3D-tiskanje je bilo izvedeno na 3D-tiskalniku Tumaker Pro Dual Direct Drive. Natisnili smo testne vzorce po ISO 527 debeline 2 mm in vzorce za ISO 178 dimenzij 80 × 10 × 4 mm iz rPETG materiala. Parametri in temperatura tiskanja za vzorce ISO 527 so predstavljeni v tabeli 18.

*Tabela 18: Parametri tiskanja za vzorce po ISO 527*

Parameter	Vrednost
Tmize (°C)	80
Tšobe (°C)	235
Tkomore (°C)	115
Hitrost tiskanja (mm/min)	3000
Korekcija hitrosti (%)	100
Višina sloja (mm)	0,2
Vrsta zapolnitve	Pravokotna
Zapolnitev (%)	100
Hitrost ventilatorja (%)	0
Obrati polža (min <sup>-1</sup> )	650

Parametri za vzorce ISO 178 so predstavljeni v tabeli 19.

*Tabela 19: Parametri tiskanja za vzorce po ISO 178*

Parameter	Vrednost
Tmize (°C)	80
Tšobe (°C)	238
Tkomore (°C)	118
Hitrost tiskanja (mm/min)	2400
Korekcija hitrosti (%)	100
Višina sloja (mm)	0,2
Vrsta zapolnitve	Poravnana
Zapolnitev (%)	100
Hitrost ventilatorja (%)	50
Obrati polža (min <sup>-1</sup> )	650

### 3.3 Metode preiskav

#### 3.3.1 Merjenje vsebnosti vlage

Za natančno določanje vlažnosti materialov se uporablja računalniško podprta analizna naprava, ki omogoča sušenje pri konstantnih temperaturah 100 °C, 130 °C in 160 °C. S tem postopkom odstranimo vlago iz materiala in ga posušimo do konstantne mase.

Za določanje vsebnosti vlage smo uporabili analizator vlage Mettler Toledo HX 204, Moisture Analyzer. Vlago smo merili vsako uro od začetka sušenja.

#### 3.3.2 Merjenje nateznih lastnosti

Natezni preizkus določa ključne lastnosti materiala, kot so natezna trdnost (do preloma), natezni E modul, raztezek pri natezni trdnosti in raztezek pri prelomu, izraženi v odstotkih. S pomočjo teh lastnosti lahko določimo sposobnost materiala, da prenese natezne obremenitve. Natezna trdnost predstavlja najvišjo napetost, ki jo material lahko prenese pred prelomom, natezni E modul pa opisuje togost materiala oziroma njegovo odpornost proti elastični deformaciji. Poleg tega je pomembna tudi sposobnost materiala, da se deformira, ne da bi se zlomil, kar se izraža kot raztezek. Materiali z visokim raztezkom so bolj duktilni in lahko prenesejo večje deformacije pred prelomom, medtem ko se materiali z nizkim raztezkom pogosto prelomijo brez znatne deformacije.

Postopek merjenja nateznih lastnosti je standardiziran, pri čemer se najpogosteje uporablja standard ISO 527, ki opisuje splošna načela za določanje nateznih lastnosti polimernih materialov. Vzorec določene velikosti se vpne v trgalni stroj, kjer nanj delujemo s konstantno hitrostjo raztezanja čeljusti, pri čemer se merita sila (F) in raztezek ( $\Delta L$ ) vse do preloma vzorca. Vrednosti se beležijo skozi celoten preizkus in

so običajno izražene kot napetost (sila na enoto površine –  $\sigma$ ) in deformacija (odstotek spremembe dolžine –  $\varepsilon$ ). Napetost izračunamo z deljenjem sile s presečno površino vzorca, deformacijo pa z deljenjem spremembe dolžine z začetno dolžino vzorca. Te vrednosti so nato prikazane na grafu XY, imenovanem krivulja napetost-deformacija, iz katere lahko razberemo natezne lastnosti materiala. Za napetost se meritve sile delijo s površino preseka vzorca, kar je razvidno iz enačbe (8). Deformacija pa je izračunana po enačbi (9), kjer se sprememba dolžine deli z začetno dolžino vzorca.

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (8),$$

pri čemer je:

- $\sigma$  - natezna napetost ( $\frac{N}{m^2}$ ),
- $F$  - sila (N),
- $A$  - površina ( $m^2$ ).

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L} \quad (9),$$

pri čemer je:

- $\varepsilon$  - deformacija (/),
- $\Delta L$  - sprememba dolžine (mm),
- $L$  - dolžina (mm).

S pomočjo teh dveh podatkov lahko izračunamo natezni E oziroma Youngov modul, ki predstavlja mehansko lastnost materiala in meri njegovo togost. Opredeljen je kot razmerje med natezno napetostjo in ustrezno deformacijo pri elastični deformaciji materiala. Izračun je prikazan z enačbo (10).

$$E_t = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (10),$$

pri čemer je:

- $E_t$  - natezni E modul/Youngov modul (Pa),
- $\sigma$  - natezna napetost ( $\frac{N}{m^2}$ ),
- $\varepsilon$  - deformacija (/).

Za izvajanje nateznih preizkusov smo uporabili trgalni stroj SHIMADZU AG-X. Za vsak vzorec je bilo opravljenih pet meritev po standardu ISO 527.

### 3.3.3 Merjenje upogibnih lastnosti

Upogibne lastnosti materiala so pomembne za oceno njegove sposobnosti, da prenese sile, ki povzročajo ukrivljanje ali upogibanje. Ključni parametri, kot sta upogibna trdnost in upogibni modul, določajo, kako se material upira upogibanju pod

obremenitvijo. Materiali z visokim upogibnim modulom so bolj togi, medtem ko materiali z nižjim modulom lažje prenesejo večje deformacije brez zloma.

Upogibni testi se uporabljajo za določanje upogibnih lastnosti materiala. Pri tem se material položi vodoravno na dve podporni točki, nato pa se nanj skozi eno ali dve kontaktni točki deluje s silo, vse dokler vzorec ne odpove. Imamo 3- ali 4-točkovni upogibni test, ki se izvajata skladno s standardom ISO 178. Ta standard opisuje metodo za proučevanje upogibnega obnašanja preizkusnih vzorcev ter določanje upogibne trdnosti, upogibnega E modula in drugih parametrov razmerja med upogibno napetostjo in deformacijo pod določenimi pogoji. Podobno kot pri nateznih testih lahko izračunamo upogibno napetost, raztezek in upogibni E modul, ki meri nagnjenost materiala k upogibanju. Enačba za upogibni modul je predstavljena z enačbo (11).

$$E_f = \frac{L_{pod}^3 F}{4w_u h_u^3 d} \quad (11),$$

pri čemer je:

- $E_f$  - upogibni modul ( $\frac{N}{m^2}$ ),
- $L_{pod}$  - razdalja med obema zunanjsima podporama (m),
- $F$  - sila (N),
- $w_u$  - višina vzorca (m),
- $h_u$  - širina vzorca (m),
- $d$  - upogib zaradi obremenitve  $F$  na sredini nosilca (m).

Za izvajanje upogibnih preizkusov smo uporabili trgalni stroj SHIMADZU AG-X. Za vsak vzorec je bilo opravljenih pet meritev po ISO 178.

### 3.3.4 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Dinamična mehanska analiza je uporabna za proučevanje viskoelastičnih lastnosti materialov, kot so polimerni materiali, gume, kompoziti in drugi. Lastnosti vključujejo tako elastične (shranjevanje energije) kot viskozne (izguba energije) komponente. Z merjenjem modulov, kot sta dinamični E modul ( $E'$ ) in modul izgub ( $E''$ ), je mogoče dobiti vpogled v obnašanje materiala pod obremenitvijo. Tehnika se pogosto uporablja za določanje prehodnih temperatur, kot je temperatura steklastega prehoda ( $T_g$ ), tališče ( $T_m$ ) in drugi toplotni prehodi. Omogoča tudi analizo, kako se material odziva na različne frekvence obremenitve, kar je pomembno za oceno njegove dolgotrajne zmogljivosti in odpornosti v dinamičnih okoljih. Za analizo se uporablja ISO 6721 in je eden najpogostejše uporabljenih preizkusnih standardov za izvajanje DMA materialov v napetosti pri frekvencah, običajno do 100 Hz.

Analiza je bila opravljena na dinamičnem mehanskem analizatorju Perkin Elmer, DMA 8000. Vzorce PP smo segrevali pri 2 °C/min od 25 do 175 °C, ABS smo segrevali pri 2 °C/min od 25 do 150 °C, PA6 smo segrevali pri 2 °C/min od 25 do 220 °C in PA66

smo segrevali pri 2 °C/min od 25 do 250 °C v zračni atmosferi. Za vse vzorce sta bili uporabljeni frekvenca 1 Hz in amplituda 20 µm.

### 3.3.5 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Diferenčna dinamična kalorimetrija je tehnika toplotne analize, ki meri toplotni tok v vzorec ali iz njega kot funkcijo temperature ali časa, medtem ko je vzorec izpostavljen nadzorovanemu temperaturnemu programu. DSC meri hitrost toplotnega pretoka in primerja razliko med hitrostjo toplotnega pretoka preizkusnega vzorca in znanih referenčnih materialov. Iz termograma lahko določimo različne toplotne lastnosti vzorca, kot so  $T_g$ ,  $T_m$ , temperatura kristalizacije ( $T_c$ ) in specifična toplota pri konstantnem tlaku ( $C_p$ ). Na podlagi teh podatkov dobimo informacije o toplotnem obnašanju, čistosti in stabilnosti materiala. Za analize se uporablja standard ISO 11357.

Analizo DSC smo opravili na diferenčnem dinamičnem kalorimetru Mettler Toledo, DSC 2 v atmosferi dušika (20 ml/min), kjer smo temperaturo vzorca za PP zviševali od -50 do 210 °C, za ABS od 0 do 180 °C, za PA6 od 0 do 280 °C in za PA66 od 0 do 290 °C. Pri hitrosti segrevanja 10 K/min smo vzorce držali v staljenem stanju 5 minut, da smo izbrisali njihovo toplotno zgodovino. Po hlajenju pri hitrosti 10 K/min smo vzorce PP ponovno segreli na 210 °C, ABS na 180 °C, PA6 na 280 °C in PA66 na 290 °C pri hitrosti 10 K/min.

### 3.3.6 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrična analiza je metoda, ki omogoča spremljanje mase vzorca kot funkcijo temperature ali časa, medtem ko je vzorec izpostavljen natančno nadzorovani temperaturi in atmosferi. Gre za tehniko, kjer se ob spremembi temperature masa materiala spreminja, kar prikažemo z grafom, ki prikazuje povezavo med spremembo mase in temperature oziroma časa. S TGA lahko analiziramo različne toplotne lastnosti materialov, kot so vsebnost hlapljivih snovi v polimernih materialih (vlaga, ostanki topil, mehčala), količina anorganskih dodatkov in odpornost na oksidacijo. Za analizo se uporablja ISO 11358. Ta določa splošne pogoje za analizo polimernih materialov z uporabo termogravimetričnih analiz.

TGA je bila izvedena na termogravimetričnem analizatorju Perkin Elmer, TGA 4000. Analiza za PP in PETG je bila izvedena v atmosferi dušika (20 ml/min) od 40 do 550 °C s hitrostjo segrevanja 10 K/min in 20 minut v kisikovi atmosferi (20 ml/min) pri 550 °C. Analiza za PA66 in PA6 je bila izvedena v atmosferi dušika (20 ml/min) od 40 do 700 °C s hitrostjo segrevanja 10 K/min in 20 minut v kisikovi atmosferi (20 ml/min) pri 700 °C.

### 3.3.7 Merjenje udarne žilavosti po Charpyju

Preizkus udarne žilavosti meri energijo, potrebno za povzročitev preloma materiala, izraženo v joulih na kvadratni meter ( $J/m^2$ ). Charpyjev udarni test se uporablja za določanje žilavosti materialov in se izvaja po standardu ISO 179, ki določa metodo za merjenje udarne žilavosti polimernih materialov pod določenimi pogoji. Vzorci za udarni preizkus lahko vključujejo različne konfiguracije zarez, kot so V-zareze, U-zareze, zareze s ključavnico in vzorci brez zarez.

Udarni testi so bili izvedeni na nihalni preizkusni opremi Dongguan Liyi znamke LY-XJJD5 v skladu z ISO 179. Razdalja med nosilci je bila 60 mm, za meritve PP, PA66 in PA6 je bilo uporabljeno 5 J kladivo na vzorcih brez zarez in 1 J kladivo na vzorcih z zarezo. Za PETG je bilo uporabljeno 4 J kladivo na vzorcih brez zarez in 2 J kladivo na vzorcih z zarezo. Za vsak vzorec je bilo opravljenih pet meritev.

### 3.3.8 Indeks tečenja taline (MFI)

Indeks tečenja taline je merilo pretočnih lastnosti polimernih materialov, znanih kot reološke lastnosti v staljenem stanju. Meritve se izvajajo pri določeni temperaturi in pod določeno obremenitvijo. Postopek merjenja poteka v skladu s standardom ISO 1133, ki opisuje metodo za določanje volumskega pretoka taline polimernih materialov. Vrednost MFI, navedena v mnogih tehničnih podatkovnih listih, se nanaša na količino polimernega materiala, ki se iztisne skozi določeno odprtino, pri čemer je količina izražena v g/10 minut.

MFI test je bil opravljen z napravo za merjenje indeksa tečenja taline znamke LIYI MFI LY-RP. Meritve so bile opravljene v skladu z ISO 1133. Meritve za PP so bile opravljene pri temperaturi 230 °C, meritve za PA66 in PA6 pri 280 °C, meritve za PETG pri 235 °C in s konstantno obremenitvijo 2,16 kg. Za vsak vzorec je bilo opravljenih pet meritev.

## 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 4.1 Vsebnost vlage

#### rPP

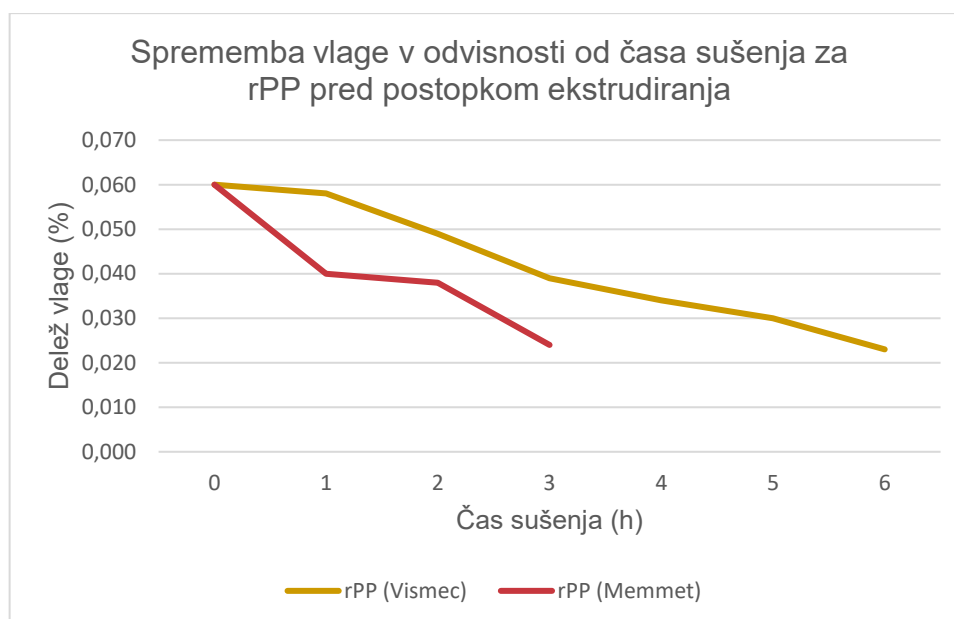
Začetna vsebnost vlage v rPP pred začetkom ekstrudiranja je bila razmeroma nizka, in sicer 0,060 %, kar je pričakovano, saj polipropilen ni higroskopičen material. Zaradi slabe afinitete do vode se molekule vlage nahajajo predvsem na površini granulata, kar pomeni, da voda ni vezana v notranjosti materiala, temveč jo je mogoče relativno hitro odstraniti s sušenjem na vroči zrak.

V primerjavi dveh sušilnikov, Memmert in Vismec, so se pokazale izrazite razlike v hitrosti in učinkovitosti sušenja. Vzorci, sušeni v sušilniku Memmert, so ciljno vsebnost vlage  $\leq 0,025$  % dosegli že po treh urah, ko je vlaga padla na 0,024 %, kar pomeni 60-odstotno znižanje glede na začetno vrednost. Na drugi strani so vzorci, sušeni v sušilniku Vismec, enako raven suhosti (0,023 %) dosegli šele po šestih urah, kar pomeni sicer nekoliko večje relativno znižanje (62 %), vendar ob dvakrat daljšem času sušenja. Spremembo vlage si lahko ogledamo v tabeli 20. Pri tem je pomembno poudariti, da je bil pri vzorcu, sušenem v sušilniku Memmert, padec vsebnosti vlage izrazitejši v prvih urah, medtem ko je bil pri vzorcu, sušenem v sušilniku Vismecu, bolj enakomeren in postopen, kar je razvidno iz slike 17. Rezultati kažejo na različne mehanizme prenosa toplote in učinkovitosti izhlapevanja v posameznem sušilnem sistemu.

*Tabela 20: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPP pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert*

Čas sušenja (h)	rPP Vismec (%)	rPP Memmert (%)
Začetna vsebnost vlage	0,060	0,060
1	0,058	0,040
2	0,049	0,038
3	0,039	0,024
4	0,034	
5	0,030	
6	0,023	

Počasnejše sušenje v sušilniku Vismec je mogoče pripisati počasnemu začetnemu segrevanju materiala in manjši stični površini granulata z ogretim zrakom. Poleg tega Vismec deluje po vnaprej določenem programu, kjer po petih urah zmanjša temperaturo, da bi preprečil termično degradacijo materiala. Ker v tem času rPP še ni dosegel želene suhosti, je bilo treba temperaturo naknadno povišati, da bi zagotovili ustrezno kakovost materiala za nadaljnjo uporabo.



*Slika 17: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPP pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert*

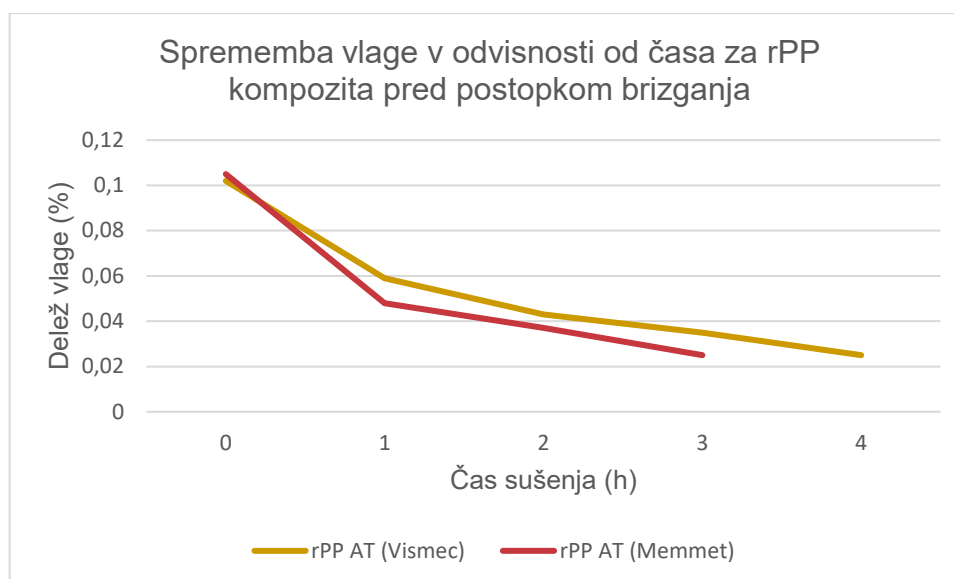
V nadaljevanju smo analizirali sušenje istega materiala, ki je bil predhodno že obdelan. rPP so se med predelavo dodajala steklena vlakna, ki prav tako zahtevajo sušenje pod 0,025 %, ter PP-g-MAH, AT in TU, ki smo jih tudi posušili. Pred ekstrudiranjem je bil material ustrezno posušen, saj je vsebnost vlage padla pod 0,025 %. Vendar se je po ekstrudiranju, kjer je material moral preiti skozi vodno kopel, vsebnost vlage zvišala, in sicer na 0,102 in 0,105 %. Povečana vrednost jasno kaže na ponovno vsebnost vlage na površini zmesi zaradi stika z vodo v procesu hlajenja.

Ciljno vsebnost vlage pred brizganjem  $\leq 0,025$  % so vzorci v sušilniku Memmert dosegli že po treh urah, medtem ko so vzorci, sušeni v sušilniku Vismec, isto vrednost dosegli po štirih urah. Podatki sušenja pred brizganjem rPP so razvidni iz tabele 21.

*Tabela 21: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPP kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert*

Čas sušenja (h)	rPP Vismec AT (%)	rPP Memmert AT (%)
Začetna vsebnost vlage	0,102	0,105
1	0,059	0,048
2	0,043	0,037
3	0,035	0,025
4	0,025	

Tudi v tem primeru se je pokazalo, da je bil padec vlage pri vzorcu, sušenem v sušilniku Memmert, bolj izrazit v prvih urah, kar je razvidno iz slike 18. Pri vzorcu, sušenem v sušilniku Vismec, pa je padec vlage malenkost bolj postopen, kar kaže na različne sušilne karakteristike.



Slika 18: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPP kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert

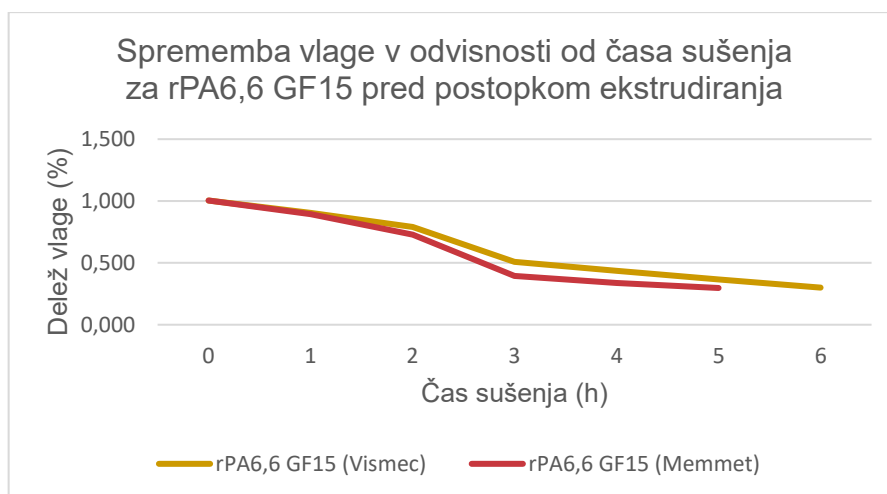
### rPA66 GF15

Pri nadaljnji analizi sušenja smo obravnavali rPA66 GF15, ki je izrazito higroskopičen material. Začetna vsebnost vlage pred ekstrudiranjem je v obeh sušilnikih znašala 1,004 %, kar predstavlja zelo visoko raven vlage glede na zahteve za nadaljnjo obdelavo (ciljne vrednosti se običajno gibljejo pod 0,2–0,25 %). Da bi pospešili proces sušenja in čim prej odstranili odvečno vlogo, smo material predhodno sušili 16 ur pri 60 °C. Primerjava med sušilnikoma je ponovno pokazala, da je bil sušilnik Memmert učinkovitejši pri zmanjševanju vlage. Po treh urah je vsebnost vlage znašala 0,395 % (Memmert) in 0,509 % (Vismec), po petih urah pa 0,297 % (Memmert) in 0,365 % (Vismec). Memmert omogoča hitrejšo odstranjevanje vlage, medtem ko sušilnik Vismec kaže bolj enakomeren, linearen potek sušenja. Meritve vlage pred ekstrudiranjem za rPA 66 GF15 so razvidne iz tabele 22.

Tabela 22: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA66 GF15 pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert

Čas sušenja (h)	rPA66 GF15 Vismec (%)	rPA66 GF15 Memmert (%)
Začetna vsebnost vlage	1,004	1,004
1	0,904	0,895
2	0,790	0,728
3	0,509	0,395
4	0,437	0,337
5	0,365	0,297
6	0,300	

Potek sušenja jasno nakazuje dve fazi. V prvi fazi se hitro odstrani površinska vlaga, kar je razvidno iz izrazitega padca vsebnosti že po prvih treh urah. V drugi fazi pa se krivulja izravna in vlaga počasi ter enakomerno pada, kar prikazuje slika 19. Značilnosti počasnejšega sušenja pri rPA66 so povezane s kemijsko zgradbo poliamida. Prisotnost C=O dipola (in v manjši meri N–C dipola) omogoča nastanek vodikovih vezi, ki močno vežejo molekule vode. Poleg tega prisotnost N–H skupin v primarnih in sekundarnih amidih dodatno prispeva k tvorbi vodikovih vezi. Energija, potrebna za cepitev teh vezi, je precej visoka, zato se notranja vlaga sprošča počasi, kar upočasni celoten proces sušenja.



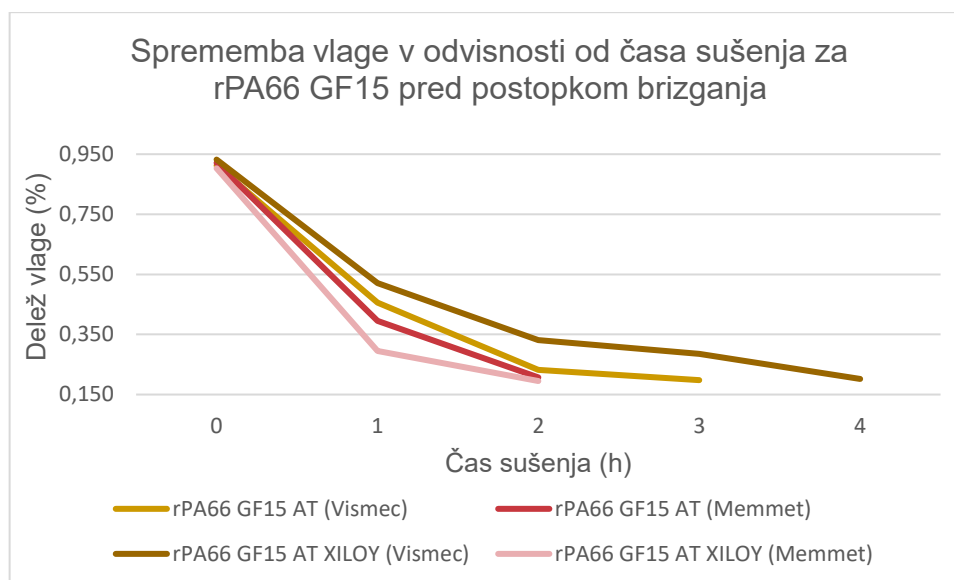
Slika 19: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA66 GF15 pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert

Materialu so bila pri predelavi dodana steklena vlakna, ki so bila predhodno sušena, ter dodatka AT in XILOY, ki sta bili tudi posušena. Tu pri tem vzorcu je prišlo do ponovnega povečanja vsebnosti vlage, saj je bil material med ekstruzijskim postopkom voden skozi vodno kopel. Tako se je tudi v tem primeru vlaga navezala nazaj, kar potrjujejo začetne vsebnosti okoli 0,9 % (Vismec: 0,912–0,932; Memmert: 0,903–0,921), kar je razvidno iz tabele 23. Vrednost je bistveno višja od vrednosti po sušenju pred ekstrudiranjem in jasno kaže vpliv ekstrudiranja na vsebnost vlage v končnem kompozitu.

Tabela 23: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA6,6 GF15 kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert

Čas sušenja (h)	rPA66 GF15 AT Vismec (%)	rPA66 GF15 AT Memmert (%)	rPA66 GF15 AT XILOY Vismec (%)	rPA66 GF15 AT XILOY Memmert (%)
Začetna vlaga	0,912	0,921	0,932	0,903
1	0,456	0,395	0,521	0,295
2	0,232	0,207	0,331	0,195
3	0,198		0,285	
4			0,202	

Tudi tu je zaznana dvostopenjska dinamika sušenja: najprej hiter padec zaradi odstranitve površinske vlage, nato pa počasnejši in enakomeren trend, ki nakazuje izločanje vlage iz notranjosti materiala. To je še posebej lepo prikazano na sliki 20.



*Slika 20: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA66 GF15 kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert*

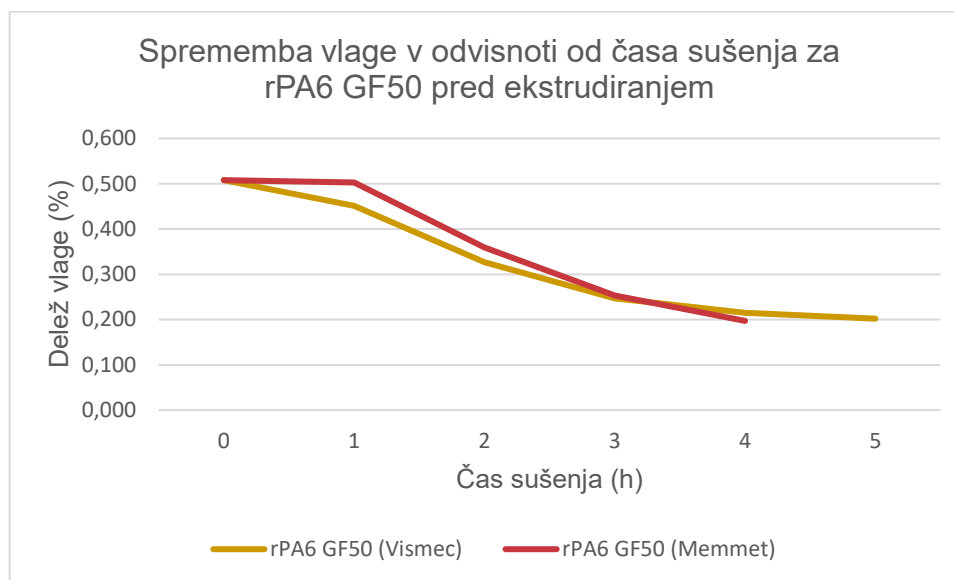
## rPA 6 GF50

Tudi pri materialu rPA6 GF50, ki vsebuje 50 % steklenih vlaken, je bila vsebnost vlage že pred ekstrudiranjem razmeroma visoka, in sicer 0,508-odstotna. Enako kot pri PA66 GF15 smo material predhodno sušili 16 ur pri 60 °C. V prvi uri sušenja pri 80 °C se je izkazalo, da je bil sušilnik Memmert manj učinkovit pri odstranjevanju površinske vlage – vsebnost vlage se je znižala le z 0,508 % na 0,503 %, medtem ko je pri sušilniku Vismec padla na 0,451 %, kar pomeni 11,2-odstotno znižanje. Znižanje vlage je razvidno iz tabele 24. Zaradi slabšega kroženja zraka in možnosti neenakomernega dostopa toplote do vseh slojev materiala smo se odločili, da material v sušilniku Memmert premešamo, s čimer smo bolj vlažen material s spodnje plasti premaknili na zgornjo plast in omogočili boljše sušenje.

*Tabela 24: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA6 GF50 pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert*

Čas sušenja (h)	rPA6 GF50 Vismec (%)	rPA6 GF50 Memmert (%)
Začetna vlaga	0,508	0,508
1	0,451	0,503
2	0,327	0,359
3	0,247	0,253
4	0,215	0,197
5	0,202	

V nadaljevanju se je sušilnik Memmert izkazal kot bolj učinkovit pri sušenju vlage. Po štirih urah je bila vsebnost vlage pri sušilniku Memmert 0,197-odstotna, medtem ko je bila pri sušilniku Vismec še nekoliko višja – 0,215-odstotna. Sušenje rPA6 se tudi odvija v dveh fazah, kar je razvidno iz slike 21.



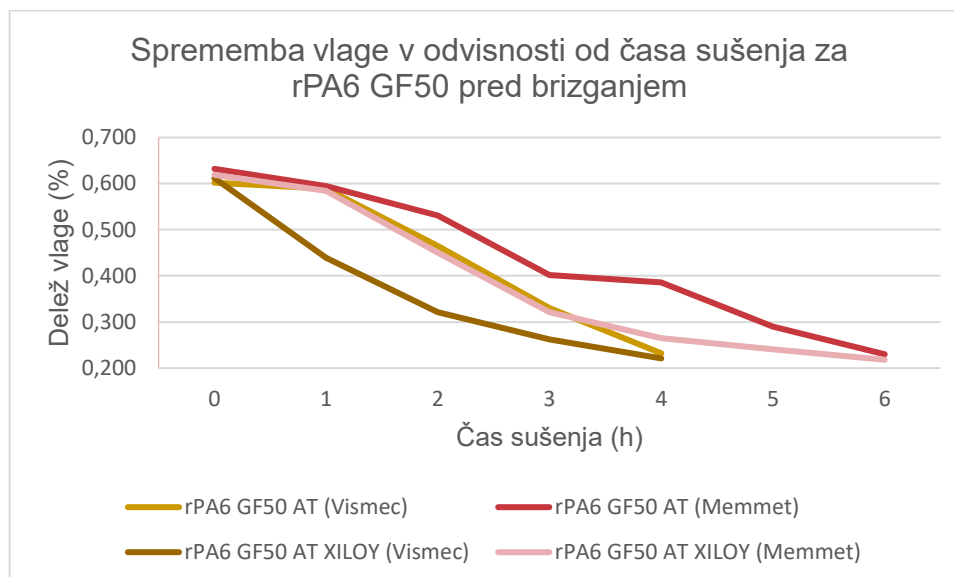
*Slika 21: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA6 GF50 pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert*

Pred brizganjem materiala rPA6 GF50 z dodatki smo zaznali zelo visoke začetne vsebnosti vlage (med 0,602 in 0,632 %). To kaže, da so se materiali ponovno navzeli vlage med ohlajanjem v vodni kopeli, skladiščenjem ali ob stiku z zrakom z visoko relativno vlažnostjo. Pri sušenju se je izkazalo, da je bil sušilnik Vismec bistveno bolj učinkovit, kar je razvidno iz tabele 25. Zlasti v prvi fazi, kjer je vsebnost vlage že po eni uri padla tudi za 28,3 %. V vzorcu rPA6 GF50 brez dodatkov XILOY in SEBS je sušilnik Vismec že po štirih urah dosegel 0,232 %, medtem ko je bil sušilnik Memmert šele pri 0,386 %, kar je še daleč od ciljne vrednosti.

*Tabela 25: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA6 GF50 kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert*

Čas sušenja (h)	rPA6 GF50 AT Vismec (%)	rPA6 GF50 AT Memmert (%)	rPA6 GF50 AT XILOY Vismec (%)	rPA6 GF50 AT XILOY Memmert (%)
Začetna vlaga	0,602	0,632	0,612	0,619
1	0,589	0,595	0,439	0,584
2	0,465	0,531	0,321	0,450
3	0,330	0,402	0,262	0,321
4	0,232	0,386	0,221	0,265
5		0,290		0,241
6		0,230		0,218

Pomembno pa je poudariti, da se ta sušilni profil razlikuje od ostalih materialov, preizkušenih v teh sušilnikih. Razlika je opazna na sliki 22. V prejšnjih primerih (npr. rPP ali rPA66 GF15) je bil sušilnik Memmert pogosto hitrejši v zgodnji fazi sušenja, medtem ko se je tukaj sušilnik Vismec izkazal kot izrazito učinkovitejši že v prvi uri. Ta obrat v trendu lahko pripišemo drugačni sestavi materiala, višji začetni vlagi in morebitni razliki v zadrževanju toplote zaradi večje mase ali toplotne prevodnosti dodatkov.



Slika 22: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA6 GF50 kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert

## rPETG

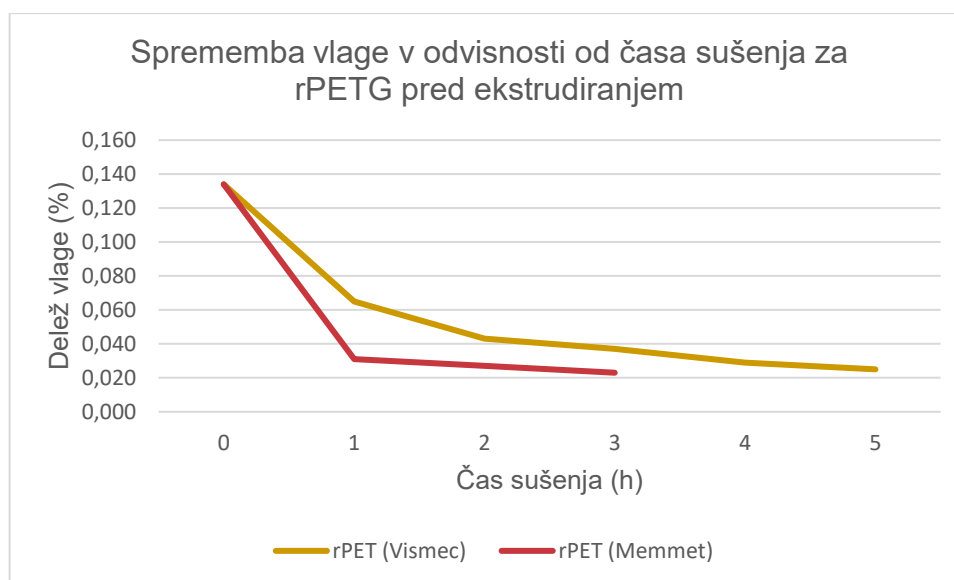
V primeru rPETG se je izkazalo, da je imel material pred sušenjem razmeroma visoko vsebnost vlage (0,134 %), kar je skladno s higroskopno naravo rPETG. Molekule vode pri tem materialu ne ostajajo le na površini, ampak prodrejo v notranjost polimernega materiala, zato je za učinkovito sušenje potrebna daljša obdelava pri ustreznih temperaturah. Razlika v spremembi vlage je razvidna iz tabele 26.

Tabela 26: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPETG pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert

Čas sušenja (h)	rPET Vismec (%)	rPET Memmert (%)
Začetna vlaga	0,134	0,134
1	0,065	0,031
2	0,043	0,027
3	0,037	0,023
4	0,029	
5	0,025	

Primerjava sušilnikov je pokazala, da je bil sušilnik Memmert bistveno učinkovitejši v zgodnji fazi sušenja – že po eni uri je vlaga padla za skoraj 77 %, medtem ko je sušilnik

Vismec v istem času odstranil le 51 % začetne vlage. Memmert je ciljno vrednost dosegel po približno treh urah, medtem ko je sušilnik Vismec potreboval kar pet ur, da je vlago znižal pod 0,025 %. Ta primer potrjuje trend, opažen tudi pri nekaterih drugih materialih (npr. rPP), kjer se je sušilnik Memmert izkazal kot učinkovitejši pri odstranjevanju površinske vlage, medtem ko je sušilnik Vismec počasnejši, vendar lahko s časom doseže podobne rezultate, kar je prikazano na sliki 23.



*Slika 23: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPETG pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert*

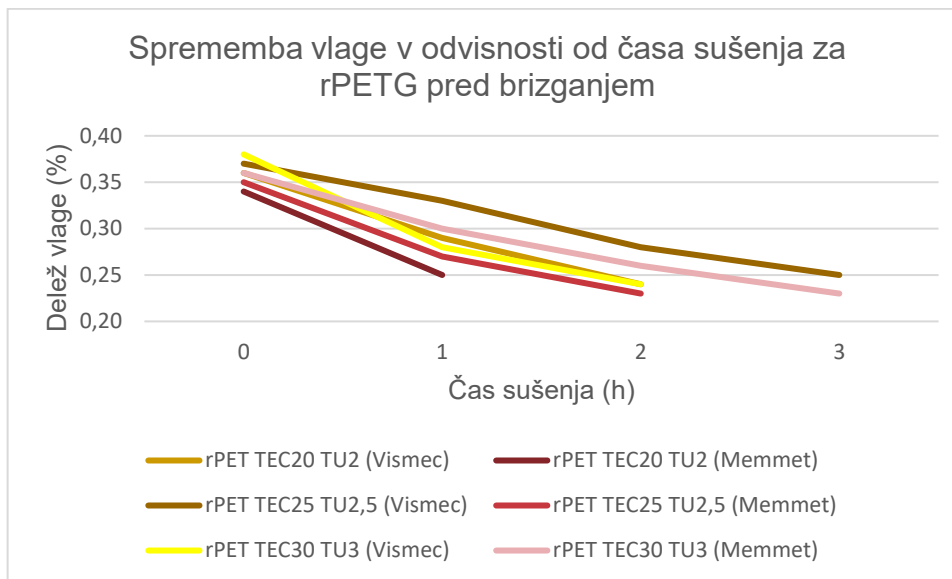
Pri kompozitih rPETG so bile začetne vsebnosti vlage visoke (0,34–0,38 %). Te je bilo treba pred brizganjem in 3D-tiskanjem posušiti. Primerjava obeh sušilnikov je pokazala, da je sušilnik Memmert v večini primerov učinkoviteje znižal vsebnost vlage pred nadaljnjo predelavo (brizganjem), kar je razvidno iz tabele 27.

*Tabela 27: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPETG kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert*

Čas sušenja (h)	rPET TEC20 TU2 Vismec (%)	rPET TEC20 TU2 Memmert (%)	rPET TEC25 TU2,5 Vismec (%)	rPET TEC25 TU2,5 Memmert (%)	rPET TEC30 TU3 Vismec (%)	rPET TEC30 TU3 Memmert (%)
Začetna vlaga	0,36	0,34	0,37	0,35	0,38	0,36
1	0,29	0,25	0,33	0,27	0,28	0,30
2	0,24		0,28	0,23	0,24	0,26
3			0,25			0,23

Rezultati iz slike 24 podpirajo že prej opažen trend, da sušilnik Memmert omogoča hitrejše sušenje v zgodnji fazi, zlasti pri materialih z visoko začetno vsebnostjo vlage. Sušilnik Vismec pogosto potrebuje več časa, da doseže primerljive rezultate – vendar s potencialno večjo toplotno stabilnostjo, zaradi programiranega zmanjšanja

temperature po določenem času, kar zmanjša tveganje za toplotno degradacijo materiala.



*Slika 24: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPETG kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert*

Na podlagi analiz vseh izvedenih sušenj različnih materialov ugotavljamo, da sušilnik Memmert v večini primerov hitreje znižuje vsebnost vlage kot sušilnik Vismec, zlasti v začetnih fazah sušenja. To je posledica statičnega položaja materiala na pladnjih, kjer je večja površina neposredno izpostavljena vročemu zraku. Nasprotno pa sušilnik Vismec deluje s programiranim zračnim tokom, ki omogoča bolj enakomerno porazdelitev temperature in zaščito materiala, a obenem upočasnjuje začetno izsuševanje.

Pomembno je poudariti, da lahko podaljšano sušenje v sušilniku Vismec – še posebej, če material že doseže želeno raven vlage – pripelje do neželenih učinkov, kot so:

- termična degradacija,
- oksidativna razgradnja,
- hidrolitska razgradnja.

Zato je ključnega pomena natančno spremljanje vsebnosti vlage v materialu in prilagajanje sušilnega režima posameznemu materialu. Čeprav je sušilnik Vismec v kasnejših fazah sušenja pogosto dosegel končne zelene vrednosti vlage, je bilo treba pri določenih primerih (npr. PA6 GF50, rPP) temperaturo ponovno zvišati zaradi predhodnega prezgodnjega zmanjšanja.

## 4.2 Natezne lastnosti

### rPP

Primerjava mehanskih lastnosti kompozitov rPP, sušenih v različnih sušilnikih, je pokazala opazne razlike, prikazane v tabeli 28. Vzorci, sušeni v sušilniku Vismec, so imeli za približno 25 % višji modul elastičnosti (natezni E modul = 3,76 GPa) v primerjavi z vzorci iz sušilnika Memmert (natezni E modul = 3,00 GPa), kar nakazuje na večjo togost materiala. Vpliv degradacije polimernega materiala na elastični modul je kompleksen, saj različni mehanizmi razgradnje lahko vplivajo na mehanske lastnosti na različne načine.

Tabela 28: Tabela za natezni test kompozitov rPP

Vzorec	$E_t$ (GPa)	$\sigma_m$ (MPa)	$\epsilon_m$ (%)	$\epsilon_{tb}$ (%)
rPP Vismec AT	3,76	47,0	4,21	4,89
rPP Vismec AT – STD	0,18	1,1	0,29	0,58
rPP Memmert AT	3,00	45,9	4,10	4,82
rPP Memmert AT – STD	0,20	2,3	0,17	0,56

Prvi možni mehanizem je verižna cepitev, kjer zaradi termične ali oksidativne degradacije pride do znižanja molske mase. To zmanjšuje sposobnost materiala za prenos napetosti, kar običajno vodi do nižjega elastičnega modula. Če bi v našem primeru prevladovala predvsem ta vrsta degradacije, bi pričakovali, da bo imel vzorec, sušen dlje časa v sušilniku Vismec, nižji elastični E modul kot vzorec iz sušilnika Memmert – kar pa ni bilo opaženo. Nasprotno lahko povečanje stopnje kristaliničnosti, ki se lahko sproži zaradi toplotnega obdelovanja ali počasnega ohlajanja, povzroči povišanje togosti materiala, saj so kristalinične regije mehansko bolj toge od amorfnih. Vendar ob tem pogosto opazimo zmanjšanje razteznosti in odpornosti na udarce, kar pa v naših rezultatih ni bilo zaznano, kar kaže, da povečanje stopnje kristaliničnosti verjetno ni bistven dejavnik spremembe mehanskih lastnosti. Tretji mehanizem, ki se pogosto podcenjuje, pa je površinska degradacija, zlasti pri sušenju v prisotnosti zraka (kisika), kjer oksidativni procesi prizadenejo zgolj zunanjo plast granulata. Ta postane trša in manj elastična, kar se pri mehanskem testiranju odraža kot navidezno povišan elastični E modul.

