

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Klemen PERŠIN

**SINTEZA EPOKSIDNE SMOLE NA OSNOVI  
LIGNINA**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, junij 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

# **SINTEZA EPOKSIDNE SMOLE NA OSNOVI LIGNINA**

Diplomsko delo

Študent:	Klemen PERŠIN
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	izr. prof. dr. Miroslav HUSKIĆ
So-mentorica:	izr. prof. dr. Irena PULKO

Slovenj Gradec, junij 2022

## IZJAVA

Podpisani Klemen Peršin izjavljam, da:

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

Slovenj Gradec, \_\_\_\_\_

Podpis: \_\_\_\_\_

## **ZAHVALA**

Zahvaljujem se mentorjuizr. prof. dr. Miroslavu Huskiću in somentoriciizr. prof. dr. Ireni Pulko za vso pomoč in pridobljeno znanje pri izdelavi diplomskega dela. Prav tako se zahvaljujem osebju v laboratoriju za karakterizacijo za vso pomoč pri karakterizaciji vzorcev.

## **POVZETEK**

### **Sinteza epoksidne smole na osnovi lignina**

V diplomskem delu smo epoksidirali lignin oziroma sintetizirali epoksidno smolo na osnovi lignina. V prvem delu smo naredili več sintez epoksidiranega lignina ter nato na podlagi izkoristka in uspešnega zamreževanja izbrali ustrezno sintezo. Sintetiziranemu epoksidiranemu ligninu smo nato z infrardečo spektroskopijo s Fourierjevo transformacijo (FTIR) določili sestavo, medtem ko ostalih metod zaradi krhkosti vzorca nismo naredili. Dinamično mehansko analizo (DMA), diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) in termogravimetrično analizo (TGA) smo nato opravili na kompozitu smola-lignin. Vzorci kompozita so bili iz epoksidne smole in različnih količin epoksidiranega lignina (5 %, 10 %, 15 % in 20 %). Ugotovili smo, da količina epoksidiranega lignina v epoksidni smoli ne vpliva na lastnosti kompozita.

### **Ključne besede:**

Epoksidna smola, lignin, FTIR, DMA, DSC, TGA.

## **SUMMARY**

### **Synthesis of lignin based epoxy resin**

In this bachelor work we epoxidized lignin or synthesized epoxy resin based on lignin. In the first part, we made several syntheses of epoxidized lignin and then, based on the efficiency and successful crosslinking, we selected the appropriate synthesis. The composition of the synthesized epoxidized lignin was then determined by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), but no other methods were performed due to the fragility of the sample. Dynamic mechanical analysis (DMA), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) were then performed on the resin-lignin composite. Composite samples were made of epoxy resin and various amounts of epoxidized lignin (5%, 10%, 15% and 20%). We found that the amount of epoxidized lignin in the epoxy resin did not affect the properties of the composite.

### **Keywords:**

Epoxy resin, lignin, FTIR, DMA, DSC, TGA.

**KAZALO**

<b>1 UVOD</b>	<b>1</b>
1.1 Cilji in hipoteze	2
1.2 Metode	2
<b>2 TEORETIČNI DEL</b>	<b>3</b>
2.1 Epoksidne smole	3
2.2 Sinteza	4
2.2.1 Epoksidne smole na osnovi bisfenola A	4
2.2.2 Cikloalifatske epoksidne smole	4
2.2.3 Trifunkcionalne epoksidne smole	5
2.2.4 Tetrafunkcionalne epoksidne smole	5
2.2.5 Novolačne epoksidne smole	6
2.2.6 Epoksidne smole na biološki osnovi	6
2.2.7 Epoksidni sistemi, ki vsebujejo fluor	6
2.2.8 Epoksidne smole, ki vsebujejo fosfor	7
2.2.9 Epoksidne smole, ki vsebujejo silicij	7
2.3 Dodatki	8
2.4 Zamreževanje	9
2.4.1 Aminska zamreževala	9
2.4.2 Kislinsko anhidridna zamreževala	10
2.4.3 Ostala zamreževala	11
2.5 Kompoziti na osnovi epoksidov	12
2.5.1 Termoplastično modificirani epoksidni sistemi	12
2.5.2 Kompoziti epoksi/ogljikova vlakna	12
2.5.3 Epoksidni/glinasti nanokompoziti	12
2.5.4 Kompoziti epoksi/ogljikove nanocevke	13
2.6 Področja uporabe epoksidov	13
2.6.1 Barve in premazi	13
2.6.2 Lepila	13
2.6.3 Industrijska orodja	14
2.6.4 Letalska industrija	14
2.6.5 Elektronski materiali	14
2.6.6 Biomedicinski sistemi	14
2.7 Epoksidi na osnovi lignina	15
<b>3 EKSPERIMENTALNI DEL</b>	<b>16</b>
3.1 Uporabljeni materiali	16
3.2 Sinteza	16
3.3 Epoksi ekvivalent	18
3.4 Karakterizacija	19
3.4.1 Infrardeča spektroskopija	19
3.4.2 Dinamična mehanska analiza (DMA)	19
3.4.3 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	20

---

3.4.4 Termogravimetrična analiza (TGA) _____	20
3.5 Zamreževanje _____	21
<b>4 REZULTATI IN DISKUSIJA _____</b>	<b>22</b>
4.1 Sinteza epoksidiranega lignina _____	22
4.2 Infrardeča spektroskopija _____	22
4.3 Dinamična mehanska analiza (DMA) _____	23
4.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) _____	24
4.5 Termogravimetrična analiza _____	25
<b>5 SKLEP _____</b>	<b>26</b>
SEZNAM LITERATURE IN VIROV _____	27
SEZNAM SLIK _____	28
SEZNAM TABEL _____	30
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV _____	31
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC _____	32
PRILOGE _____	33
Priloga 1: Grafi FTIR _____	33
Priloga 2: Grafi DMA _____	38
Priloga 3: Grafi DSC _____	43
Priloga 4: Grafi TGA _____	47



## 1 UVOD

Z rastjo biološkega gospodarstva se kemični sektor vse bolj osredotoča na uporabo materialov, pridobljenih iz biomase, ki imajo nizek ogljični odtis. To je spodbudilo zanimanje za zamenjavo neobnovljivih polimerov in njihovih komponent s trajnostnimi alternativami. Pomemben napredek je bil dosežen pri razvoju termoplastov in termosetov na biološki osnovi. Pri termosetih so aromatski produkti zaželeni zaradi njihove strukturne togosti, saj dajejo materialu zelene mehanske in toplotne lastnosti. Razpoložljivost aromatskih spojin, pridobljenih iz nafte, bi se lahko v prihodnosti zmanjšala, saj se petrokemične surovine preusmerjajo s tradicionalne surove nafte na biosnovane ali pa biorazgradljive surovine.

Epoksidne smole predstavljajo razred smol, ki cenovno spada med dražje polimere. Epoksidne smole so vsestranski termoseti, ker jih je mogoče kombinirati s širokim naborom zamreževalnih sredstev. To omogoča njihovo prilagoditev različnim aplikacijam, kot so premazi, lepila in kompoziti. So amorfnе smole, ki imajo široko območje temperatur steklastih prehodov (od 60 °C do 250 °C), odvisno od izbire surovin. Natezne trdnosti so lahko med najvišjimi, kar jih je mogoče doseči pri termosetih, včasih presegajo 80 MPa, tlačne trdnosti pa tudi dvakrat večje. Visoka trdnost se lahko kombinira z duktilnostjo, pri čemer so vrednosti raztezka običajno v območju 5–10 %.

Najpogosteje uporabljen epoksi predpolimer je bisfenol A diglicidil eter, ki se komercialno proizvaja iz bisfenola A in epiklorohidrina. Alternative za bisfenol A se iščejo zaradi okoljskih in zdravstvenih razlogov.

Raziskane so bile številne biološke alternative bisfenolu A. Lignin je edini obnovljiv aromatski polimer, ki je na voljo v večjih količinah po nizki ceni in ponuja potencialni vir že pripravljenih aromatskih poliolov. Lignin je kompleksen aromatski polimer, pridobljen iz gradnikov kumaril alkohola, koniferil alkohola ali sinapil alkohola. Za vključitev lignina kot poliolnega prekursorja v epoksidne smole so bile uporabljene številne strategije. Lignin se lahko meša in reagira z epoksidnimi predpolimeri. Lignin lahko reagira tudi z epiklorohidrinom, da nastane epoksidni predpolimer, ki ga je mogoče zamrežiti z zamreževalnimi sredstvi. Vendar pa je neposredna uporaba lignina lahko zahtevna zaradi njegove slabe topnosti in reaktivnosti. V zadnjih letih se je ponovno pojavilo zanimanje za razvoj epoksidnih smol iz lignina. Nov pristop k proizvodnji poliolov, pridobljenih iz lignina, je depolimerizacija lignina v spojine z nižjo molekularno maso [1].

## 1.1 Cilji in hipoteze

Cilj diplomskega dela je sinteza epoksidne smole na osnovi lignina, karakterizacija strukture in določitev fizikalnih lastnosti.

Predpostavljamo, da bo imela na osnovi lignina sintetizirana smola podobne, vendar nekoliko slabše mehanske in termične lastnosti. Kljub temu pa bo zanimiva za uporabo in nadaljnje študije.

## 1.2 Metode

Smolo bomo sintetizirali na Fakulteti za tehnologijo polimerov iz predhodno dobljenega lignina, ki ga je priskrbel Kemijski inštitut. Sintetizirani smoli bomo določili strukturo z IR spektroskopijo, temperaturo steklastega prehoda z DSC in termično stabilnost s TGA. Zamreževanje smole z aminskim zamreževalom bomo spremljali z DSC. Določili bomo še mehanske lastnosti ter na koncu rezultate tudi ovrednotili.

## 2 TEORETIČNI DEL

### 2.1 Epoksidne smole

Epoksidne smole so pomemben polimerni material. Za njih je značilna prisotnost tričlenskih obročev, znanih kot epoksi, epoksidne, oksiranske ali etoksilinske skupine. Beseda epoksi izhaja iz grške predpone ep, kar pomeni čez in med ter oksi, kar se nanaša na kombinirano obliko kisika. Po strogi definiciji se izraz »epoksidne smole« nanaša samo na nezamrežene monomere ali oligomere, ki vsebujejo epoksi skupine. V praksi pa se pogosto nanaša tudi na utrjene epoksidne sisteme. Epoksidne smole z zelo visoko molekulsko maso in strjene epoksidne smole vsebujejo zelo malo ali nič epoksidnih skupin. Velika večina industrijsko pomembnih epoksidnih smol je dvo- ali večfunkcionalnih epoksidov. Monofunkcionalni epoksidi se uporabljajo predvsem kot reaktivna razredčila, modifikatorji viskoznosti ali pospeševalci oprijema.

Epoksidi so med najbolj vsestranskimi polimeri. Večina zamreženih epoksidnih smol zagotavlja amorfne duromerne materiale z odlično mehansko trdnostjo in žilavostjo. Odlikuje jih izjemna odpornost na kemikalije, vlago in korozijo, dobre toplotne, lepilne in električne lastnosti. So brez emisij hlapnih snovi in imajo nizko krčenje pri strjevanju ter dimenzijsko stabilnost. To so edinstvene kombinacije lastnosti, ki jih na splošno ne najdemo v nobenem drugem plastičnem materialu. Te vrhunske zmogljivosti, skupaj z razumnimi stroški, pripomorejo k sprejetju epoksidnih smol kot materiala za številne aplikacije.

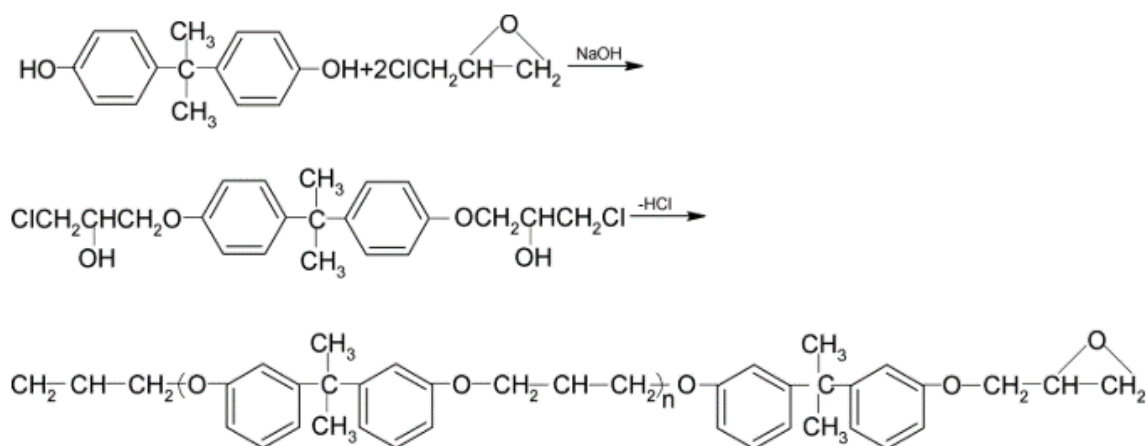
Komercialne epoksidne smole so na voljo v širokem razponu molekulskih mas od nekaj sto do deset tisoč. Najbolj razširjeni epoksidi so glicidil etrski derivati bisfenola A (več kot 75 % obsega prodaje smole). Sposobnost epoksidnega obroča, da reagira z najrazličnejšimi zamreževalnimi sredstvi v različnih pogojih in temperaturah, daje epoksidom dodatno vsestranskost. Glavna industrijska uporabnost epoksidnih smol je v termosetnih aplikacijah. Uporaba zamreževal daje netopne in obstojne polimere. Da bi olajšali obdelavo in spremenili lastnosti strjene smole, se lahko v sestavo vključijo druge sestavine: polnila, topila, razredčila, mehčalci, katalizatorji in pospeševalci.