### rPA66 GF15

Rezultati iz tabele 29 kažejo, da imajo rPA66 GF15 kompoziti, sušeni v sušilniku Vismec, nekoliko višji natezni E modul kot tisti, sušeni v Memmertu. Na primer, vzorec brez dodatkov, sušen v sušilniku Vismec, ima natezni E modul = 6,21 GPa, vzorec sušen v sušilniku Memmert, ima natezni E modul = 5,99 GPa, kar predstavlja približno 3,7-odstotno razliko. Ta rahla razlika je lahko posledica začetne oksidativne razgradnje pri daljšem sušenju v napravi Vismec, ki ob prisotnosti kisika lahko povzroči utrjevanje površinskih plasti in s tem navidezno večjo togost.

Vendar pa mehanske lastnosti, kot sta maksimalni raztezek ( $\epsilon_m$ ) in raztezek pri pretrgu ( $\epsilon_{tb}$ ), kažejo nekoliko bolj občutljivo odzivnost na degradacijo.  $\epsilon_{break}$  je npr. pri vzorcu, sušenem v Vismecu, 3,41-odstoten, pri vzorcu, sušenem v Memmertu, pa 3,86-odstoten, kar pomeni, da so Vismec vzorci rahlo bolj krhki – kar potrjuje, da je oksidativna razgradnja v Vismecu verjetno vplivala na zmanjšanje žilavosti. Pri vzorcih z dodatkom je razlika še bolj očitna. Sušeni vzorec v Vismecu ima  $\epsilon_{tb} = 2,96$  %, medtem ko sušeni vzorec v Memmertu pade na  $\epsilon_{tb} = 2,75$  %, a ima hkrati tudi nižji natezni E modul (6,03 GPa proti 7,04 GPa pri Vismecu). Podoben vzorec za natezni E modul smo opazili pri rPP, kjer lahko rahlo višji natezni E modul pri Vismecu pripišemo površinski oksidativni degradaciji ali spremembam v kristaliničnosti, medtem ko trdnost ostaja stabilna.

Tabela 29: Tabela za natezni test kompozitov rPA66 GF15

Vzorec	$E_t$ (GPa)	$\sigma_m$ (MPa)	$\epsilon_m$ (%)	$\epsilon_{tb}$ (%)
rPA66 GF15 AT Vismec	6,21	110,5	3,54	3,41
rPA66 GF15 AT Vismec – STD	0,69	1,9	0,44	0,44
rPA66 GF15 AT Memmert	5,99	109,8	3,95	3,86
rPA66 GF15 AT Memmert – STD	0,53	1,9	0,79	0,85
rPA66 GF15 AT XILOY Vismec	7,04	112,0	3,09	2,96
rPA66 GF15 AT XILOY Vismec – STD	1,14	2,8	0,18	0,18
rPA66 GF15 AT XILOY Memmert	6,03	111,0	2,87	2,75
rPA66 GF15 AT XILOY Memmert – STD	0,65	2,6	0,12	0,12

Večja razlika v nateznem E modulu pri kompozitih z dodatkom v primerjavi z osnovnimi kompoziti je posledica izboljšane adhezije med polimerno matrico in steklenimi vlakni, ki jo omogoča prisotnost malein anhidrida. Ta izboljšana vezava omogoča učinkovitejši prenos obremenitev med vlakni in matrico, kar vodi v povečano togost materiala in posledično višji elastični modul. Zaradi tega je elastični E modul kompozitov z dodatkom XILOY, na primer pri vzorcu, sušenem v sušilniku Vismec, za približno 13 % višji v primerjavi z osnovnimi kompoziti brez dodatka.

Vendar pa XILOY lahko pripomore k zmanjšanju raztezka zaradi omejene mobilnosti polimernih verig in trdnejše vezi med vlakni in matrico.  $\epsilon_m$  pri Vismec vzorcih je za približno 13 % nižji (3,09 proti 3,54 %),  $\epsilon_{tb}$  pa prav tako za 13 % (2,96 proti 3,41 %). Pri Memmert vzorcih so ti padci še večji (27–29 %). Tako XILOY poveča togost, a zmanjša fleksibilnost kompozita.

### rPA6 GF50

Vzorci, sušeni v Memmertu, imajo nekoliko nižji natezni E modul (11,57 GPa) v primerjavi z vzorci, sušenimi v Vismecu (12,02 GPa), a nekoliko višjo trdnost pri maksimalni natezni trdnosti ( $\sigma_m = 170,4$  MPa proti 167,2 MPa). Kot je razvidno iz tabele

30, ni opaziti večjih razlik pri raztezu. Hitrejše sušenje v sušilniku Memmert verjetno preprečuje delno termično degradacijo, kar ohranja boljše mehanske lastnosti in homogenost matrice.

Čeprav je bila preostala vlaga po sušenju v vseh vzorcih pod 0,300 %, kar je blizu priporočene vrednosti (< 0,200 %), imajo tudi tako majhne razlike lahko merljiv vpliv na mehanske lastnosti kompozitov. Vzorci, sušeni v Memmertu, kažejo nekoliko nižji elastični E modul, kar je lahko posledica višje vsebnosti preostale vlage, ki zniža togost zaradi večje mobilnosti verig. Istočasno opazimo rahlo višjo razteznost, kar potrjuje, da vlaga deluje kot plastifikator, ki poveča duktilnost.

Tabela 30: Tabela za natezni test kompozitov rPA6 GF50

Vzorec	$E_f$ (GPa)	$\Sigma_{fM}$ (MPa)	$\epsilon_{fM}$ (%)	$\epsilon_{fB}$ (%)
rPA6 GF50 AT Vismec	12,02	167,2	3,71	3,64
rPA6 GF50 AT Vismec – STD	0,59	2,7	0,38	0,36
rPA6 GF50 AT Memmert	11,57	170,4	3,75	3,68
rPA6 GF50 AT Memmert – STD	0,46	3,2	0,39	0,39
rPA6 GF50 AT XILOY Vismec	10,68	164,3	3,96	3,90
rPA6 GF50 AT XILOY Vismec – STD	0,23	1,4	0,35	0,34
rPA6 GF50 AT XILOY Memmert	10,87	161,2	4,05	3,98
rPA6 GF50 AT XILOY Memmert – STD	0,34	2,4	0,45	0,48

Dodatka XILOY in SEBS-g-MAH v kompozitih na osnovi rPA6 GF50 povzročita znižanje togosti, a hkrati izboljšata duktilnost. Elastični modul se zmanjša za približno 6 –11 %, kar je posledica prisotnosti SEBS. Po drugi strani se razteznost poveča za 7–8 %, kar kaže na večjo žilavost in sposobnost absorpcije energije. K izboljšani deformabilnosti prispeva tako elastična komponenta kot boljša adhezija med fazami zaradi malein anhidrida.

## rPETG

V tabeli 31 so opazne najvišje razlike med vzorci, sušenimi v sušilnikih Memmert in Vismec, predvsem pri vzorcu rPETG TEC20 TU2, kjer je natezni E modul pri sušenju v Vismecu 3,63 GPa, v Memmertu pa nekoliko nižji, 3,56 GPa (razlika približno 1,9 %). Največja razlika v  $\sigma_m$  je kar okoli 11,7 % (53,0 MPa Vismec proti 46,8 MPa Memmert). Razteznost  $\epsilon_{fB}$  pri vzorcu, sušenem v Memmertu, je nižja za približno 16,9 % (2,55 proti 3,07 % pri Vismecu). Razlike lahko deloma pripišemo vsebnosti vlage pred ekstrudiranjem, saj višja začetna vlaga v materialu lahko povzroči večjo termično degradacijo med sušenjem in obdelavo. Vzorci, sušeni v Vismecu, so imeli daljši čas sušenja, kar lahko povzroči delno toplotno in oksidativno razgradnjo polimernega materiala, ki se odraža v rahlo višjem nateznem E modulu, a nižji duktilnosti (raztezek). Po drugi strani hitrejše sušenje pri sušilniku Memmert lahko zmanjša degradacijo, a zaradi višje preostale vlage nekoliko zniža togost in trdnost. Pri vzorcu rPETG TEC30 TU3 pa praktično ni razlik med sušilnikoma v nateznem E modulu (4,23 GPa Vismec

proti 4,19 GPa Memmert), natezni trdnosti (45,7 MPa proti 45,8 MPa) in raztežku, kar kaže na minimalni vpliv tipa sušilnika pri tej sestavi.

*Tabela 31: Tabela za natezni test kompozitov rPETG*

Vzorec	$E_t$ (GPa)	$\Sigma_{FM}$ (MPa)	$\epsilon_{FM}$ (%)	$\epsilon_{FB}$ (%)
rPETG TEC20 TU2 Vismec	3,63	53,0	3,07	3,07
rPETG TEC20 TU2 Vismec – STD	0,22	2,1	0,18	0,17
rPETG TEC20 TU2 Memmert	3,56	46,8	2,55	2,55
rPETG TEC20 TU2 Memmert – STD	0,41	3,7	0,19	0,19
rPETG TEC25 TU2,5 Vismec	3,77	49,2	2,65	2,65
rPETG TEC25 TU2,5 Vismec – STD	0,07	2,7	0,37	0,37
rPETG TEC25 TU2,5 Memmert	3,79	54,5	2,95	2,96
rPETG TEC25 TU2,5 Memmert – STD	0,06	1,0	0,18	0,18
rPETG TEC30 TU3 Vismec	4,23	45,7	2,27	2,28
rPETG TEC30 TU3 Vismec – STD	0,20	1,3	0,12	0,12
rPETG TEC30 TU3 Memmert	4,19	45,8	2,25	2,25
rPETG TEC30 TU3 Memmert – STD	0,10	3,6	0,21	0,22

Brizgani vzorci rPETG kažejo nekoliko višji natezni E modul in  $\sigma_m$  v primerjavi s 3D-tiskanimi vzorci iz tabele 32, kar je posledica bolj homogene mikrostrukture pri brizganju.

*Tabela 32: Tabela za natezni test natisnjenih kompozitov rPETG*

Vzorec	$E_t$ (GPa)	$\sigma_m$ (MPa)	$\epsilon_m$ (%)	$\epsilon_{tb}$ (%)
rPETG TEC20 TU2 Vismec_FGF	3,54	45,5	3,76	4,34
rPETG TEC20 TU2 Vismec_FGF – STD	0,21	1,4	0,24	0,35
rPETG TEC20 TU2 Memmert_FGF	3,52	48,5	3,92	4,12
rPETG TEC20 TU2 Memmert_FGF – STD	0,23	1,2	0,20	0,24
rPETG TEC25 TU2,5 Vismec_FGF	3,72	44,6	3,34	3,42
rPETG TEC25 TU2,5 Vismec_FGF – STD	0,05	2,2	0,29	0,36
rPETG TEC25 TU2,5 Memmert_FGF	3,74	46,8	3,54	3,84
rPETG TEC25 TU2,5 Memmert_FGF – STD	0,07	2,7	0,08	0,21
rPETG TEC30 TU3 Vismec_FGF	4,23	43,2	3,10	3,18
rPETG TEC30 TU3 Vismec_FGF – STD	0,14	1,0	0,16	0,18
rPETG TEC30 TU3 Memmert_FGF	4,15	39,4	3,01	3,21
rPETG TEC30 TU3 Memmert_FGF – STD	0,11	2,4	0,26	0,37

Po drugi strani imajo 3D-tiskani vzorci višji  $\epsilon_m$  in  $\epsilon_{tb}$ , kar kaže na večjo žilavost zaradi slojevite strukture in mikropraznin, značilnih za 3D-tisk. Pri 3D-tiskanih vzorcih so razlike med sušilnikoma manj izrazite. To je lahko posledica specifične strukture, ki jo omogoča 3D-tiskanje, kjer sloji materiala niso tako močno povezani kot pri brizganju, kar lahko zmanjša vpliv sušenja na mehanske lastnosti. Vse meritve nateznih testov so zbrane pod prilogo 1.

### 4.3 Upogibne lastnosti

#### rPP

Glede na izmerjene vrednosti, prikazane v tabeli 33, razlike med upogibnimi lastnostmi med vzorci rPP, sušenimi v sušilnikih Memmert in Vismec, ostajajo zelo majhne. Nakazuje, da na upogibne lastnosti rPP ne vpliva vrsta sušilnika.

Tabela 33: Tabela za upogibni test kompozitov rPP

Vzorec	$E_f$ (MPa)	$\sigma_{fM}$ (MPa)	$\epsilon_{fM}$ (%)
rPP Vismec AT	2,77	56,1	5,27
rPP Vismec AT – STD	0,06	0,3	0,07
rPP Memmert AT	2,73	56,1	5,33
rPP Memmert AT – STD	0,03	0,2	0,07

#### rPA66 GF15

Pri vrednotenju upogibnih lastnosti rPA66 GF15 sta elastična modula za vzorce, sušene v sušilnikih Vismec in Memmert, praktično enaka, kar je razvidno iz tabele 34.  $\sigma_{fM}$  pa je pri vzorcu, sušenem v Vismecu, s 162,4 MPa za približno 1,4 % višji kot pri vzorcu, sušenem Memmertu. To nakazuje, da daljše zadrževanje materiala pri višji temperaturi v Vismecu ni povzročilo opazne toplotne degradacije nosilnosti materiala – prej obratno: pri enako sušenem vzorcu Vismec izkazuje rahlo višjo trdnost. To je lahko posledica boljše odstranitve vlage, kar zmanjša tveganje za hidrolizo med brizganjem in s tem ohranja mehansko kohezijo materiala. Razteznost je pri obeh skoraj enaka.

Tabela 34: Tabela za upogibni test kompozitov rPA66 GF15

Vzorec	$E_f$ (MPa)	$\sigma_{fM}$ (MPa)	$\epsilon_{fM}$ (%)
rPA66 GF15 AT Vismec	6,37	162,4	3,49
rPA66 GF15 AT Vismec – STD	0,06	0,9	0,06
rPA66 GF15 AT Memmert	6,36	160,1	3,46
rPA66 GF15 AT Memmert – STD	0,01	6,0	5,91
rPA66 GF15 AT XILOY Vismec	6,46	161,1	3,33
rPA66 GF15 AT XILOY Vismec – STD	0,06	1,0	0,06
rPA66 GF15 AT XILOY Memmert	6,36	158,5	3,50
rPA66 GF15 AT XILOY Memmert – STD	0,04	2,1	0,14

Dodatek XILOY rahlo poveča  $E_f$  pri Vismecu za 1,4 % glede na rPA66 GF15 AT, medtem ko pri Memmertu modul ostane enak.  $\sigma_{u-max}$  z XILOY rahlo upade pri obeh,  $\epsilon_{fM}$  pa se pri Vismecu zmanjša na 3,33 %. Tako lahko rečemo, da XILOY pri teh kompozitih nima večjega vpliva na upogibne lastnosti.

**rPA6 GF50**

Pri rPA6 GF50 brez dodatkov XILOY in SEBS-g-MAH je  $E_f$  prav tako skoraj enak pri vzorcih, sušenih v obeh sušilnikih – 11,67 GPa pri Vismecu in 11,73 GPa pri Memmertu (razlika  $\approx 0,5$  %). Relativno majhna razlika razvidna iz tabele 35. Prav tako pa je  $\epsilon_{fM}$  zelo podoben: 3,00 % in 2,99 %. Dodatka XILOY in SEBS-g-MAH zmanjšata  $E_f$  za približno 1–2 % v primerjavi z osnovnim kompozitom, saj mehkejša, elastomerna faza SEBS zmanjša togost matrice in SMA omogoči bolj homogen, a manj tog prehod med vlakni in matrično fazo. Dodatka rahlo zmanjšata raztezek približno za 6–7 %. SEB-g-MAH in XILOY omejita mobilnost matrice. Razlike v  $\sigma_{fM}$  ne kažejo trenda.

*Tabela 35: Tabela za upogibni test kompozitov rPA6 GF50*

Vzorec	$E_f$ (MPa)	$\sigma_{fM}$ (MPa)	$\epsilon_{fM}$ (%)
rPA6 GF50 AT Vismec	11,67	229,5	3,00
rPA6 GF50 AT Vismec – STD	0,04	1,1	0,06
rPA6 GF50 AT Memmert	11,73	235,8	2,99
rPA6 GF50 AT Memmert – STD	0,14	1,7	0,04
rPA6 GF50 AT XILOY Vismec	11,50	227,7	2,81
rPA6 GF50 AT XILOY Vismec – STD	0,35	1,3	0,01
rPA6 GF50 AT XILOY Memmert	11,49	221,9	2,83
rPA6 GF50 AT XILOY Memmert – STD	0,05	1,6	0,06

**rPETG**

Vrednosti  $E_f$  pri rPETG ostajajo praktično enake pri enaki formulaciji ne glede na to, ali so vzorci sušeni v sušilniku Vismec ali Memmert. Ugotovitev podpira tabela 36. Sprememba modula je namreč odvisna predvsem od vsebnosti dodatka TEC in TU (narašča z večjim deležem), ne od vrste sušilnika.

*Tabela 36: Tabela za upogibni test brizganih kompozitov rPETG*

Vzorec	$E_f$ (MPa)	$\sigma_{fM}$ (MPa)	$\epsilon_{fM}$ (%)
rPETG TEC20 TU2 Vismec	2,46	61,7	2,71
rPETG TEC20 TU2 Vismec – STD	0,02	7,5	0,48
rPETG TEC20 TU2 Memmert	2,43	64,3	2,97
rPETG TEC20 TU2 Memmert – STD	0,03	3,9	0,41
rPETG TEC25 TU2,5 Vismec	2,59	54,6	2,21
rPETG TEC25 TU2,5 Vismec – STD	0,03	3,9	0,19
rPETG TEC25 TU2,5 Memmert	2,64	63,0	2,69
rPETG TEC25 TU2,5 Memmert – STD	0,03	2,5	0,21
rPETG TEC30 TU3 Vismec	2,82	50,6	1,87
rPETG TEC30 TU3 Vismec – STD	0,09	2,8	0,13
rPETG TEC30 TU3 Memmert	2,82	49,2	1,80
rPETG TEC30 TU3 Memmert – STD	0,01	5,1	0,22

Ko primerjamo prve štiri vzorce iz tabele 36, je  $\sigma_{fM}$  pri vzorcih, sušenih v Memmertu, za približno 4,2 % (TEC20 TU2: 64,3 MPa proti 61,7 MPa) do kar 15,5 % višja (TEC25 TU2,5: 63,0 MPa proti 54,6 MPa) kot pri vzorcih, sušenih v Vismecu. To kaže, da hitrejše sušenje v sušilniku Memmert prepreči delno termično in oksidativno degradacijo, ki bi sicer pri daljšem izpostavljanju višjim temperaturam v Vismecu znižala trdnost. Podobno se razlikujejo  $\varepsilon_{fM}$  vrednosti – pri TEC20 TU2 je raztezek pri sušilniku Memmert večji za približno 9,6 %, pri TEC25 TU2,5 celo za približno 21,7 % – kar prav tako podpira ugotovitev, da hitrejše sušenje ohranja boljšo duktilnost materiala.

Pri 3D-natisnjenih rPETG vzorcih opazimo podoben trend kot pri brizganih, kar je razvidno iz tabele 37. Sušenje v sušilniku Memmert vodi do višjih vrednosti  $\sigma_{fM}$  in  $E_f$  v primerjavi z vzorci, sušenimi v Vismecu. Vzroki so verjetno enaki – daljša toplotna izpostavljenost v sušilniku Vismec lahko povzroči rahlo oksidativno ali termično degradacijo, ki poslabša mehanske lastnosti. Največje razlike so zaznane pri vzorcu TEC20 TU2, kjer je  $\sigma_{fM}$  pri vzorcu, sušenem v Memmertu, kar 16,9 % višja kot pri vzorcu, sušenem v Vismecu. Pri istem vzorcu se  $E_f$  poveča za 15,5 %. Podoben trend se nadaljuje tudi pri TEC25 TU2,5, kjer  $\sigma_{fM}$  naraste za 13,8 %,  $E_f$  pa za 29,1 %. Pri vzorcu TEC30 TU3 so razlike nekoliko manjše, vendar še vedno opazne –  $\sigma_{fM}$  je višja za 15,2 %,  $E_f$  pa za 10,1 %.  $\varepsilon_{fM}$  se med sušilnikoma ne spreminja bistveno, kar nakazuje, da duktilnost ostaja stabilna, medtem ko toplotna izpostavljenost bolj vpliva na togost in trdnost. Ti rezultati potrjujejo, da ima način sušenja opazen vpliv tudi pri 3D-tiskanih kosih, pri čemer je hitrejše, manj termično obremenjujoče sušenje v Memmertu prednostno za ohranitev mehanskih lastnosti.

*Tabela 37: Tabela za upogibni test natisnjenih kompozitov rPETG*

	$E_f$ (MPa)	$\sigma_{fM}$ (MPa)	$\varepsilon_{fM}$ (%)
rPETG TEC20 TU2 Vismec_FGF	2,13	63,4	3,99
rPETG TEC20 TU2 Vismec_FGF – STD	0,13	4,3	0,12
rPETG TEC20 TU2 Memmert_FGF	2,46	74,1	3,89
rPETG TEC20 TU2 Memmert_FGF – STD	0,13	4,0	0,12
rPETG TEC25 TU2,5 Vismec_FGF	2,27	59,1	3,37
rPETG TEC25 TU2,5 Vismec_FGF – STD	0,17	1,4	0,19
rPETG TEC25 TU2,5 Memmert_FGF	2,93	67,2	3,21
rPETG TEC25 TU2,5 Memmert_FGF – STD	0,15	2,0	0,11
rPETG TEC30 TU3 Vismec_FGF	2,47	53,6	2,83
rPETG TEC30 TU3 Vismec_FGF – STD	0,13	1,3	0,06
rPETG TEC30 TU3 Memmert_FGF	2,72	61,7	2,86
rPETG TEC30 TU3 Memmert_FGF – STD	0,23	3,0	0,14

Na podlagi primerjave rezultatov je razvidno, da imajo brizgani vzorci praviloma višja  $E_f$  in  $\sigma_{fM}$ , kar kaže na večjo togost in bolj homogeno strukturo, medtem ko 3D-natisnjeni vzorci izkazujejo višji  $\varepsilon_{fM}$  in pogosto tudi večjo žilavost, kar je posledica mikrostrukture in prisotnosti mikropraznin. Vse meritve upogibnih testov so zbrane pod priložo 2.

#### 4.4 Dinamična mehanska analiza (DMA)

##### rPP

Primerjava dinamomehanskih lastnosti rPP, sušenega v sušilnikih Vismec in Memmert, pokaže nekaj razlik, prikazanih v tabeli 38.  $E'$  pri 30 °C, ki odraža togost materiala pri sobnih pogojih, je pri vzorcu, sušenem v Vismecu, višji (2,86 GPa) kot pri vzorcu, sušenem v Memmertu (2,60 GPa), kar pomeni približno 10 % višjo togost. To lahko kaže na boljšo odstranitev vlage ali manjšo termično degradacijo med sušenjem v sušilniku Vismec. Pri temperaturi hladne kristalizacije se  $E'$  za oba vzorca močno zniža, kar kaže na zelo podoben odziv materiala v mehkejšem, amorfne stanju. Temperatura, pri kateri dosežemo vrh hladne kristalizacije (140,7 °C pri Vismecu in 141,7 °C pri Memmertu), je skoraj enaka, kar pomeni, da postopek sušenja nima pomembnega vpliva na kristalinično preureditev materiala. HDT, ki določa temperaturo, pri kateri začne material popuščati pod obremenitvijo, je za vzorec, sušen v Vismecu, za približno 1,5 °C višja kot pri vzorcu, sušenem v Memmertu, kar kaže na nekoliko boljšo toplotno stabilnost.

Tabela 38: DMA – zbrani rezultati kompozitov rPP

Vzorec	Dinamični E modul pri 30 °C (GPa)	$E'$ pri vrhu hladne kristalizacije (GPa)	Vrh $E'$ pri hladni kristalizaciji (°C)	HDT (°C)
rPP Vismec AT	2,86	0,14	140,7	138,6
rPP Memmert AT	2,60	0,13	141,7	137,1

Mehanski rezultati neposredno potrjujejo DMA ugotovitve – sušenje v Vismecu vodi do višje togosti in nekoliko boljše trdnosti, brez opazne izgube žilavosti ali duktilnosti. Obe analizi torej podpirata sklep, da je sušenje v Vismecu pri rPP nekoliko učinkovitejše, čeprav razlike niso velike.

##### rPA66 GF15

$E'$  pri 30 °C je najvišji pri vzorcu Vismec brez XILOY dodatka (5,17 GPa), nekoliko nižji pri kompozitu z dodatkom XILOY, sušenem v Vismecu (4,38 GPa), kar lahko kaže na nekoliko nižjo togost zaradi dodatka XILOY. Dodatek XILOY namreč zniža  $E'$  pri sobni temperaturi, kar je pričakovano, saj gre za udarno modifikacijo z bolj fleksibilnimi komponentami.  $E''$  je pri vseh vzorcih podoben (0,31–0,34 GPa), kar pomeni, da viskozni odziv materialov ostaja sorazmeren in stabilen, ne glede na vrsto sušilnika ali prisotnost dodatkov. Majhna nihanja v  $E''$ , opažena v tabeli 39, lahko kažejo na rahle razlike v notranji disipaciji energije, potencialno povezane z začetno oksidacijo ali razlikami v molekularni mobilnosti.  $E''$  nam pove, koliko energije se je porabilo za relaksacijo polimerne matrice, in zato lahko zaključimo, da je omenjeni modifikator povzročil zaviranje relaksacije polimerne matrice skozi celotno temperaturno območje.

Temperatura pri vrhu  $E''$  in  $T_g$  pri  $\tan \delta$  pokažeta, da ima vzorec, sušen v Memmertu, višji  $T_g$  (84,4 °C), kar lahko pomeni manjšo stopnjo degradacije in večjo integriteto verig.  $\tan \delta$  kot razmerje med  $E''$  in  $E'$  kaže najvišjo vrednost pri vzorcu, sušenem v Vismecu, z dodatkom XILOY, kar nakazuje več notranjih izgub in nižjo togost, medtem ko so ostali vzorci podobni. HDT se med vsemi vzorci zelo malo razlikuje (219,4–222,0 °C), kar pomeni, da prisotnost XILOY ali izbira sušilnika ne vplivata bistveno na dimenzijsko stabilnost pri povišanih temperaturah. Skupno lahko rečemo, da dodatki, kot je XILOY, nekoliko znižajo togost in zvišajo  $\tan \delta$ , medtem ko izbira sušilnika rahlo vpliva na  $T_g$  in  $E'$ .

Tabela 39: DMA – zbrani rezultati kompozitov rPA66 GF15

Vzorec	Dinamični E modul pri 30 °C (GPa)	$E''$ (GPa)	$E''$ (°C)	Tan delta (°C)	Tan delta (-)	HDT (°C)
rPA66 GF15 AT Vismec	5,17	0,34	66,0	75,9	0,114	219,4
rPA66 GF15 AT Memmert	4,88	0,33	71,9	84,4	0,108	219,9
rPA66 GF15 AT XILOY Vismec	4,38	0,31	64,7	76,8	0,115	222,0
rPA66 GF15 AT XILOY Memmert	4,76	0,31	63,6	75,5	0,108	219,7

### rPA6 GF50

Na podlagi predstavljene tabele 40, ki prikazuje dinamične mehanske lastnosti vzorcev rPA6 GF50, so opazne predvsem manjše razlike v  $E'$  pri 30 °C.  $E'$  se giblje od 8,06 do 8,62 GPa, pri čemer je  $E'$  pri vzorcu Memmert nekoliko višji. Torej razliko v  $E'$  pri 30 °C lahko pripišemo predvsem razlikam v stopnji termične in oksidativne razgradnje zaradi različnih parametrov sušenja ter potencialnemu vplivu ostankov vlage, ki lahko vplivajo na strukturo polimernega materiala in posledično na njegovo togost.  $E''$  je za vse vzorce zelo podoben, med 0,51 in 0,54 GPa, kar nakazuje, da se notranje disipacije energije med materiali in sušilniki bistveno ne razlikujejo. Temperatura vrha  $E''$  je skoraj enaka za vse vzorce, okoli 56,5–56,7 °C, kar kaže na sorodne dinamike molekularne mobilnosti.

$T_g$  prav tako ostaja stabilna, med približno 63,4 in 65,1 °C, kjer vzorca, sušena v sušilniku Memmert, pokažeta nižji  $T_g$ . Na podlagi tega je pričakovano, da vzorci, sušeni v Memmertu, kažejo malo višji raztezek in žilavost, kar je v skladu z rezultati mehanskih testov, kjer imajo vzorci iz Memmerta rahlo višji  $\epsilon_{max}$  in  $\epsilon_{break}$  v primerjavi z vzorcem, sušenem v Vismecu. Vrednosti  $\tan \delta$  so nizke in primerljive, od 0,089 do 0,093, kar kaže na nizko viskoelastičnost in dobro togost vseh vzorcev. HDT je prav tako skoraj enaka za vse vzorce, okoli 219,6–219,9 °C, kar pomeni, da ne pride do večjih sprememb v toplotni stabilnosti zaradi izbire sušilnika ali dodatka XILOY.

Tabela 40: DMA – zbrani rezultati kompozitov rPA6 GF50

Vzorec	Dinamični E modul pri 30 °C (GPa)	E'' (GPa)	E'' (°C)	Tan delta (°C)	Tan delta (-)	HDT (°C)
rPA6 GF50 AT Vismec	8,06	0,51	56,71	65,1	0,093	219,8
rPA6 GF50 AT Memmert	8,62	0,54	56,74	63,4	0,090	219,9
rPA6 GF50 AT XILOY Vismec	8,14	0,52	56,51	64,9	0,091	219,8
rPA6 GF50 AT XILOY Memmert	8,30	0,51	55,51	64,2	0,089	219,6

Skupaj lahko zaključimo, da so razlike med sušilnikoma Vismec in Memmert ter prisotnost ali odsotnost dodatka XILOY pri rPA6 GF50 AT kompozitih zelo majhne in ne vplivajo bistveno na njihove dinamične mehanske lastnosti ali toplotno stabilnost.

## rPETG

Na podlagi tabele 41 za rPETG vzorce z različnimi vsebnostmi dodatkov TEC in TU (od TEC20 do TEC30 in od TU2 do TU3) lahko opazimo več jasnih trendov, ki kažejo vpliv tako dodatka kot tudi vrste sušilnika. E' pri 30 °C se z dodajanjem dodatkov TEC in TU zvišuje: z 2,18 GPa na 2,54 GPa, kar predstavlja približno 17-odstotno porast. To kaže na večjo togost materiala z več dodatka, kar nakazuje, da dodatek ne deluje kot mehčalec, temveč strukturo očitno ojači, verjetno prek višje stopnje kristaliničnosti ali toge mrežne strukture. Razlike med sušilnikoma Vismec in Memmert pri E' so zanemarljive (do 2 %), kar nakazuje, da na začetno togost vpliva predvsem sestava, ne pa način sušenja.

Tabela 41: DMA – zbrani rezultati brizganih kompozitov rPETG

Vzorec	Dinamični E modul pri 30 °C (GPa)	E'' (GPa)	E'' (°C)	Tan delta (°C)	Tan delta (-)	HDT (°C)
rPETG TEC20 TU2 Vismec	2,19	0,35	73,78	82,2	1,173	112,3
rPETG TEC20 TU2 Memmert	2,17	0,36	74,14	82,8	1,230	111,0
rPETG TEC25 TU2,5 Vismec	2,37	0,37	72,68	81,7	1,146	114,5
rPETG TEC25 TU2,5 Memmert	2,43	0,38	72,81	81,4	1,145	115,4
rPETG TEC30 TU3 Vismec	2,55	0,39	69,86	78,9	1,116	114,0
rPETG TEC30 TU3 Memmert	2,52	0,39	71,01	79,7	1,092	117,0

E'' prav tako rahlo narašča z dodajanjem dodatkov, kar pomeni večjo notranjo disipacijo energije. Tudi tukaj so razlike med sušilnikoma zelo majhne. Pomembnejša razlika se pojavi pri temperaturi vrha E'', kjer ima Memmert pri vseh vzorcih višje vrednosti (do +1,6 % pri TEC30 TU3). To kaže na rahlo višjo stabilnost verižnih segmentov pri sušenju z Memmertom, kar je verjetno posledica krajšega izpostavljanja temperaturi in s tem manjše termične razgradnje. T<sub>g</sub> se med vzorci razlikuje le minimalno (v razponu 81–83 °C), kar pomeni, da celotna mobilnost verig ni bistveno spremenjena. Tan δ vrednosti se z večanjem dodatkov zmanjšujejo, kar kaže tabela 42. To nakazuje na relativno večji elastični odziv in manj notranjih izgub, kar izboljša strukturo materiala. Tudi tukaj ni večjih razlik med sušilnikoma, HDT se prav tako

zvišuje z dodatkom TEC in TU, s 111,7–115,5 °C, kar pomeni približno 3,4-odstotno izboljšanje. Sušilnik nima večjega vpliva, z izjemo pri TEC30 TU3, kjer Memmert pokaže višjo HDT (117,0 °C) kot Vismec (114,0 °C), kar pomeni 2,6-odstotno razliko in kaže na boljšo dimenzijsko stabilnost pri sušenju v Memmertu.

*Tabela 42: DMA – zbrani rezultati natisnjenih kompozitov rPETG*

Vzorec	Dinamični E modul pri 30 °C (GPa)	E'' (GPa)	E'' (°C)	Tan delta (°C)	Tan delta (-)	HDT (°C)
rPETG TEC20 TU2 Vismec_FGF	1,67	77,1	84,9	84,9	1,385	77,4
rPETG TEC20 TU2 Memmert_FGF	1,66	78,3	85,4	85,4	1,419	78,5
rPETG TEC25 TU2,5 Vismec_FGF	2,03	76,5	83,9	83,9	1,301	77,8
rPETG TEC25 TU2,5 Memmert_FGF	1,87	77,1	84,3	84,3	1,364	77,9
rPETG TEC30 TU3 Vismec_FGF	2,61	76,0	83,4	83,4	1,244	78,1
rPETG TEC30 TU3 Memmert_FGF	2,90	75,7	83,3	83,3	1,250	78,3

Vrednosti E' pri 30 °C pri vzorcih TEC20 TU2 in TEC25 TU2,5 so nekoliko višje pri sušenju v Vismecu, kar lahko kaže na bolj stabilno osnovno strukturo. Nasprotno pa ima vzorec TEC30TU3 nekoliko višji E' pri sušenju v Memmertu, kar nakazuje, da ni enotnega trenda in da so razlike verjetno v območju eksperimentalne napake. Vrednosti E'' in T<sub>g</sub> pri tan delta so praktično identične med obema sušilnikoma, z razlikami znotraj ±0,5 °C, kar pomeni, da je temperaturna odzivnost materiala neodvisna od načina sušenja. Vrednosti tan δ so rahlo višje pri Memmert vzorcih, kar nakazuje na nekoliko večjo dušenje energije (viskoelastičnost), lahko zaradi več preostale vlage ali nekoliko spremenjene mikrostrukture. HDT je prav tako skoraj identična med primerljivimi pari, kar pomeni, da na makroskopsko toplotno stabilnost sušilnik ne vpliva bistveno. Vsi rezultati DMA analiz so zbrani pod prilogo 3.

#### 4.5 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

##### rPP

T<sub>g</sub>, prikazan v tabeli 43, je pri vzorcu iz Memmerta višji kot pri Vismecu, kar kaže na manjšo gibljivost verig pri nizkih temperaturah pri vzorcih iz Memmerta. Višji T<sub>g</sub> pogosto pomeni manjšo stopnjo degradacije oziroma daljše polimerne verige, kar lahko nakazuje na manj termične ali oksidativne degradacije v procesu sušenja. C<sub>p</sub> pri T<sub>g</sub> je pri Memmertu nekoliko višji kot pri Vismecu, kar kaže na nekoliko večjo mobilnost segmentov okoli T<sub>g</sub>. T<sub>m</sub> je zelo podobna pri obeh vzorcih (~166 °C), kar pomeni, da kristalinična faza ostaja enaka. Vendar ima Memmert bistveno višjo ΔH<sub>m</sub> (56,54 J/g) kot Vismec (47,36 J/g), kar pomeni, da je stopnja kristaliničnosti višja. To nakazuje boljšo urejenost materiala pri Memmertu – lahko posledica manj oksidativne razgradnje. T<sub>c</sub> je praktično enaka pri obeh (~125 °C), prav tako ΔH<sub>c</sub> (~44,8 J/g), kar kaže, da se kristalizacija med ohlajanjem dogaja podobno učinkovito.

Tabela 43: Tabela za DSC kompozitov rPP

Vzorec	2. segrevanje				1. ohlajanje	
	T <sub>g</sub> (°C)	C <sub>p</sub> (J/gK)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
rPP Vismec AT	-7,3	0,006	166,5	47,36	125,0	44,76
rPP Memmert AT	-1,2	0,009	166,2	56,54	125,1	44,80

DSC rezultati kažejo na nekoliko višjo stopnjo kristaliničnosti in višji T<sub>g</sub> pri Memmertu, kar pomeni manj razgradnje in daljše polimerne verige. To ni neposredno povezano z višjo togostjo, saj je E modul pri Memmertu nižji, kar je lahko posledica bolj ohranjene fleksibilnosti in nižje oksidacije verig.

### rPA6 GF15

V tabeli 44, ki prikazuje rezultate DSC analize za vzorce rPA66 GF15, so med posameznimi materiali in pogoji sušenja opazne razlike. T<sub>g</sub> se giblje med 63,5 in 69,3 °C. Najvišji T<sub>g</sub> je izmerjen pri vzorcu z dodatkom XILOY, sušenem v Vismecu, kar je skladno z učinki togih faz ali zamika v segmentni mobilnosti zaradi dodatkov. Pri obeh Memmert vzorcih je T<sub>g</sub> nižji (63,5–63,8 °C), kar bi lahko nakazovalo na rahlo večjo termično obdelanost ali manj učinkovito odstranjeno vlago, ki vpliva na verižni red in mobilnost. C<sub>p</sub> pri T<sub>g</sub> se giblje med 0,013 in 0,042 J/gK, z najvišjo vrednostjo ponovno pri kompozitu z dodatkom XILOY, sušenem v sušilniku Vismec, kar kaže na povečano spremembo v giblivosti molekul. Dodatek XILOY torej poveča amplitudo odziva pri steklastem prehodu.

Tabela 44: Tabela za DSC kompozitov rPA66 GF15

Vzorec	2. segrevanje				1. ohlajanje	
	T <sub>g</sub> (°C)	C <sub>p</sub> (J/gK)	T <sub>m</sub> (°C)	ΔH <sub>m</sub> (J/g)	T <sub>c</sub> (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)
rPA66 GF15 AT Vismec	65,4	0,018	260,2	35,67	234,0	25,44
rPA66 GF15 AT Memmert	63,8	0,013	260,2	39,60	234,5	27,19
rPA66 GF15 AT XILOY Vismec	69,3	0,042	258,9	35,71	235,1	25,17
rPA66 GF15 AT XILOY Memmert	63,5	0,031	259,7	37,99	234,4	25,87

T<sub>m</sub> je pri vseh vzorcih zelo podobna (okoli 259–260 °C), kar pomeni, da kristalinične faze niso bistveno spremenjene zaradi sušenja ali dodatkov. Vendar se entalpija taljenja razlikuje – najvišja je pri vzorcu, sušenem v Memmertu brez dodatka XILOY, najnižja pa pri vzorcu, sušenem v Vismecu brez dodatka XILOY, kar pomeni, da ima vzorec, sušen v sušilniku Memmert, rahlo višjo kristaliničnost. To je potrjeno tudi z višjimi vrednostmi ΔH<sub>c</sub>, kjer ima vzorec, sušen v sušilniku Memmert, višje vrednosti v obeh primerih. T<sub>c</sub> ostaja stabilna (okoli 234–235 °C), kar pomeni, da se proces kristalizacije odvija podobno ne glede na sušilnik ali dodatek. Skupno lahko povzamemo, da sušenje vzorca v Memmertu rahlo zviša stopnjo kristaliničnosti (višji ΔH<sub>m</sub> in ΔH<sub>c</sub>), a zmanjša T<sub>g</sub>, kar lahko nakazuje večjo notranjo mobilnost ali manjše

dolžine polimernih verig zaradi nižje oksidacije. Dodatek XILOY močno vpliva na  $T_g$  in  $C_p$ , kar je znak večje fleksibilnosti in notranje disipacije energije.

### rPA6 GF50

$T_g$  je pri osnovnih vzorcih (brez dodatkov) enaka, kar kaže na podoben amorfni del polimernega materiala ne glede na sušilnik. Z dodatkom XILOY in SEBS-g-MAH pa je pri vzorcu, sušenem v Memmertu,  $T_g$  višja kot pri Vismecu, kar lahko pomeni manjšo razgradnjo in boljšo stabilnost pri sušenju.  $C_p$  je višja pri Memmert vzorcih v primerjavi z Vismec. To nakazuje večjo mobilnost molekul v amorfnih delih pri vzorcih, sušenih v Memmertu, kar je lahko posledica enakomernejšega sušenja.  $T_m$  ostaja skoraj nespremenjena med vsemi vzorci ( $\sim 220$  °C), kar pomeni, da vrsta sušilnika in dodatki ne vplivajo bistveno na kristalne strukture pri vzorcih.  $\Delta H_m$  je višja pri vzorcih, sušenih v Memmertu (29,63 in 26,44 J/g), kot pri Vismec (25,17 in 25,24 J/g), kar nakazuje višjo kristaliničnost. To pomeni, da se pri vzorcih, sušenih v Memmertu, bolj ohrani urejenost materiala pri termični obdelavi. Razlog je lahko termična oziroma oksidativna razgradnja polimernih verig pri vzorcu, sušenem v sušilniku Vismec, zaradi dolgega časa sušenja. Razlike v  $T_c$  so minimalne.  $\Delta H_c$  je prav tako višja pri Memmertu (24,69 in 22,42 J/g) kot pri Vismecu (23,69 in 21,18 J/g), kar dodatno potrjuje boljšo kristalizacijo.

Sušenje vzorcev v Memmertu vodi do rahlo višje stopnje kristaliničnosti in višje  $T_g$  pri vzorcih z dodatkom, kar nakazuje manjšo toplotno razgradnjo in boljšo strukturno stabilnost. Vismec sicer daje bolj enotne vrednosti, vendar se pri vzorcih z dodatki pokazeta nižja  $T_g$  in nižja entalpija kristalizacije, kar lahko nakazuje nekoliko večjo degradacijo ali manjšo sposobnost kristalizacije. Znižanje  $\Delta H_c$  je pričakovano in razvidno iz tabele 45. To je posledica zmanjšane kristaliničnosti zaradi amorfne narave in reaktivnosti XILOY in SEBS-g-MAH dodatkov, ki motijo kristalno urejanje osnovne matrice.

Tabela 45: Tabela za DSC kompozitov rPA6 GF50

Vzorec	2. segrevanje			1. ohlajanje		
	$T_g$ (°C)	$C_p$ (J/gK)	$T_m$ (°C)	$\Delta H_m$ (J/g)	$T_c$ (°C)	$\Delta H_c$ (J/g)
rPA6 GF50 AT Vismec	54,8	0,014	220,7	25,17	192,6	23,69
rPA6 GF50 AT Memmert	54,8	0,026	220,2	29,63	193,7	24,69
rPA6 GF50 AT XILOY Vismec	53,8	0,008	220,2	25,24	192,4	21,18
rPA6 GF50 AT XILOY Memmert	58,1	0,021	219,0	26,44	192,4	22,42

Znižana  $\Delta H_c$  zaradi dodatka (XILOY in SEBS-g-MAH) se jasno odraža v mehanskih lastnostih. Zmanjša se togost in trdnost, poveča pa se duktilnost. To potrjuje, da DSC rezultati podpirajo trende, opažene pri nateznem preizkusu.

## rPETG

Na podlagi tabele 46, ki prikazuje DSC rezultate rPETG vzorcev, sušenih v dveh različnih sušilnikih, so razlike med materiali opazne predvsem pri  $T_g$ , medtem ko so razlike v  $C_p$  manj izrazite.  $T_g$ , določen pri drugem segrevanju, je v vseh primerih nekoliko višji pri vzorcih, sušenih s sušilnikom Vismec. To nakazuje na nižjo vsebnost preostale vlage v materialu. Ta trend je še izrazitejši pri prvem ohlajanju, kjer so razlike med Vismec in Memmert še bolj izrazite, kar dodatno potrjuje, da Vismec omogoča učinkovitejše odstranjevanje vlage iz materiala. Vlaga v materialu znižuje  $T_g$ , saj deluje kot mehčalo in povečuje verižno gibljivost. Razen pri vzorcu z dodatkom TEC30 TU3, kjer je opaziti obraten trend.  $C_p$  se med posameznimi vzorci nekoliko spreminja, vendar brez jasnega trenda, ki bi bil neposredno vezan na vrsto sušilnika.

Tabela 46: Tabela za DSC kompozitov rPETG

Vzorec	2. segrevanje		1. ohlajanje	
	$T_g$ (°C)	$C_p$ (J/gK)	$T_g$ (°C)	$C_p$ (J/gK)
rPETG TEC20 TU2 Vismec	74,2	0,134	70,2	0,171
rPETG TEC20 TU2 Memmert	72,7	0,138	66,2	0,169
rPETG TEC25 TU2,5 Vismec	72,0	0,153	67,3	0,126
rPETG TEC25 TU2,5 Memmert	71,0	0,142	67,0	0,091
rPETG TEC30 TU3 Vismec	69,9	0,137	64,8	0,126
rPETG TEC30 TU3 Memmert	69,9	0,122	66,2	0,156

Skupno lahko rečemo, da izbira sušilnika vpliva predvsem na vsebnost vlage v materialu, kar se najbolj jasno izraža v višjem  $T_g$  pri vzorcih, sušenih v Vismecu. To kaže, da je Vismec v tem primeru bolj učinkovit pri sušenju, medtem ko večjih razlik zaradi degradacije ni zaznati. Vsi rezultati DSC analiz so zbrani pod prilogo 4.

## 4.6 Termogravimetrična analiza (TGA)

### rPP

Rezultati TGA analize so predstavljeni v tabeli 47. Opazimo, da je  $T_d$  nekoliko višja pri vzorcu, sušenem v Memmertu, kar nakazuje na nekoliko boljšo toplotno stabilnost materiala. To je lahko posledica manjšega vpliva vlage ali nežnejših termičnih pogojev med sušenjem.