Epoksidne smole so bile prvič komercialno na voljo v poznih štiridesetih letih prejšnjega stoletja in se zdaj uporabljajo v številnih panogah, pogosto v zahtevnih aplikacijah, kjer so potrebne njihove lastnosti ter so njihove visoke cene upravičene. So pa aromatski epoksidi manj uporabni v zunanjih aplikacijah zaradi njihove slabe odpornosti na ultravijolično svetlobo [2].

## 2.2 Sinteza

### 2.2.1 Epoksidne smole na osnovi bisfenola A

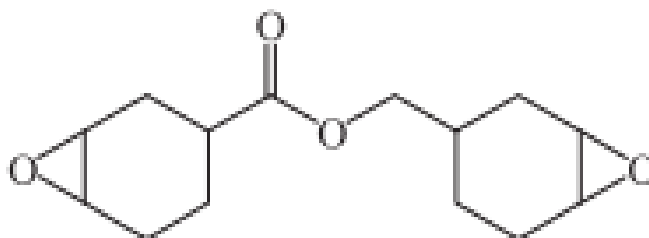
Diglicidil eter bisfenola A (DGEBA) nastane z reakcijo epiklorohidrina z bisfenolom A v prisotnosti bazičnega katalizatorja. Lastnosti smole DGEBA so odvisne od števila ponavljajočih se enot. Molekule z nizko molekulsko maso so po navadi tekočine, molekule z višjo molekulsko maso pa bolj viskozne tekočine ali trdne snovi. Slika 1 prikazuje sintezo epoksidne smole iz bisfenola A in epiklorohidrina [3].



Slika 1: Sinteza epoksida iz bisfenola A in epiklorohidrina [3]

### 2.2.2 Cikloalifatske epoksidne smole

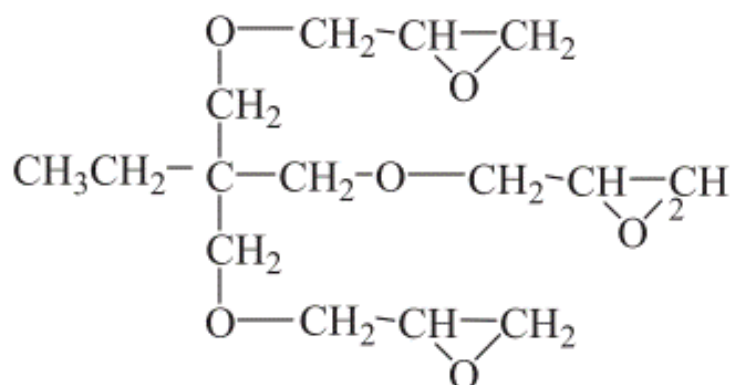
Cikloalifatska epoksi smola, epoksicikloheksil-metil 3,4-epoksicikloheksankarboksilat, se sintetizira z reakcijo 3-cikloheksenilmetil 3-cikloheksenkarboksilata s perocetno kislino. Ta epoksidna smola ima alifatsko osnovo in popolnoma nasičeno molekularno strukturo, ki prispevata k njeni odlični UV stabilnosti, dobri odpornosti proti vremenskim vplivom, dobri toplotni stabilnosti in odličnim električnim lastnostim. Te lastnosti so ključne za smole, ki se uporabljajo za izdelavo strukturnih komponent, uporabljenih v visokotemperaturnih okoljih. Slika 2 prikazuje strukturo cikloalifatske epoksidne smole [4].



Slika 2: Struktura cikloalifatske epoksidne smole [4]

### 2.2.3 Trifunkcionalne epoksidne smole

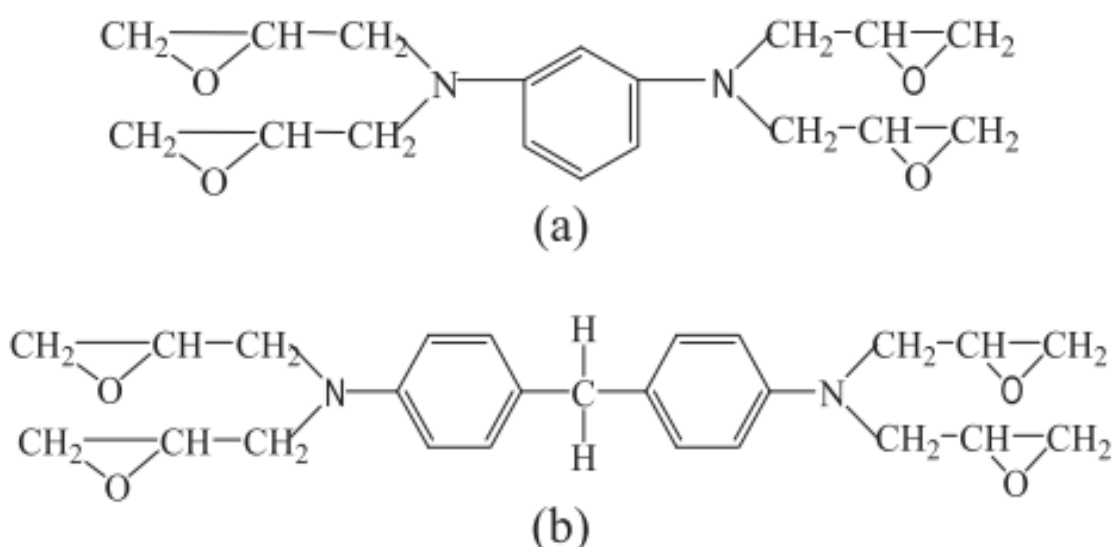
Trifunkcionalno epoksidno smolo, trimetilol propan-N-triglicidil eter, lahko pripravimo z reakcijo trimetilol propana in epiklorohidrina. Ta epoksidna smola je nizko viskozna, ne kristalizira in se lahko zamreži pri nizkih temperaturah. Slika 3 prikazuje strukturo trimetilol propan-N-triglicidil etra [4].



Slika 3: Struktura trimetilol propan-N-triglicidil etra [4]

### 2.2.4 Tetrafunkcionalne epoksidne smole

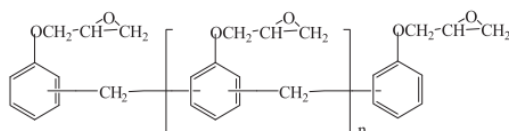
Tetrafunkcionalne epoksidne smole se sintetizirajo z reakcijo 1,3-diaminobenzena ali 4,4-aminodifenil metana z epiklorohidrinom. Te epoksidne smole imajo visoko epoksidno funkcionalnost in visoko gostoto zamreževanja, zato se uporabljajo v aplikacijah, kjer je potrebna visoka temperaturna odpornost. Utrjene epoksidne smole kažejo odlično kemično odpornost, visok modul, dobro UV blokiranje in dobro toplotno stabilnost. Slika 4 prikazuje strukturo tetrafunkcionalne epoksidne smole [4].



Slika 4: Struktura tetrafunkcionalne epoksidne smole [4]

## 2.2.5 Novolačne epoksidne smole

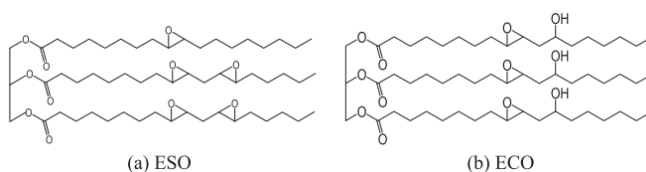
Novolačne epoksidne smole so glicidil etri fenolnih novolačnih smol, ki so bili sintetizirani z reakcijo fenolne novolačne smole z epiklorohidrinom. Več epoksidnih skupin v novolačnih epoksidnih smolah prispeva k njihovi visoki gostoti zamreženja, kar ima za posledico odlične toplotne in kemične lastnosti ter odpornost na topila. Slika 5 prikazuje strukturo novolačne epoksidne smole [4].



Slika 5: Struktura novolačne epoksidne smole [4]

## 2.2.6 Epoksidne smole na biološki osnovi

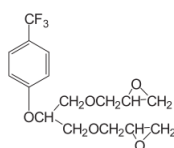
Polimeri, pridobljeni iz obnovljivih naravnih virov, kot so ogljikovi hidrati, škrob, beljakovine, maščobe in olja, so pritegnili vse večje zanimanje zaradi nizke cene in biološke razgradljivosti. Rastlinska olja so kompleksne večkomponentne mešanice različnih triacilglicerolov, to je estrov glicerola in maščobnih kislin. Trigliceride, ki vsebujejo veliko različnih mest nenasičenosti, je mogoče enostavno epoksidirati z organskimi perkislinami ali vodikovim peroksidom. Epoksidirana rastlinska olja pa kažejo odličen potencial kot poceni obnovljivi material za industrijsko uporabo. Slika 6 prikazuje strukturo sintetiziranih epoksidiranih olj [4].



Slika 6: Struktura sintetiziranega epoksidiranega sojinega olja (ESO) in epoksidiranega ricinusovega olja (ECO) [4]

## 2.2.7 Epoksidni sistemi, ki vsebujejo fluor

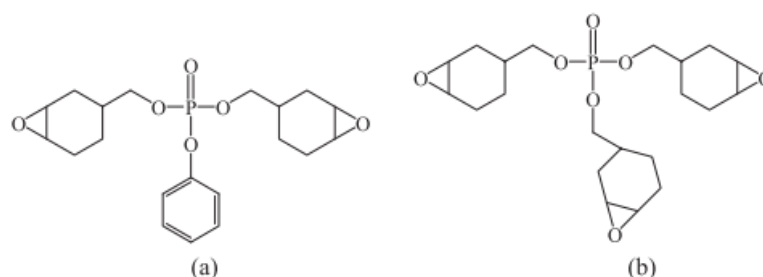
Uporaba fluoriranih monomerov in oligomerov za modifikacijo epoksidnih smol je privlačna, ker prisotnost fluora daje edinstvene lastnosti, kot so izjemna kemična odpornost, nizek koeficient trenja, nizka dielektrična konstanta, nizka absorpcija vode in široka uporabna temperatura. Slika 7 prikazuje strukturo epoksidnega sistema s fluorom [4].



Slika 7: Struktura epoksidnega sistema s fluorom [4]

### 2.2.8 Epoksidne smole, ki vsebujejo fosfor

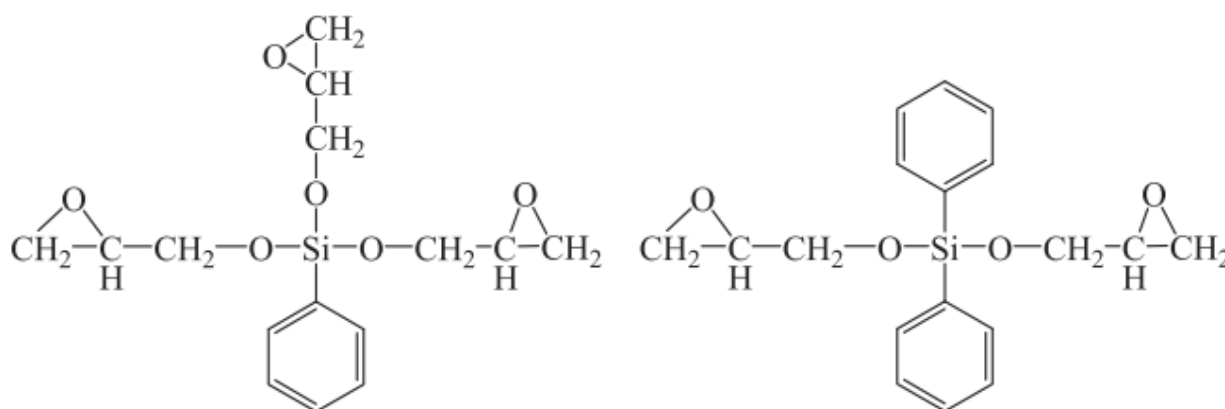
Fosforjeve spojine bi lahko epoksidnim smolam dale visoko ognjevzdržnost z zaviranjem plamena v plinski fazi in povečanjem zoglanelosti v kondenzirani fazi. Ugotovljeno je bilo tudi, da proizvajajo manj strupenih plinov in dima kot spojine, ki vsebujejo halogene. Vključevanje kovalentno vezanega fosforja v epoksidne smole je mogoče doseči z uporabo oksiranskih spojin, ki vsebujejo fosfor. Slika 8 prikazuje strukturo epoksidne smole s fosforjem [4].



Slika 8: Struktura epoksidne smole s fosforjem [4]

### 2.2.9 Epoksidne smole, ki vsebujejo silicij

Silicij velja za okolju prijazen zaviralec gorenja, ker ima manj škodljiv vpliv na okolje kot obstoječi materiali. Epoksidne smole, ki vsebujejo silicij, je mogoče sintetizirati z naslednjima dvema pristopoma. Ena metoda je uvedba siloksanov v epoksidne spojine z uporabo hidrosililacijskih reakcij. Druga metoda uporablja transesterifikacijo med alkoksil silanom in glicidolom ali kondenzacijo siloksanov, katerih verige se končajo s hidroksilom, z epoksidnimi smolami ali epiklorohidrinom. Te epoksidne smole kažejo prednosti tako epoksidnih kot silikonskih smol. Slika 9 prikazuje strukturo epoksidne smole s silicijem [4].