Tabela 47: Tabela za TGA kompozitov rPP

Vzorec	Razpad		Saje (%)	Ostanek (%)
	$T_d$ (°C)	Delež (%)		
rPP Vismec AT	457,0	77,35	0,86	21,77
rPP Memmert AT	465,9	77,18	1,60	21,22

Vzorec vsebuje približno 64,5 % rPP, 23 % recikliranih steklenih vlaken z ojačitvijo, 0,5 % aditiva AT, 7 % GF, 4 % PP-g-MAH in 1 % dodatka TU. Pri segrevanju do  $T_d$  večinoma zgori organski del vzorca, torej rPP, PP-g-MAH, TU in AT. Ti materiali skupaj predstavljajo približno 69 % mase vzorca. Ostane pa anorganski del, predvsem steklena vlakna, ki se ne razgradijo pri termični analizi in tvorijo ostanek po zgorevanju. Ta ostanek se sklada z vrednostmi ostanka (~21 %), saj del steklenih vlaken morda ni popolnoma ločen kot čisti ostanek ali pa so prisotne manjše količine drugih mineralnih primesi.

### rPA66 GF15

Rezultati TGA analize so predstavljeni v tabeli 48. Opazimo, da so  $T_d$  razlike med vzorci, sušenimi z Vismecu in Memmertu, zelo majhne ( $\leq 1,8$  °C), kar kaže, da sušilnik nima bistvenega vpliva na termično stabilnost osnovne polimerne matrice. Pri vseh vzorcih se večji del mase razgradi, kar ustreza organskim komponentam (PA66, XILOY, aditivi, matrica GFRP). Ostanek (~30–31 %) predstavlja steklena vlakna in saje. Dejansko izmerjeni ostanki so skladni s tem, z izjemo kompozita z dodatkom XILOY in sušenega v sušilniku Memmert, kjer je višji ostanek (36 %) lahko posledica več saje, višjega anorganskega deleža ali manj učinkovite razgradnje.

Tabela 48: Tabela za TGA kompozitov rPA66 GF15

Vzorec	Razpad		Saje (%)	Ostanek (%)
	$T_d$ (°C)	Delež (%)		
rPA66 GF15 AT Vismec	409,2	66,79	1,73	31,48
rPA66 GF15 AT Memmert	410,3	66,62	1,88	31,50
rPA66 GF15 AT XILOY Vismec	409,1	65,43	1,91	32,66
rPA66 GF15 AT XILOY Memmert	410,8	60,52	3,22	36,27

### rPA6 GF50

V vseh primerih iz tabele 49 imajo vzorci, sušeni v Memmertu, rahlo višjo  $T_d$  (do ~8 °C), kar kaže na bolj učinkovito odstranitev vlage ali manj začetne degradacije zaradi nižjih sušilnih temperatur. To pomeni, da material začne razpadati pri višji temperaturi, kar je lahko pozitivno za toplotno stabilnost. Vzorci z dodatkom XILOY (v kombinaciji s SEBS-g-MAH) imajo do 7 °C nižjo  $T_d$  kot brez dodatka. To kaže, da so dodatki termično manj stabilni in začnejo razpadati pri nižjih temperaturah. Pri vseh vzorcih so se razgradile organske komponente: rPA6, AT in pri XILOY in SEBS-g-MAH vzorcih še dodatno ti dve komponenti. Ostali so anorganski delci, predvsem steklena vlakna, kar je skladno z opaženimi ostanki (~51–53 %). Rahlo nižji ostanek pri vzorcih z dodatki potrjuje, da se zaradi dodatkov razgradi več organske snovi.

Tabela 49: Tabela za TGA kompozitov rPA6 GF50

Vzorec	Razpad		Saje (%)	Ostane (%)
	T <sub>d</sub> (°C)	Delež (%)		
rPA6 GF50 AT Vismec	447,4	46,46	1,16	52,38
rPA6 GF50 AT Memmert	448,5	46,29	0,82	52,89
rPA6 GF50 AT XILOY Vismec	440,1	47,29	0,82	51,89
rPA6 GF50 AT XILOY Memmert	446,3	48,29	0,26	51,45

## rPETG

Termična analiza rPETG vzorcev v tabeli 50 kaže, da T<sub>d</sub> ostaja zelo podobna ne glede na uporabljen sušilnik, kar pomeni, da izbira sušilnika ne vpliva bistveno na termično stabilnost materiala. Z višjo vsebnostjo dodatkov (TEC in TUC) se opazi rahlo zmanjšanje razpada in povečanje ostanka po zgorevanju, kar kaže na večji delež nepolimernih komponent ali dodatkov, ki se ne razgradijo popolnoma. Vsi rezultati TGA analiz so zbrani pod priložo 5.

Tabela 50: Tabela za TGA kompozitov rPETG

Vzorec	Razpad		Saje (%)	Ostane (%)
	T <sub>d</sub> (°C)	Delež (%)		
rPETG TEC20 TU2 Vismec	427,1	86,91	4,59	8,50
rPETG TEC20 TU2 Memmert	428,1	84,01	7,13	8,86
rPETG TEC25 TU2,5 Vismec	423,2	80,96	7,75	11,29
rPETG TEC25 TU2,5 Memmert	419,1	81,12	7,02	11,86
rPETG TEC30 TU3 Vismec	422,2	79,02	7,38	13,60
rPETG TEC30 TU3 Memmert	423,6	78,99	7,21	13,82

## 4.7 Merjenje udarne žilavosti po Charpyju

### rPP

Razlike udarne žilavosti rPP z zarezo, prikazane v tabeli 51, so zanemarljive in kažejo na to, da oba sušilnika omogočata ohranjanje osnovne žilavosti. Vendar pa razlika brez zareze, kjer ima Vismec opazno višjo vrednost, nakazuje na nekoliko boljše celovitost matrice in adhezijo pri tem sušenju. Ker pri udarni žilavosti brez zareze merimo predvsem notranjo konsistenco materiala in celovitost matrice brez zareznih učinkov, razlika kaže, da je Memmert morda pustil nekoliko več vlage, kar bi lahko vodilo do mikrodefektov ali degradacije, ki znižajo sposobnost absorpcije energije ob udarcu.

Tabela 51: Charpy test – udarna žilavost – zbrani rezultati kompozitov rPP

Vzorec	Udarne žilavost (kJ/m <sup>2</sup> )	Standardna deviacija (kJ/m <sup>2</sup> )	Zarezna udarna žilavost (kJ/m <sup>2</sup> )	Standardna deviacija (kJ/m <sup>2</sup> )
rPP Vismec AT	33,73	0,19	7,41	2,47
rPP Memmert AT	29,50	0,14	7,50	2,54

**rPA66 GF15**

Rezultati preizkusa udarne žilavosti z zarezo in brez zareze, prikazani v tabeli 52, kažejo, da vrsta uporabljenega sušilnika nima bistvenega vpliva na lastnosti osnovnega materiala, saj so vrednosti med posameznima postopkoma sušenja primerljive. Pri osnovnem vzorcu brez dodatkov se udarna žilavost z zarezo nekoliko poveča pri sušenju z sušilnikom Memmert (približno 3 %), medtem ko pri meritvah brez zareze praktično ni razlik. Izrazitejša razlika se pojavi pri vzorcu z dodatkom XILOY, kjer se udarna žilavost z zarezo pri sušenju v Memmertu poveča za približno 23 %, kar lahko nakazuje boljše kompatibilnost dodatka ali manjšo degradacijo pri tej vrsti sušenja. Meritve brez zareze so tudi v tem primeru zelo primerljive. Na podlagi dobljenih rezultatov lahko sklepamo, da pri testiranih pogojih ni prišlo do pomembne termične degradacije, razlike pa so verjetno posledica manjših učinkov na aditive in vlažnost materiala, ki lahko vplivajo predvsem na iniciacijo razpoke v primeru zareze.

*Tabela 52: Charpy test – udarna žilavost – zbrani rezultati kompozitov rPA66 GF15*

Vzorec	Udarna žilavost (kJ/m <sup>2</sup> )	Standardna deviacija (kJ/m <sup>2</sup> )	Zarezna udarna žilavost (kJ/m <sup>2</sup> )	Standardna deviacija (kJ/m <sup>2</sup> )
rPA66 GF15 AT Vismec	23,18	0,14	3,99	0,43
rPA66 GF15 AT Memmert	22,72	1,81	4,12	0,32
rPA66 GF15 AT XILOY Vismec	21,99	1,77	3,44	,39
rPA66 GF15 AT XILOY Memmert	22,00	2,78	4,25	0,47

**rPA6 GF50**

Rezultati udarne žilavosti, predstavljeni v tabeli 53, za vzorce rPA6 GF50 nakazujejo nekaj trendov. Sušilnik Memmert je pri osnovnem vzorcu brez dodatkov (rPA6 GF50 AT) pokazal višjo udarno žilavost brez zareze (50,14 kJ/m<sup>2</sup>) v primerjavi s sušilnikom Vismec (42,15 kJ/m<sup>2</sup>), kar predstavlja približno 19 % višjo vrednost. Pri vrednostih z zarezo je razlika manjša, vendar še vedno prisotna.

*Tabela 53: Charpy test – udarna žilavost – zbrani rezultati kompozitov rPA6 GF50*

Vzorec	Udarna žilavost (kJ/m <sup>2</sup> )	Standardna deviacija (kJ/m <sup>2</sup> )	Zarezna udarna žilavost (kJ/m <sup>2</sup> )	Standardna deviacija (kJ/m <sup>2</sup> )
rPA6 GF50 AT Vismec	42,15	4,39	9,44	0,31
rPA6 GF50 AT Memmert	50,14	2,91	10,21	0,41
rPA6 GF50 AT XILOY Vismec	42,86	4,17	8,80	0,37
rPA6 GF50 AT XILOY Memmert	41,60	1,23	8,66	0,31

Dodatek XILOY in SEBS-*g*-MAH sicer nekoliko zmanjšata udarno žilavost z zarezo, kar je pričakovano zaradi mehčanja matrice, vendar se vrednosti brez zareze pri sušilniku Vismec praktično ne spremenijo (42,86 kJ/m<sup>2</sup>), medtem ko so pri sušilnikih

Memmert rahlo nižje (41,60 kJ/m<sup>2</sup>). To kaže, da dodatka nista bistveno izboljšala žilavosti, v nekaterih primerih pa sta jo celo nekoliko znižala, še posebej pri vzorcu iz Memmerta, kjer je tudi večja standardna deviacija. To lahko kaže na večjo spremenljivost meritve.

Posebej izstopa vrednost za vzorec rPA6 GF50 AT Memmert – brez zareze, ki doseže 50,14 kJ/m<sup>2</sup> in se precej razlikuje od ostalih. Glede na to bi bilo smiselno ta vzorec ponovno testirati za potrditev rezultata, saj gre za statistično odstopanje. Skupno lahko sklepamo, da ima sušilnik Memmert rahlo pozitiven vpliv na udarno žilavost, verjetno zaradi bolj učinkovitega ali hitrejšega sušenja, ki zmanjša prisotnost vlage in s tem zmanjšano verjetnost degradacije.

## rPETG

Rezultati udarne žilavosti za brizgane rPETG so prikazani v tabeli 54. Pri vseh treh formulacijah je mogoče opaziti, da imajo vzorci, sušeni v Vismecu, višjo ali primerljivo udarno žilavost kot tisti, sušeni v Memmertu, kar kaže na rahlo prednost sušilnika Vismec v učinkovitosti sušenja ali boljše stabilnost materiala med obdelavo. Pri udarni žilavosti z zarezo se vrednosti gibljejo od 1,00 do 2,00 kJ/m<sup>2</sup> za vzorce iz Vismeca in od 1,12 do 1,65 kJ/m<sup>2</sup> za vzorce iz Memmerta. Tudi vrednosti brez zareze so bolj razpršene, vendar večinoma višje pri vzorcih iz Vismeca, npr. rPETG TEC20 TU2 brez zareze ima 7,74 kJ/m<sup>2</sup> (Vismec) proti 5,95 kJ/m<sup>2</sup> (Memmert). Vpliv dodatka TU ni bil enosmeren – pri večji vsebnosti (TEC in TU) vrednosti udarne žilavosti brez zareze celo nekoliko upadejo, kar bi lahko bila posledica povečane togosti materiala, ki zmanjša sposobnost absorpcije energije pred prelomom.

*Tabela 54: Charpy test – udarna žilavost – zbrani rezultati brizganih kompozitov rPETG*

Vzorec	Udarne žilavost (kJ/m <sup>2</sup> )	Standardna deviacija (kJ/m <sup>2</sup> )	Zarezna udarna žilavost (kJ/m <sup>2</sup> )	Standardna deviacija (kJ/m <sup>2</sup> )
rPETG TEC20 TU2 Vismec	7,74	1,15	2,00	0,58
rPETG TEC20 TU2 Memmert	5,95	0,29	1,65	0,20
rPETG TEC25 TU2,5 Vismec	5,02	0,48	1,00	0,41
rPETG TEC25 TU2,5 Memmert	6,54	0,41	1,32	0,11
rPETG TEC30 TU3 Vismec	3,88	0,23	1,60	0,28
rPETG TEC30 TU3 Memmert	4,15	0,45	1,12	0,05

Pri primerjavi udarne žilavosti vzorcev, izdelanih z metodo 3D-tiska in z brizganjem, je opaziti izrazito višje vrednosti pri 3D-tiskanih materialih. Brez zareze dosegajo ti vzorci vrednosti okoli 17 do 20 kJ/m<sup>2</sup>, kar nam pokažejo rezultati tabele 55. Brizgani vzorci kažejo nižje vrednosti. Razlog za ta pojav je najverjetneje v drugačni mikrostrukturi, ki jo prinaša slojevita izdelava pri 3D-tisku, kjer je boljše kontrola poroznosti in optimizirana usmerjenost vlaken in slojev, kar izboljšuje absorpcijo energije ob udarcu.

Poleg tega proces 3D-tiskanja povzroči drugačne pogoje strjevanja in vezave med sloji, kar dodatno prispeva k izboljšanim mehanskim lastnostim.

*Tabela 55: Charpy test – udarna žilavost – zbrani rezultati natisnjenih kompozitov rPETG*

Vzorec	Udarna žilavost (kJ/m <sup>2</sup> )	Standardna deviacija (kJ/m <sup>2</sup> )
rPETG TEC20 TU2 Vismec_FGF	19,76	4,14
rPETG TEC20 TU2 Memmert_FGF	12,51	2,09
rPETG TEC25 TU2,5 Vismec_FGF	19,08	1,86
rPETG TEC25 TU2,5 Memmert_FGF	19,06	3,83
rPETG TEC30 TU3 Vismec_FGF	17,44	1,63
rPETG TEC30 TU3 Memmert_FGF	20,26	2,07

#### 4.8 Indeks tečenja taline (MFI)

##### rPP

Primerjava vrednosti MFI iz tabele 56 za vzorca rPP, sušena v sušilnikih Vismec in Memmert, kaže, da vzorec iz sušilnika Vismec dosega višji MFI. To pomeni, da ima material, sušen s sušilnikom Vismec, boljšo fluidnost pri taljenju, kar lahko olajša proces obdelave. Razlika v MFI je lahko posledica manjše vsebnosti vlage ali manjše termične degradacije pri sušenju s sušilnikom Vismec, kar podpira boljše obdelovalne lastnosti. Višji MFI pri Vismec vzorcu je skladen z nekoliko boljšo natezno trdnostjo in nateznim E modulom.

*Tabela 56: MFI test – zbrani rezultati kompozitov rPP*

	rPP Vismec AT	rPP Memmert AT
MFI (g/10min)	3,53	2,53
STD (g/10 min)	0,13	0,32

##### rPA66 GF15

Višji MFI je lahko povezan z večjo preostalo vlago v materialu po sušenju. Prisotnost vlage pri nadaljnjem predelovanju namreč pospešuje termično razgradnjo polimernega materiala, kar znižuje molekulsko maso in posledično povečuje tekočnost materiala (višji MFI). Ta učinek se kaže pri obeh formulacijah rPA66 GF15, sušenih v sušilniku Memmert (tabela 57).

*Tabela 57: MFI test – zbrani rezultati kompozitov rPA66 GF15*

	rPA66 GF15 AT Vismec	rPA66 GF15 AT Memmert	rPA66 GF15 AT XILOY Vismec	rPA66 GF15 AT XILOY Memmert
MFI (g/10min)	10,10	14,10	9,78	12,23
STD (g/10 min)	2,65	1,44	2,15	1,49

Na podlagi prikazanih rezultatov se zdi, da dodatek XILOY dejansko nekoliko zniža MFI v primerjavi z osnovno formulacijo, vendar je vpliv manjši kot vpliv vrste sušilnika.

### rPA6 GF50

Predhodni trend pri PA66 je viden tudi pri obeh formulacijah rPA6 GF50, kjer Memmert vzorci vedno kažejo nekoliko višji MFI v primerjavi z vzorci, sušenimi s sušilnikom Vismec. Razliko si lahko pogledamo v tabeli 58. Tako sklepamo, da je ostala vlaga v obeh vzorcih, sušenih v sušilniku Memmert, podobna kot pri PA66. Dodatka XILOY in SEBS-g-MAH nimata vidnega vpliva na kompozit.

Tabela 58: MFI test – zbrani rezultati kompozitov rPA6 GF50

	rPA6 GF50 AT Vismec	rPA6 GF50 AT Memmert	rPA6 GF50 AT XILOY Vismec	rPA6 GF50 AT XILOY Memmert
MFI (g/10min)	5,82	6,40	5,65	6,85
STD (g/10 min)	0,11	0,29	0,17	0,85

### rPETG

Na podlagi MFI iz tabele 59 za posamezne formulacije rPETG je opaziti jasen vpliv uporabljenega sušilnika. V vseh primerih so vrednosti MFI višje pri vzorcih, sušenih s sušilnikom Memmert, kar nakazuje na nižjo viskoznost taline. Najizrazitejša razlika je bila opažena pri formulaciji TEC30 TU3, kjer je bila razlika kar 4,92 g/10 min, kar kaže na povečano občutljivost te formulacije na prisotnost ostankov vlage. Visoke vrednosti MFI so lahko posledica nepopolnega sušenja in s tem povezane hidrolitične razgradnje, saj PETG v prisotnosti vlage hitro razpada zaradi cepitve estrskih vezi. Poleg tega je mogoče, da tudi sam delež TU in TEC v formulaciji vpliva na viskoznost, saj ima TEC25 TU2,5 pri obeh sušilnikih višji MFI, kar lahko nakazuje na nižjo povprečno molsko maso osnovnega rPETG ali pa večji delež nizkomolekularnih komponent.

Tabela 59: MFI test – zbrani rezultati kompozitov rPETG

	rPETG TEC20 TU2 Vismec	rPETG TEC20 TU2 Memmert	rPETG TEC25 TU2,5 Vismec	rPETG TEC25 TU2,5 Memmert	rPETG TEC30 TU3 Vismec	rPETG TEC30 TU3 Memmert
MFI (g/10min)	12,36	14,16	18,27	18,91	12,28	17,20
STD (g/10 min)	0,21	0,77	1,37	1,07	1,08	0,53

## 5 SKLEP

Na podlagi celostne analize materialov je mogoče opaziti več jasnih trendov, povezanih z vplivom sušenja, dodatkov ter metode priprave vzorcev na mehanske in toplotne lastnosti. Mehanske lastnosti (modul elastičnosti, natezna trdnost in raztezek) so kazale izboljšave pri vzorcih, ki so bili predhodno sušeni v sušilniku Vismec, kar je posebej izrazito pri rPP in rPA6 GF50 formulacijah. Višje vrednosti modula in trdnosti nakazujejo višjo stopnjo kristaliničnosti oziroma manj degradacije ali manjšo prisotnost vlage. Poslabšanje lastnosti pri drugih formulacijah za sušilnik Vismec je lahko posledica daljšega časa sušenja (višja stopnja degradacije). DMA analiza je pokazala, da so materiali z dodatkom XILOY ali SEBS-g-MAH imeli nekoliko nižje steklaste prehode in večjo energijsko disipacijo, kar nakazuje na izboljšano žilavost in večjo notranjo gibljivost verig. To je skladno z vlogami teh dodatkov kot mehčalcev in kompatibilizatorjev.

Meritve DSC so potrdile prisotnost značilnih prehodov posameznih polimernih materialov. Pri recikliranih sistemih PA6/PA66 je bilo opaziti nekoliko nižjo temperaturo kristalizacije in taljenja v primeru formulacij z dodatki (npr. XILOY), kar nakazuje na nižjo stopnjo kristaliničnosti zaradi večfazne sestave ali modifikacije verig. Analiza TGA je pokazala, da sušenje do neke mere vpliva na začetno temperaturo razpada. Sušilnik Memmert je vzorcem praviloma zagotovil višje  $T_d$  vrednosti, kar potrjuje boljše toplotno stabilnost. Nakazuje na manjšo stopnjo termične razgradnje. Dodatki, kot je XILOY, so v nekaterih primerih nekoliko znižali  $T_d$ , kar je pričakovano zaradi njihove narave. Ostanke po TGA so bili v dobrem skladu z vsebnostjo polnil (steklenih vlaken), medtem ko so bile saje zaznane v sorazmerno nizkih količinah, predvsem kot dodatek. Udarna žilavost se je močno razlikovala glede na sestavo in sušenje. Vsi materiali so izkazali izrazito višjo udarno žilavost brez zareze, pri čemer so bile vrednosti precej višje za 3D-tiskane vzorce v primerjavi z brizganimi. To lahko pripišemo razporeditvi vlaken, plastovitosti in dejanski porazdelitvi napetosti v tiskanih strukturah. Pri brizganih vzorcih pa so se razlike med vzorci iz sušilnikov Vismec in Memmert večinoma ujemale s trendi TGA in MFI – slabše sušeni vzorci so pogosto pokazali večji padec žilavosti, kar nakazuje, da vlaga povzroča degradacijo matrice in vmesne adhezije. Opazno je, da imajo vzorci, posušeni s sušilnikom Vismec, v večini primerov nižje vrednosti MFI, kar kaže na manjšo verjetnost prisotnosti vlage. To je lahko posledica daljšega časa sušenja in tako bolj učinkovitega odstranjevanja vlage. Pri sistemih rPETG so bile razlike med sušilnikoma izrazitejše, kar je posledica hidrolitične občutljivosti rPETG na prisotnost vlage.

Skupno gledano, analize kažejo, da je kakovost sušenja eden ključnih dejavnikov, ki vpliva tako na mehanske kot reološke lastnosti materialov, predvsem zaradi vpliva vlage na termoplastično razgradnjo in kompatibilnost med komponentami. Sušenje v sušilniku Memmert sicer omogoča hitrejše sušenje materiala, a pri tem ni rečeno, da se je material popolnoma posušil in je v njem še lahko preostanek vlage. Medtem pa sušilnik Vismec material bolje posuši, a pri tem potrebuje več časa. Pri daljšem času

lahko pride do termične razgradnje, kar poslabša določene lastnosti. Dodatki, kot so XILOY, SEBS-g-MAH in SMA, so učinkovito delovali kot kompatibilizatorji, saj so prispevali k večji žilavosti in stabilnosti, čeprav pogosto tudi z rahlim zmanjšanjem togosti in termične odpornosti.

Na podlagi izvedenih analiz lahko potrdimo obe zastavljeni hipotezi. PP se je izkazal za najmanj higroskopičen material in se je zato najhitreje posušil, medtem ko so materiali PETG, PA6 in PA66 zaradi svoje higroskopične narave zahtevali bistveno daljši čas sušenja, kar potrjuje prvo hipotezo. Druga hipoteza je bila prav tako potrjena, saj je sušilnik Memmert omogočil hitrejše sušenje, medtem ko je Vismec, kljub daljšemu času, zagotovil bolj temeljito odstranitev vlage. Rezultati potrjujejo pomembnost izbire ustreznega sušilnika glede na vrsto materiala in želeno kakovost končnega izdelka.

Za izboljšanje primerljivosti in natančnejše ocene vpliva različnih sušilnikov na lastnosti materialov bi bila potrebna izvedba dodatnih analiz. Najprej bi bilo smiselno natančno merjenje preostale vlage v materialu pred sušenjem in po sušenju, na primer po metodi MEA ali DEA. Prav tako bi bilo koristno izvesti dodatne termične analize, kot je TGA s počasnejšimi hitrostmi segrevanja, da bi ločili vpliv morebitne termične degradacije od vpliva vlage. Za popolnejšo kemijsko analizo pa bi bila potrebna FT-IR spektroskopija, ki omogoča zaznavanje morebitne cepitve kemičnih vezi in druge kemične spremembe, ki bi lahko nastale zaradi neustreznega sušenja ali termične obdelave. Z izvajanjem teh dodatnih preiskav bi dobili celovitejšo sliko o vplivu sušilnikov na lastnosti materialov in omogočili bolj podprte zaključke o optimalnem postopku sušenja.

Pri izbiri sušilnika za uporabo v proizvodnji je treba upoštevati tudi lastnosti sistema. Sušilnik Vismec predstavlja integrirano sušilno rešitev, ki je lahko neposredno povezana s strojem za brizganje, kar preprečuje ročni prenos materiala in s tem zmanjšuje tveganje za ponovni vnos vlage. Ta neprekinjen proces sušenja omogoča bolj ponovljive in zanesljive rezultate v proizvodnem okolju. Nasprotno pa zahteva sušenje s sušilnikom Memmert ročni prenos materiala s pladnjev v lijak brizgalnega stroja, kar lahko vodi do navlaženja in posledično slabše kakovosti končnega izdelka.

**SEZNAM LITERATURE IN VIROV**

- [1] Marcello Colledani, Stefano Turri, Systemic Circular Economy Solutions for Fiber Reinforced Composites, Springer Nature, first ed., Milan, Italija, 2022.
- [2] Slideshare, Polymer Extrusion problems & Defects. <https://www.slideshare.net/slideshow/polymer-extrusion-problems-defects/76597123>, 2017 (accessed 29. September 2024).
- [3] Nina Goršek, Vpliv temperature in časa sušenja granulata ABS na lastnosti brizganih izdelkov, diplomsko delo, Slovenj Gradec, Slovenija, 2017.
- [4] The Madison Group, The Importance of Properly Preparing Resins for Injection Molding. <https://madisongroup.com/the-importance-of-properly-preparing-resins-for-injection-molding/>, 2021 (accessed 29. September 2024).
- [5] G. Baschek, G. Hartwig, F. Zahradnik. Effect of water absorption in polymers at low and high temperatures, *Polymers*. 40 (1999) 3433–3441. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(98\)00560-6](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(98)00560-6).
- [6] Rein Küttner, Kristo Karjust, Meelis Pohlak, The design and production technology of large composite plastic products, *Proc. Estonian Acad. Sci. Eng.* 13 (2007) 117-128. <https://doi.org/10.3176/eng.2007.2.05>.
- [7] Vincenzo Titone, Antonio Correnti, Francesco Paolo La Mantia, Effect of Moisture Content on the Processing and Mechanical Properties of a Biodegradable Polyester, *Polymers*. 13 (2021) 1616. <https://doi.org/10.3390/polym13101616>.
- [8] Maria Eriksson, Han Goossens, Ton Peijs, Influence of drying procedure on glass transition temperature of PMMA based nanocomposites, *Nanocomposites*. 1 (2015) 36-45. <https://doi.org/10.1179/2055033214Y.0000000005>.
- [9] The Conair Group, Taking the Guesswork Out of the Drying Process. <https://www.conairgroup.com/resources/resource/taking-guesswork-out-of-drying-process/>, 2024 (accessed 29. September 2024).
- [10] A. S. Mujumdar, Mainul Hasan, Handbook of Industrial Drying, second ed., Drying of Polymers, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1995, pp. 954–978.
- [11] Arun S. Mujumdar, Handbook of Industrial Drying, third ed., Classification and selection of industrial dryers, CRC Press, Boca Raton, Florida, 2006, pp. 3–33.
- [12] A.G. Pedroso, L.H.I. Mei, J.A.M. Agnelli, D.S. Rosa, The influence of the drying process time on the final properties of recycled glass fiber reinforced polyamide 6, *Polymer Testing*. 21 (2002) 229–232. [https://doi.org/10.1016/S0142-9418\(01\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0142-9418(01)00074-5).
- [13] Florentine J.S. Nieuwmeyer, Kees van der Voort Maarschalk, Herman Vromansa, Granule breakage during drying processes, *International Journal of*

- Pharmaceutics. 329 (2007) 81–87.  
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2006.08.017>.
- [14] F. De Leersnyder, V. Vanhoorneb, H. Bekaertb, J. Vercruysseb, M. Ghijsc, N. Bostijna, M. Verstraetena, P. Cappuynsd, I. Van Assched, Y. Vander Heydene, E. Ziemonsf, J.P. Remonb, I. Nopenc, C. Vervaetb, T. De Beera, Breakage and drying behaviour of granules in a continuous fluid bed dryer: Influence of process parameters and wet granule transfer, *European Journal of Pharmaceutical Sciences*. 115 (2018) 223–232. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2018.01.037>.
- [15] Oliver Kast, Christian Bonten, Calculation of the drying process of hygroscopic polymer pellets in desiccant dryers and with additional microwave application, *AIP Conference Proceedings*. 2065 (2019) 1–5. <https://doi.org/10.1063/1.5088295>.
- [16] Suherman, *Drying Kinetics of Granular and Powdery Polymers*, first ed., Docupoint-Verlag, Barleben, 2007.
- [17] Xuejun Fan, *Mechanics of Moisture for Polymers: Fundamental Concepts and Model Study*, 9th. Int. Conf. on Thermal, Mechanical and Multiphysics Simulation and Experiments in Micro-Electronics and Micro-Systems. 1 (2008) 1-14. <https://doi.org/10.1109/ESIME.2008.4525043>.
- [18] Behnaz Hassanpour, Vistasp M. Karbhari, Characteristics and Models of Moisture Uptake in Fiber-Reinforced Composites: A Topical Review, *Polymers*. 16 (2024) 2265. <https://doi.org/10.3390/polym16162265>.
- [19] Partha Pratim Das, Monjur Morshed Rabby, Vamsee Vadlamudi, Rassel Raihan, Moisture Content Prediction in Polymer Composites Using Machine Learning Techniques, *Polymers*. 14 (2022) 4403. <https://doi.org/10.3390/polym14204403>.
- [20] *Plastic Technology*, Injection Molding: You Must Dry Hygroscopic Resins. <https://www.ptonline.com/articles/you-must-dry-hygroscopic-resins>, 2010 (accessed 29. September 2024).
- [21] Science notes, Hygroscopic Definition and Examples. <https://sciencenotes.org/hygroscopic-definition-and-examples/>, 2021 (accessed 29. September 2024).
- [22] Laurence W. McKeen, *Introduction to Plastics and Polymers*, William Andrew Publishing, *Permeability Properties of Plastics and Elastomers (Fourth Edition)*, New York, 2017, pp. 21–40.
- [23] *Plastic Technology*, Why (and What) You Need to Dry. <https://www.ptonline.com/articles/why-and-what-you-need-to-dry>, 2014 (accessed 29. September 2024).
- [24] Hideyuki Shinzawa, Junji Mizukado, Water absorption by polyamide (PA) 6 studied with two-trace two-dimensional (2T2D) near-infrared (NIR) correlation

- spectroscopy, *Journal of Molecular Structure*. 1217 (2020) 1–5.  
<https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.128389>.
- [25] Moisture Guide for Plastics, An Overview of Methods. <https://www.scribd.com/document/398215471/Moisture-Guide-Plastics-En>, 2019 (accessed 29. September 2024).
- [26] Pharmaguideline, What is Loss Drying? And Determination of Loss on Drying. <https://www.pharmaguideline.com/2011/08/what-is-loss-on-drying-and.html>, 2019 (accessed 29. September 2024).
- [27] Thermal Analysis & Rheology, Thermal Analysis Application Brief Determination of Moisture in Polyolefins. <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA115.pdf>, 2024 (accessed 29. September 2024).
- [28] John W. Schultz, Dielectric Spectroscopy in Analysis of Polymers, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 1 (2006) 1–19. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2004>.
- [29] Thermal Analysis & Rheology, Thermal Analysis Application Brief Evaluation of Moisture Effects on the Dielectric Properties of Polymer Films, <https://www.tainstruments.com/pdf/literature/TA124.pdf#:~:text=Polymers%20generally%20have%20weak%20conductive%20and%20capacitive%20dielectric,which%20increase%20on%20exposure%20to%20higher%20humidity%20environments>, 1991 (accessed 29. September 2024).
- [30] Charles A. Harper, *Handbook of Plastic Processes*, first ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 2006.
- [31] Oliver Kast, Christian Bonten, Calculation of the drying process of hygroscopic polymer pellets in desiccant dryers and with additional microwave application, *AIP Publishing*. 2065 (2019) 1-5. <https://doi.org/10.1063/1.5088295>.
- [32] AbsorTech, Silica gel desiccants for moisture absorption: things you need to know. <https://absortech.com/moisture-magazine/silica-gel-desiccants-moisture-absorption-things-you-need-to-know/>, 2024 (accessed 29. September 2024).
- [33] Summit Plastic Automation, Vacuum Dryers. <https://www.summitsystems.co.uk/plastics-automation/products/drying-equipment-for-plastics/vacuum-dryers/>, 2024 (accessed 29. September 2024).
- [34] Matsui, How to prevent yellowing of plastic molded products. <https://matsui.net/en/column/aiming-for-factor4/2-05/>, 2022 (accessed 29. September 2024).
- [35] Norman S. Allen, Michele Edge, Sajid Hussain, Perspectives on yellowing in the degradation of polymer materials: inter-relationship of structure, mechanisms and modes of stabilisation, *Polymer Degradation and Stability*. 201 (2022) 109977.

- [36] Martin Rides, Crispin Allen, Huub Omloo, Kazuo Nakayama, Gianpiero Cancelli, Interlaboratory comparison of melt flow rate testing of moisture sensitive plastics, *Polymer Testing*. 28 (2009) 572–591. <https://doi.org/doi:10.1016/j.polymertesting.2009.03.013>.
- [37] LinkedIn, Molecular Weight of Polymer and Plastic Material Degradation. <https://www.linkedin.com/pulse/molecular-weight-polymer-plastic-material-degradation-hank-tsai>, 2020 (accessed 29. September 2024).
- [38] Y. P. Kha, P. K. Han, E. D. Day, New Developments in the Melt Rheology of Nylons. I: Effect of Moisture and Molecular Weight, *Polymer Engineering and Science*. 36 (1996) 1745–1754.
- [39] A. G. Airale, M. Carello, A. Ferraris, L. Sisca, Moisture effect on mechanical properties of polymeric composite materials, VIII International Conference on “Times of Polymers and Composites”. 1736 (2016) 1–4.
- [40] Y.C. Lin, Xu Chen, Moisture sorption–desorption–resorption characteristics and its effect on the mechanical behavior of the epoxy system, *Polymer*. 46 (2005) 11994–12003. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.10.002>.
- [41] Amuthakkannan Pandian, Manikandan Vairavan, Winowlin Jappes Jebbas Thangaiah, Marimuthu Uthayakumar, Effect of Moisture Absorption Behavior on Mechanical Properties of Basalt Fibre Reinforced Polymer Matrix Composites, *Journal of Composites*. 2014 (2014) 1–8. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/587980>.
- [42] R. Selzer, K. Friedrich, Mechanical properties and failure behaviour of carbon fibre-reinforced polymer composites under the influence of moisture, *Composites Part*. 28 (1997) 595–604. [https://doi.org/10.1016/S1359-835X\(96\)00154-6](https://doi.org/10.1016/S1359-835X(96)00154-6).
- [43] Header Haddad, Mohammad Al Kobaisi, Influence of moisture content on the thermal and mechanical properties and curing behavior of polymeric matrix and polymer concrete composite, *Materials and Design*. 49 (2013) 850–856. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.01.075>.
- [44] Ya-Jen Yu, Keith Hearon, Thomas Swilson, Duncan J Maitland, The effect of moisture absorption on the physical properties of polyurethane shape memory polymer foams, *Smart Mater. Struct.* 20 (2011) 1–6. <https://doi.org/doi:10.1088/0964-1726/20/8/085010>.
- [45] W. L. Bradley, T. S. Grant, The effect of the moisture absorption on the interfacial strength of polymeric matrix composites, *Journal of Materials Science*. 30 (1995) 5537–5542. <https://doi.org/10.1007/BF00351570>.
- [46] V Alzamora Guzman, P Brøndsted, Effects of moisture on glass fiber-reinforced polymer composites, *Journal of Composite Materials*. 1 (2014) 1–10. <https://doi.org/doi:10.1177/0021998314527330>.
- [47] S. -H. Huang, P. Cortes, W. J. Cantwell, The influence of moisture on the mechanical properties of wood polymer composites, *J Mater Sci*. 41 (2006) 5386–5390. <https://doi.org/doi:10.1007/s10853-006-0377-0>.

- 
- [48] T. S. Ellis, Moisture-Induced Plasticization of Amorphous Polyamides and Their Blends, *Journal of Applied Polymer Science*. 36 (1988) 451–466. <https://doi.org/10.1002/app.1988.070360301>.
- [49] B. Yang, W.M. Huang, C. Li, L. Li, Effects of moisture on the thermomechanical properties of a polyurethane shape memory polymer, *Polymer*. 47 (2006) 1348–1356. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.12.051>.
- [50] B. De'Neve, M. E. R. Shanahan, Water absorption by an epoxy resin and its effect on the mechanical properties and infra-red spectra, *Polymer*. 34 (1993) 5099–5105. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(93\)90254-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(93)90254-8).
- [51] TA Instruments, Effect of Thermal Degradation on Polymer Thermal Properties. <https://www.tainstruments.com/applications-notes/effect-of-thermal-degradation-on-polymer-thermal-properties/>, 2024 (accessed 29. September 2024).
- [52] L. Monson, M. Braunwarth, C. W. Extrand, Moisture Absorption by Various Polyamides and Their Associated Dimensional Changes, *Journal of Applied Polymer Science*. 107 (2008) 355–363. <https://doi.org/10.1002/app.27057>.

**SEZNAM SLIK**

Slika 1: Shematski prikaz vodoodpornega premaza, ki prepreči prodiranje molekule vode, ne prepreči pa prodiranja vodne pare [17]	4
Slika 2: Shematski prikaz absorpcije v polimerni kompozit in adsorpcije na površinah. [18].	5
Slika 3: Shematski prikaz nastanka H-vezi v poliamidu [24]	9
Slika 4: Sušilnik s toplim zrakom in svežim zrakom [10]	14
Slika 5: Sušilnik s parcialno recirkulacijo [10]	14
Slika 6: Sušilniki s adsorpcijskim sredstvom [10]	15
Slika 7: Sprememba barve zaradi razgradnje polimernega materiala na levi in barva polimernega materiala po odpravi defekta na desni [34]	16
Slika 8: Shema vloge molekul H <sub>2</sub> O pri vplivanju na H-vez v polimernem materialu PA6 [38]	17
Slika 9: Učinek vlage v kompozitu PC/nenasičene poliestrske smole (UPE) [43]	18
Slika 10: Sprememba upogibnega modula in kompresijske trdnosti z naraščanjem deleža vlage v polimernem materialu [47]	19
Slika 11: Natezna in upogibna trdnost v odvisnosti od časa sušenja za PA6, ojačeni z recikliranimi steklenimi vlakni [12].	19
Slika 12: Nastanek praznine kot posledica ujete vlage v polimernem kompozitu UPE/metil etil keton peroksidi (MEKP)/bazaltna vlakna [41]	20
Slika 13: Sprememba T <sub>g</sub> glede na vsebnost vlage za amorfni poliamid [48]	21
Slika 14: T <sub>g</sub> in vrhovi taljenja PA66 z različnimi stopnjami razgradnje [51]	21
Slika 15: Razmerja dolžine, širine in debeline (L/L <sub>0</sub> , W/W <sub>0</sub> in B/B <sub>0</sub> ) v odvisnosti od časa za iste 1,6 mm debele stisnjeno oblikovane plošče PA6, potopljene v vodo [52]	22
Slika 16: Razmerje absorpcije dolžine (L/L <sub>0</sub> ) v odvisnosti od časa za plošče PA6 različnih debelin (B <sub>0</sub> ), potopljene v vodo pri sobni temperaturi [52]	23
Slika 17: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPP pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert	35
Slika 18: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPP kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert	36
Slika 19: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA66 GF15 pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert	37
Slika 20: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA66 GF15 kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert	38
Slika 21: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA6 GF50 pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert	39
Slika 22: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA6 GF50 kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert	40
Slika 23: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPETG pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert	41
Slika 24: Graf spremembe vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPETG kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert	42

---

Slika 25: Graf nateznega preizkusa za rPP Vismec AT (levo) in rPP Memmert AT (desno)	80
Slika 26: Graf nateznega preizkusa za rPA66 GF15 AT Vismec (levo) in rPA66 GF15 AT Memmert (desno)	80
Slika 27: Graf nateznega preizkusa za rPA66 GF15 AT XILOY Vismec (levo) in rPA66 GF15 AT XILOY Memmert (desno)	81
Slika 28: Graf nateznega preizkusa za rPA6 GF50 AT Vismec (levo) in rPA6 GF50 AT Memmert (desno)	81
Slika 29: Graf nateznega preizkusa za rPA6 GF50 AT XILOY Vismec (levo) in rPA6 GF50 AT XILOY Memmert (desno)	82
Slika 30: Graf nateznega preizkusa za brizgan rPETG TEC20 TU2 Vismec (levo) in 3D tiskan rPETG TEC20 TU2 Vismec (desno)	82
Slika 31: Graf nateznega preizkusa za brizgan rPETG TEC20 TU2 Memmert (levo) in 3D tiskan rPETG TEC20 TU2 Memmert (desno)	83
Slika 32: Graf nateznega preizkusa za brizgan rPETG TEC25 TU2,5 Vismec (levo) in 3D tiskan rPETG TEC25 TU2,5 Vismec (desno)	83
Slika 33: Graf nateznega preizkusa za brizgan rPETG TEC25 TU2,5 Memmert (levo) in 3D tiskan rPETG TEC25 TU2,5 Memmert (desno)	84
Slika 34: Graf nateznega preizkusa za brizgan rPETG TEC30 TU3 Vismec (levo) in 3D tiskan rPETG TEC30 TU3 Vismec (desno)	84
Slika 35: Graf nateznega preizkusa za brizgan rPETG TEC30 TU3 Memmert (levo) in 3D tiskan rPETG TEC30 TU3 Memmert (desno)	85
Slika 36: Graf upogibnega preizkusa za rPP Vismec AT	86
Slika 37: Graf upogibnega preizkusa za rPP Memmert AT	86
Slika 38: Graf upogibnega preizkusa za rPA66 GF15 AT Vismec	87
Slika 39: Graf upogibnega preizkusa za rPA66 GF15 AT Memmert	87
Slika 40: Graf upogibnega preizkusa za rPA66 GF15 AT XILOY Vismec	88
Slika 41: Graf upogibnega preizkusa za rPA66 GF15 AT XILOY Memmert	88
Slika 42: Graf upogibnega preizkusa za rPA6 GF50 AT Vismec	89
Slika 43: Graf upogibnega preizkusa za rPA6 GF50 AT Memmert	89
Slika 44: Graf upogibnega preizkusa za rPA6 GF50 AT XILOY Vismec	90
Slika 45: Graf upogibnega preizkusa za rPA6 GF50 AT XILOY Memmert	90
Slika 46: Graf upogibnega preizkusa za brizgan rPETG TEC20 TU2 Vismec	91
Slika 47: Graf upogibnega preizkusa za 3D tiskan rPETG TEC20 TU2 Vismec	91
Slika 48: Graf upogibnega preizkusa za brizgan rPETG TEC20 TU2 Memmert	92
Slika 49: Graf upogibnega preizkusa za 3D tiskan rPETG TEC20 TU2 Memmert	92
Slika 50: Graf upogibnega preizkusa za brizgan rPETG TEC25 TU2,5 Vismec	93
Slika 51: Graf upogibnega preizkusa za 3D tiskan rPETG TEC25 TU2,5 Vismec	93
Slika 52: Graf upogibnega preizkusa za brizgan rPETG TEC25 TU2,5 Memmert	94
Slika 53: Graf upogibnega preizkusa za 3D tiskan rPETG TEC25 TU2,5 Memmert	94
Slika 54: Graf upogibnega preizkusa za brizgan rPETG TEC30 TU3 Vismec	95
Slika 55: Graf upogibnega preizkusa za 3D tiskan rPETG TEC30 TU3 Vismec	95
Slika 56: Graf upogibnega preizkusa za brizgan rPETG TEC30 TU3 Memmert	96
Slika 57: Graf upogibnega preizkusa za 3D tiskan rPETG TEC30 TU3 Memmert	96