Slika 9: Struktura epoksidne smole s silicijem [4]

## 2.3 Dodatki

Nemodificirane epoksidne smole imajo lahko določene pomanjkljivosti, ki lahko vključujejo visoko viskoznost, visoke stroške in preveliko togost za posebne aplikacije. Smole se zato pogosto spreminjajo z dodajanjem razredčil, polnil in drugih dodatkov. Včasih, zlasti za nanašanje površinskih premazov, se mešajo z drugimi smolami.

Razredčila so tekočine, dodane za zmanjšanje viskoznosti smole. Včasih so bila za to namenjena ogljikovodikova topila, ki pa zaradi okoljskih razlogov več niso uporabna. Namesto tega se uporabljajo reaktivna razredčila, kot sta fenil glicidil eter in butil glicidil eter, ki sta v primerjavi s smolo še vedno razmeroma hlapna. Razredčila imajo škodljiv učinek na fizikalne lastnosti in tudi zavirajo strjevanje. Mnoga so tudi dražilna za kožo in jih je treba uporabljati previdno.

Polnila ne samo, da zmanjšajo stroške, ampak pri manjšanju vsebnosti smole tudi zmanjšajo skrček pri zamreževanju, znižajo koeficient raztezanja, zmanjšajo eksotermnost in običajno povečajo toplotno prevodnost.

Poliamidi z nizko molsko maso so zanimivi, ker niso le mehčalci, ampak delujejo tudi kot aminska zamreževala, pri čemer reakcija poteka med prisotnimi aminskimi skupinami. Poliamidi so viskozni in jih je treba uporabiti v raztopinah smole ali po možnosti pri povišanih temperaturah. Za zamreženje so potrebne povišane temperature, kemična odpornost laminatov pa je slabša od tistih iz nemodificiranih smol. Poliamidi se uporabljajo le pri epoksidnih smolah, namenjenih za nanašanje premazov in lepil.

Nekoliko bolj uporabni so polisulfidi z nizko molsko maso. S splošno strukturo, HS-R-SH, in z molsko maso približno  $1 \text{ kg mol}^{-1}$ , bodo reagirali z epoksidno skupino, da povzročijo podaljšanje verige, ne pa tudi navzkrižno povezovanje. Polisulfidi so relativno mobilne tekočine z viskoznostjo približno  $1 \text{ Pas}$  in so zato uporabne kot reaktivna razredčila. Več kot je uporabljenega polisulfida, višja bo dielektrična konstanta in nižja je prostorninska upornost. Zmanjšala se bo tudi natezna trdnost in temperaturna obstojnost oblike (HDT, angleško heat distortion temperature), vendar se bo povečala prožnost in udarna žilavost.

Zanimivi so tudi aminski mehčalci. Ti so narejeni s cianoetilacijo aminskih zamreževal, kot je dietilentriamin, do te mere, da ostaneta le dva reaktivna vodika, zato je material le dvofunkcionalen. Postopna zamenjava aminskega zamreževala z nizko viskoznim mehčalom bo zmanjšala viskoznost mešanice, povečala življenjsko dobo in zmanjšala HDT utrjenega sistema. Večjo udarno trdnost dosežemo z uporabo približno enakovrednih količin zamreževala in mehčala. Z uporabo mehčal lahko dobimo zelo prožne izdelke [5].



## 2.4 Zamreževanje

Zamreženje epoksidnih smol se lahko izvede bodisi preko epoksidnih skupin bodisi hidroksilnih stranskih skupin. Razlikujemo tudi dve vrsti utrjevalnih sredstev – katalitične sisteme in polifunkcionalna sredstva za zamreženje – ki povezujejo molekule epoksidne smole. Možna pa je tudi kombinacija obeh. Reaktivnost epoksidnega obroča se poveča s prisotnostjo etrske vezi. Epoksidni obroč lahko nato zlahka napadejo aktivni vodik, razpoložljivi ioni ter celo terciarni amini. Celotna reakcija je zapletena zaradi dejstva, da bo epoksidna skupina, zlasti kadar je katalizirana, reagirala s hidroksilnimi skupinami. Takšne skupine so lahko prisotne zaradi naslednjih okoliščin:

- prisotne bodo v homologih diglicidiletra bisfenola A z višjo molsko maso;
- lahko jih uvedemo s sredstvom za zamreževanje ali modifikatorjem;
- nastanejo, ko se med zamreženjem odprejo epoksidni obroči;
- v nereagiranih materialih fenolnega tipa so prisotne kot nečistoče.

Epoksidne smole lahko zamrežujemo z aminskimi, anhidridnimi in amidnimi zamreževalci. Aminsko zamreževanje zagotavlja najboljšo odpornost proti vpijanju vode in poškodbam zaradi hidrolize v epoksidnih smolah. Kot splošno vodilo je najvišja temperatura uporabe  $20\text{ °C}$  pod  $T_g$ , zato se smole ne smejo uporabljati v vodi nad to temperaturo. Prav tako je treba omeniti, da je voda v parni fazi veliko bolj škodljiva za epokside kot v tekoči fazi. Na splošno je treba preprečevati stik med epoksidnimi smolami in paro.

Razmerje med smolo in zamreževalom se najprej določi na podlagi epoksidnega ekvivalenta smole in funkcionalnosti amina. Vendar pa lahko reaktivnost hidroksilnih skupin, ki nastanejo med navzkrižnim povezovanjem, spremeni učinkovito funkcionalnost smole, zato optimalno razmerje morda ni povsem enako razmerju, ki temelji na epoksi ekvivalentu. Pri pripravi novih smolnih formulacij se vedno svetujejo poskusi z različnimi razmerji med smolo in zamreževalom [6].

### 2.4.1 Aminska zamreževala

Na splošno primarni in sekundarni amini delujejo kot reaktivna zamreževala, medtem ko so terciarni amini katalitični. Dietilentriamin in triilentetramin sta visoko reaktivna primarna alifatska amina s petimi oziroma šestimi aktivnimi vodikovimi atomi, ki so na voljo za navzkrižno povezovanje. Čeprav se oba materiala zaradi svoje visoke reaktivnosti pogosto uporabljata pri majhnih ulivanjih in laminatih, imata pomanjkljivosti, kot so visoka hlapnost in draženje kože.

Primarni alifatski amini zagotavljajo hitro zamreževanje. Z nekaterimi izjemami povzročajo preobčutljivost kože. Kemična odpornost zamreženih smol se razlikuje glede na uporabljeno zamreževalo. Utrjene smole imajo precej nizke HDT, ki razen pri dietilentriaminu redko presegajo  $100\text{ °C}$ .

Cikloalifatski amini, kot je izoforon diamin (IPD), se uporabljajo za proizvodnjo strjene smole z bistveno višjim  $T_g$  kot linearni alifatski amini. Čeprav v tem pogledu niso tako učinkoviti kot aromatski amini, je manj težav z rakotvornostjo. Zato so zamenjali aromatske amine v odprtih procesih, kot je navijanje filamentov, kadar je potreben visok  $T_g$ .

Številni aromatski amini delujejo kot sredstva za zamreženje. Z vključitvijo toge strukture benzenskega obroča v zamreženo mrežo dobimo izdelke z bistveno višjimi HDT, kot jih je mogoče dobiti z alifatskimi amini. Pri uporabi teh zamreževal je potrebna previdnost, saj so poleg težav s preobčutljivostjo kože nekateri rakotvorni. Pomemben dejavnik pri njihovi uporabi v tovarniškem okolju je parni tlak trdilca v pogojih obdelave, saj ta določa koncentracijo trdilca, ki lahko pride v tovarniško atmosfero. Pomembno je ustrezno prezračevanje.

Meta-fenilendiamin (včasih imenovan tudi metilen dianilin ali MDA) daje zamrežene smole s HDT 150 °C in zelo dobro kemično odpornostjo. Glavne pomanjkljivosti so potreba po segrevanju komponent za njihovo mešanje, dražeča narava amina in obstojni rumeni madeži, ki se lahko pojavijo na koži in oblačilih. Zamreževalo se uporablja pri izdelavi kemično odpornih laminatov in filamentnih cevi. Njegova uporaba se je v zadnjih letih zmanjšala zaradi težav z rakotvornostjo.

Številni drugi amini so pri svojem delovanju katalitični. Čeprav dražijo kožo, se še vedno uporabljajo za ulivanje večjih mas. Terciarni amini so med katalitskimi zamreževali. Trietilamin se uporablja v formulacijah lepil. Pomembni so tudi aromatsko substituirani terciarni amini, kot sta benzildimetilamin in dimetildiaminofenol. Uporabni so v aplikacijah lepil in premazov. Dolg pot life je mogoče doseči z uporabo soli aromatsko substituiranih aminov [6].

#### 2.4.2 Kislinsko anhidridna zamreževala

V primerjavi z aminskimi zamreževali so ti manj škodljivi koži in imajo nižje eksotermne temperature ob utrjevanju. Nekateri sistemi zagotavljajo zamrežene smole z zelo visokimi HDT in na splošno dobrimi fizikalnimi, električnimi in kemičnimi lastnostmi. Utrjene smole pa kažejo manjšo odpornost na alkalije kot sistemi, zamreženi z amini. V praksi imajo kislinski anhidridi prednost pred kisljinami, saj slednje ob strjevanju sproščajo več vode, kar vodi do penjenja produkta, poleg tega pa so na splošno manj topne v smoli. Pri skladiščenju moramo biti previdni, saj so anhidridi nekoliko higroskopni.

Mehanizem anhidridnega zamreževanja je zapleten, vendar je prva stopnja reakcije odpiranje anhidridnega obroča z alkoholno hidroksilno skupino (ali soljo ali sledjo vode). Za to zadostujejo hidroksilne skupine, vezane na epoksidno smolo. Nato se lahko pojavijo nadaljnje reakcije. Poleg tega lahko pride do hidrolize anhidrida v kislino z vodo, ki se sprosti v reakciji. Pojavi se lahko tudi hidroliza monoestra z vodo, da nastaneta kislina in alkohol.

V praksi se izkaže, da sta prvi dve reakciji najpomembnejši, estrske in etrske povezave pa se pojavljajo v približno enakih količinah. Reakcije se spremenijo z uporabo organskih baz in terciarnih aminov kot katalizatorjev.

Ftalni anhidrid je pomembno anhidridno zamreževalo. Običajno ga dodajamo pri povišani temperaturi okoli 120–140 °C. Smola se s ftalnim anhidridom počasi zamreži (4–8 ur pri 150 °C). Daljše zamreževanje pri nižjih temperaturah po navadi izboljša HDT in zmanjša krčenje utrjevanja. Najvišje HDT so okoli 110 °C.

Heksahidroftalni anhidrid je topen v epoksidni smoli pri sobni temperaturi. Če uporabimo 0,5 % katalizatorja, kot je benzildimetilamin, so časi zamreževanja podobni kot pri ftalnem anhidridu. Poleg nekoliko enostavnejšega dela daje zamreževalo nekoliko višje HDT (okoli 120 °C) kot pri ftalnem anhidridu, a ima višjo ceno.

Maleinski anhidrid se običajno ne uporablja samostojno, ker so zamrežene smole krhke. Lahko pa se uporablja v povezavi s piromelit dianhidridom. Za pridobivanje zamreženih izdelkov z višjimi HDT iz bisfenol A epoksidnih smol so bila uporabljena zamreževala z večjo funkcionalnostjo, ki dajejo višjo stopnjo navzkrižnega povezovanja. Ti vključujejo piromelit dianhidrid in trimelit anhidrid. HDT smol, zamreženih s piromelitičnim dianhidridom, je pri temperaturah nad 200 °C.

Nekoliko bolj uporaben je dodatek metilirane maleinske kisline ftalnega anhidrida. HDT je do 202 °C, medtem ko imajo zamreženi sistemi z bisfenol epoksidi zelo dobro toplotno stabilnost. Druga prednost tega zamreževala je, da gre za tekočino, ki se zlahka vgradi v smolo, a je zamreževanje precej dolgo [6].

### 2.4.3 Ostala zamreževala

Poleg aaminskih, kislinskih in anhidridnih zamreževal so na voljo še številna druga sredstva za zamreževanje. Med njimi so poliamidi, ki so osnova običajnih domačih epoksidnih lepil. Med prednostmi sistema je dejstvo, da so potrebne približno podobne količine trdilca in smole, in ker to ne predstavlja težav, je mogoče ustrezno doziranje opraviti vizualno. Z epoksidnimi smolami za lepila se uporablja dicianodiamid.

Kompleksi borovega trifluorida in aminov, kot je monoetilamin, so zanimivi zaradi zelo dolge življenjske dobe. Pomanjkljivosti teh kompleksov so njihova higroskopska narava in korozivni učinki borovega trifluorida [6].

## 2.5 Kompoziti na osnovi epoksidov

V aplikacijah, kot so konstrukcijski materiali, potrebujemo kompozite. Uporabimo lahko kompozite, modificirane s termoplasti, ali pa ojačene z ogljikovimi vlakni, glino in ogljikovimi nanocevkami [7].

### 2.5.1 Termoplastično modificirani epoksidni sistemi

Žilavost epoksidnih smol je mogoče izboljšati z disperzijo termoplastičnih komponent, kot so poliakrilonitril butadien stiren (ABS), poli eter sulfoni (PES), poli eter imidi (PEI), polisulfoni (PSF), poli eter ketoni (PEK) in poliiimidi (PI), v epoksidno matriko. Termoplastično modificirani epoksidni sistemi se običajno pripravijo s polimerizacijsko povzročeno fazno ločitvijo termoplastičnega modifikatorja, ki se na začetku meša v epoksidni smoli, vendar se med polimerizacijo loči v faze. Končne lastnosti sistemov so določene z nastalo fazno ločeno morfologijo in učinkovito izboljšanje žilavosti bo doseženo le z bikontinuirno fazno ali fazno inverzijsko strukturo [7].