---

Slika 58: DMA termogram za rPP Vismec AT	98
Slika 59: DMA termogram za rPP Memmert AT	98
Slika 60: DMA termogram za rPA66 GF15 AT Vismec	99
Slika 61: DMA termogram za rPA66 GF15 AT Memmert	99
Slika 62: DMA termogram za rPA66 GF15 AT XILOY Vismec	100
Slika 63: DMA termogram za rPA66 GF15 AT XILOY Memmert	100
Slika 64: DMA termogram za rPA6 GF50 AT Vismec	101
Slika 65: DMA termogram za rPA6 GF50 AT Memmert	101
Slika 66: DMA termogram za rPA6 GF50 AT XILOY Vismec	102
Slika 67: DMA termogram za rPA6 GF50 AT XILOY Memmert	102
Slika 68: DMA termogram za brizgan rPETG TEC20 TU2 Vismec	103
Slika 69: DMA termogram za 3D tiskan rPETG TEC20 TU2 Vismec	103
Slika 70: DMA termogram za brizgan rPETG TEC20 TU2 Memmert	104
Slika 71: DMA termogram za 3D tiskan rPETG TEC20 TU2 Memmert	104
Slika 72: DMA termogram za brizgan rPETG TEC25 TU2,5 Vismec	105
Slika 73: DMA termogram za 3D tiskan rPETG TEC25 TU2,5 Vismec	105
Slika 74: DMA termogram za brizgan rPETG TEC25 TU2,5 Memmert	106
Slika 75: DMA termogram za 3D tiskan rPETG TEC25 TU2,5 Memmert	106
Slika 76: DMA termogram za brizgan rPETG TEC30 TU3 Vismec	107
Slika 77: DMA termogram za 3D tiskan rPETG TEC30 TU3 Vismec	107
Slika 78: DMA termogram za brizgan rPETG TEC30 TU3 Memmert	108
Slika 79: DMA termogram za 3D tiskan rPETG TEC30 TU3 Memmert	108
Slika 80: DSC termogram za rPP Vismec AT	109
Slika 81: DSC termogram za rPP Memmert AT	109
Slika 82: DSC termogram za rPA66 GF15 AT Vismec	110
Slika 83: DSC termogram za rPA66 GF15 AT Memmert	110
Slika 84: DSC termogram za rPA66 GF15 AT XILOY Vismec	111
Slika 85: DSC termogram za rPA66 GF15 AT XILOY Memmert	111
Slika 86: DSC termogram za rPA6 GF50 AT Vismec	112
Slika 87: DSC termogram za rPA6 GF50 AT Memmert	112
Slika 88: DSC termogram za rPA6 GF50 AT XILOY Vismec	113
Slika 89: DSC termogram za rPA6 GF50 AT XILOY Memmert	113
Slika 90: DSC termogram za rPETG TEC20 TU2 Vismec	114
Slika 91: DSC termogram za rPETG TEC20 TU2 Memmert	114
Slika 92: DSC termogram za rPETG TEC25 TU2,5 Vismec	115
Slika 93: DSC termogram za rPETG TEC25 TU2,5 Memmert	115
Slika 94: DSC termogram za rPETG TEC30 TU3 Vismec	116
Slika 95: DSC termogram za rPETG TEC30 TU3 Memmert	116
Slika 96: TGA termogram za rPP Vismec AT	117
Slika 97: TGA termogram za rPP Memmert AT	117
Slika 98: TGA termogram za rPA66 GF15 AT Vismec	118
Slika 99: TGA termogram za rPA66 GF15 AT Memmert	118
Slika 100: TGA termogram za rPA66 GF15 AT XILOY Vismec	119
Slika 101: TGA termogram za rPA66 GF15 AT XILOY Memmert	119

---

Slika 102: TGA termogram za rPA6 GF50 AT Vismec	120
Slika 103: TGA termogram za rPA6 GF50 AT Memmert	120
Slika 104: TGA termogram za rPA6 GF50 AT XILOY Vismec	121
Slika 105: TGA termogram za rPA6 GF50 AT XILOY Memmert	121
Slika 106: TGA termogram za rPETG TEC20 TU2 Vismec	122
Slika 107: TGA termogram za rPETG TEC20 TU2 Memmert	122
Slika 108: TGA termogram za rPETG TEC25 TU2,5 Vismec	123
Slika 109: TGA termogram za rPETG TEC25 TU2,5 Memmert	123
Slika 110: TGA termogram za rPETG TEC30 TU3 Vismec	124
Slika 111: TGA termogram za rPETG TEC30 TU3 Memmert	124

**SEZNAM TABEL**

Tabela 1: Polarnost nekaterih polimerov [22].	6
Tabela 2: Nehigroskopski polimerni materiali [23]	7
Tabela 3: Higroskopski polimerni materiali [23]	8
Tabela 4: Priporočene temperature sušenja za številne termoplastične materiale [30]	13
Tabela 5: Stopnja vpliva razgradnje na $T_g$ in $T_m$ PA66 [51]	21
Tabela 6: Vsebnost posameznih komponent v vzorcih s rPP	24
Tabela 7: Vsebnost posameznih komponent v vzorcih z rPA66 GF15	24
Tabela 8: Vsebnost posameznih komponent v vzorcih s rPA6 GF50	25
Tabela 9: Vsebnost posameznih komponent v vzorcih s rPETG	25
Tabela 10: Parametri brizganja za rPP	26
Tabela 11: Temperatura brizganja za rPP	26
Tabela 12: Parametri brizganja za rPA66	27
Tabela 13: Temperatura brizganja za rPA66	27
Tabela 14: Parametri brizganja za rPA6	27
Tabela 15: Temperatura brizganja za rPA6	27
Tabela 16: Parametri brizganja za rPETG	28
Tabela 17: Temperatura brizganja za rPETG	28
Tabela 18: Parametri tiskanja za vzorce po ISO 527	28
Tabela 19: Parametri tiskanja za vzorce po ISO 178	29
Tabela 20: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPP pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert	34
Tabela 21: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPP kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert	35
Tabela 22: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA66 GF15 pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert	36
Tabela 23: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA6,6 GF15 kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert	37
Tabela 24: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA6 GF50 pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert	38
Tabela 25: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPA6 GF50 kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert	39
Tabela 26: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPETG pred postopkom ekstrudiranja v sušilnikih Vismec in Memmert	40
Tabela 27: Sprememba vlage v odvisnosti od časa sušenja za rPETG kompozita pred postopkom brizganja v sušilnikih Vismec in Memmert	41
Tabela 28: Tabela za natezni test kompozitov rPP	43
Tabela 29: Tabela za natezni test kompozitov rPA66 GF15	44
Tabela 30: Tabela za natezni test kompozitov rPA6 GF50	45
Tabela 31: Tabela za natezni test kompozitov rPETG	46
Tabela 32: Tabela za natezni test natisnjenih kompozitov rPETG	46
Tabela 33: Tabela za upogibni test kompozitov rPP	47

---

Tabela 34: Tabela za upogibni test kompozitov rPA66 GF15	47
Tabela 35: Tabela za upogibni test kompozitov rPA6 GF50	48
Tabela 36: Tabela za upogibni test brizganih kompozitov rPETG	48
Tabela 37: Tabela za upogibni test natisnjenih kompozitov rPETG	49
Tabela 38: DMA – zbrani rezultati kompozitov rPP	50
Tabela 39: DMA – zbrani rezultati kompozitov rPA66 GF15	51
Tabela 40: DMA – zbrani rezultati kompozitov rPA6 GF50	52
Tabela 41: DMA – zbrani rezultati brizganih kompozitov rPETG	52
Tabela 42: DMA – zbrani rezultati natisnjenih kompozitov rPETG	53
Tabela 43: Tabela za DSC kompozitov rPP	54
Tabela 44: Tabela za DSC kompozitov rPA66 GF15	54
Tabela 45: Tabela za DSC kompozitov rPA6 GF50	55
Tabela 46: Tabela za DSC kompozitov rPETG	56
Tabela 47: Tabela za TGA kompozitov rPP	56
Tabela 48: Tabela za TGA kompozitov rPA66 GF15	57
Tabela 49: Tabela za TGA kompozitov rPA6 GF50	58
Tabela 50: Tabela za TGA kompozitov rPETG	58
Tabela 51: Charpy test – udarna žilavost – zbrani rezultati kompozitov rPP	58
Tabela 52: Charpy test – udarna žilavost – zbrani rezultati kompozitov rPA66 GF15	59
Tabela 53: Charpy test – udarna žilavost – zbrani rezultati kompozitov rPA6 GF50	59
Tabela 54: Charpy test – udarna žilavost – zbrani rezultati brizganih kompozitov rPETG	60
Tabela 55: Charpy test – udarna žilavost – zbrani rezultati natisnjenih kompozitov rPETG	61
Tabela 56: MFI test – zbrani rezultati kompozitov rPP	61
Tabela 57: MFI test – zbrani rezultati kompozitov rPA66 GF15	61
Tabela 58: MFI test – zbrani rezultati kompozitov rPA6 GF50	62
Tabela 59: MFI test – zbrani rezultati kompozitov rPETG	62

**SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV**

% - odstotek

C–C - vez ogljik-ogljik

C–H - vez ogljik-vodik

$C_2H_6$  - etan

C=O - karbonilna vez

N–C - vez dušik-ogljik

N–H - vez dušik-vodik

g - gram

$W_1$  - masa vzorca pred sušenjem (g)

$W_2$  - masa vzorca po sušenju (g)

$W_3$  - masa vlage (g)

$\mu$  - gravimetrična vsebnost vode (l)

$\mu$  (%) - gravimetrična vsebnost vode, izražena v odstotkih (%)

$C_{vzorec}$  - vrednost, pridobljena iz vzorca (l)

$C_{prazen}$  - vrednost, pridobljena s slepim preizkusom (l)

$W_{tvzorec}$  - teža vzorca (g)

$K$  - kalibracijski faktor (mg)

$W_{tstd}$  - teža standardnega materiala (mg)

$F_{voda}$  - delež vode v standardnem materialu (l)

$C_{std}$  - vrednost, pridobljena s standardnim materialom (l)

$\epsilon'$  - prepustnost (l)

$\epsilon''$  - faktor izgube (l)

$\epsilon'_t$  - popolna prepustnost (l)

$\epsilon'_p$  - prepustnost suhega polimernega materiala (l)

$\epsilon'_v$  - prepustnost vode (l)

$f_p$  - masni delež polimernega materiala (l)

$f_v$  - masni delež vode (l)

$h$  - čas v urah

$^{\circ}C$  - stopinj Celzija

$CaCl_2$  - kalcijev diklorid

$H_2O$  - molekule vode

GPa - gigapascal

MPa - megapascal

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

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

Q - toplotni tok (w/g)

mm - milimeter

L - dolžina (mm)

$L_o$  - začetna dolžina (mm)

W - širina (mm)

$W_o$  - začetna širina (mm)

B - debelina (mm)

$B_0$  - začetna debelina (mm)

$L/D$  - razmerje med dolžino in premerom polža

$min$  - minuta

$s$  - sekunda

$\sigma$  - natezna napetost ( $\frac{N}{m^2}$ )

$F$  - sila (N)

$A$  - površina ( $m^2$ )

$\varepsilon$  - deformacija (/)

$\Delta L$  - sprememba dolžine (mm)

$E_t$  - natezni modul/Youngov modul (Pa)

$E_f$  - upogibni modul ( $\frac{N}{m^2}$ )

$L_{pod}$  - razdalja med obema zunanjima podporama (m)

$w_u$  - višina vzorca pri upogibnem testu (m)

$h_u$  - širina vzorca pri upogibnem testu (m)

$d$  - upogib zaradi obremenitve  $F$  na sredini nosilca (m)

$E'$  - dinamični E modul

$E''$  - modul izgub

$\tan \delta$  - faktor izgub

$Hz$  - herz

$\mu m$  - mikrometer

$mL$  - mililiter

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

$C_p$  - specifična toplotna zmogljivost (J/kgK)

$K$  - kelvin

$J$  - joule

$Kg$  - kilogram

$\sigma_m$  - natezna trdnost (MPa)

$\varepsilon_m$  - raztezek pri natezni trdnosti (%)

$\sigma_{tb}$  - pretržna trdnost (MPa)

$\varepsilon_{tb}$  - raztezek pri pretrgu (%)

$\sigma_{fM}$  - maksimalna upogibna trdnost (MPa)

$\varepsilon_{fM}$  - upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti (%)

$\varepsilon_{fB}$  - upogibni raztezek pri porušitvi (%)

$\Delta H_m$  - talična entalpija (J/g)

$\Delta H_c$  - entalpija kristalizacije (J/g)

$\Delta C_p$  - sprememba specifične toplote pri konstantnem tlaku (J/gK)

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

---

**SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC**

FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov

PA - poliamid

PUR - poliuretan

ABS - akrilonitril butadien stiren

PC - polikarbonat

PS - polistiren

PVC - polivinilklorid

PA6 - poliamid 6

PA66 - poliamid 66

PP - polipropilen

ISO - Internacionalna agencija za standardizacijo (angl. International Organization for Standardization)

H-vez - vodikova vez

PET - polietilen tereftalat

PU - poliuretan

NBR - nitrilna guma

PE - polietilen

PBT - polibutilen tereftalat

NR - naravna guma

CA - celulozni acetat

PPE - polifenilen eter

HIPS - polistiren visoke odpornosti

SAN - stiren-akrilonitril

EPS - ekspanzirani polistiren

EVA - etilen-vinil acetat

POM - polioksimetilen

PPS - polifenilen sulfid

PLA - polimlečna kislina

PEI - polieteramid

PAI – poliamid imid

LOD - metoda izgube pri sušenju

MEA - metoda analize razvoja vlage

DEA - metoda dielektrične analize

TPE - termoplastičen elastomer

TPO - termoplastičen poliolefin

MFI - indeks tečenja taline

RH - relativna vlažnost

UPE - nenasičena poliestrska smola

MEKP - metil etil keton peroksidi

rPP - recikliran polietilen

rPA6 - recikliran poliamid 6

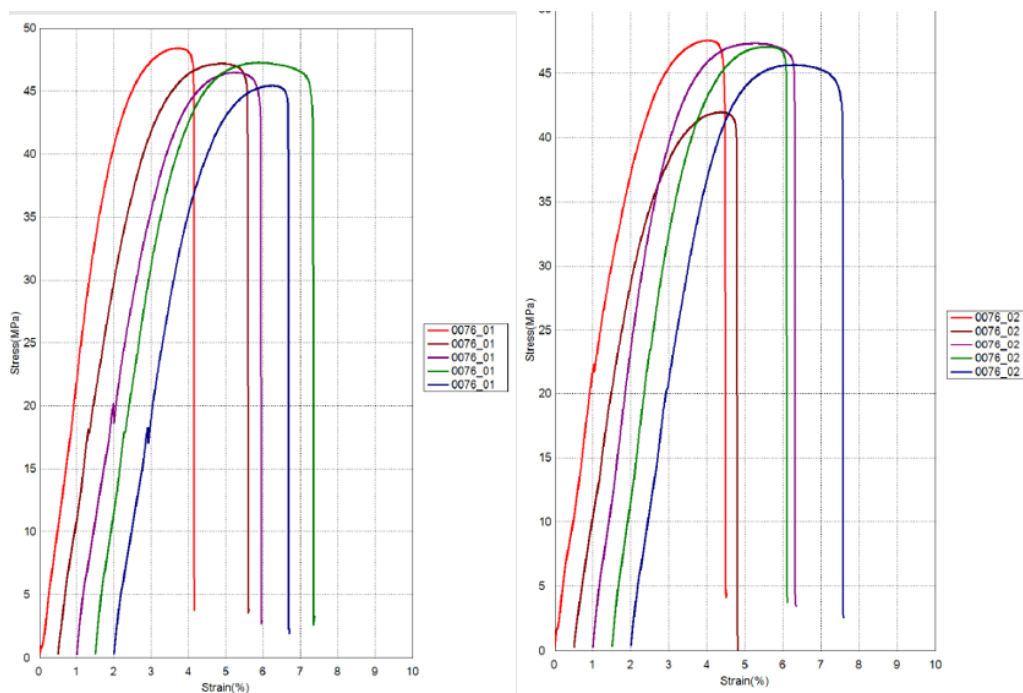
rPA66 - recikliran poliamid 66

---

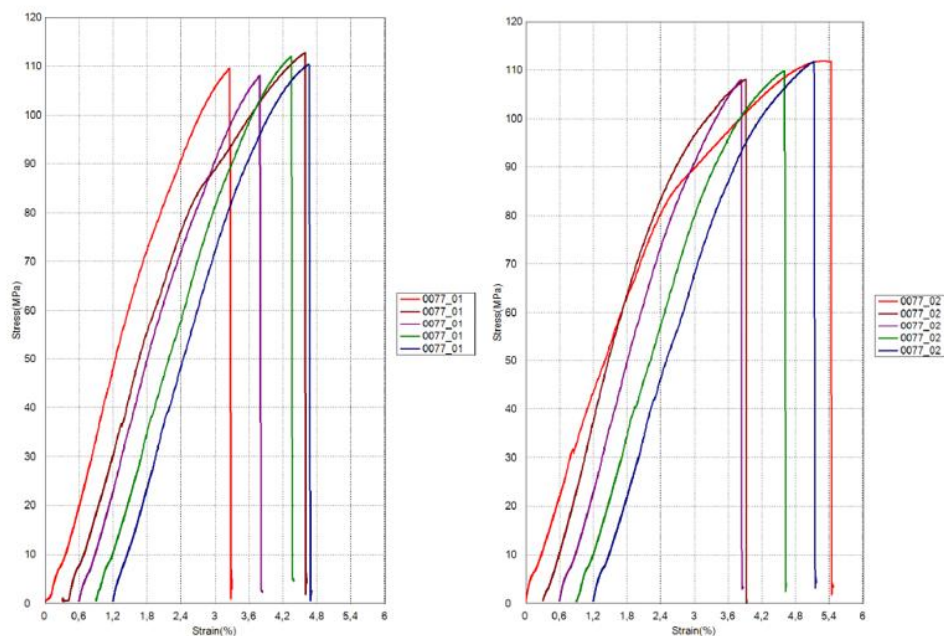
rGF - reciklirana steklena vlakna  
GF - steklena vlakna  
rCF - reciklirana karbonska vlakna  
DMA - dinamična mehanska analiza  
SDTA - signal neprekosljive temperaturne natančnosti (angl. Signal Unsurpassed Temperature Accuracy)  
DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija  
TGA - termogravimetrična analiza  
rPETG - recikliran polietilen tereftalat glikol (modificiran PET)  
GFRP - kompozit, ojačen s steklenimi vlakni (angl. Glass Fiber Reinforced Plastic)  
rGFRP - recikliran GFR  
AT - antioksidant  
TU - udarni modifikator  
MAH - maleinska anhidridna funkcionalna skupina  
PP-*g*-MAH - polipropilen z maleinsko anhidridno skupino  
SEBS - stiren-etilen/butilen-stiren; termoplastični elastomer  
XILOY - komercialni modifikator  
FGF - filament za 3D-tisk iz recikliranega materiala (angl. Fused Granulate Fabrication)  
STDc - standardni odklon (angl. standard deviation)  
HDT - toplotna deformacijska temperatura (angl. heat deflection temperatura)  
SMA - stiren-malein-anhidrid  
SEBS-*g*-MAH - stiren-etilen-butilen-stiren z maleinsko anhidridno skupino

## PRILOGE

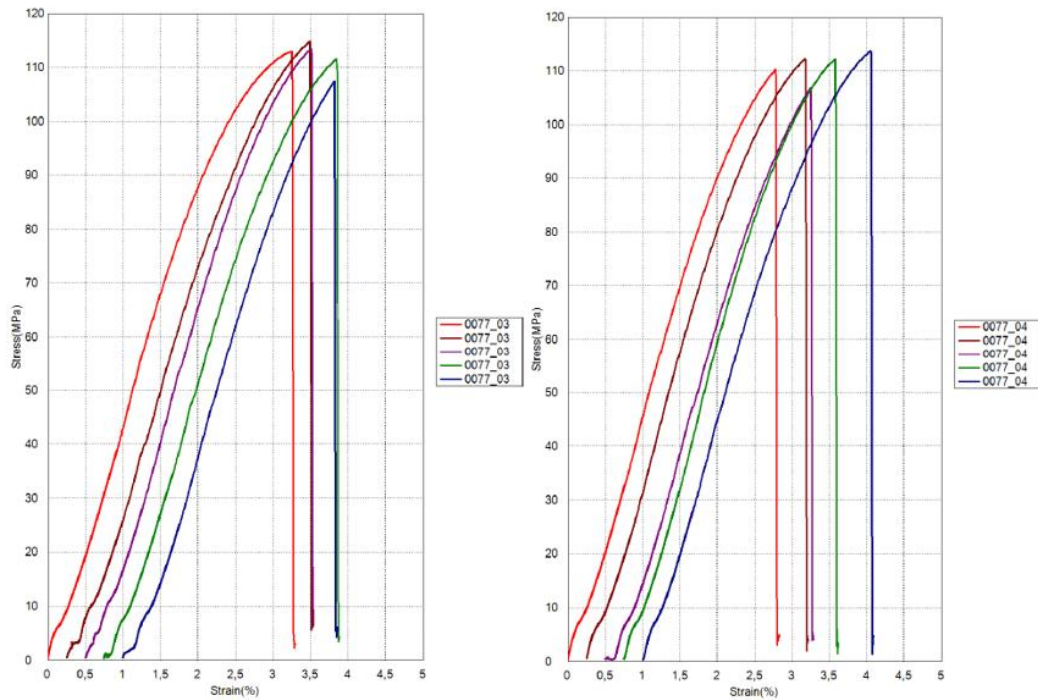
## Priloga 1: Grafi nateznih testov



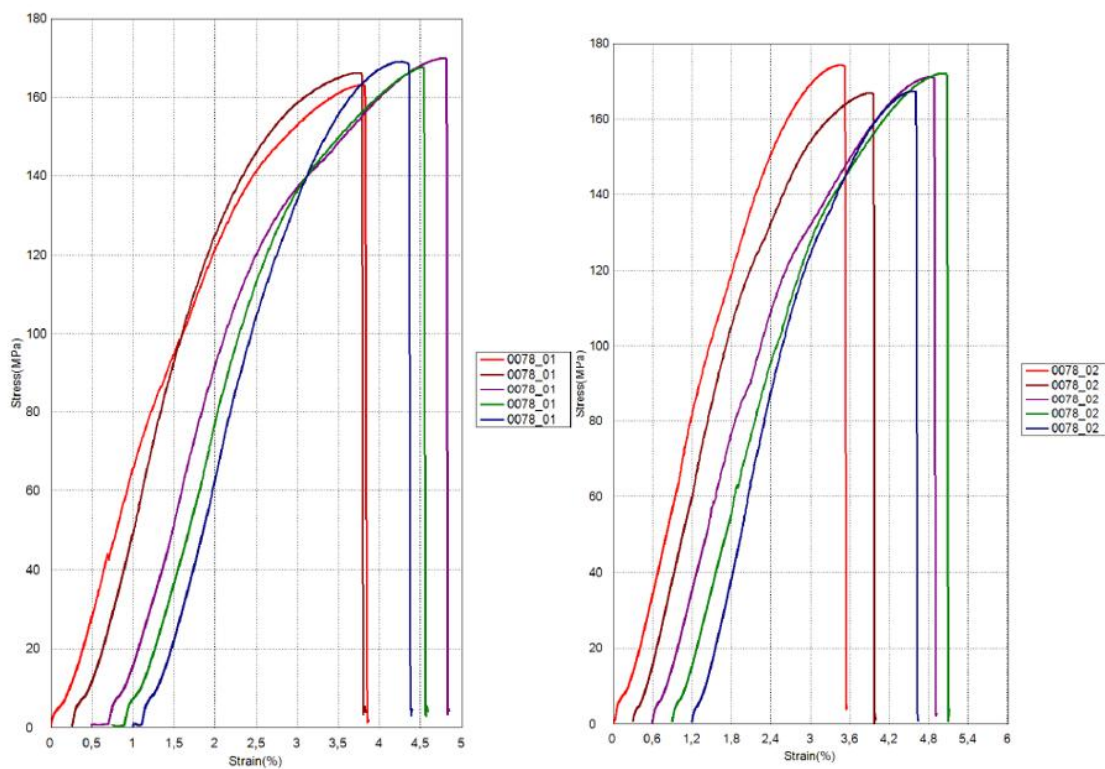
Slika 25: Graf nateznega preizkusa za rPP Vismec AT (levo) in rPP Memmert AT (desno)



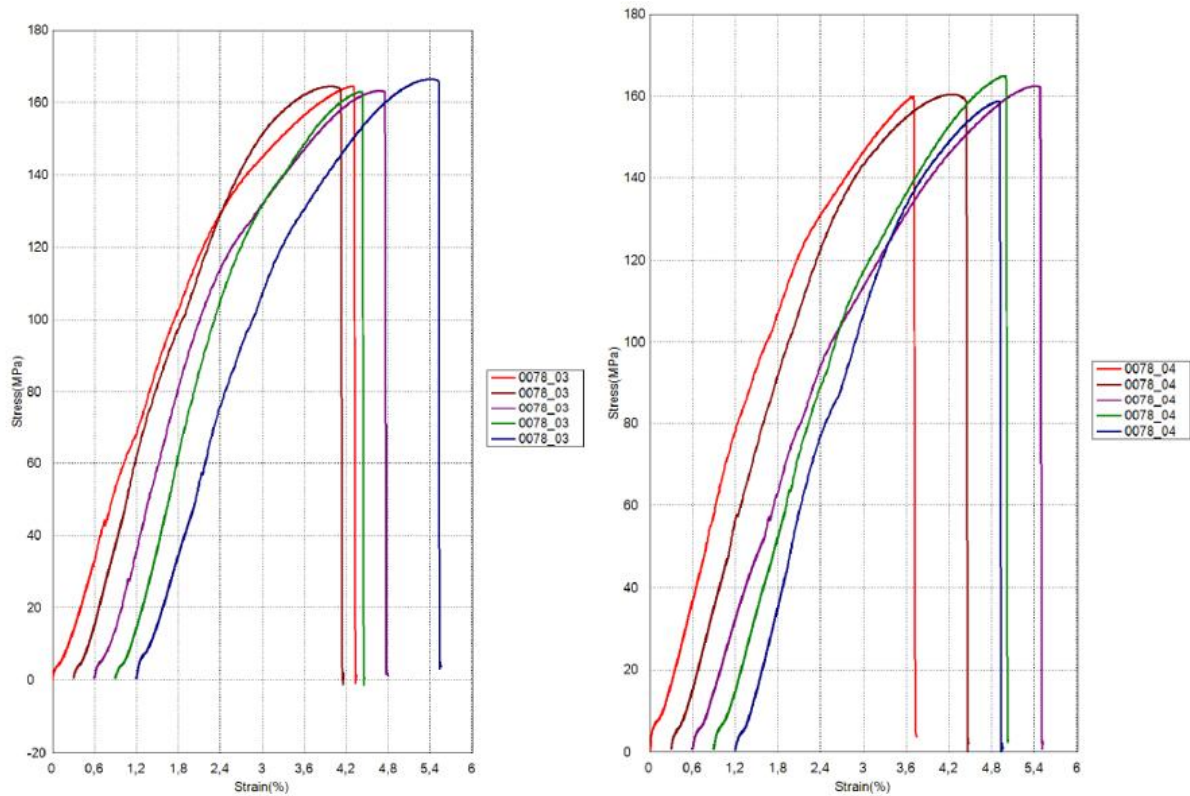
Slika 26: Graf nateznega preizkusa za rPA66 GF15 AT Vismec (levo) in rPA66 GF15 AT Memmert (desno)



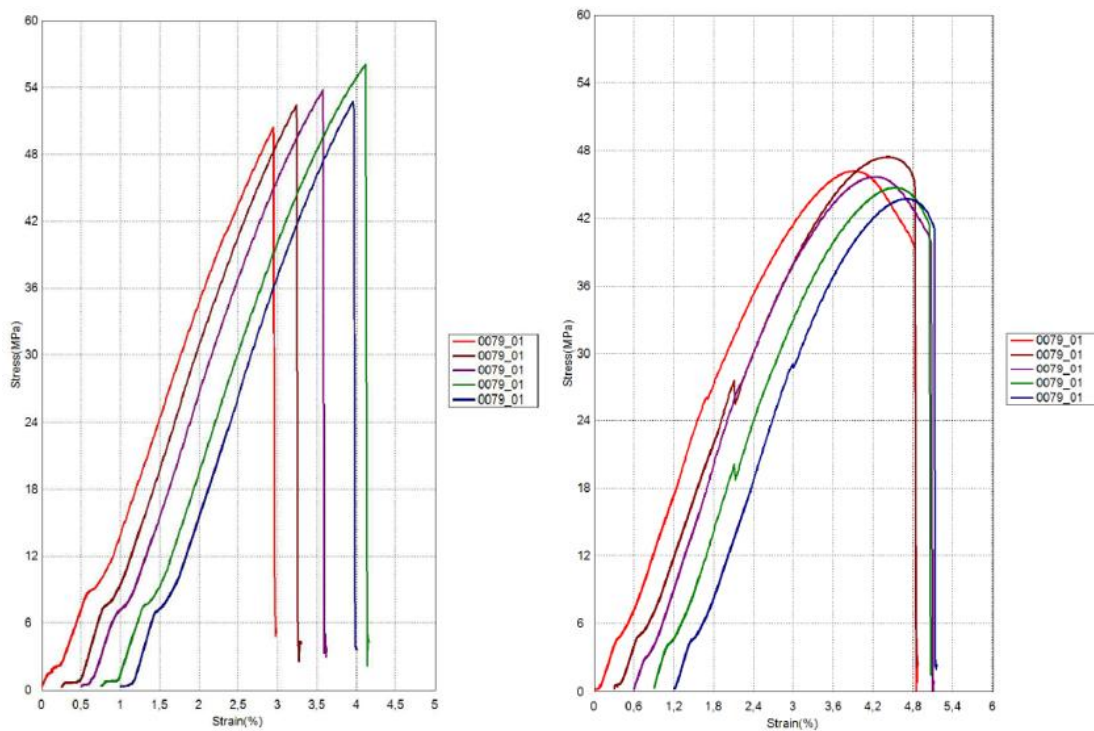
Slika 27: Graf nateznega preizkusa za rPA66 GF15 AT XILOY Vismec (levo) in rPA66 GF15 AT XILOY Memmert (desno)



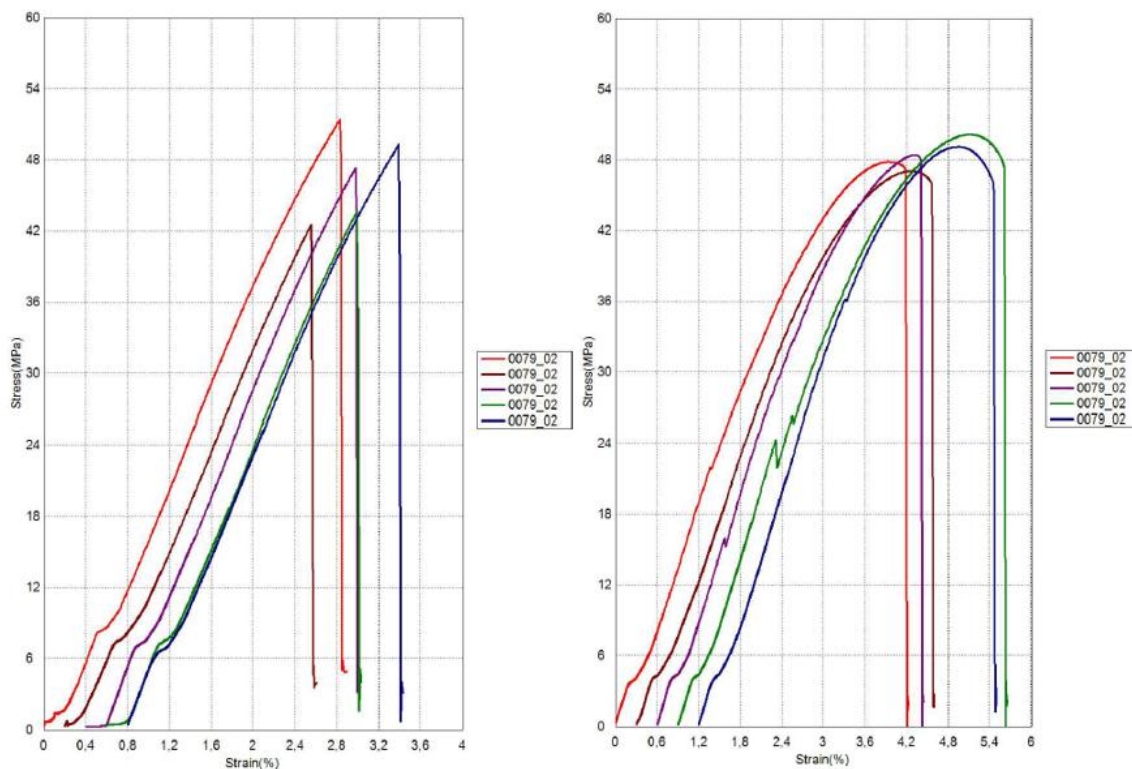
Slika 28: Graf nateznega preizkusa za rPA6 GF50 AT Vismec (levo) in rPA6 GF50 AT Memmert (desno)



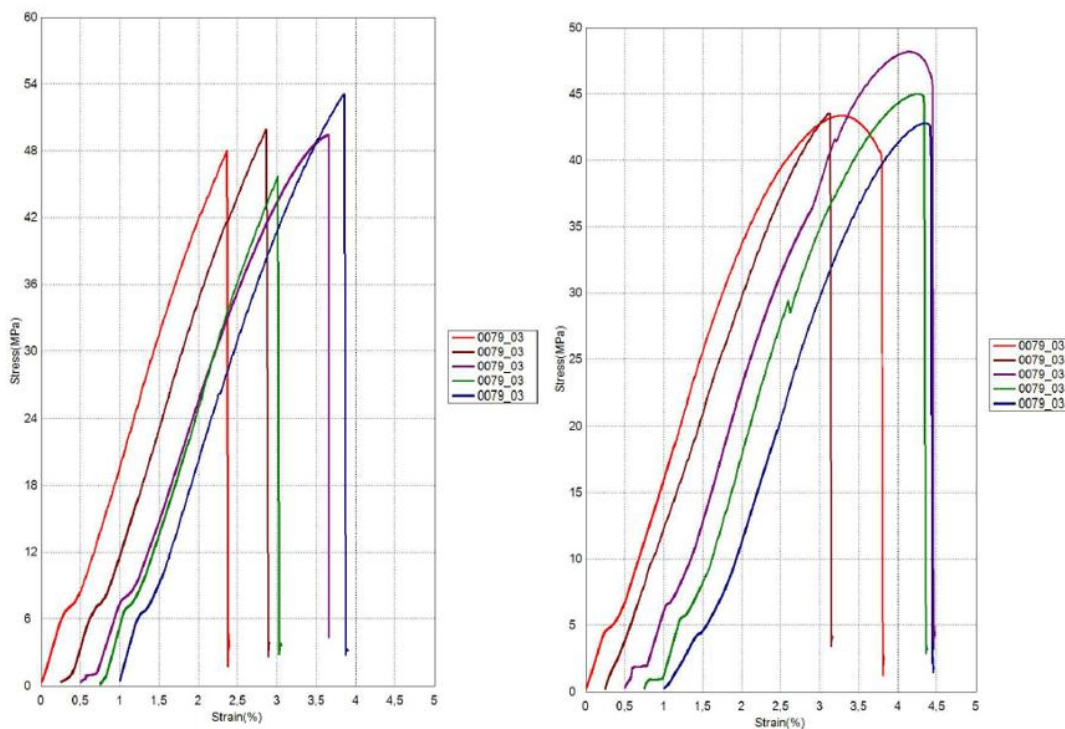
Slika 29: Graf nateznega preizkusa za rPA6 GF50 AT XILOY Vismec (levo) in rPA6 GF50 AT XILOY Memmert (desno)



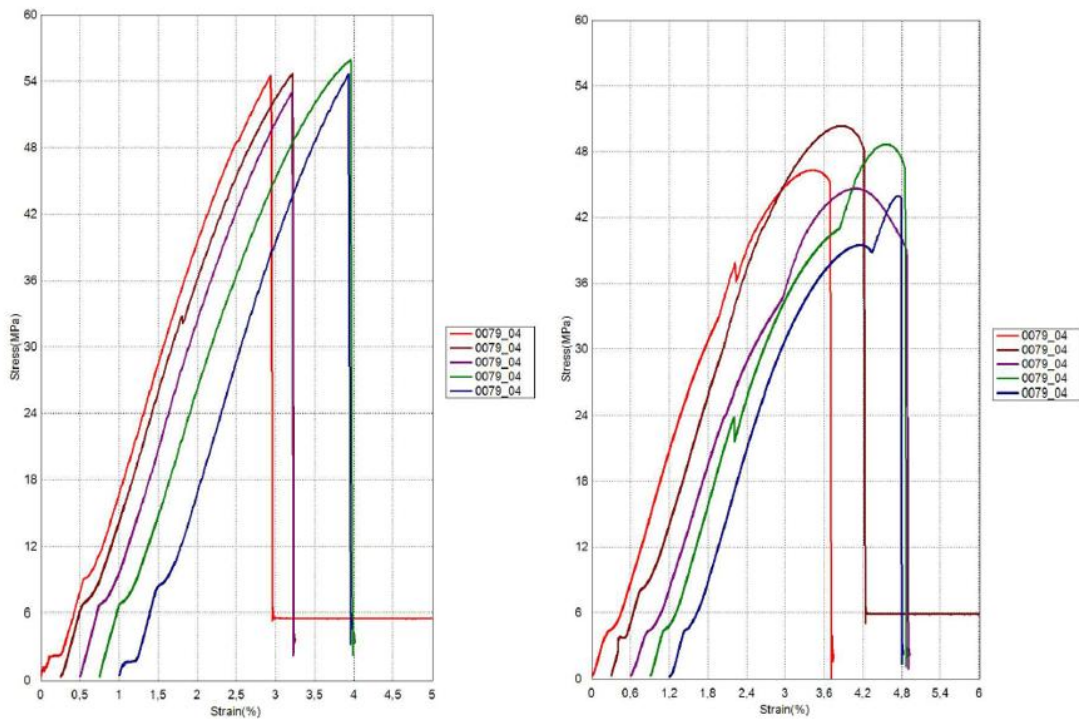
Slika 30: Graf nateznega preizkusa za brizgan rPETG TEC20 TU2 Vismec (levo) in 3D tiskan rPETG TEC20 TU2 Vismec (desno)



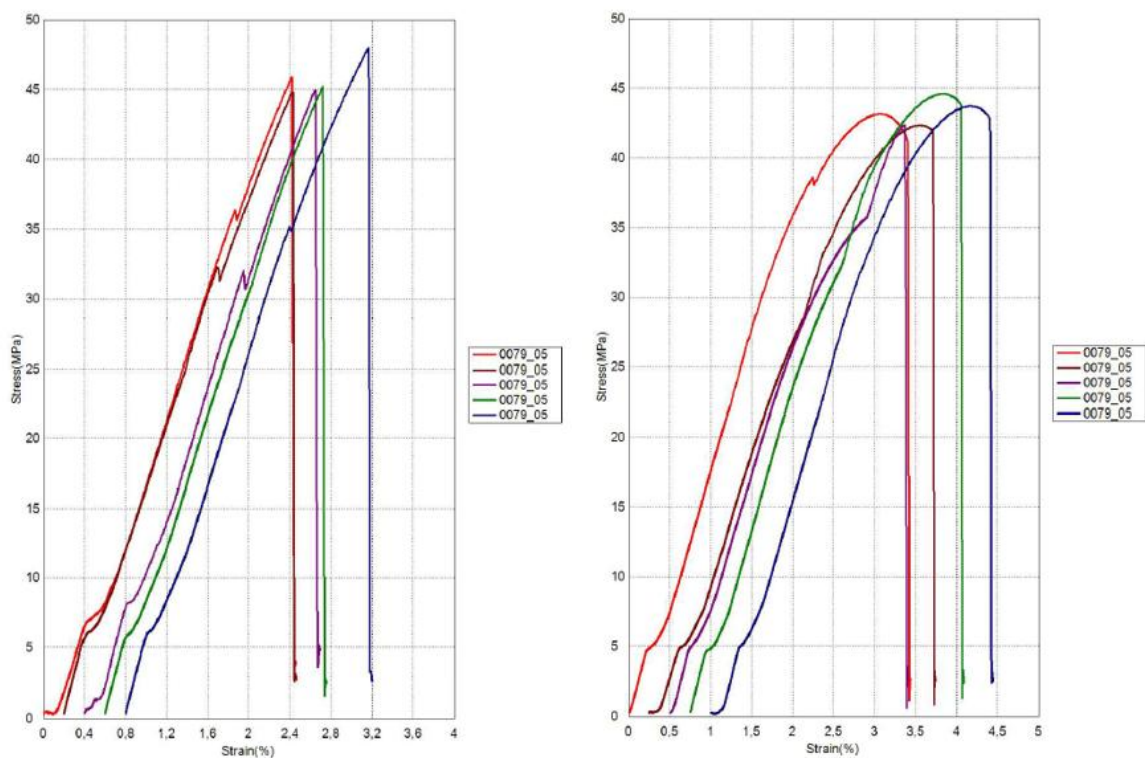
Slika 31: Graf nateznega preizkusa za brizgan rPETG TEC20 TU2 Memmert (levo) in 3D tiskan rPETG TEC20 TU2 Memmert (desno)



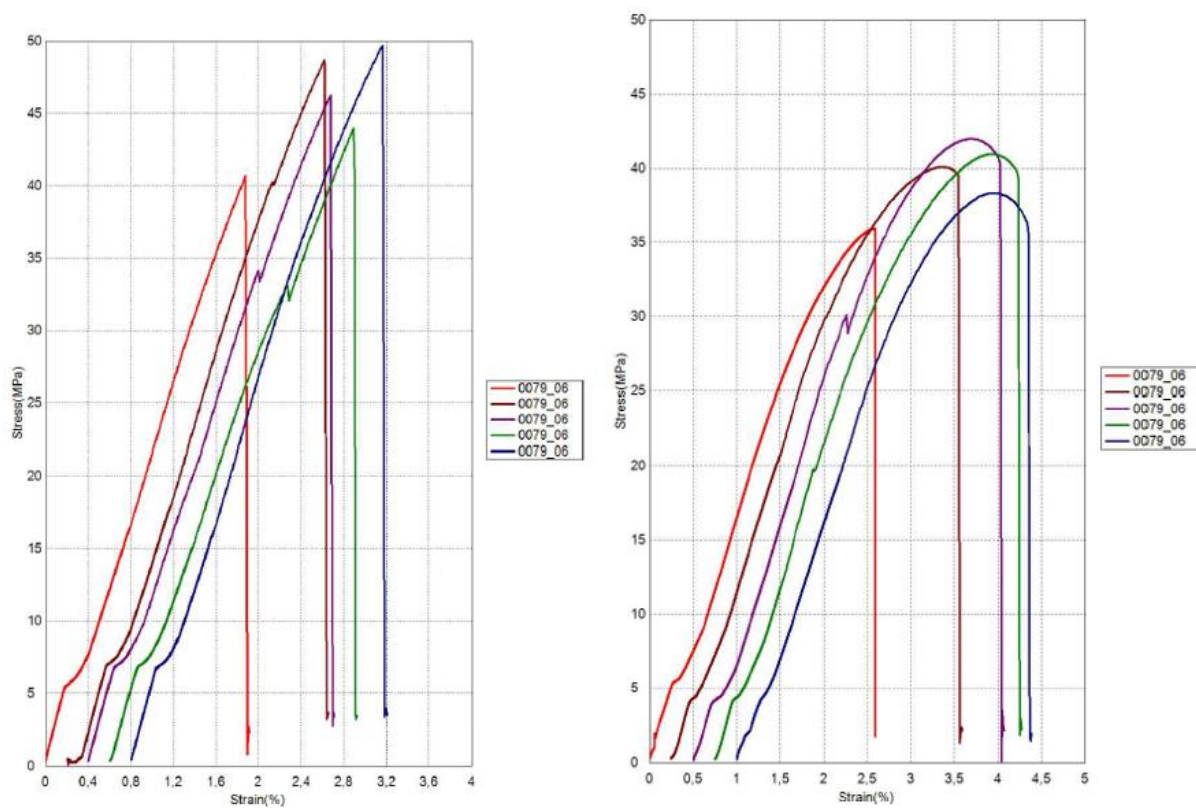
Slika 32: Graf nateznega preizkusa za brizgan rPETG TEC25 TU2,5 Vismec (levo) in 3D tiskan rPETG TEC25 TU2,5 Vismec (desno)



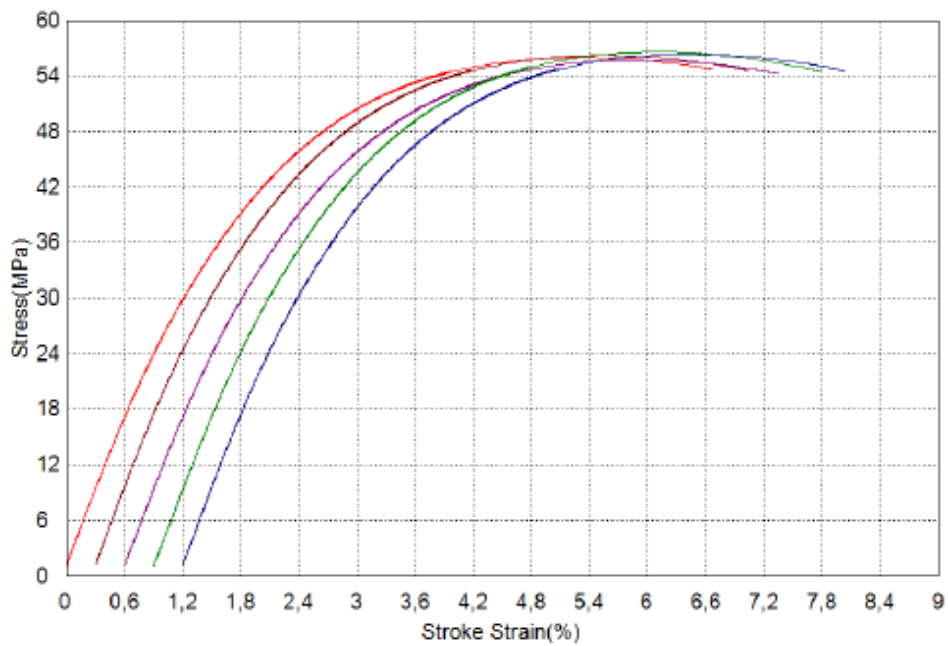
Slika 33: Graf nateznega preizkusa za brizgan rPETG TEC25 TU2,5 Memmert (levo) in 3D tiskan rPETG TEC25 TU2,5 Memmert (desno)



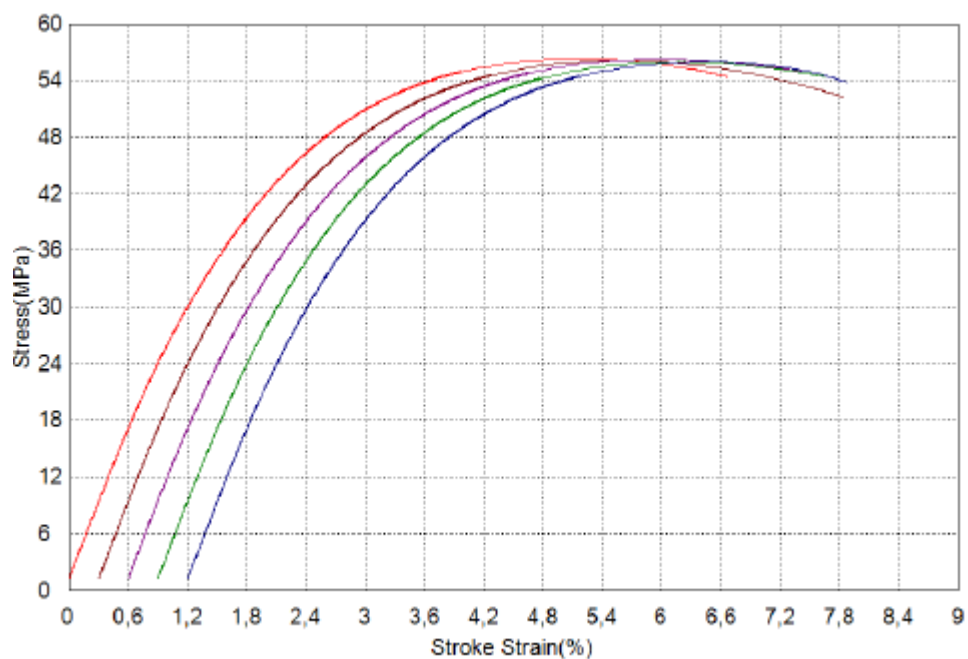
Slika 34: Graf nateznega preizkusa za brizgan rPETG TEC30 TU3 Vismec (levo) in 3D tiskan rPETG TEC30 TU3 Vismec (desno)