### 2.5.2 Kompoziti epoksi/ogljikova vlakna

Ogljikova vlakna z visoko trdnostjo in modulom se lahko vključijo v vrsto matričnih materialov. Ko se obremenitev prenese na kompozit iz ogljikovih vlaken, se napetost prenese z enega ogljikovega vlakna na drugega skozi material matrike. Ogljikova vlakna so običajno prevlečena z lepilnim premazom za izboljšanje oprijema s smolno matriko. Kompoziti iz epoksi/ogljikovih vlaken se zaradi njihove splošne visoke togosti in trdnosti obsežneje uporabljajo za strukturne aplikacije kot drugi visokozmogljivi kompoziti [7].

### 2.5.3 Epoksidni/glinasti nanokompoziti

Glina na osnovi minerala montmorilonita je 2:1 slojni silikat s ploščami, ki nosijo negativne naboje, uravnotežene s prisotnostjo vmesnih kationov (ioni  $\text{Na}^+$  in  $\text{Mg}^{2+}$ ). Izdelava kompozitov polimer/glina lahko zlahka povzroči aglomeracijo gline, kar povzroči poslabšanje mehanskih lastnosti in odpornosti proti obrabi. Najpogostejši način za premagovanje te težave je zamenjava anorganskih kationov  $\text{Na}^+$  na površini gline z želenimi organskimi kationi, zlasti alkiamonijevimi ioni. Ko se te površinsko obdelane gline vnesejo v matriko polimera, nastaneta dve vrsti morfologije: interkalirane ali razplaščene nanokompozitne strukture. Epoksi/glineni nanokompoziti z nizko koncentracijo gline kažejo izrazito izboljšano mehansko trdnost, toplotno stabilnost, prepustnost in slabšo gorljivost v primerjavi s čistimi epoksidnimi matrikami in tradicionalnimi mikro/makro kompoziti [7].

## 2.5.4 Kompoziti epoksi/ogljikove nanocevke

Ogljikove nanocevke (CNT, angleško carbon nanotubes) so izdelane z razmerji med dolžino in premerom, ki so bistveno višja od razmerij pri katerem koli drugem materialu. CNT bi bile uporabna polnila za izboljšanje zmogljivosti nastalih kompozitov, vendar pa so nizka disperzibilnost in šibke medfazne interakcije CNT znotraj epoksidne matrice omejile njihovo uporabo na tem področju. Ultrazvočno razprševanje in mešanje z visokim strigom sta primera pogosto uporabljenih mehanskih metod. Fizikalne metode vključujejo adsorpcijo in/ali ovijanje polimerov ali površinsko aktivnih snovi na površinah CNT, kemične metode pa so sestavljene iz kovalentne kemične vezi polimernih verig na površine CNT, kar dramatično izboljša interakcije med njimi in epoksidno matrico. Homogena disperzija poravnanih CNT z ugodnimi kemičnimi interakcijami z epoksidnimi smolami lahko doseže učinkovit prenos obremenitve in zagotovi prevodno pot za elektrone in fonone. Kompoziti epoksi/CNT imajo edinstveno mehansko, toplotno in električno obnašanje [7].

## 2.6 Področja uporabe epoksidov

### 2.6.1 Barve in premazi

Epoksidne smole se pogosto uporabljajo kot protikorozijski premazi zaradi svojih izjemnih lastnosti, kot so enostavna obdelava, visoka varnost, odlična odpornost na topila in kemikalije, žilavost, nizko krčenje ob strjevanju, mehanska in korozijska odpornost ter odličen oprijem na številne podlage. Kovinske pločevinke in posode so pogosto prevlečene z epoksidnimi smolami, da preprečijo rjavenje, zlasti pri pakiranju kisle hrane. Epoksidne smole se uporabljajo tudi za visoko zmogljive in dekorativne talne obloge [4].

### 2.6.2 Lepila

Epoksidna lepila so glavni del strukturnih lepil. Ta visokozmogljiva lepila se uporabljajo pri izdelavi letal, avtomobilov, koles, čolnov, palic za golf, smuči, snežnih desk in drugih aplikacij, kjer so potrebne vezi visoke trdnosti. Kadar se jih uporablja kot lepila v aplikacijah za kriogeno inženirstvo, je treba optimizirati strižno trdnost epoksida tako pri kriogeni kot pri sobni temperaturi. Komercialna epoksidna lepila so zasnovana za optimalno žilavost z vključitvijo fazno ločenih termoplastov, gumijastih delov ali trdih anorganskih delcev v matriko. Običajno se lepila strdijo pri povišanih temperaturah, da povečajo njihovo trdnost in aktivirajo kemično vez na vmesniku substrat/lepilo [4].

### **2.6.3 Industrijska orodja**

Epoksidni sistemi se uporabljajo v industrijskih orodjih za izdelavo kalupov, glavnih modelov, laminatov, ulitkov, napeljav in drugih pripomočkov za industrijsko proizvodnjo. To orodje nadomešča kovino, les in druge tradicionalne materiale in na splošno izboljša učinkovitost postopka, hkrati pa bodisi znižuje skupne stroške bodisi skrajša čas izvedbe za številne industrijske procese. Epoksidni kompoziti, ojačani z vlakni, so se izkazali za učinkovite pri popravilu kovinskih komponent in cevi. Kompoziti delujejo tudi kot nosilne enote v jeklenkah za shranjevanje vodika [4].

### **2.6.4 Letalska industrija**

Epoksidne smole se zaradi svojih dobrih lepilnih lastnosti in sprejemljivih cen obsežno uporabljajo za aplikacije strukturnih lepil v letalski industriji. Epoksidne smole, ojačane s steklenimi, ogljikovimi, kevlarskimi ali borovimi vlakni visoke trdnosti, imajo največji potencial za uporabo v vesoljski industriji [4].

### **2.6.5 Elektronski materiali**

Formulacije epoksidne smole so pomembne v elektronski industriji in se uporabljajo v motorjih, generatorjih, transformatorjih, stikalnih napravah, pušah in izolatorjih. Epoksidne smole so odlični električni izolatorji in ščitijo električne komponente pred kratkim stikom, prahom in vlago. Polimeri, polnjeni s kovino, se pogosto uporabljajo za zaščito pred elektromagnetnimi motnjami. Epoksidne mase za brizganje se pogosto uporabljajo kot materiali za inkapsulacijo polprevodniških naprav, ki ščitijo naprave integriranega vezja pred vlago, onesnaževalci mobilnih ionov in neugodnimi okoljskimi pogoji, kot so temperatura, sevanje, vlaga ter mehanske in fizične poškodbe. Epoksidni kompoziti, ki vsebujejo polnila v delcih, kot so taljeni silicijev dioksid, stekleni prah in mineralni silicijev dioksid, so bili uporabljeni kot substratni materiali v aplikacijah za elektronsko embalažo [4].