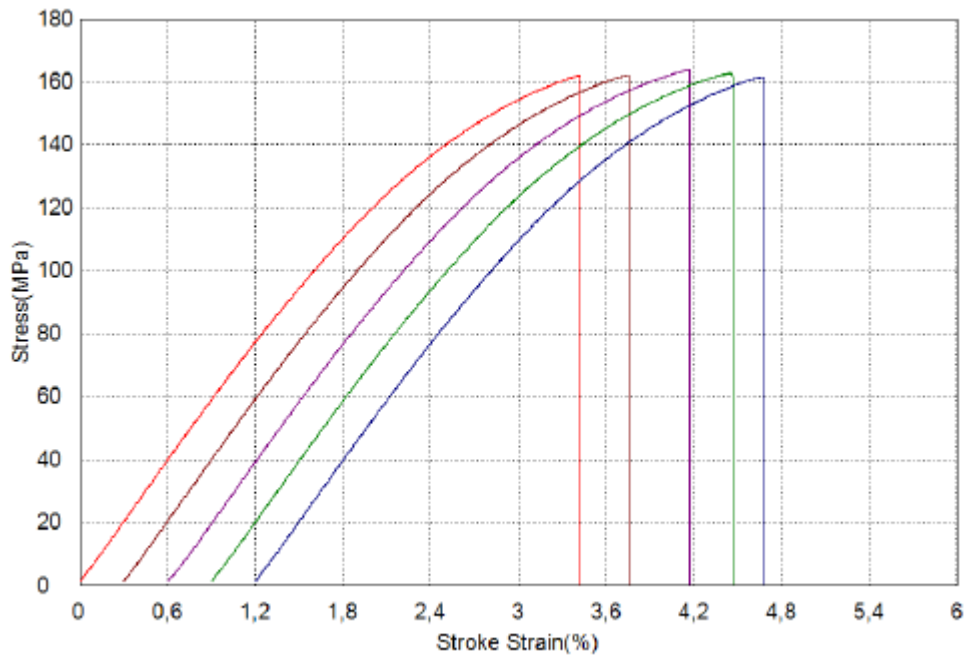
Slika 35: Graf nateznega preizkusa za brizgan rPETG TEC30 TU3 Memmert (levo) in 3D tiskan rPETG TEC30 TU3 Memmert (desno)

**Priloga 2: Grafi upogibnih testov**

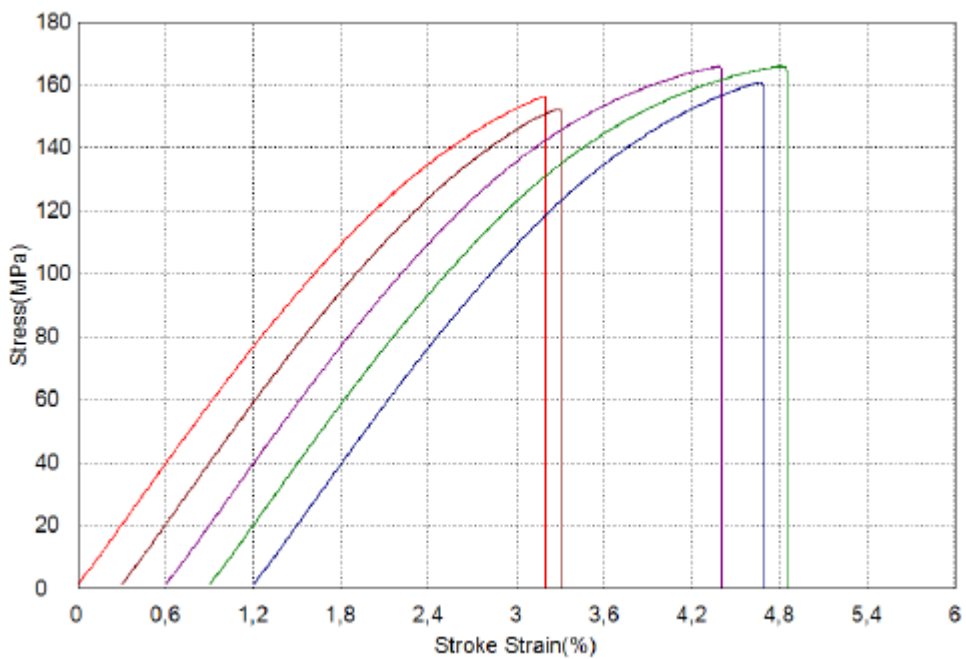
Slika 36: Graf upogibnega preizkusa za rPP Vismec AT



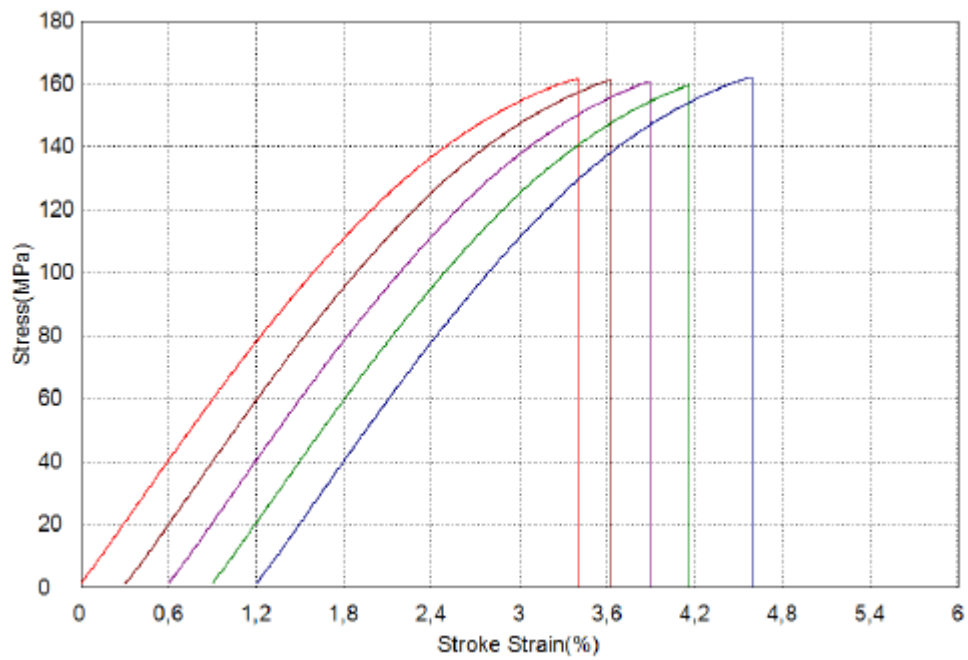
Slika 37: Graf upogibnega preizkusa za rPP Memmert AT



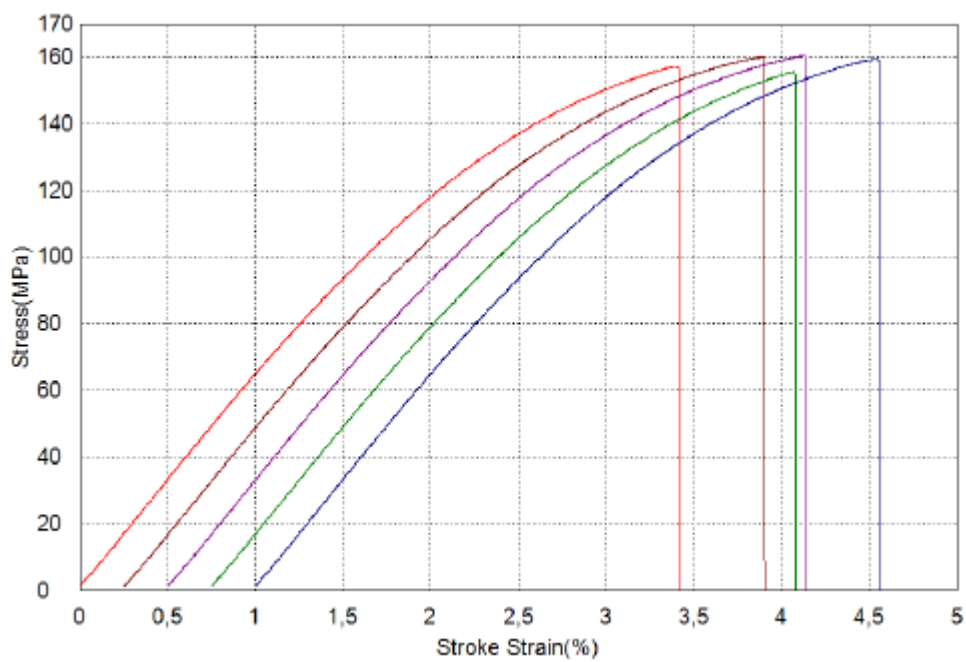
Slika 38: Graf upogibnega preizkusa za rPA66 GF15 AT Vismec



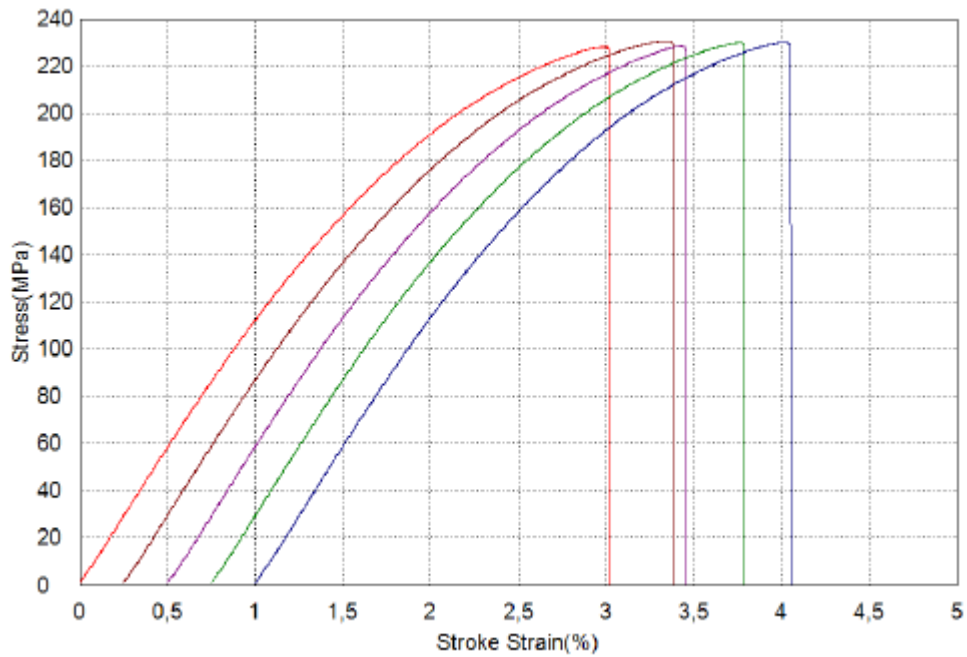
Slika 39: Graf upogibnega preizkusa za rPA66 GF15 AT Memmert



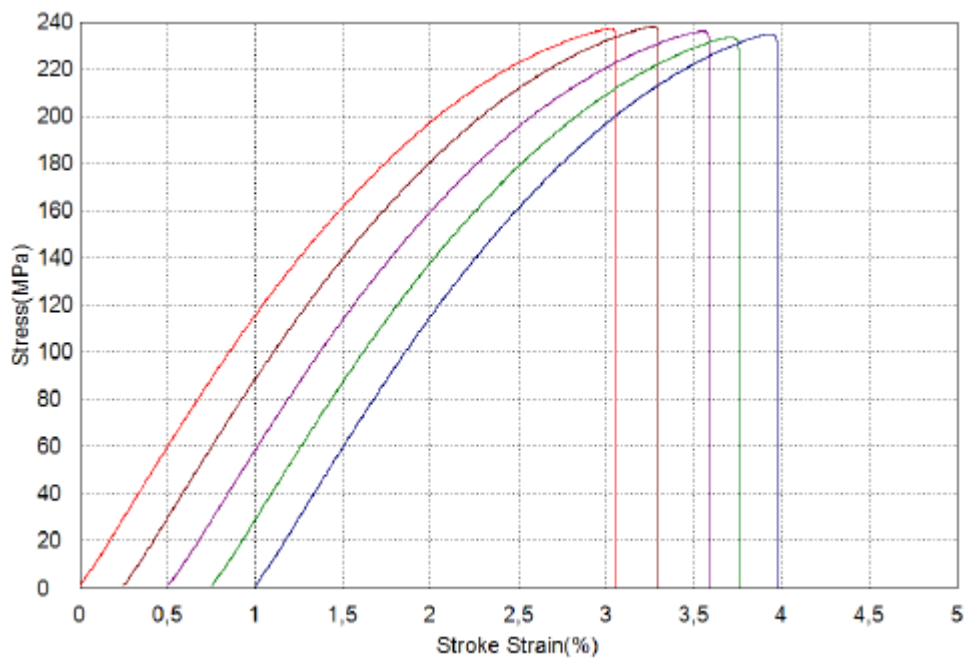
Slika 40: Graf upogibnega preizkusa za rPA66 GF15 AT XILOY Vismec



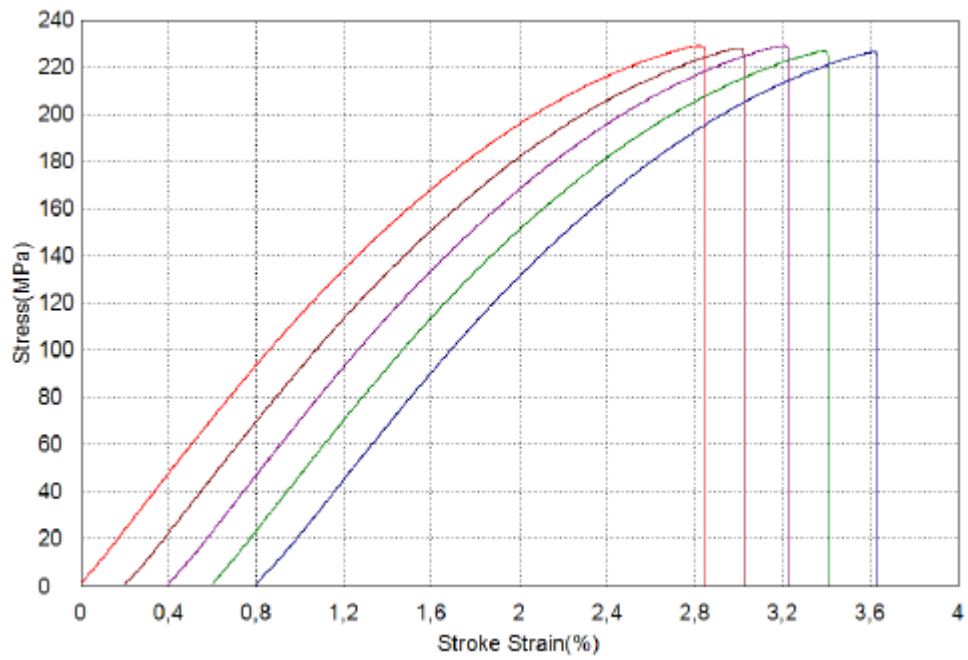
Slika 41: Graf upogibnega preizkusa za rPA66 GF15 AT XILOY Memmert



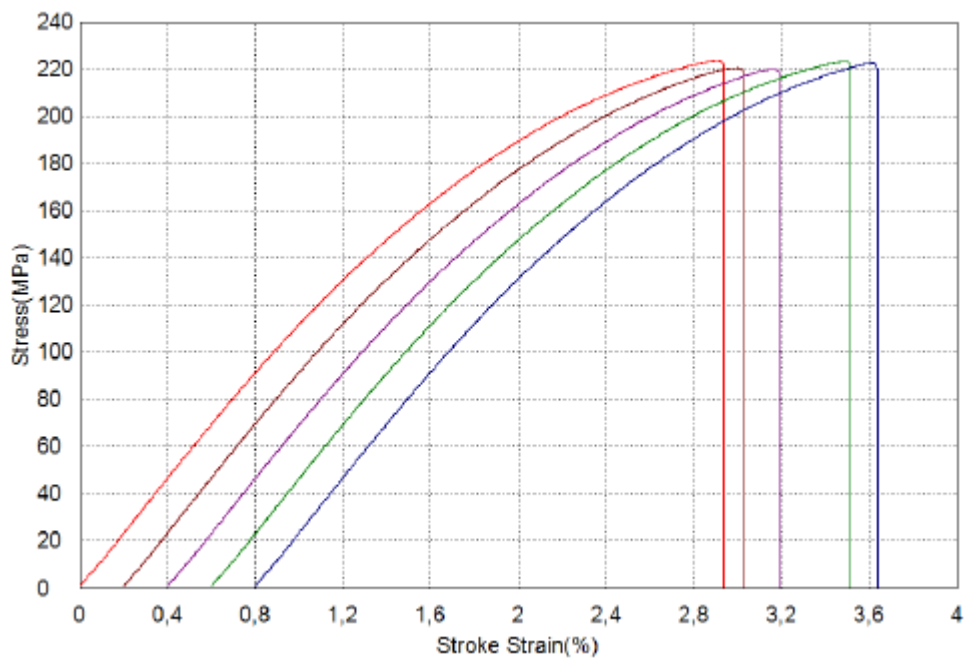
Slika 42: Graf upogibnega preizkusa za rPA6 GF50 AT Vismec



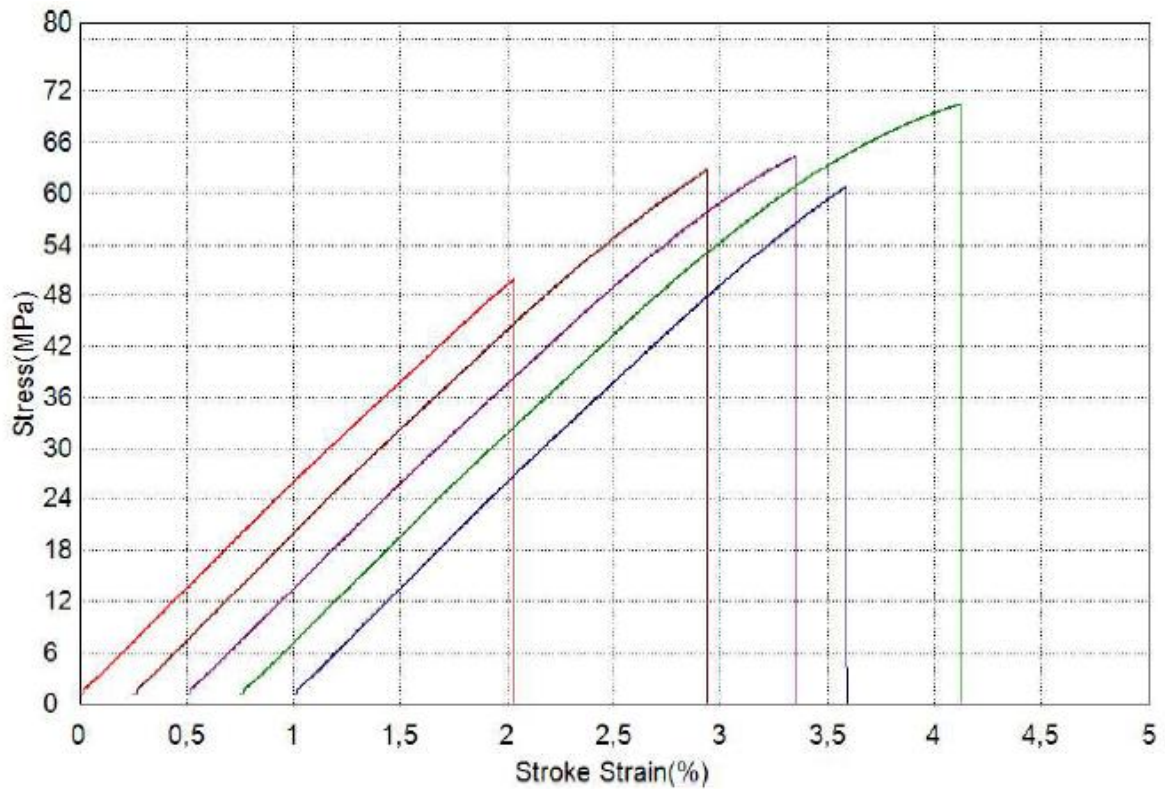
Slika 43: Graf upogibnega preizkusa za rPA6 GF50 AT Memmert



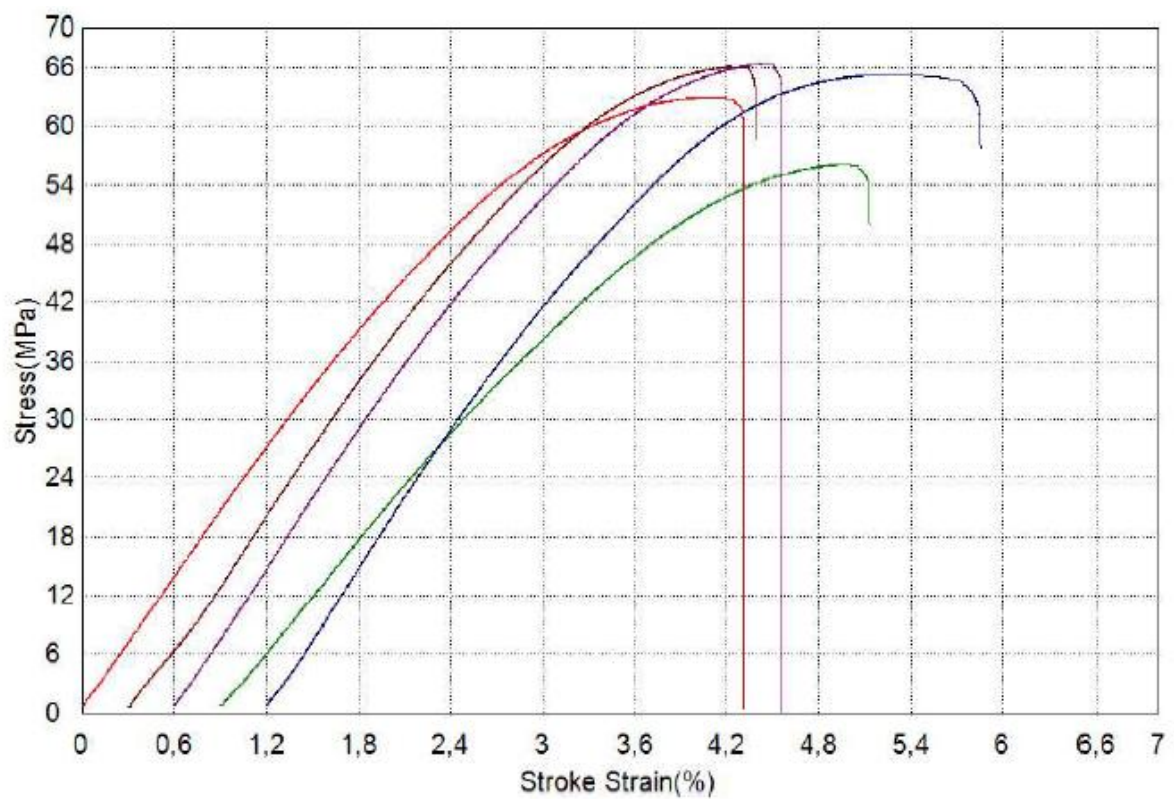
Slika 44: Graf upogibnega preizkusa za rPA6 GF50 AT XILOY Vismec



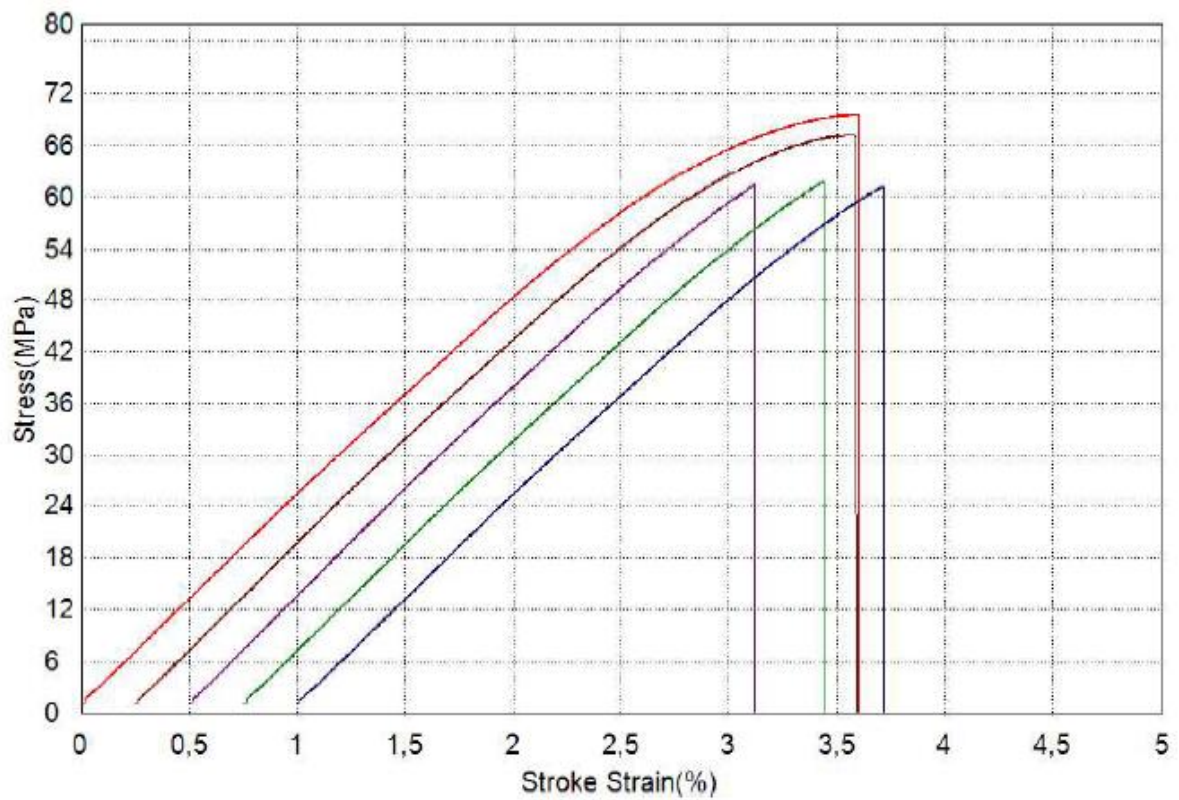
Slika 45: Graf upogibnega preizkusa za rPA6 GF50 AT XILOY Memmert



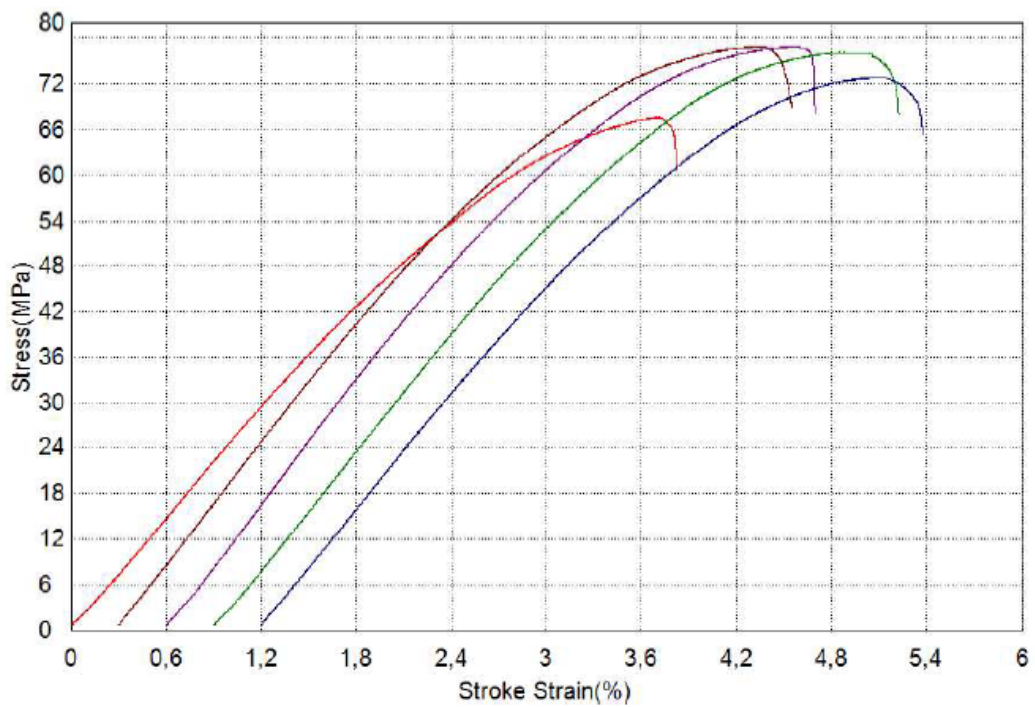
Slika 46: Graf upogibnega preizkusa za brizgan rPETG TEC20 TU2 Vismec



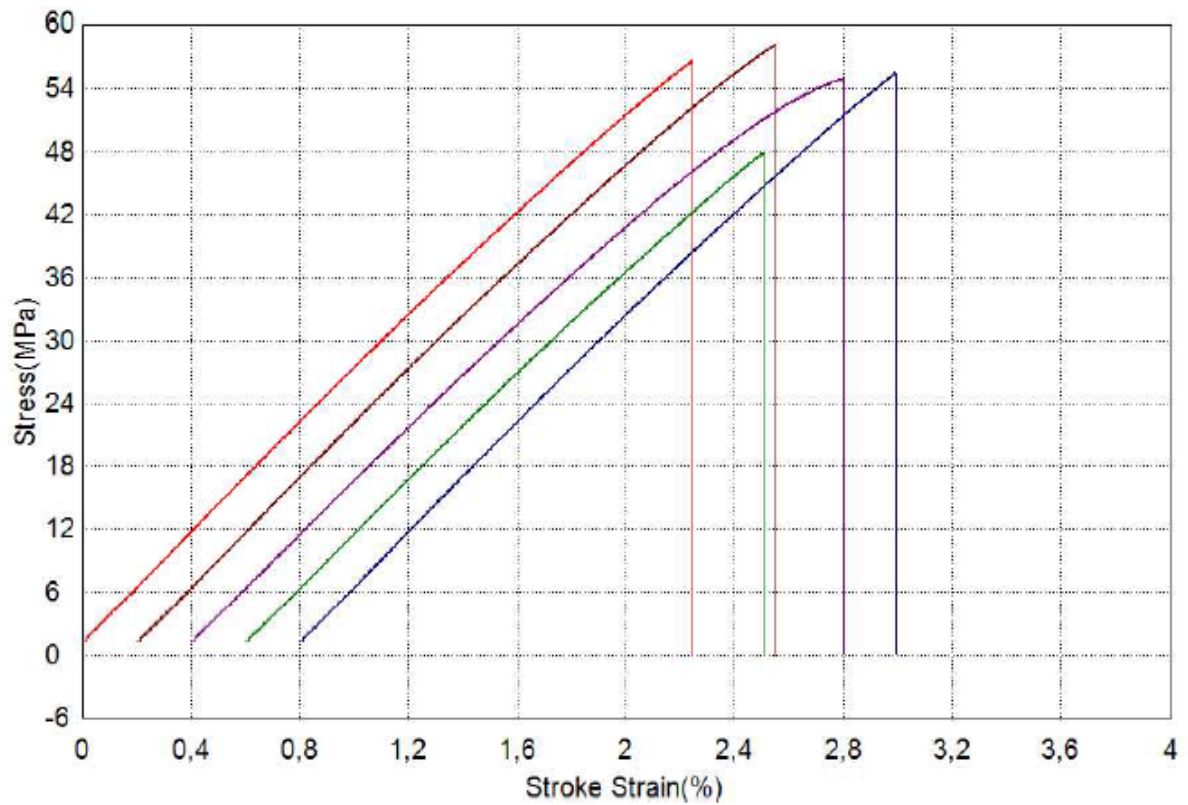
Slika 47: Graf upogibnega preizkusa za 3D tiskan rPETG TEC20 TU2 Vismec



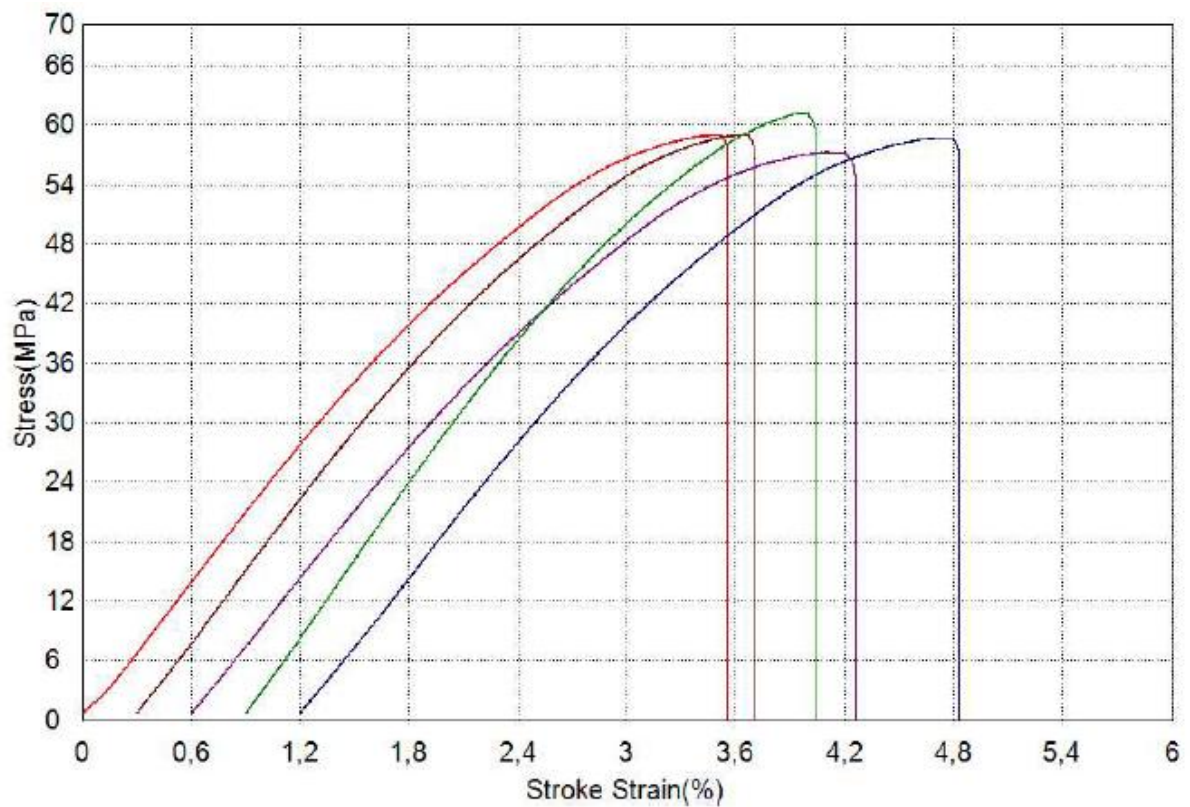
Slika 48: Graf upogibnega preizkusa za brizgan rPETG TEC20 TU2 Memmert



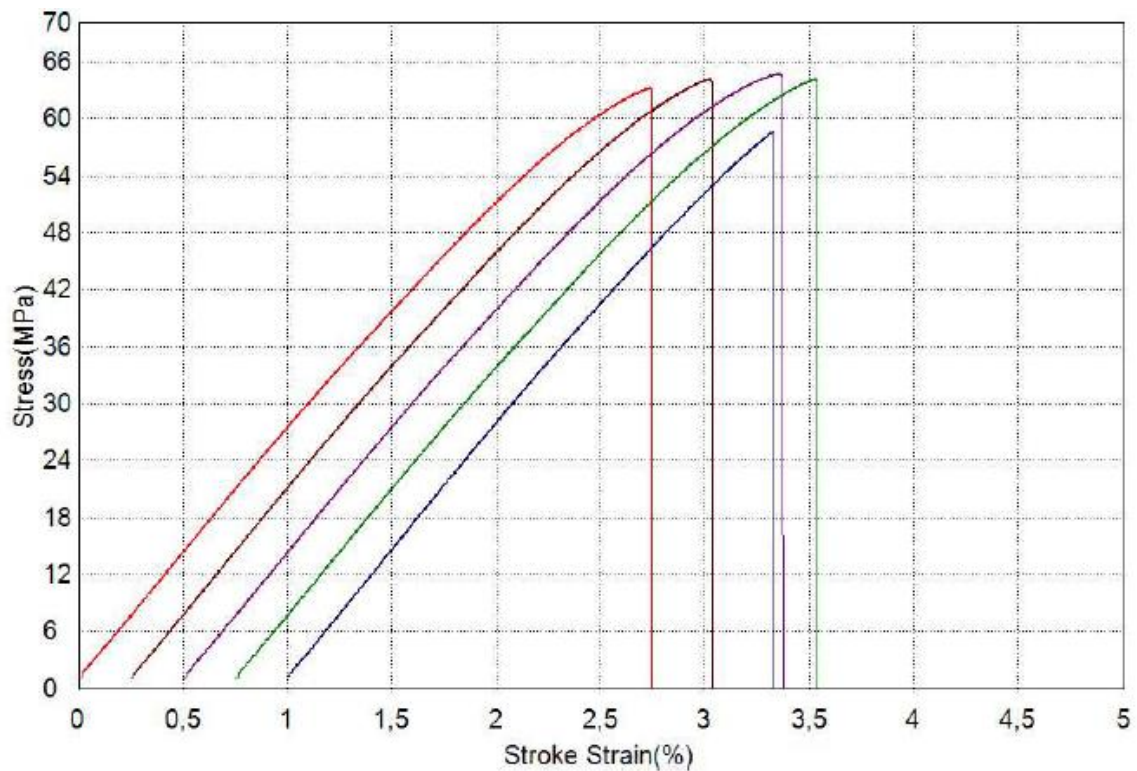
Slika 49: Graf upogibnega preizkusa za 3D tiskan rPETG TEC20 TU2 Memmert



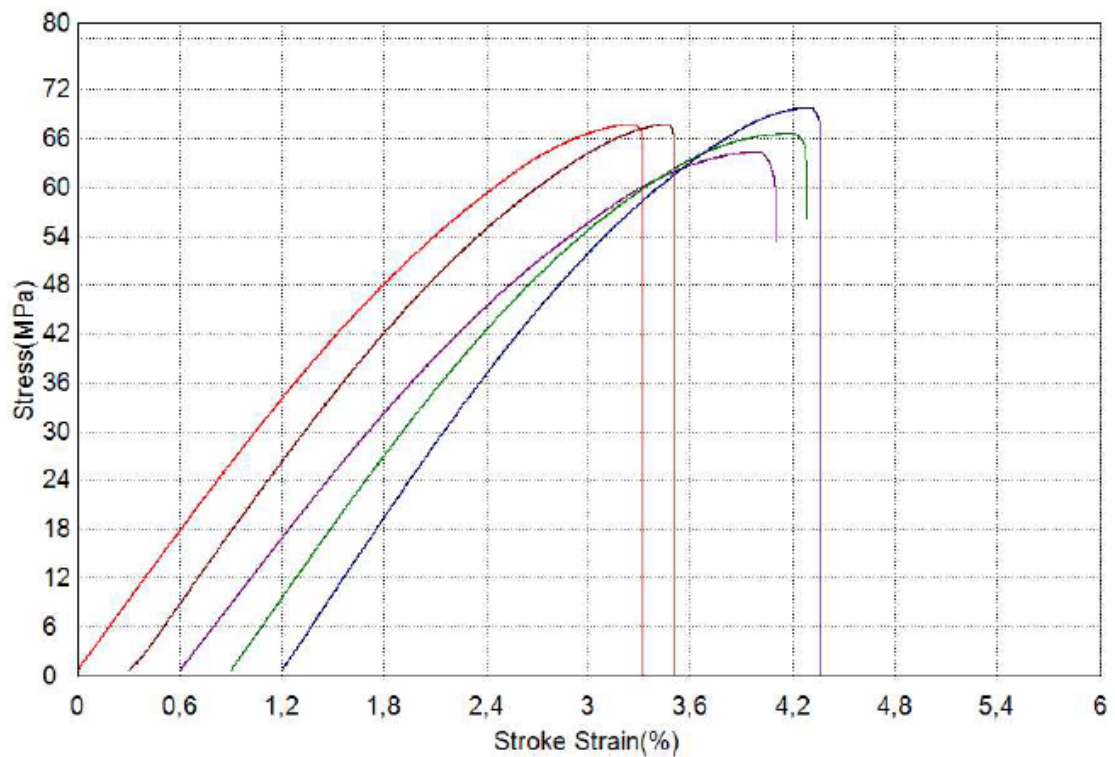
Slika 50: Graf upogibnega preizkusa za brizgan rPETG TEC25 TU2,5 Vismec



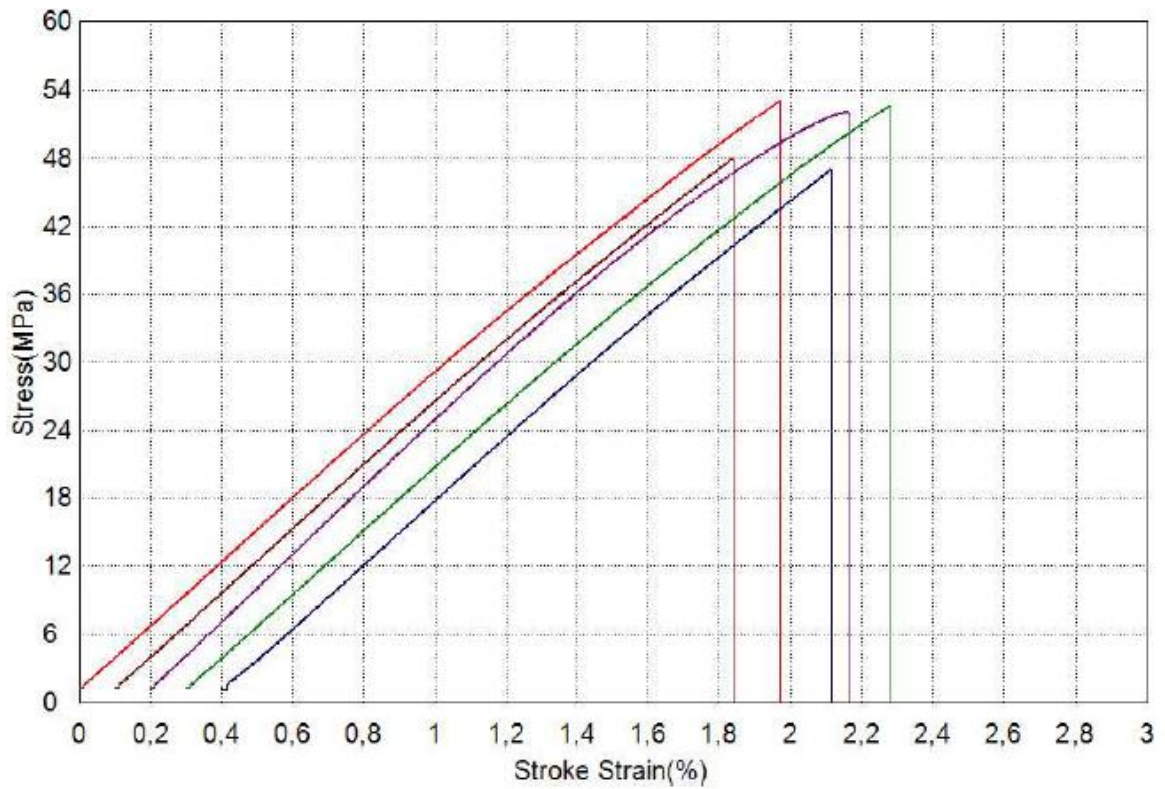
Slika 51: Graf upogibnega preizkusa za 3D tiskan rPETG TEC25 TU2,5 Vismec



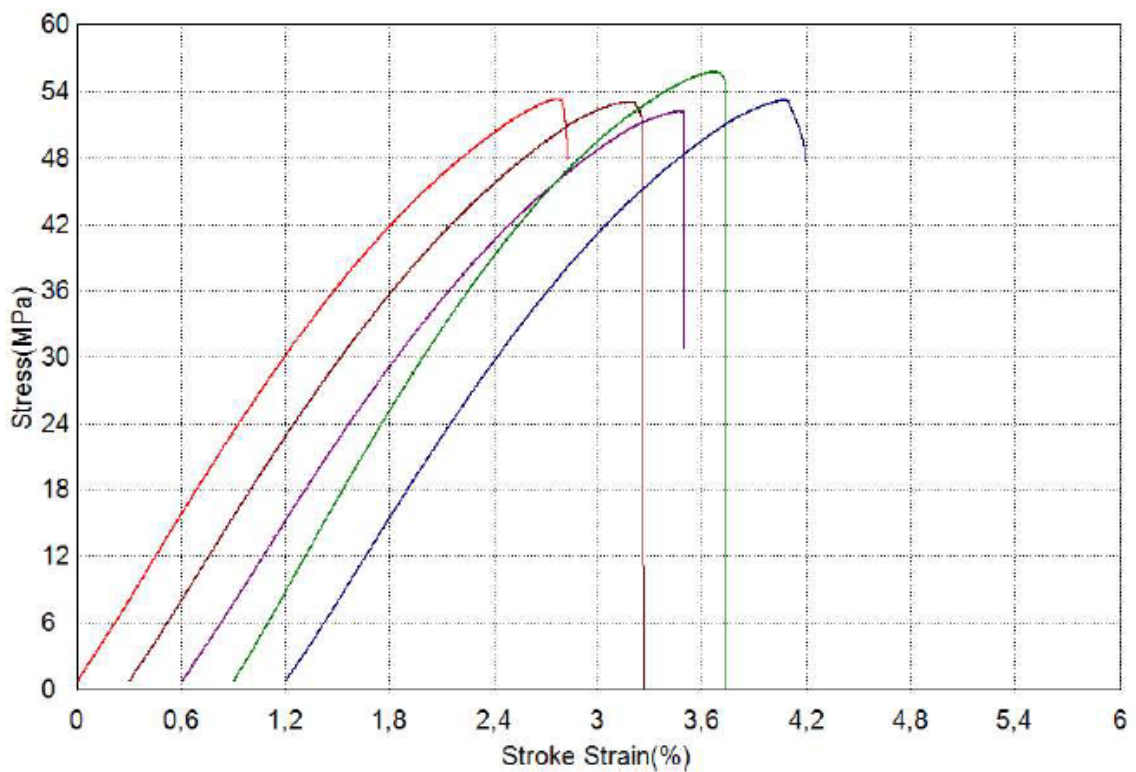
Slika 52: Graf upogibnega preizkusa za brizgan rPETG TEC25 TU2,5 Memmert



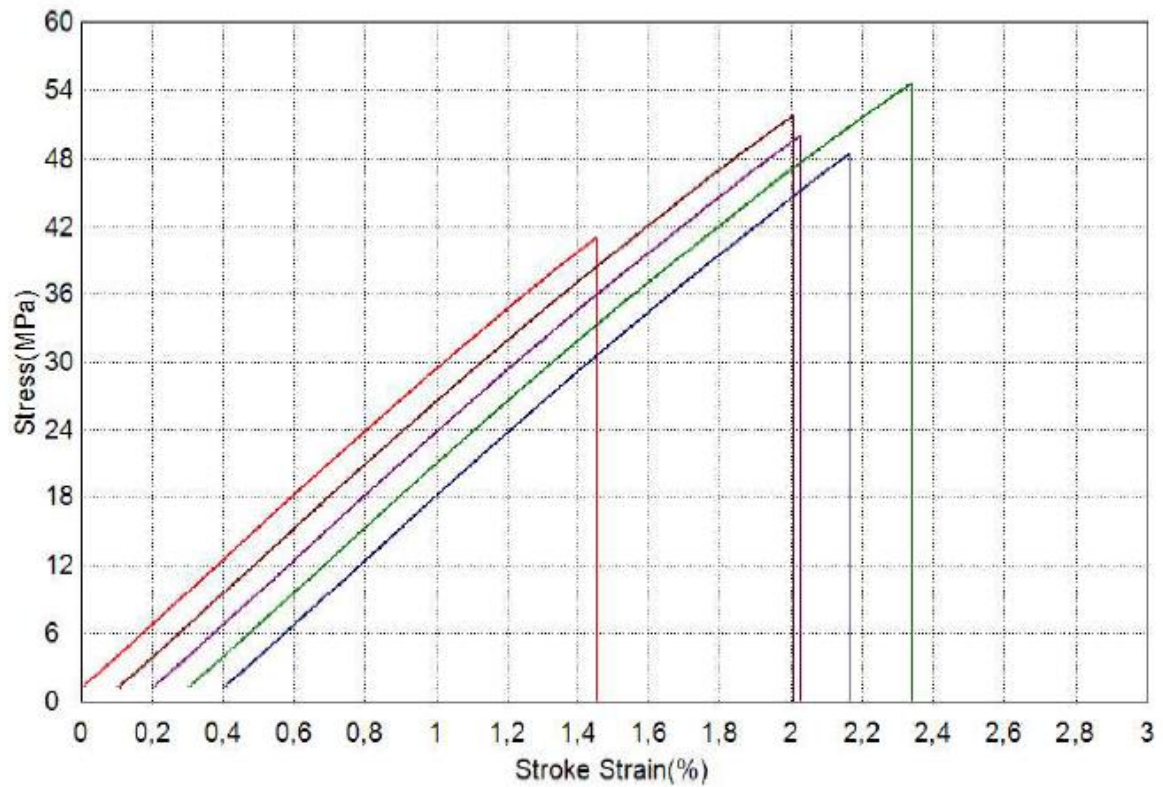
Slika 53: Graf upogibnega preizkusa za 3D tiskan rPETG TEC25 TU2,5 Memmert



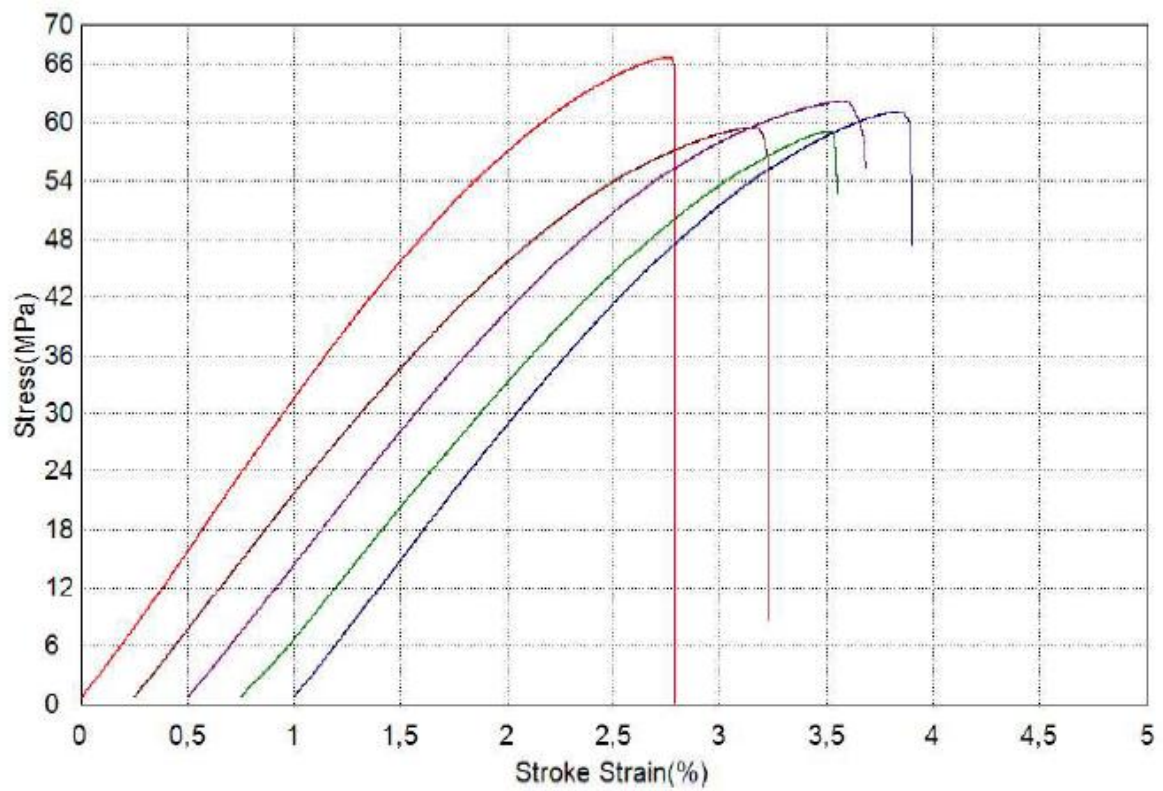
Slika 54: Graf upogibnega preizkusa za brizgan rPETG TEC30 TU3 Vismec



Slika 55: Graf upogibnega preizkusa za 3D tiskan rPETG TEC30 TU3 Vismec



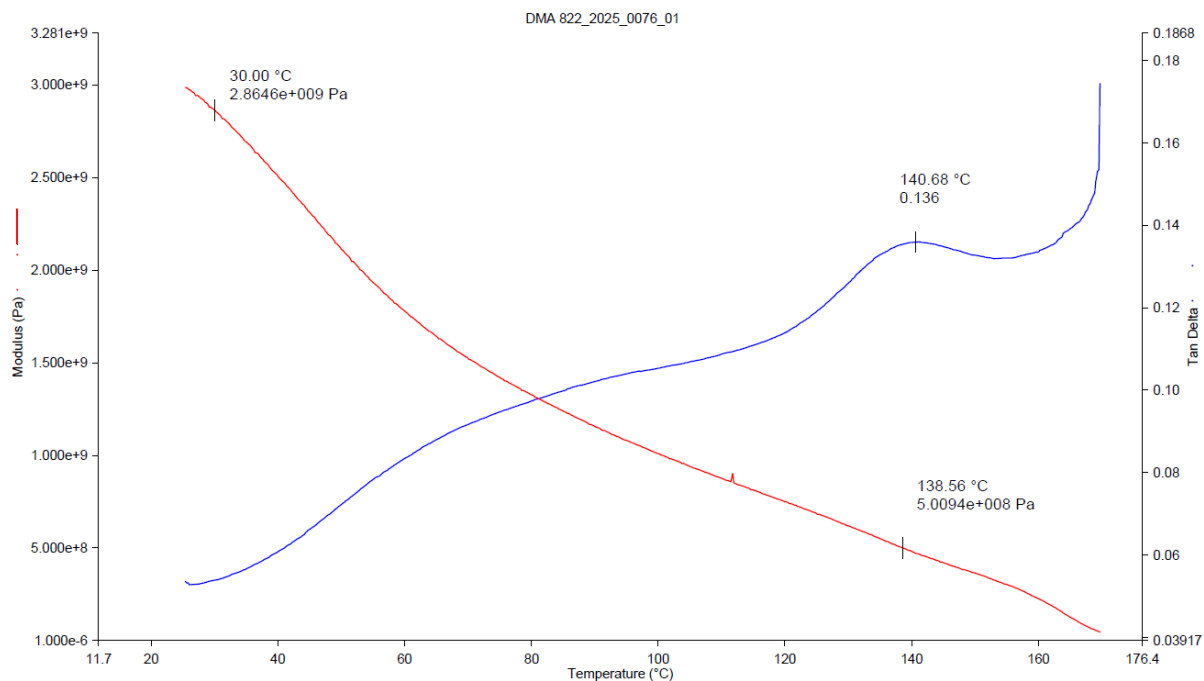
Slika 56: Graf upogibnega preizkusa za brizgan rPETG TEC30 TU3 Memmert



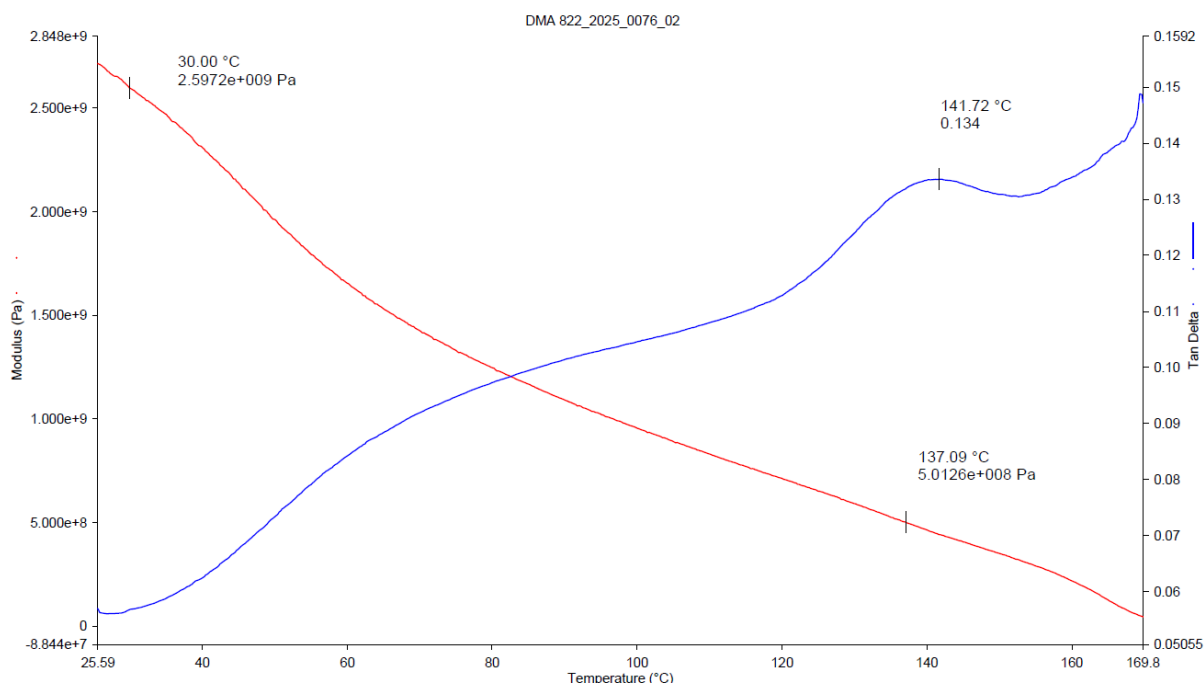
Slika 57: Graf upogibnega preizkusa za 3D tiskan rPETG TEC30 TU3 Memmert



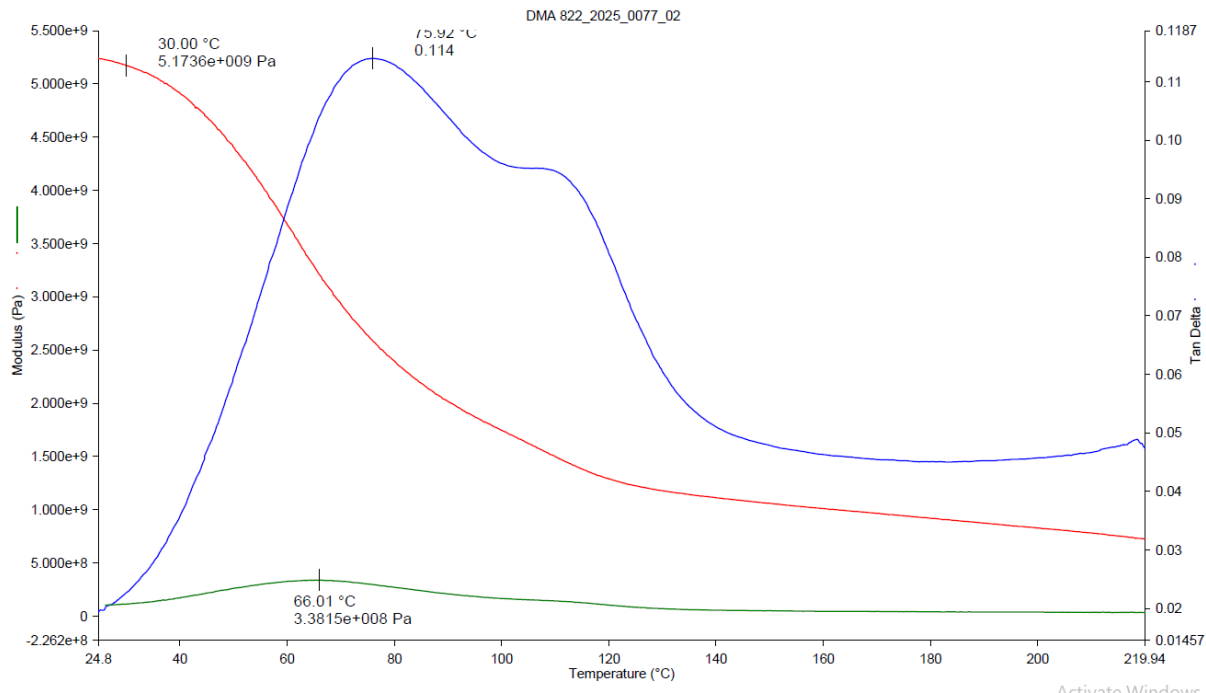
**Priloga 3: DMA termogram**



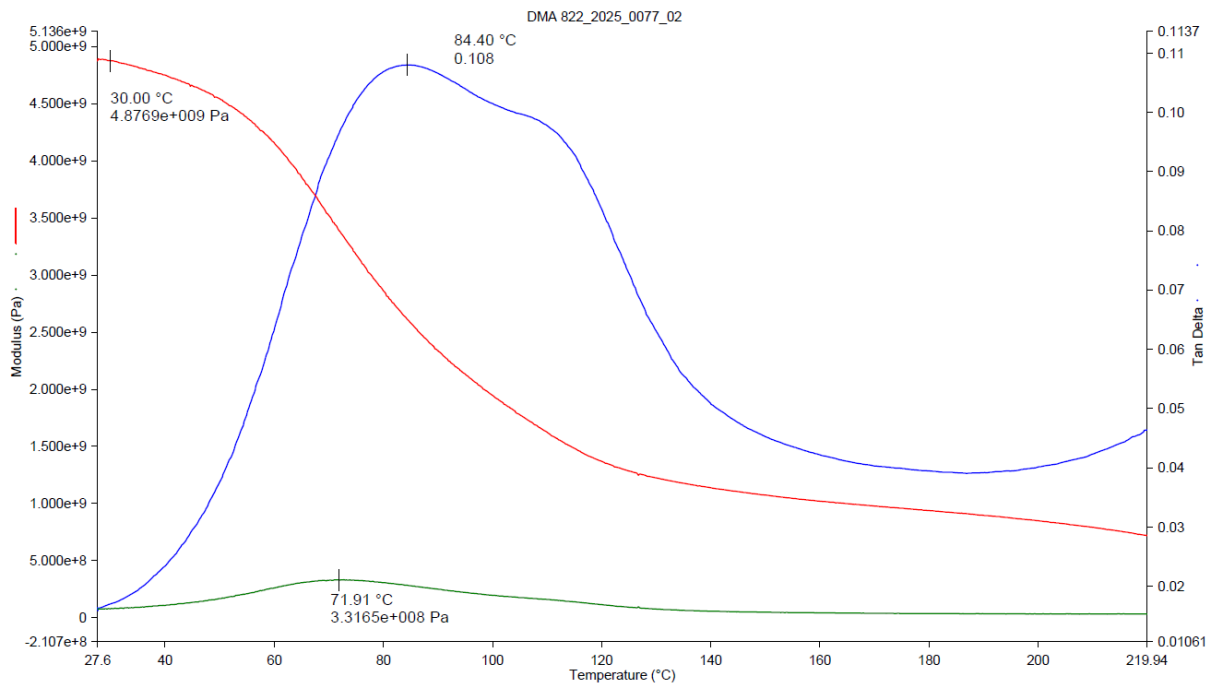
*Slika 58: DMA termogram za rPP Vismec AT*



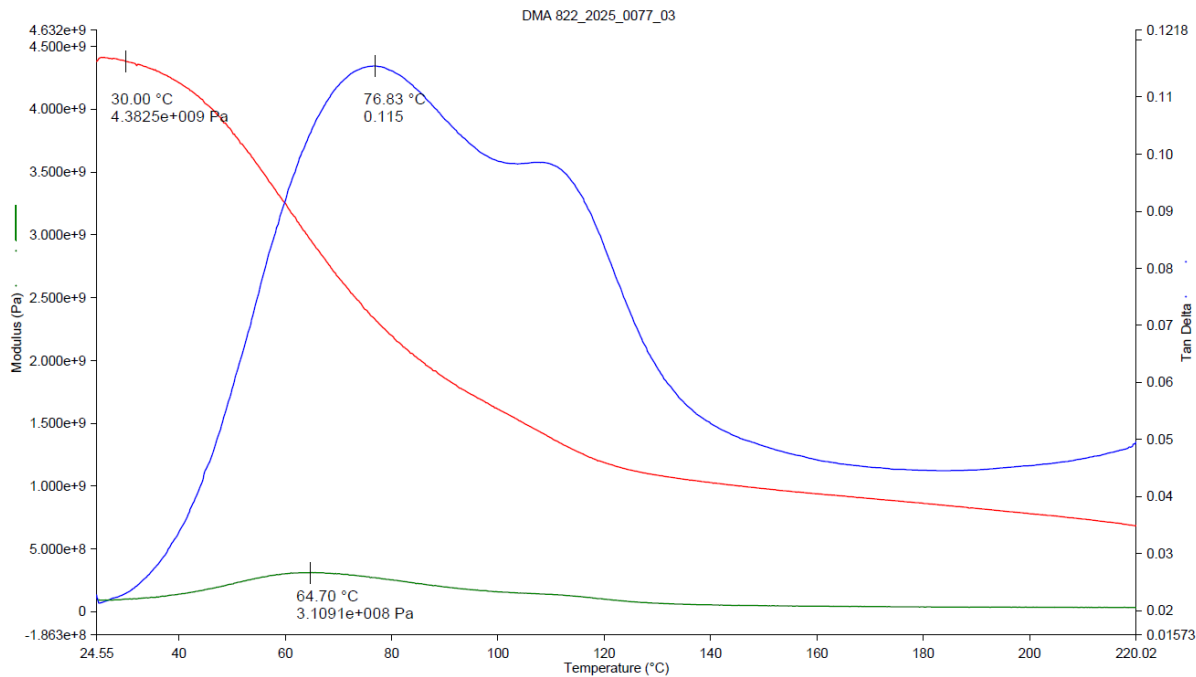
*Slika 59: DMA termogram za rPP Memmert AT*



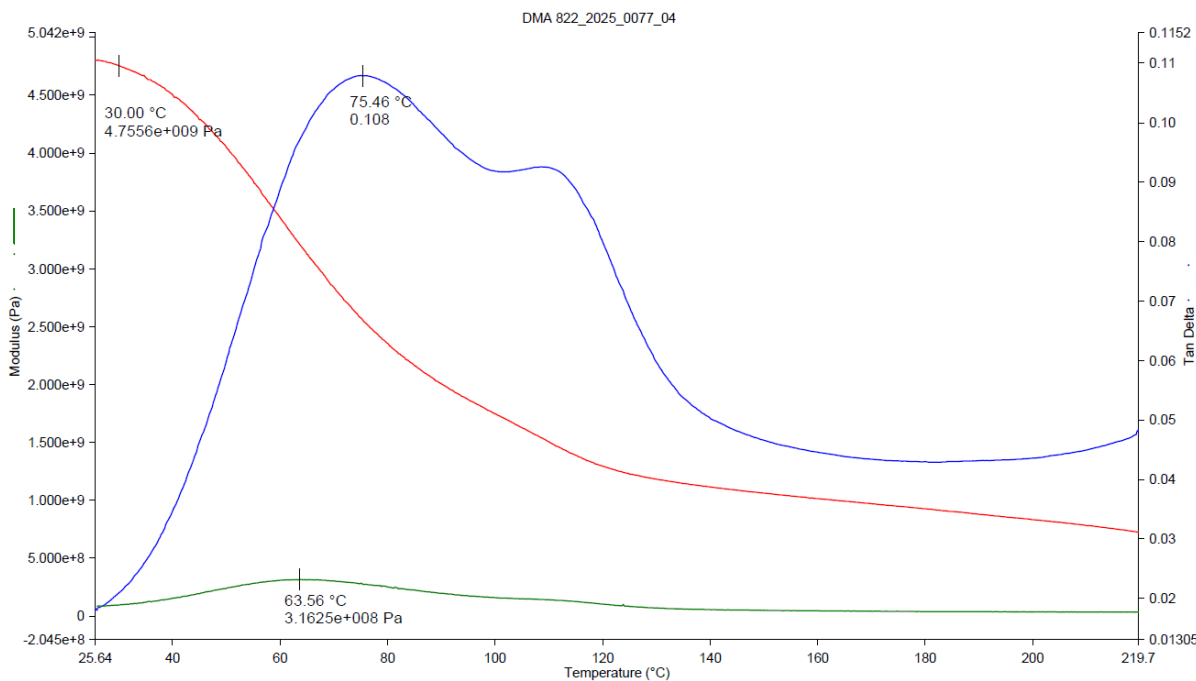
Slika 60: DMA termogram za rPA66 GF15 AT Vismec



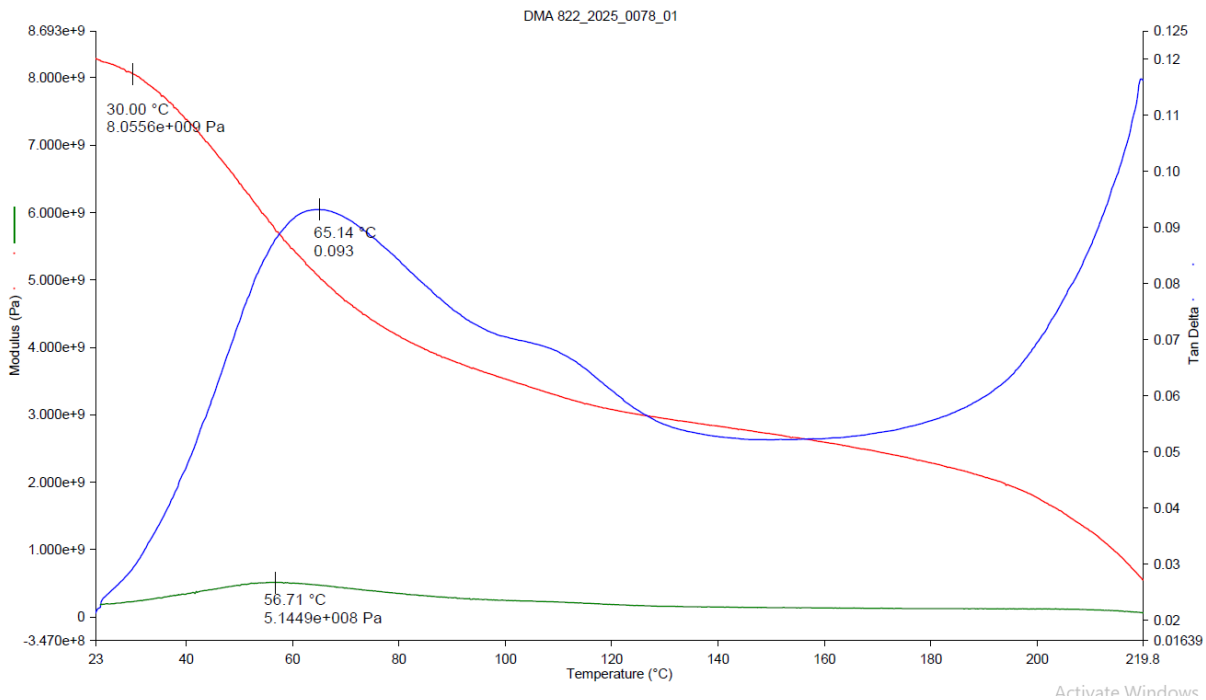
Slika 61: DMA termogram za rPA66 GF15 AT Memmert



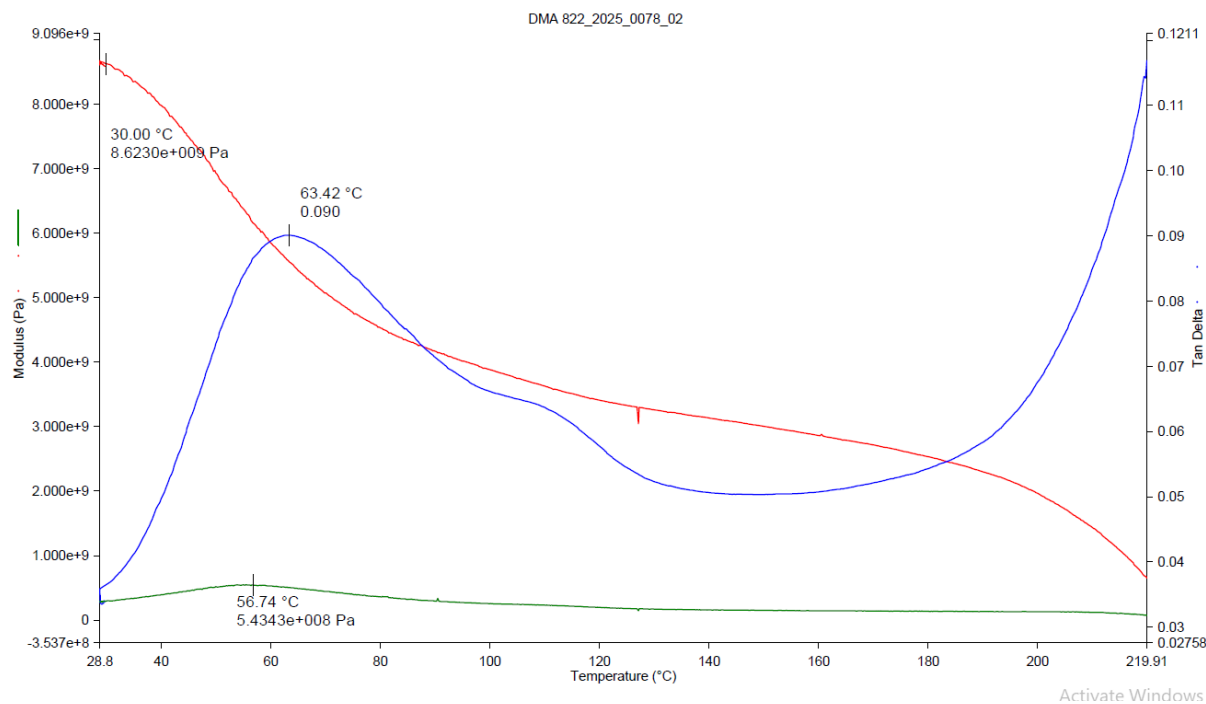
Slika 62: DMA termogram za rPA66 GF15 AT XILOY Vismec



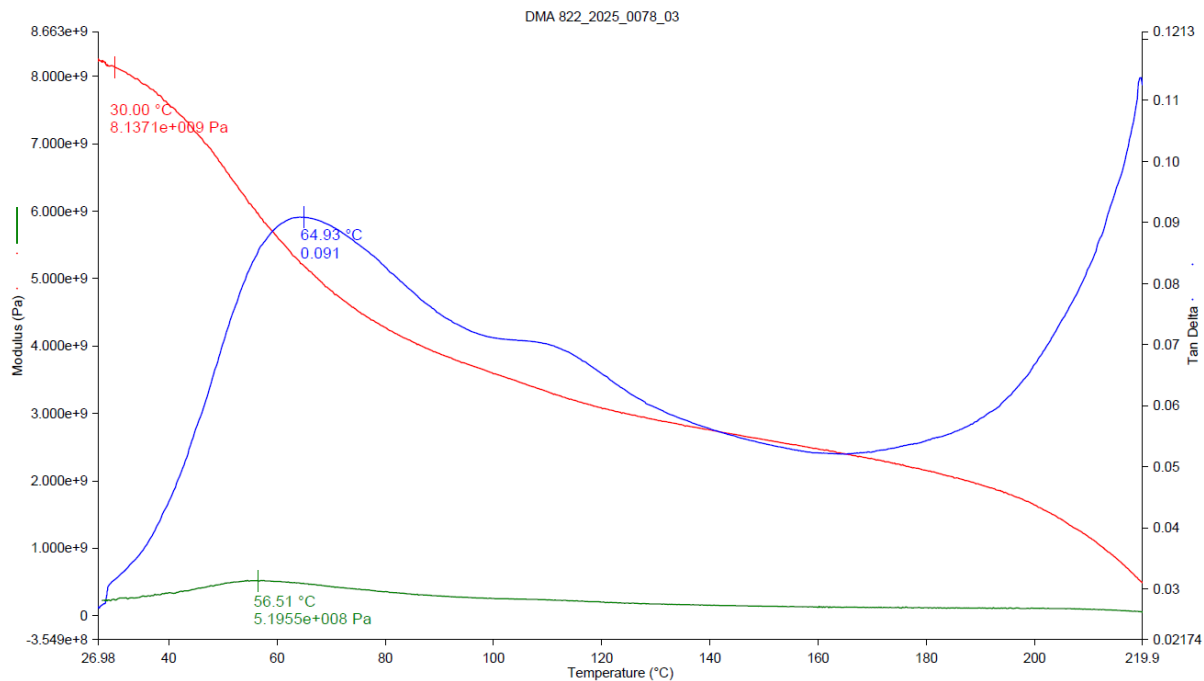
Slika 63: DMA termogram za rPA66 GF15 AT XILOY Memmert



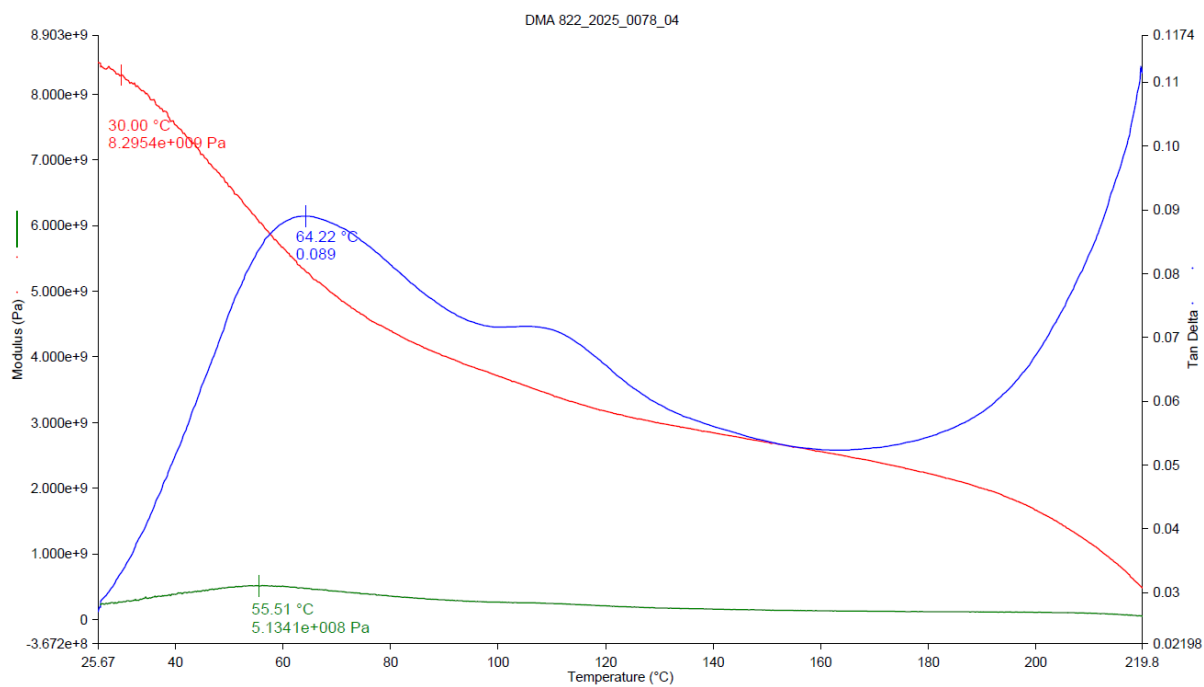
Slika 64: DMA termogram za rPA6 GF50 AT Vismec



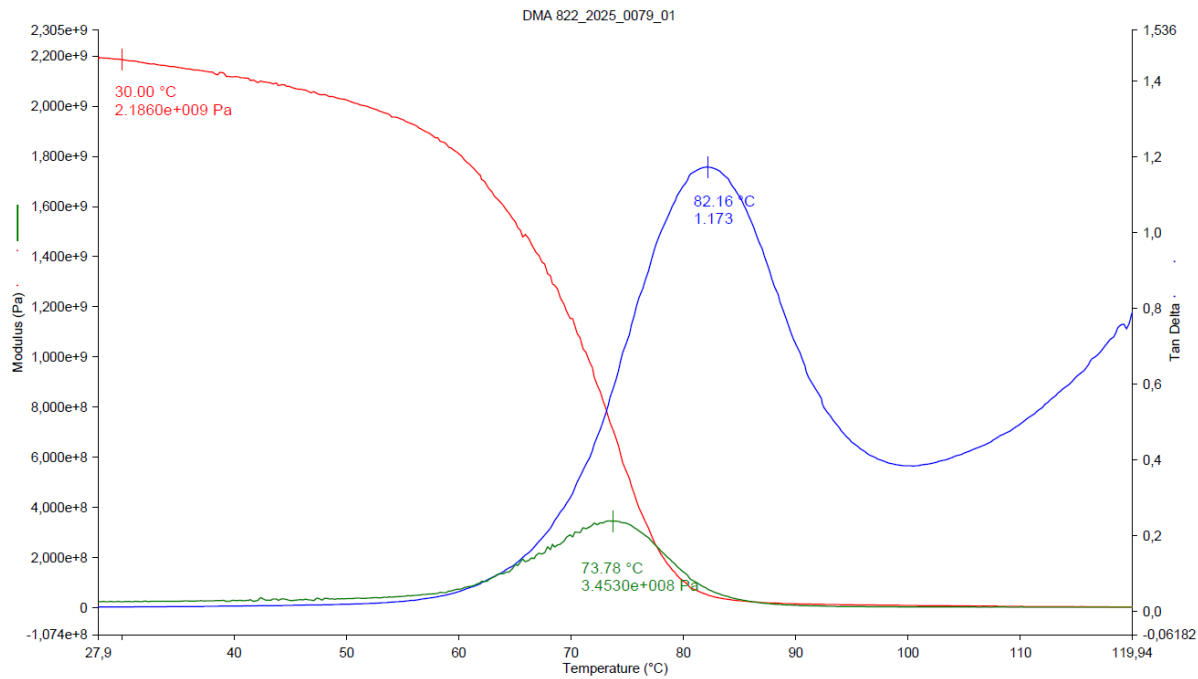
Slika 65: DMA termogram za rPA6 GF50 AT Memmert



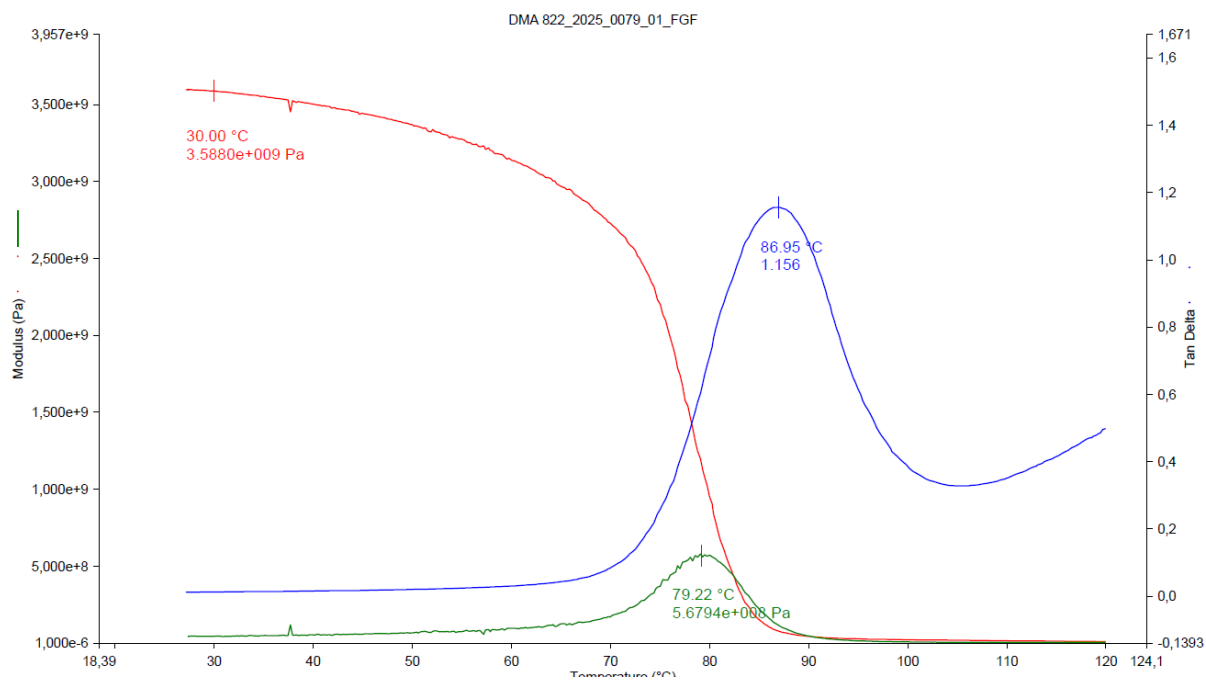
Slika 66: DMA termogram za rPA6 GF50 AT XILOY Vismec



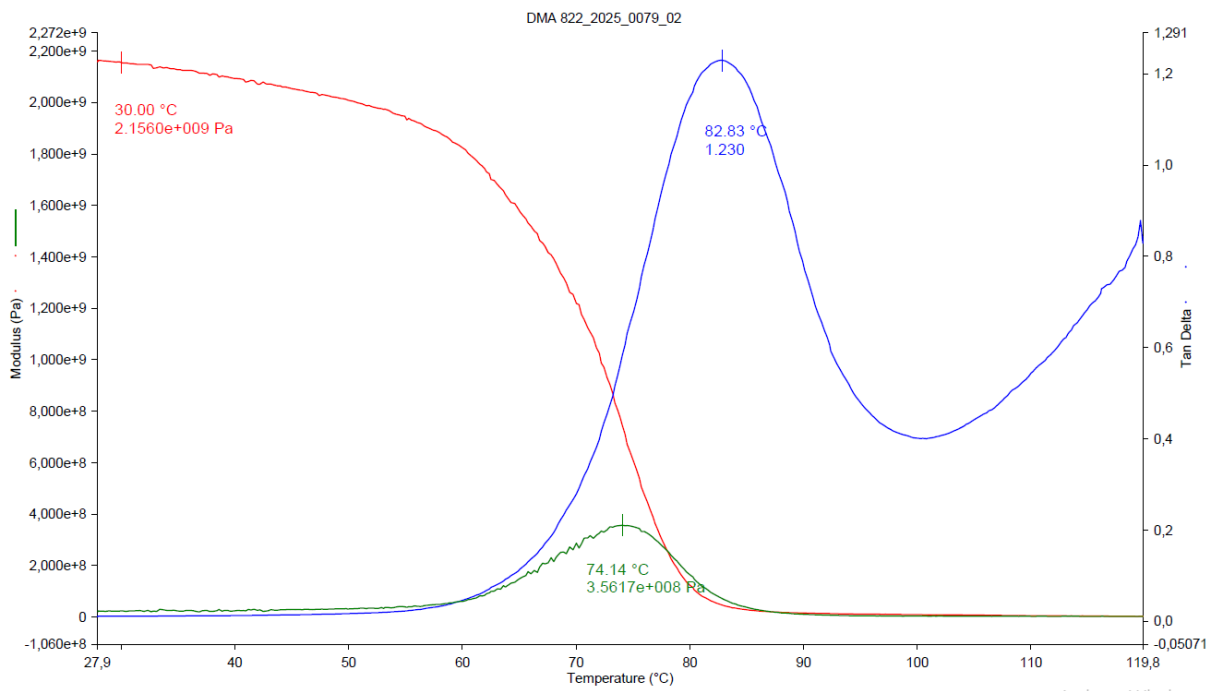
Slika 67: DMA termogram za rPA6 GF50 AT XILOY Memmert



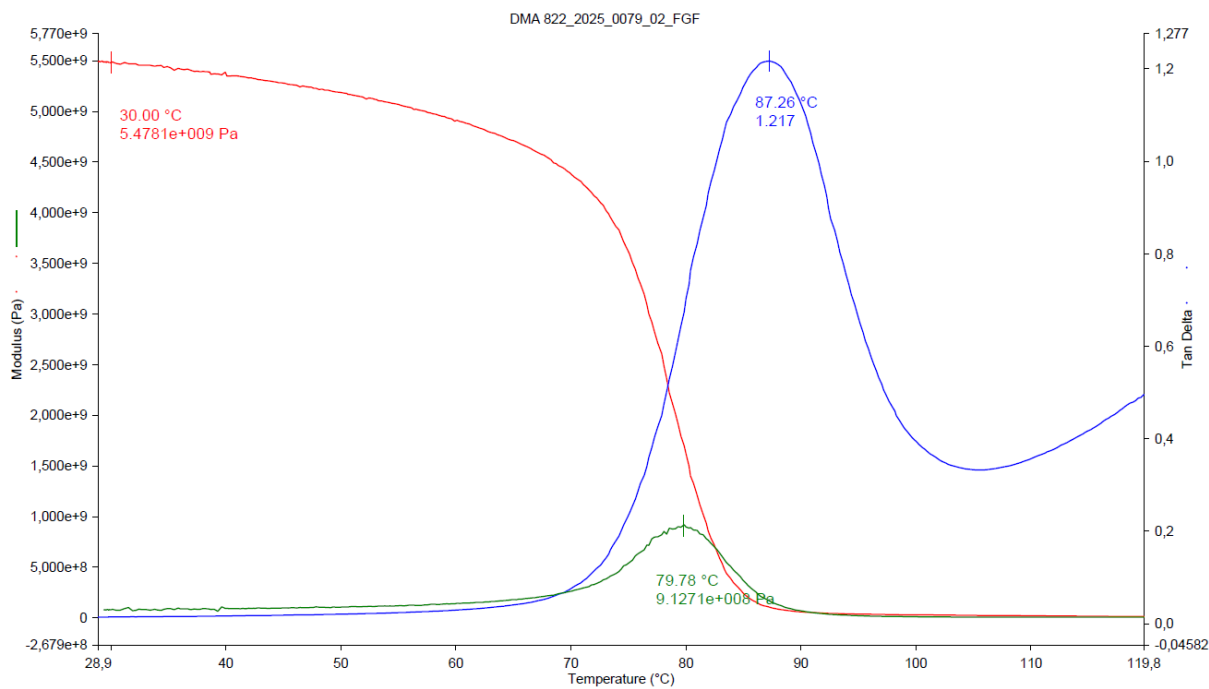
Slika 68: DMA termogram za brizgan rPETG TEC20 TU2 Vismec



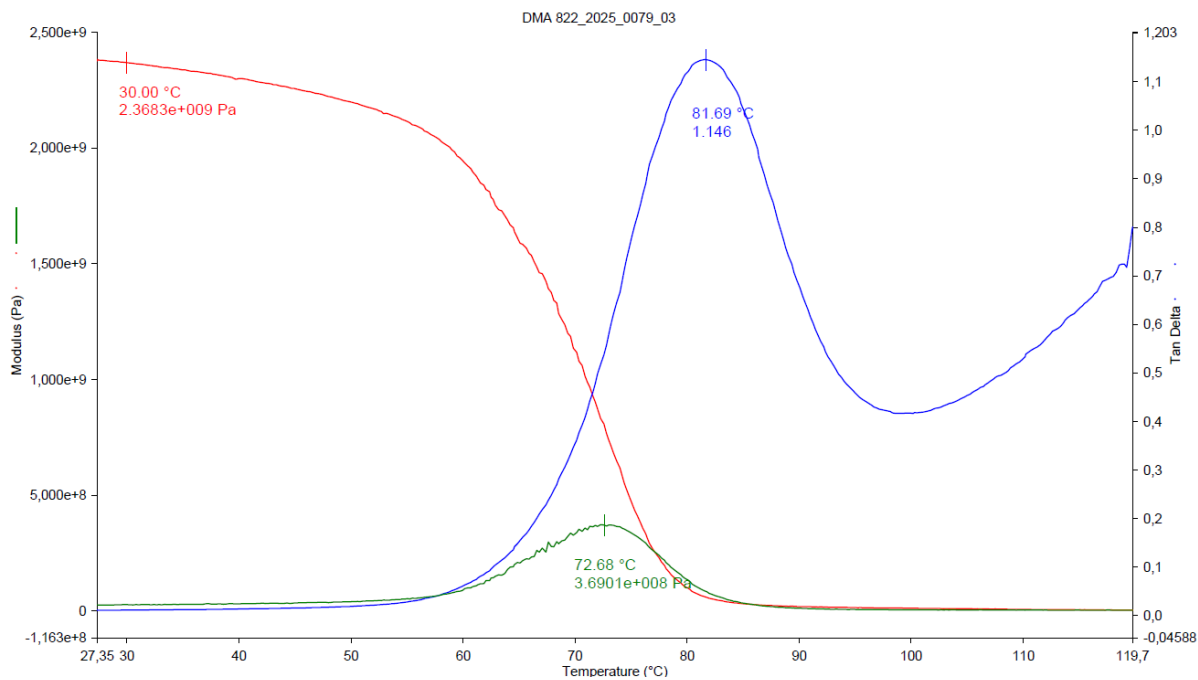
Slika 69: DMA termogram za 3D tiskan rPETG TEC20 TU2 Vismec



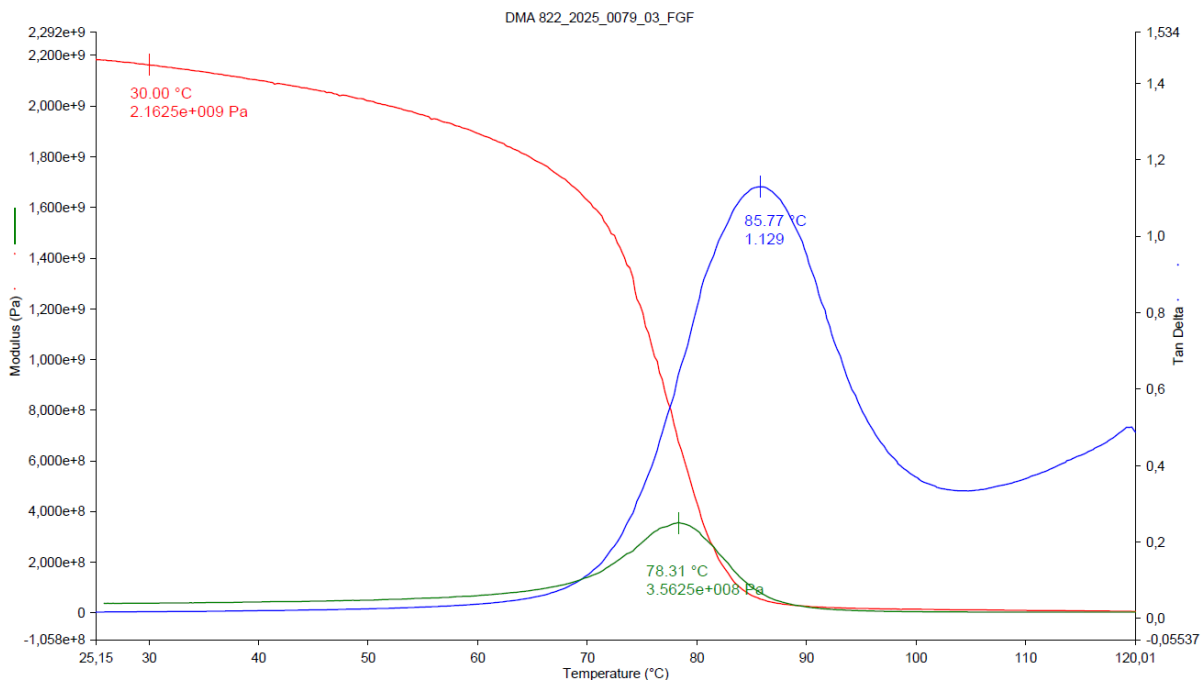
Slika 70: DMA termogram za brizgan rPETG TEC20 TU2 Memmert



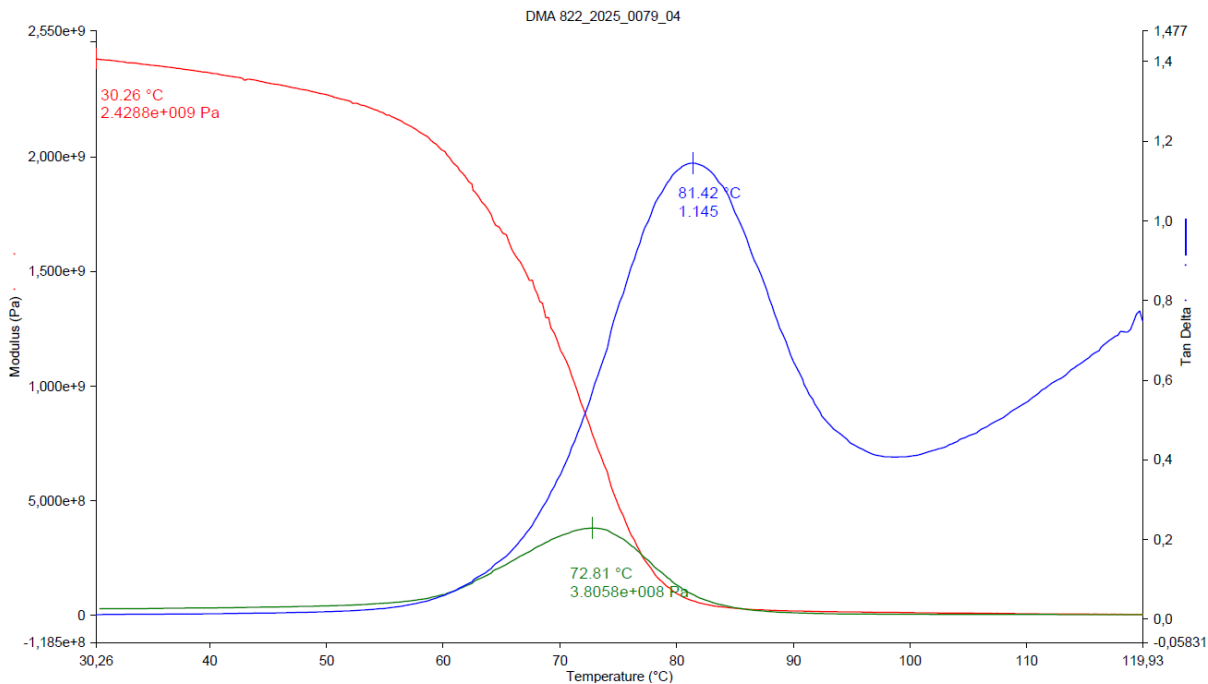
Slika 71: DMA termogram za 3D tiskan rPETG TEC20 TU2 Memmert



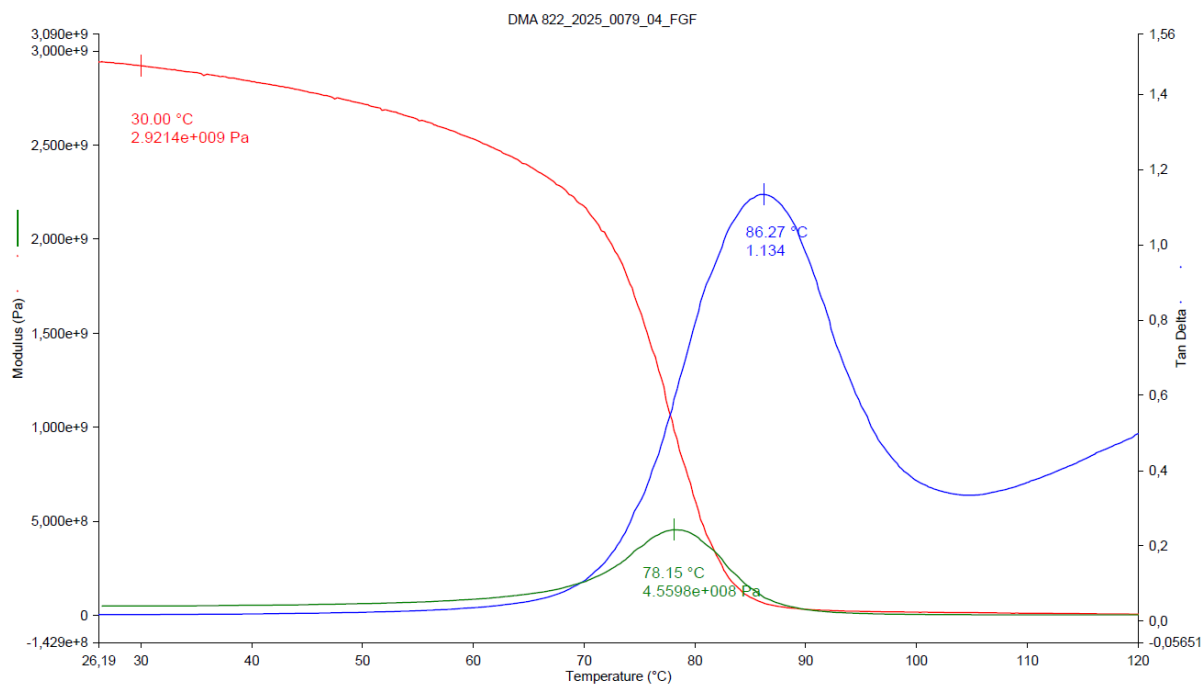
Slika 72: DMA termogram za brizgan rPETG TEC25 TU2,5 Vismec



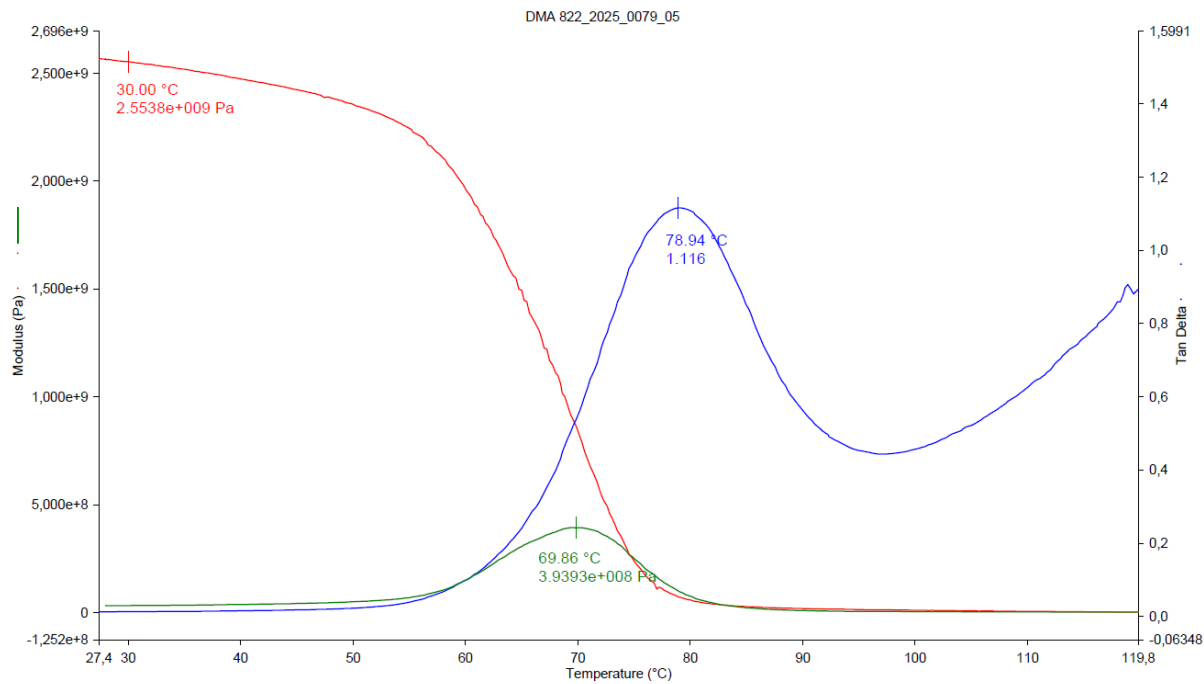
Slika 73: DMA termogram za 3D tiskan rPETG TEC25 TU2,5 Vismec



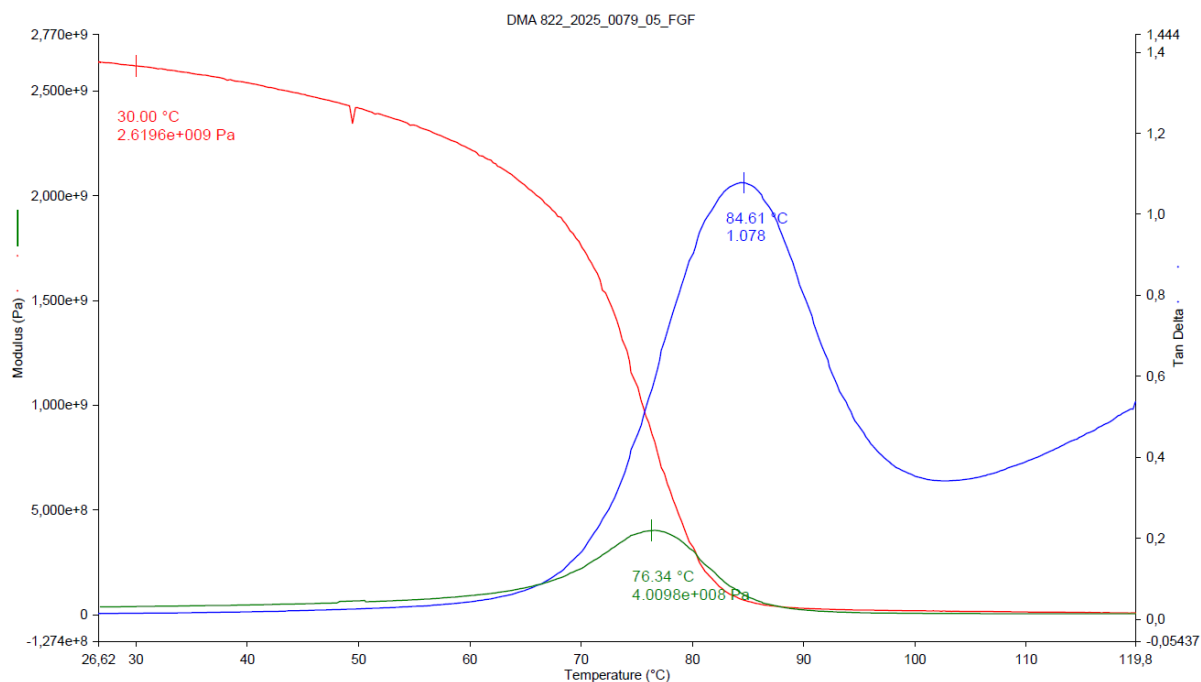
Slika 74: DMA termogram za brizgan rPETG TEC25 TU2,5 Memmert



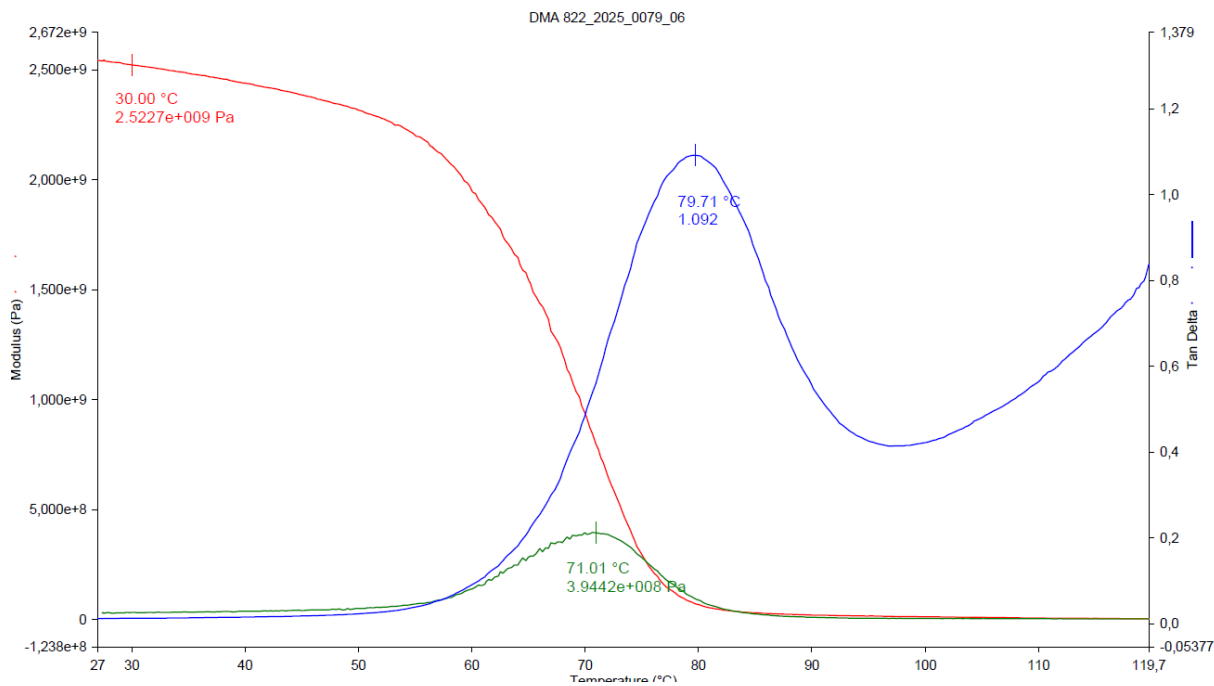
Slika 75: DMA termogram za 3D tiskan rPETG TEC25 TU2,5 Memmert



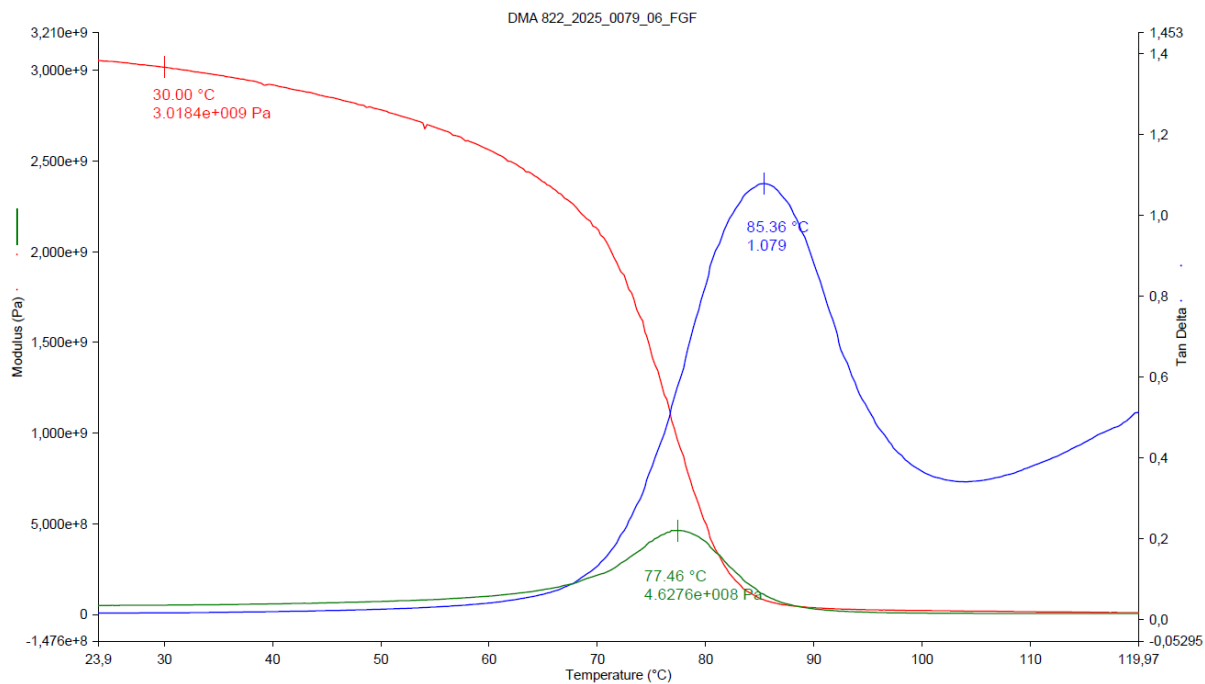
Slika 76: DMA termogram za brizgan rPETG TEC30 TU3 Vismec



Slika 77: DMA termogram za 3D tiskan rPETG TEC30 TU3 Vismec

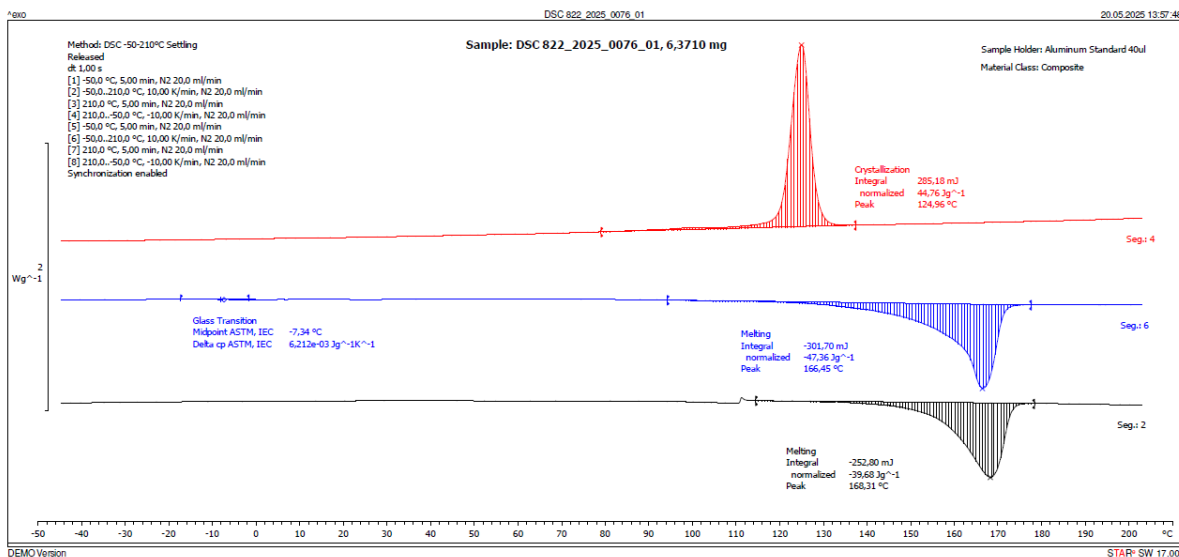


Slika 78: DMA termogram za brizgan rPETG TEC30 TU3 Memmert

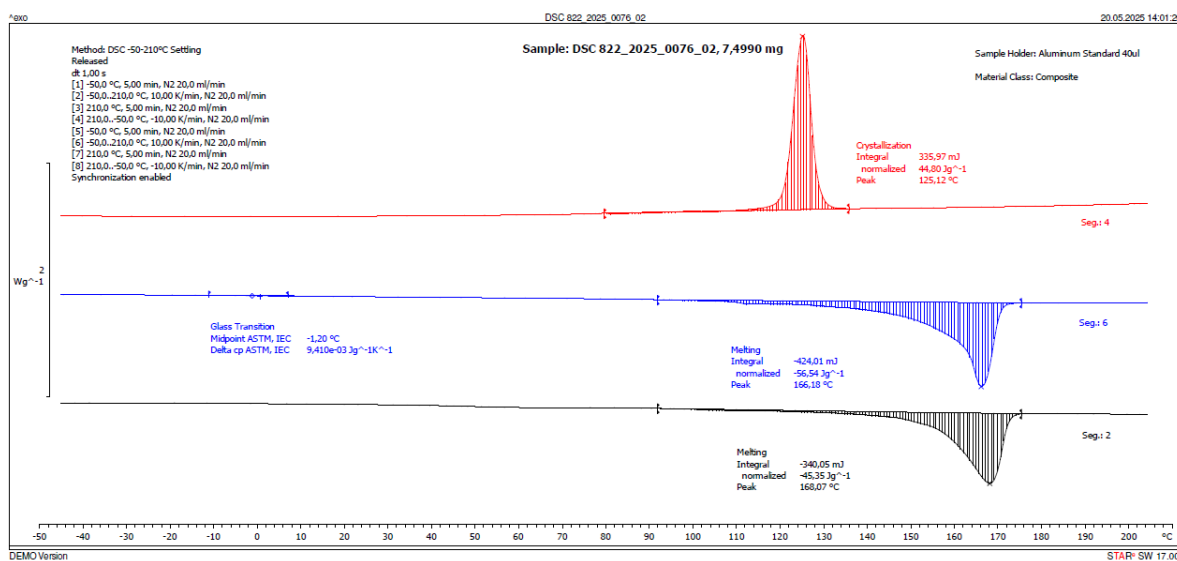


Slika 79: DMA termogram za 3D tiskan rPETG TEC30 TU3 Memmert

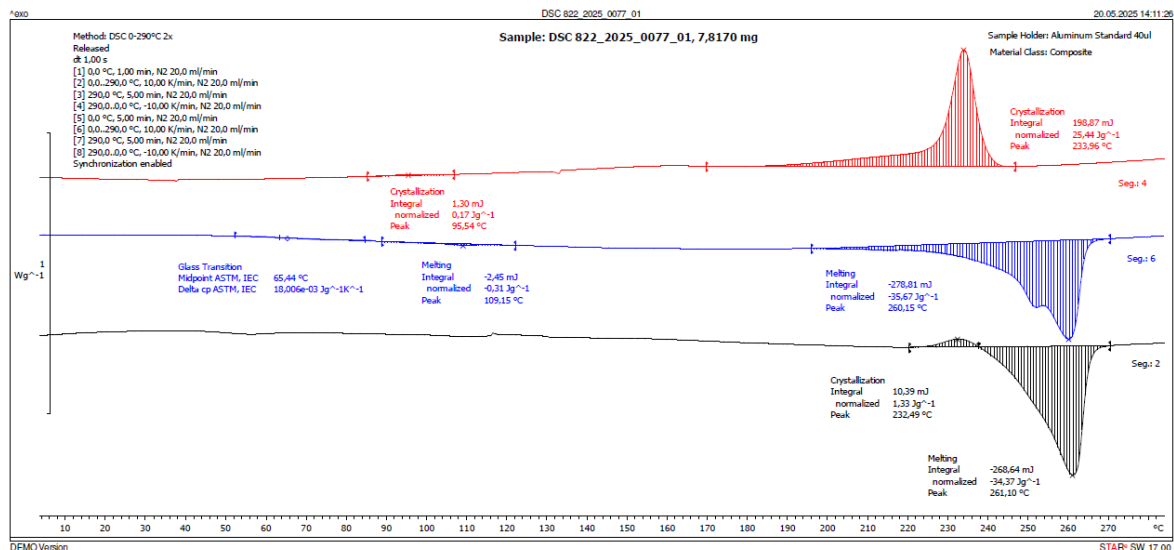
Priloga 4: DSC termogram



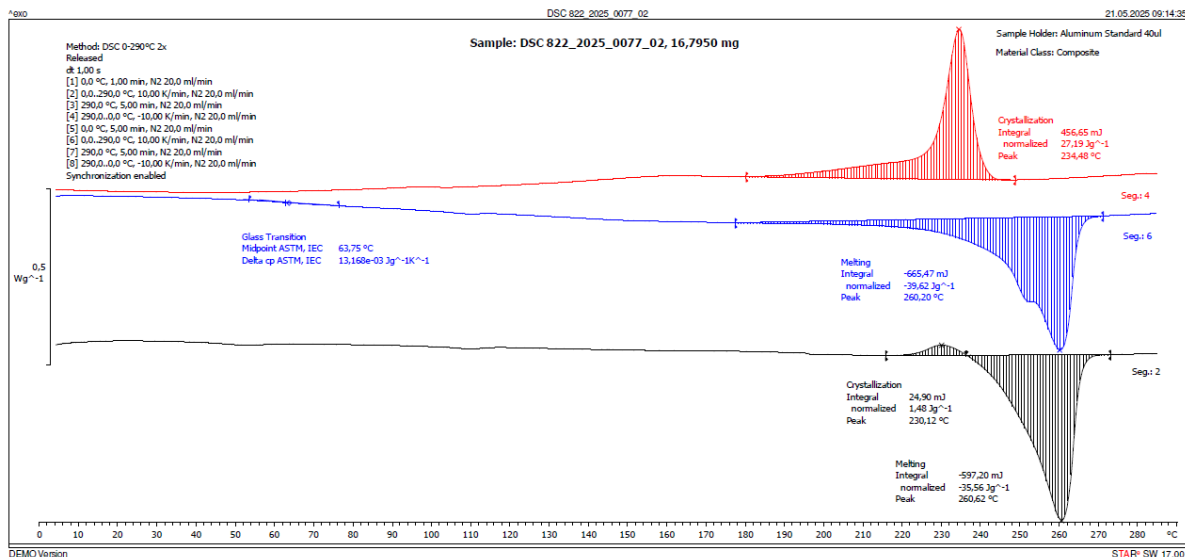
Slika 80: DSC termogram za rPP Vismec AT



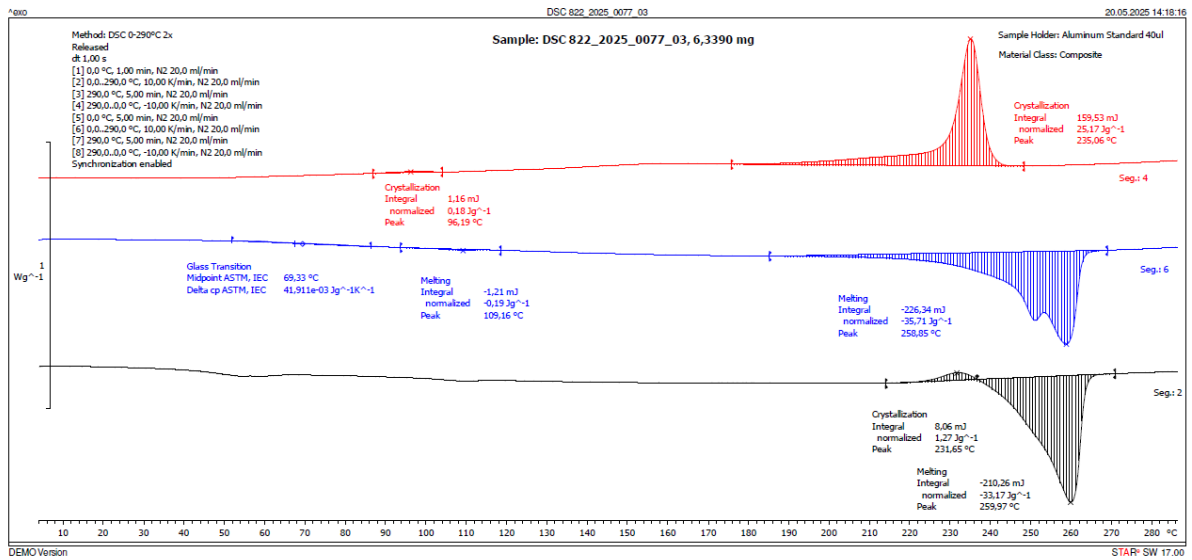
Slika 81: DSC termogram za rPP Memmert AT



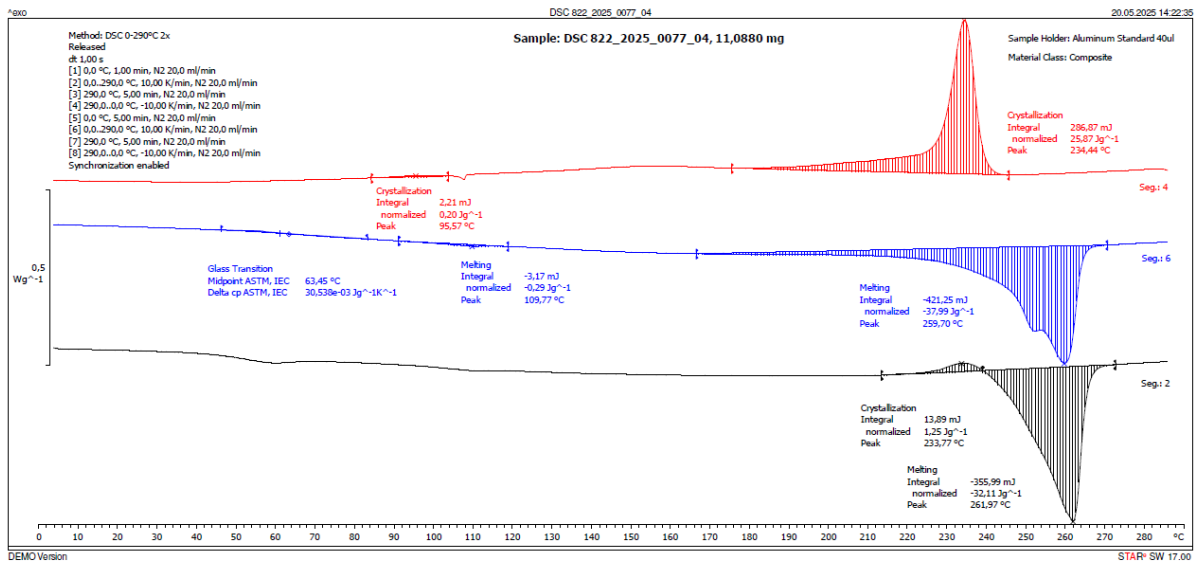
Slika 82: DSC termogram za rPA66 GF15 AT Vismec



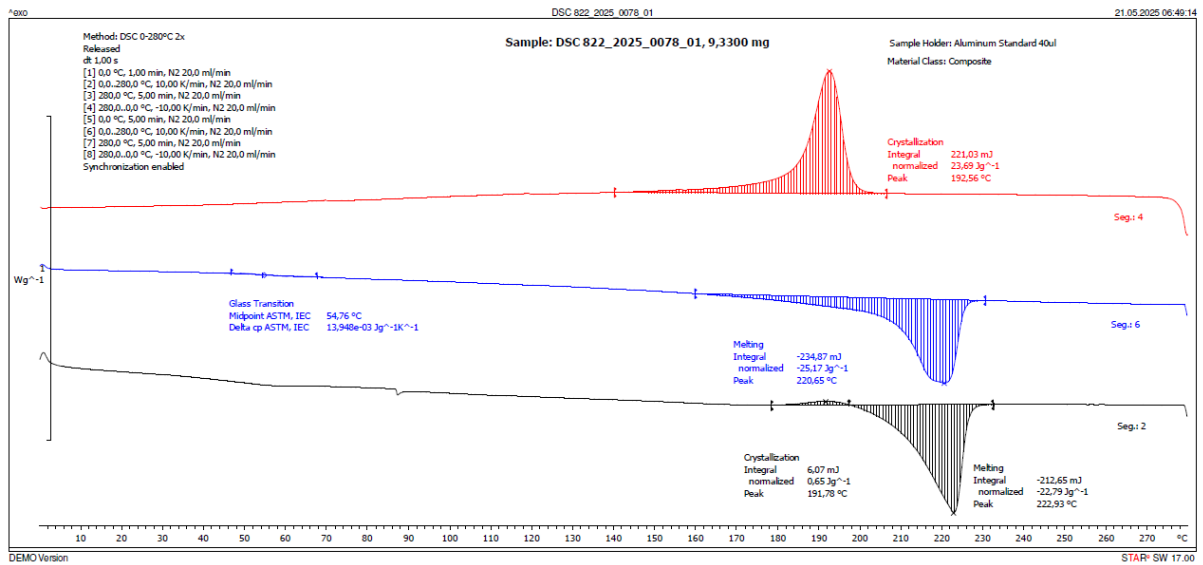
Slika 83: DSC termogram za rPA66 GF15 AT Memmert



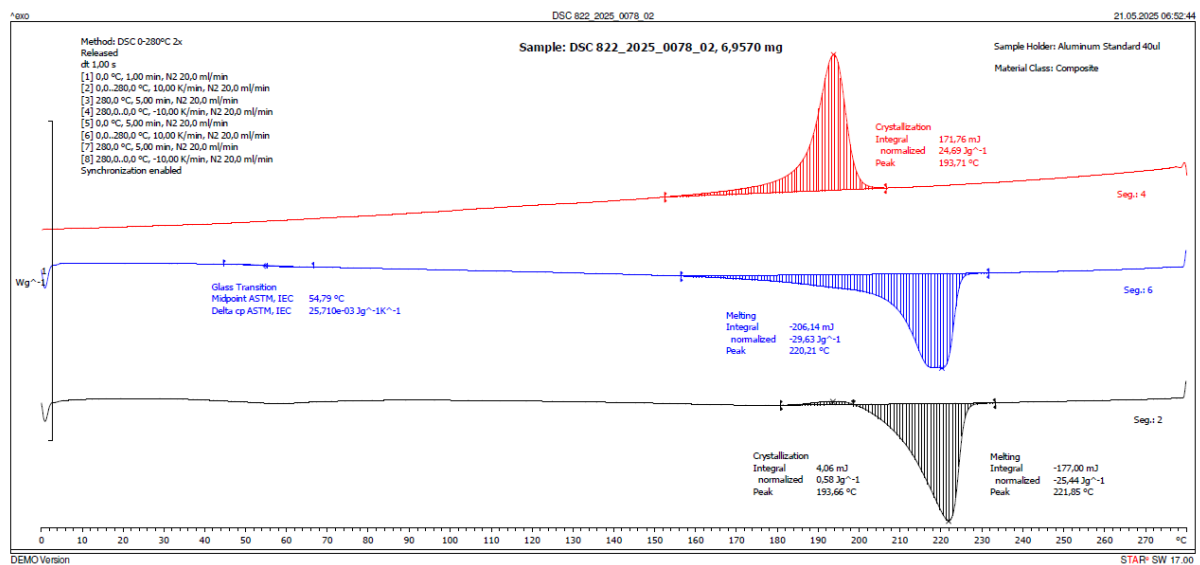
Slika 84: DSC termogram za rPA66 GF15 AT XILOY Vismec



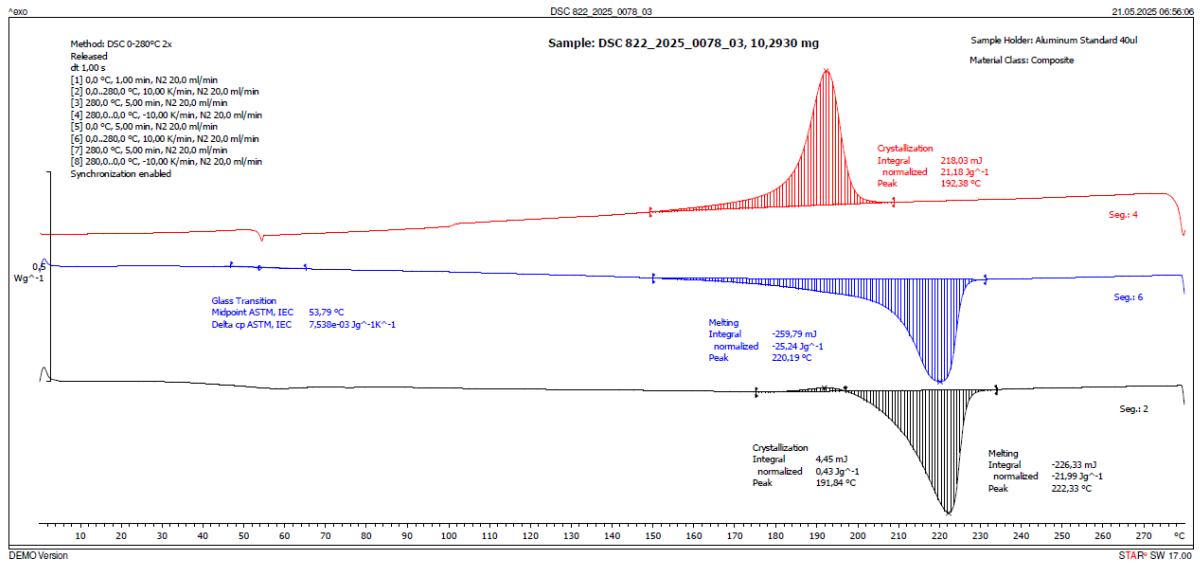
Slika 85: DSC termogram za rPA66 GF15 AT XILOY Memmert



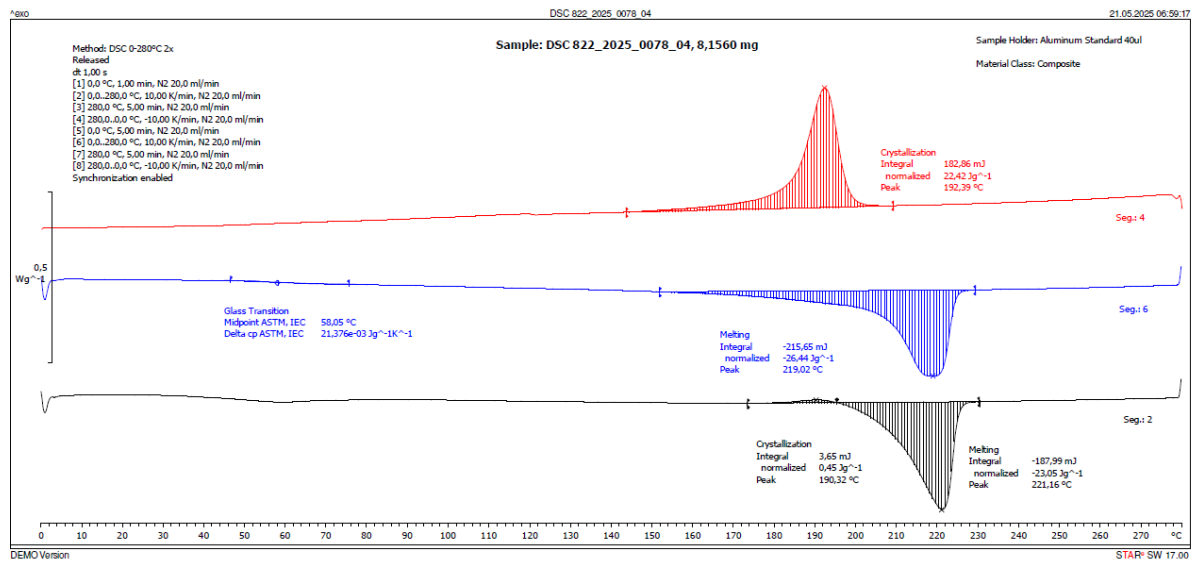
Slika 86: DSC termogram za rPA6 GF50 AT Vismec



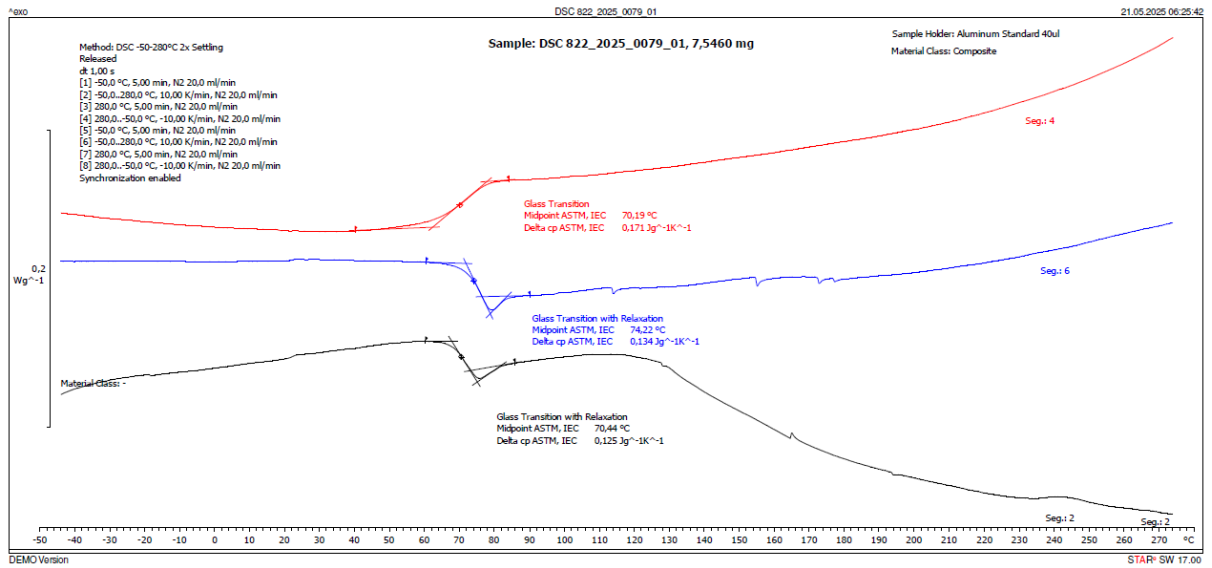
Slika 87: DSC termogram za rPA6 GF50 AT Memmert



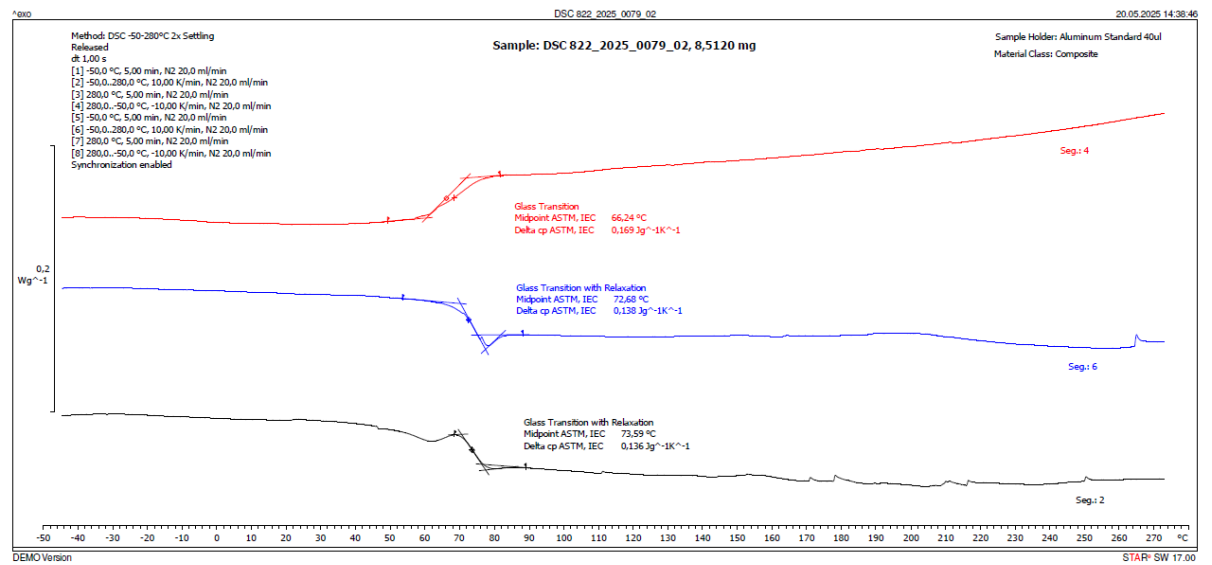
Slika 88: DSC termogram za rPA6 GF50 AT XILOY Vismec



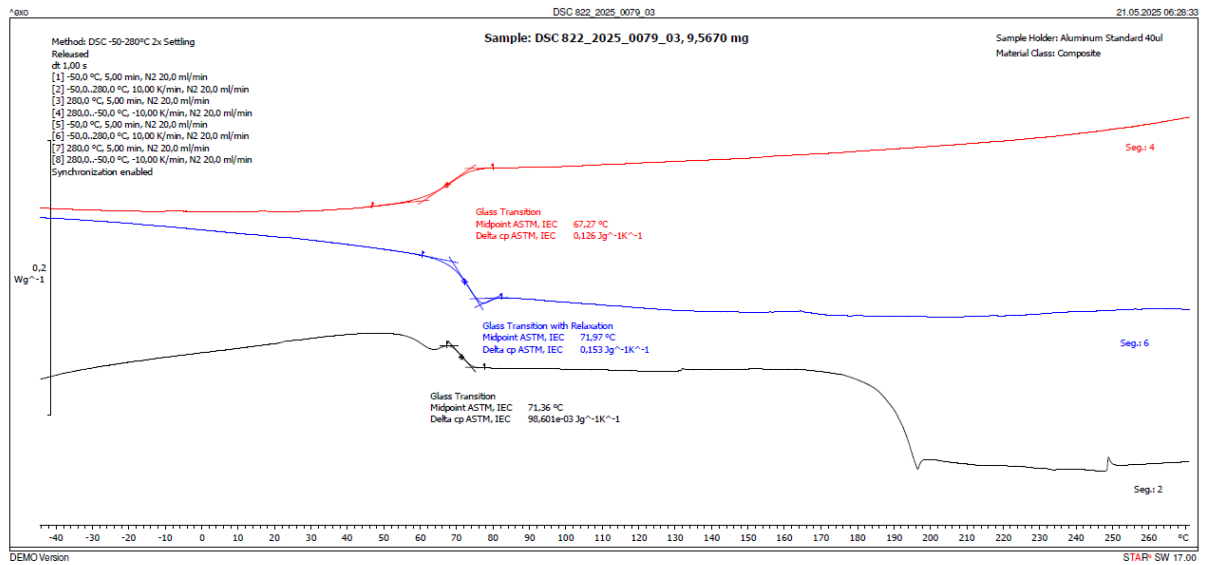
Slika 89: DSC termogram za rPA6 GF50 AT XILOY Memmert



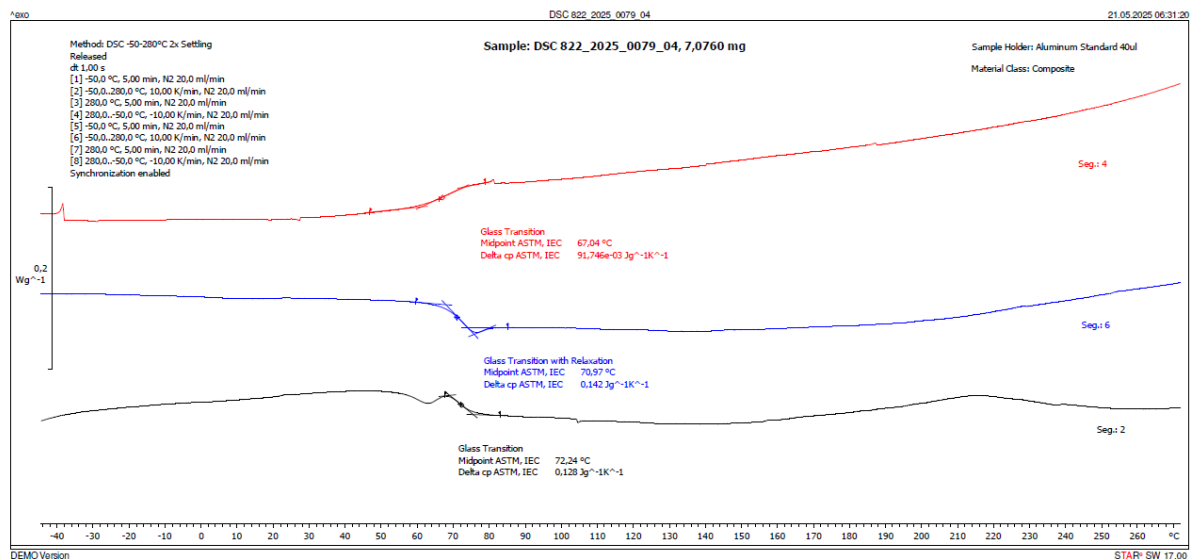
Slika 90: DSC termogram za rPETG TEC20 TU2 Vismec



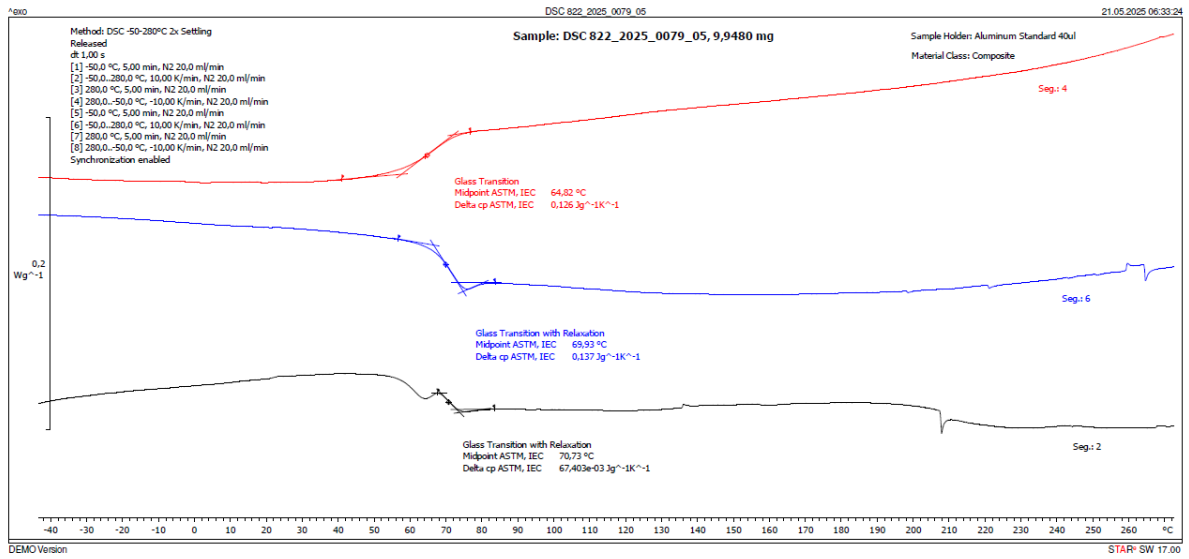
Slika 91: DSC termogram za rPETG TEC20 TU2 Memmert



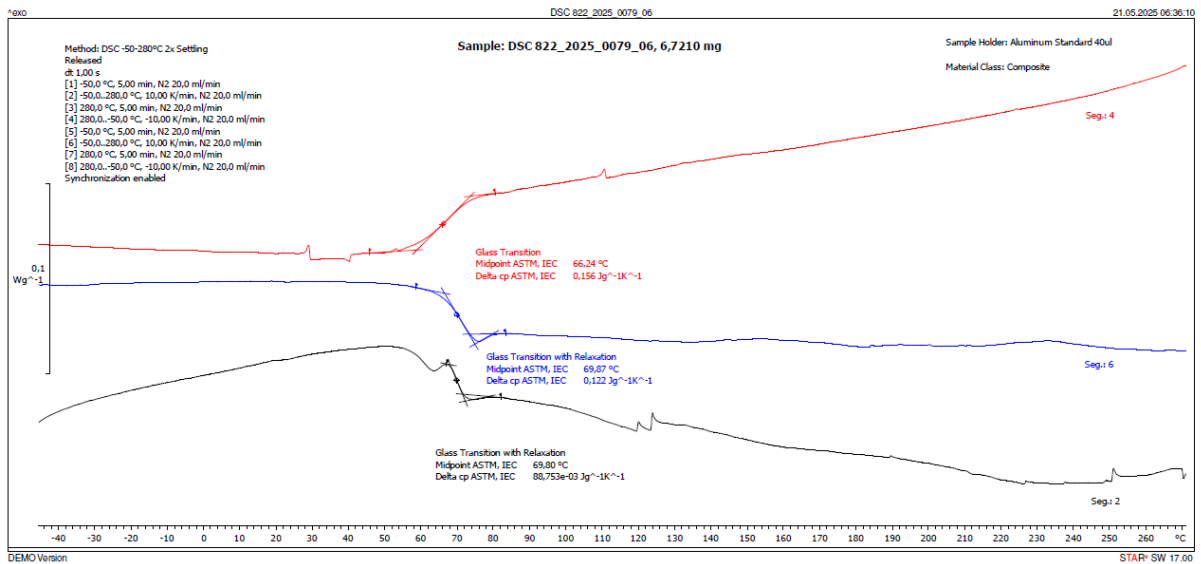
Slika 92: DSC termogram za rPETG TEC25 TU2,5 Vismec



Slika 93: DSC termogram za rPETG TEC25 TU2,5 Memmert

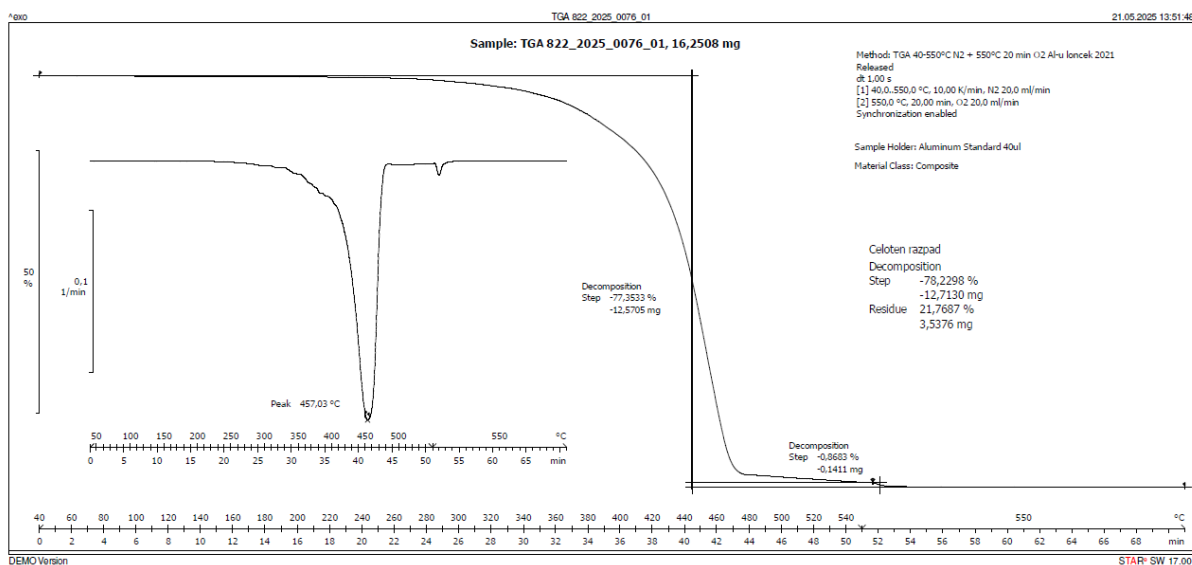


Slika 94: DSC termogram za rPETG TEC30 TU3 Vismec

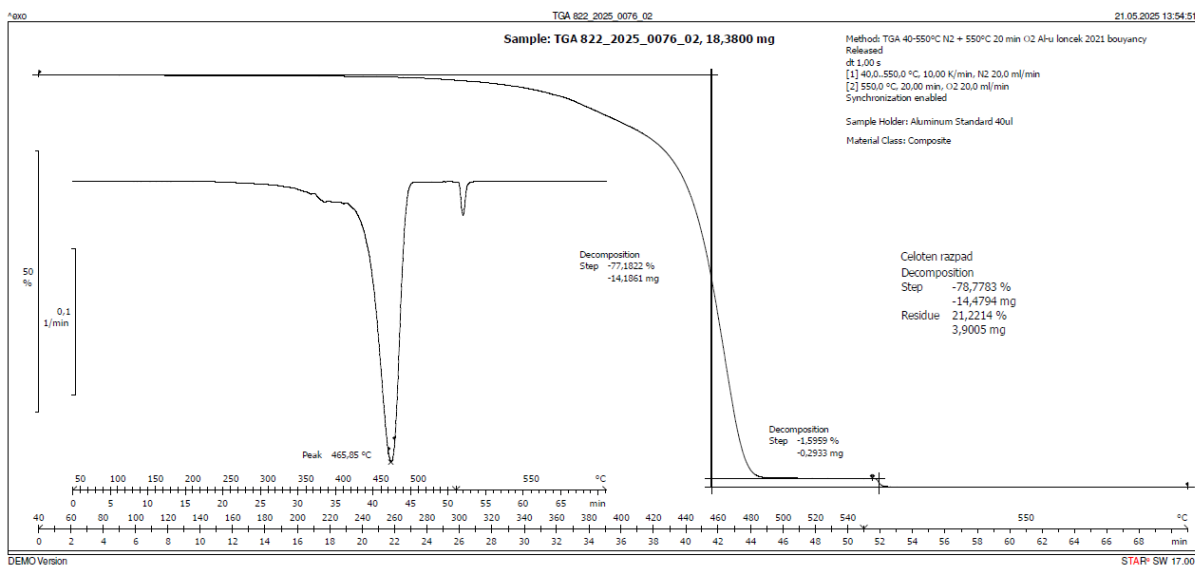


Slika 95: DSC termogram za rPETG TEC30 TU3 Memmert

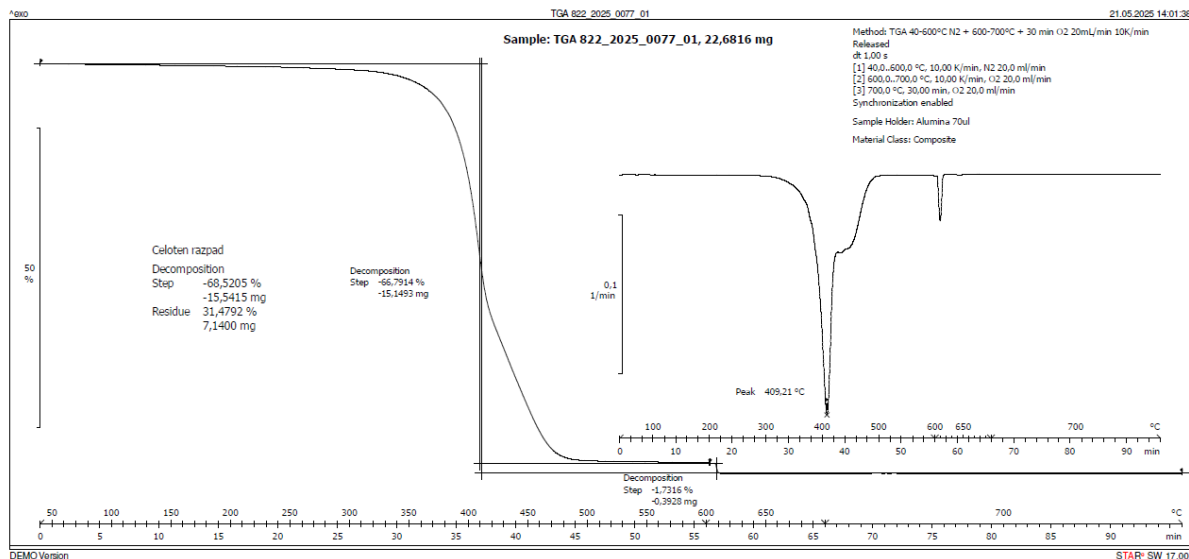
**Priloga 5: TGA termogram**



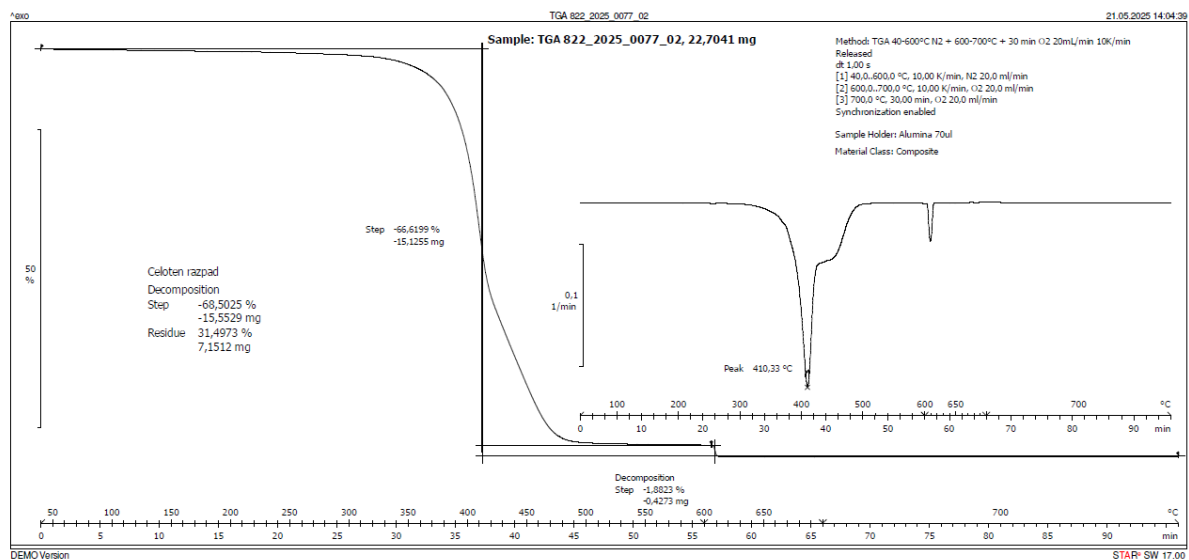
*Slika 96: TGA termogram za rPP Vismec AT*



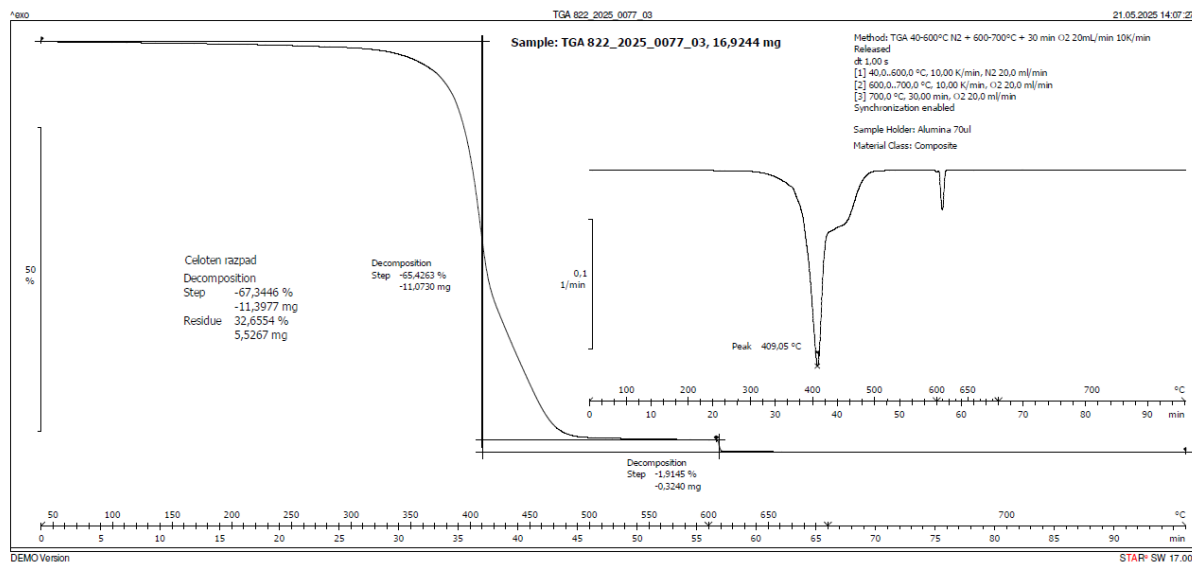
*Slika 97: TGA termogram za rPP Memmert AT*



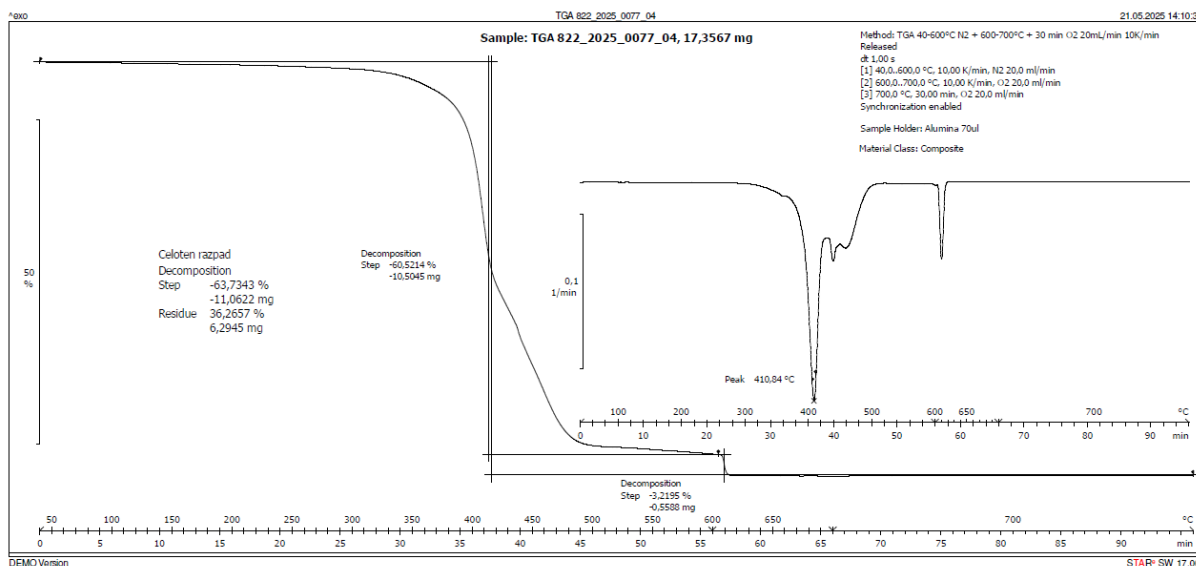
Slika 98: TGA termogram za rPA66 GF15 AT Vismec



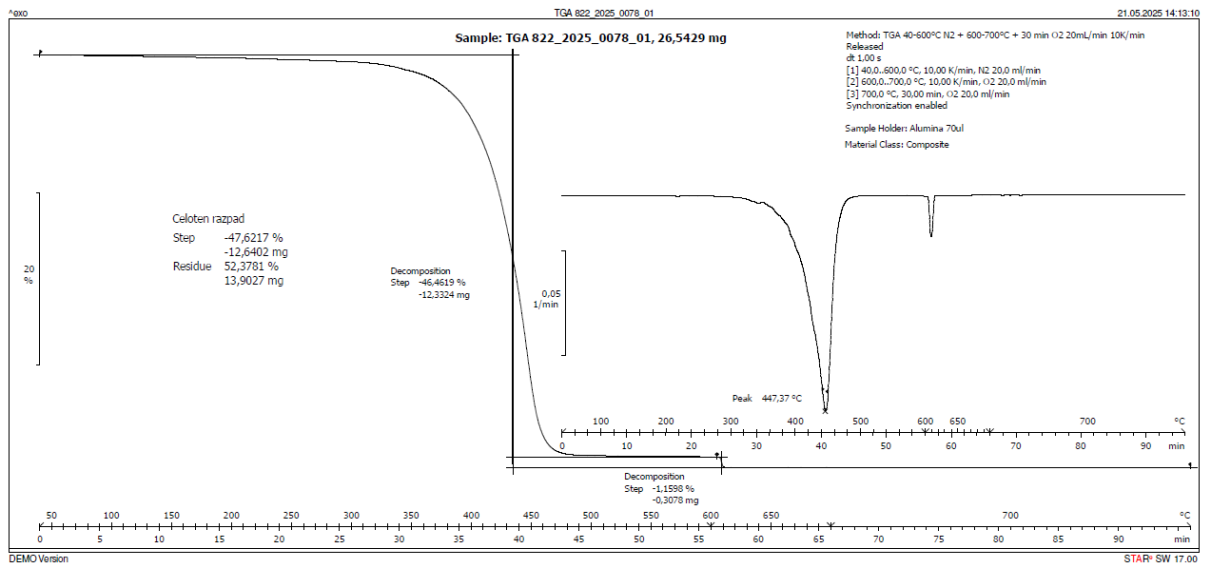
Slika 99: TGA termogram za rPA66 GF15 AT Memmert



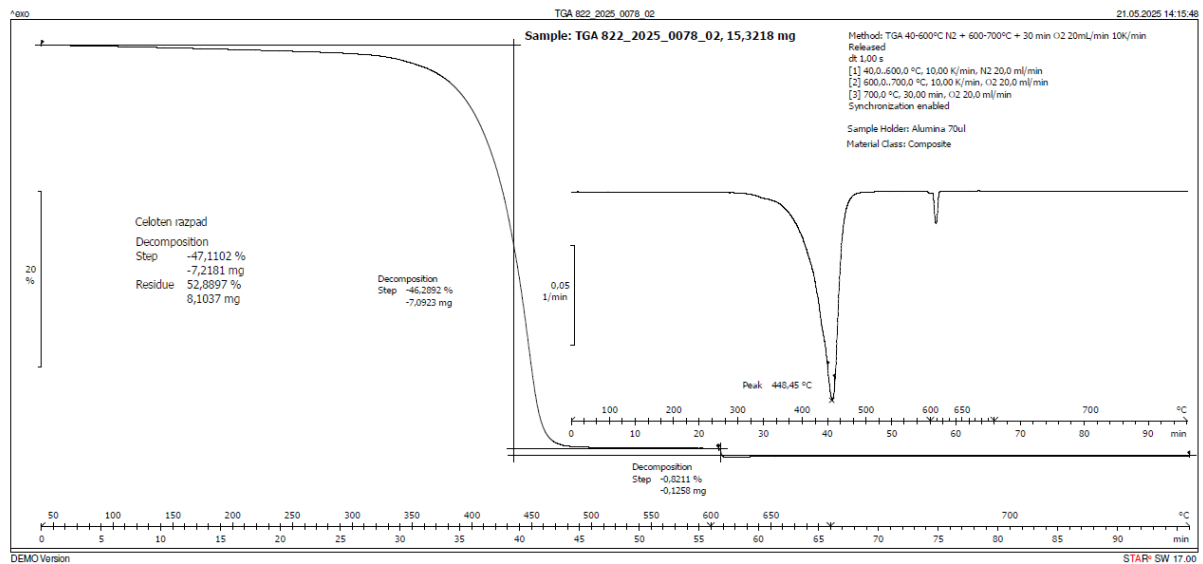
Slika 100: TGA termogram za rPA66 GF15 AT XILOY Vismec



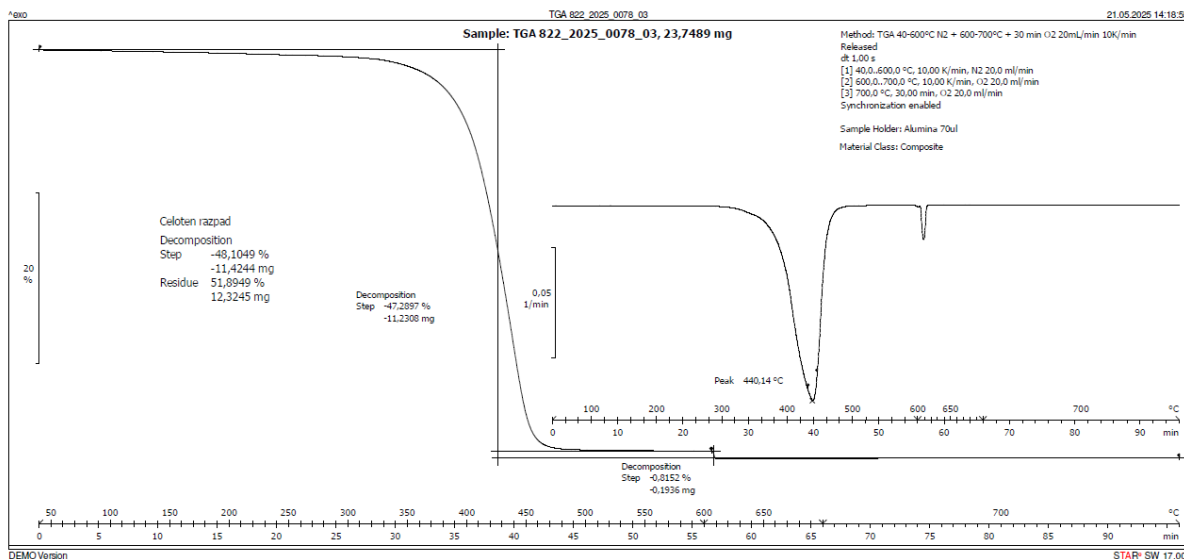
Slika 101: TGA termogram za rPA66 GF15 AT XILOY Memmert



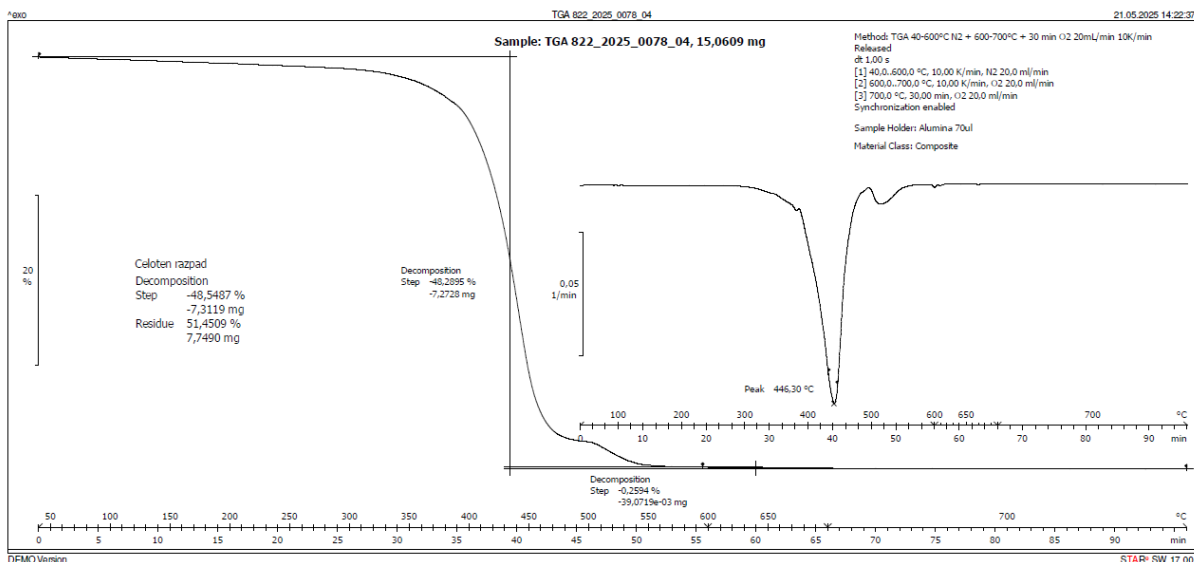
Slika 102: TGA termogram za rPA6 GF50 AT Vismec



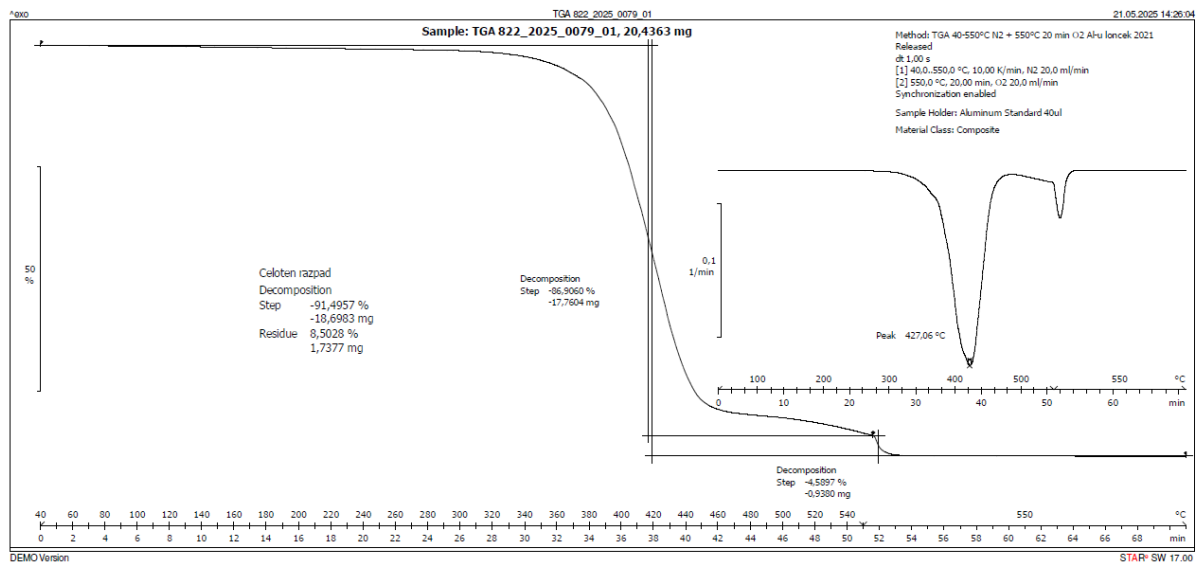
Slika 103: TGA termogram za rPA6 GF50 AT Memmert



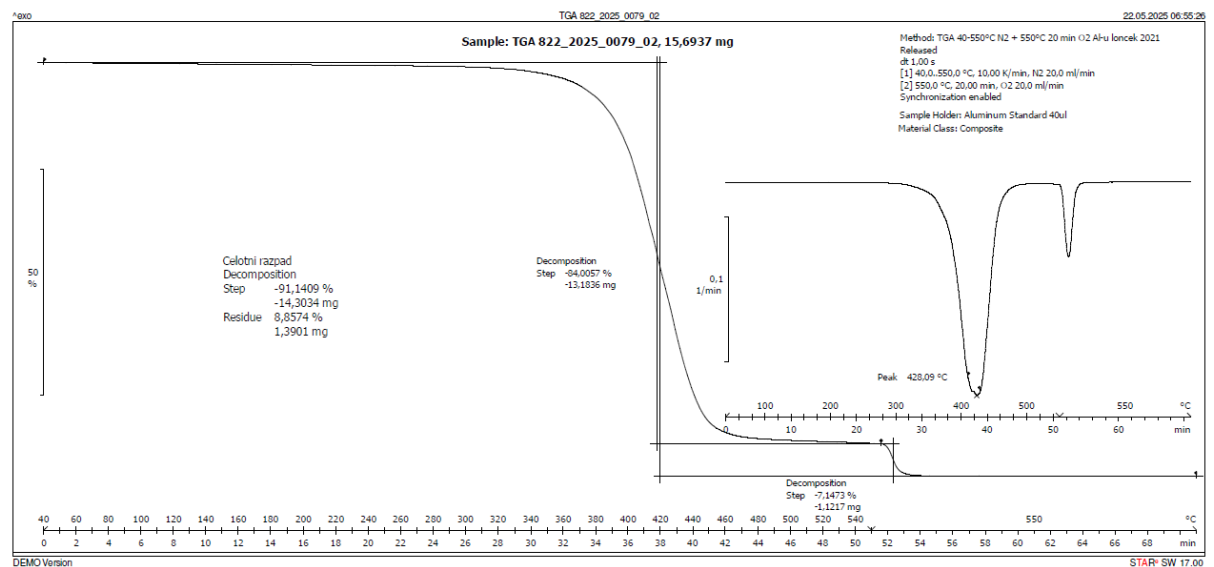
Slika 104: TGA termogram za rPA6 GF50 AT XILOY Vismec



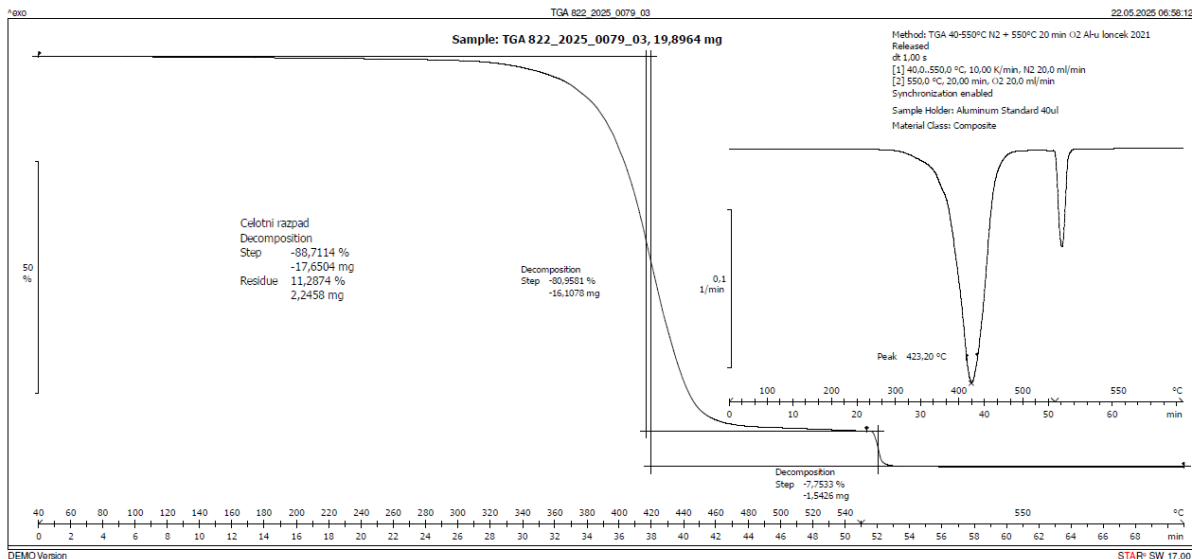
Slika 105: TGA termogram za rPA6 GF50 AT XILOY Memmert



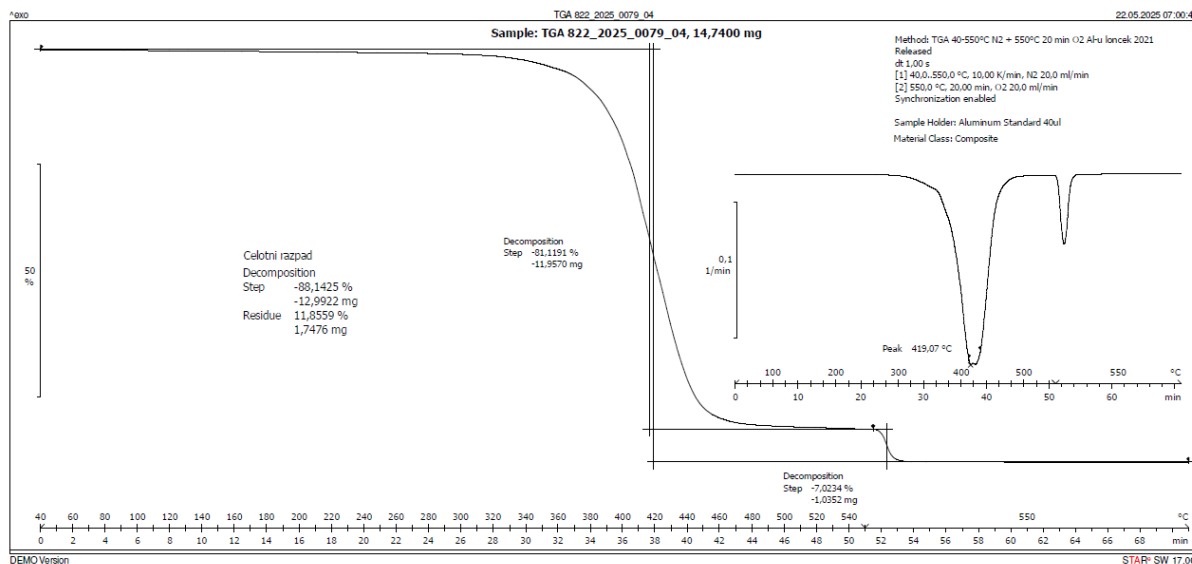
Slika 106: TGA termogram za rPETG TEC20 TU2 Vismec



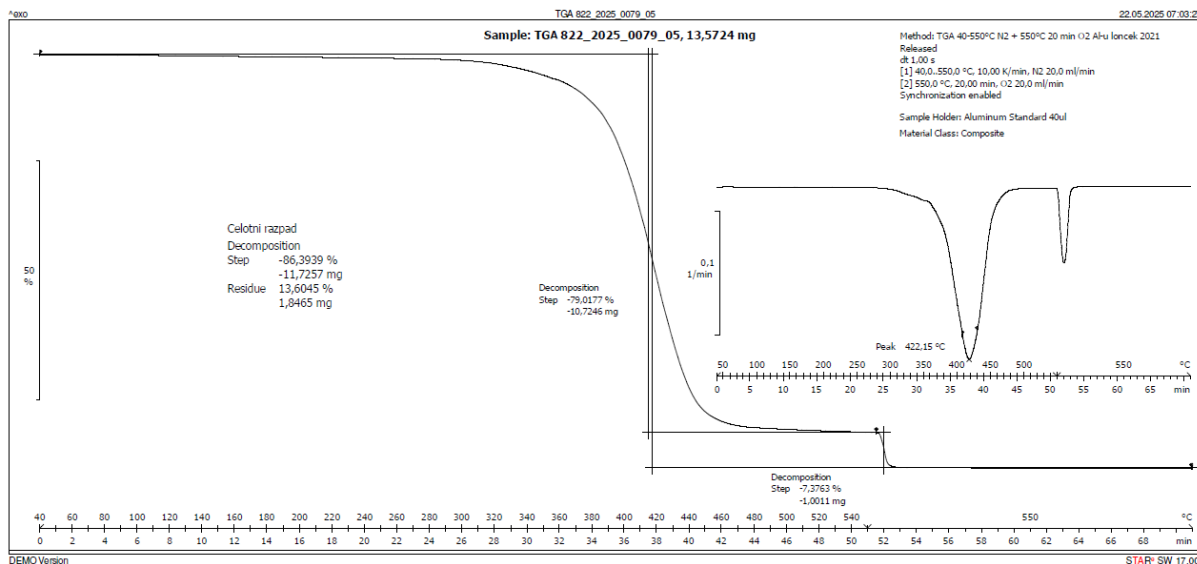
Slika 107: TGA termogram za rPETG TEC20 TU2 Memmert



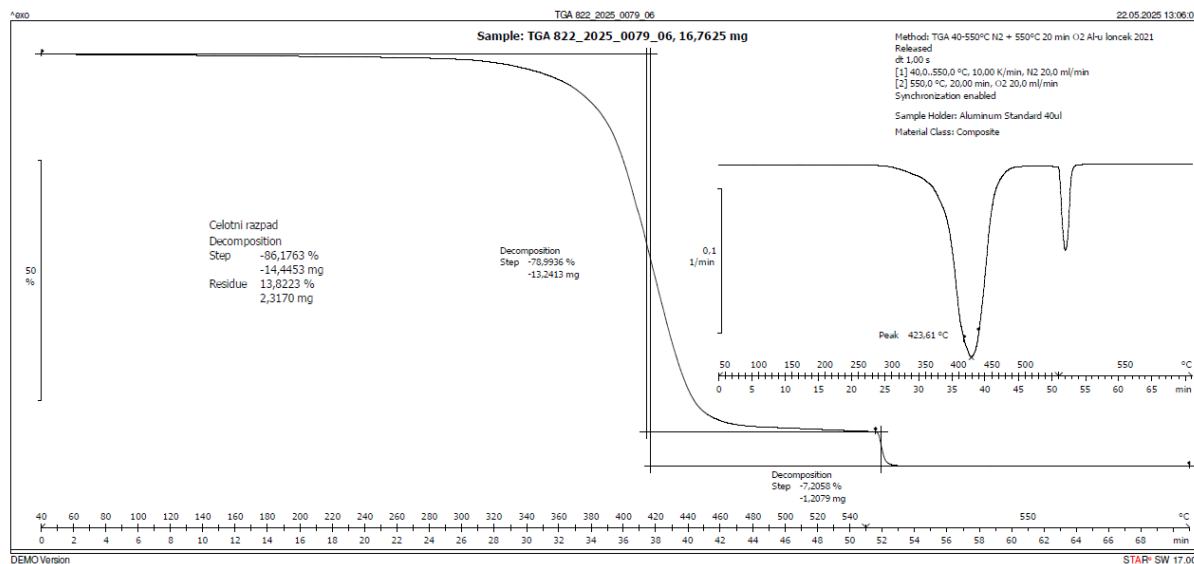
Slika 108: TGA termogram za rPETG TEC25 TU2,5 Vismec



Slika 109: TGA termogram za rPETG TEC25 TU2,5 Memmert



Slika 110: TGA termogram za rPETG TEC30 TU3 Vismec



Slika 111: TGA termogram za rPETG TEC30 TU3 Memmert