### **2.6.6 Biomedicinski sistemi**

Epoksidne smole se pogosto uporabljajo v biomedicinskih aplikacijah. Materiali na osnovi kolagena so bili uporabljeni v kliničnih aplikacijah pri ljudeh kot obloge za rane, žilni vsadki in aortne srčne zaklopke. Polimerne pene s spominom oblike, kot so embolične gobice, imajo velik potencial za uporabo v biomedicini. Kompoziti nanodiamant-epoksida so široko uporabni v biomedicinskih sistemih, ker kažejo kombinacijo izjemne trdote, izjemne kemične inertnosti, nizke električne in visoke toplotne prevodnosti, široke optične prosojnosti in drugih edinstvenih lastnosti [4].

## 2.7 Epoksidi na osnovi lignina

Lignin je skupaj s celulozo in hemicelulozo ena od treh glavnih sestavin lesa. Je drugi najpogostejši biopolimer in najbolj razširjena naravna aromatska spojina. Njegov biološki namen je zagotavljanje zaščite in mehanske stabilnosti rastlinske celične stene.

Lignin je z industrijskega vidika poceni stranski produkt proizvodnje celuloze in papirja. Z vidika trajnostnega razvoja postaja lignin vse bolj zanimiv kot dragocena surovina za nadomestitev derivatov na osnovi nafte.

Prvotni cilj je izkoriščanje lignina v njegovo nadzorovano razgradnjo v določene snovi, primerne za pridobivanje goriv in kemikalij, vendar se lahko lignin uporablja za sintezo novih makromolekularnih struktur z ugodnimi učinki trdih aromatskih struktur.

Trenutno potekajo številne raziskave, katerih namen je proizvodnja različnih materialov. Vključno s hidrogeli, kompoziti in termoplasti, je ena njegovih najbolj obetavnih uporab povezana s proizvodnjo polimernih materialov, kot so fenol formaldehidne smole, poliuretani in epoksidne smole. Prisotnost funkcionalnih skupin, kot so karboksilne kisline, fenolne in alifatske hidroksilne skupine, omogoča uvedbo funkcionalnosti, primerne za kasnejše zamreženje oziroma pripravo duromernih polimerov [8, 9].

Lignin se lahko uporablja v epoksidnih smolah kot epoksidni monomer na osnovi lignina, pri čemer so reaktivne fenolne in alifatske hidroksilne skupine v ligninu kemično modificirane. Epoksidni monomeri iz lignina so pridobljeni z reakcijo epoksidacije hidroksilnih skupin lignina z epiklorohidrinom ali diglicidil etrom. Lignini po organosolv procesu in delno depolimerizirani industrijski lignini so pomembne surovine zaradi njihove topnosti v organskih topilih in višje vsebnosti hidroksilnih skupin. Druga možnost je, da se lignin uporablja v epoksidnih smolah kot zamreževalo. Čeprav lahko fenolne skupine lignina reagirajo z epoksidnimi monomeri, lahko uvedba karboksilne kisline ali amino skupin poveča mešljivost lignina z epoksidnimi monomeri. Na primer lignin, funkcionaliziran s karboksilno kislino, je mogoče sintetizirati z ozoniranjem ligninskih aromatskih obročev v prisotnosti NaOH ali esterificiranjem hidroksilnih skupin lignina z anhidridom.

Uporaba epoksidnih monomerov ali zamreževal na osnovi lignina pogosto povzroči nezadovoljive mehanske lastnosti nastalih epoksidnih kompozitov. Še vedno je izziv pripraviti epoksidne smole na osnovi lignina, ki bi imele izboljšane mehanske lastnosti pri visoki vsebnosti lignina v smoli. Razvoj zamreževalnih sredstev na biološki osnovi je tudi raziskovalna potreba za obnovljive epoksidne materiale; doslej anhidridna zamreževala na biološki osnovi (npr. jantarni anhidrid) potrebujejo višje temperature strjevanja in nastale epoksidne smole imajo pogosto slabe mehanske lastnosti [10].

### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

#### 3.1 Uporabljeni materiali

Lignin  
 Demineralizirana voda  
 Aceton – Sigma-Aldrich  
 Natrijev hidroksid – Sigma-Aldrich  
 Epiklorohidrin – Sigma-Aldrich  
 Toluen – Honeywell  
 Klorovodikova kislina (37 % p.a.) – LabExpert  
 N-N-dimetilacetamid – Carl Roth  
 N-N-dimetilformamid – Carl Roth  
 Aaminski zamreževalec, Aradur XB 3487, Huntsman

#### 3.2 Sinteza

Tabela 1 prikazuje 4 različne sinteze in v sintezah uporabljene kemikalije.

*Tabela 1: Prikaz sintez in kemikalij*

Kemikalija	Sinteza 1	Sinteza 2	Sinteza 3	Sinteza 4
Lignin	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
Demineralizirana voda	15 mL	15 mL	30 mL	20 mL
Epiklorohidrin	1,5 g	1,5 g	3 g	3 g
NaOH	0,4 g	0,4 g	0,4 g	0,7 g
Aceton	15 mL	/	/	/
Toluen	/	10 mL (na koncu)	15 mL (na koncu)	20 mL

##### Sinteza 1:

V 100 mL bučko smo zatehtali lignin, dodali mešanico acetona in demineralizirane vode, natrijev hidroksid, dobro premešali in izmerili pH. Nato smo dodali epiklorohidrin in pričeli s segrevanjem. Mešali smo 3 ure pri temperaturi vrelišča. Reakcijo smo ustavili z dodatkom vode in znižanjem pH na 3–4 s 15 % HCl. Nastal smolast produkt smo prefiltrirali ter večkrat sprali z vodo in posušili v vakuumskem sušilniku.

##### Sinteza 2:

V 100 mL bučko smo zatehtali lignin, dodali demineralizirano vodo, natrijev hidroksid, dobro premešali in izmerili pH. Nato smo dodali epiklorohidrin in pričeli s segrevanjem. Mešali smo 3 ure pri temperaturi vrelišča. Nastala je oborina, ki se ni mešala. Dodali smo toluen, vendar se zmes še vedno ni mešala. Sintezo smo prekinili, ker se zmes ni mešala.



**Sinteza 3:**

V 100 mL bučko smo zatehtali lignin, dodali demineralizirano vodo, natrijev hidroksid, dobro premešali in izmerili pH. Nato smo dodali epiklorohidrin in pričeli s segrevanjem. Mešali smo 3 ure pri temperaturi vrelišča. Nastala je kepa, zato smo dodali toluen. Zmesi smo izmerili pH, jo prefiltrirali ter med tem večkrat sprali z vodo in nato posušili v vakuumskem sušilniku.

**Sinteza 4:**

V 100 mL bučko smo zatehtali lignin, dodali demineralizirano vodo, toluen, natrijev hidroksid, dobro premešali in izmerili pH. Nato smo dodali epiklorohidrin in pričeli s segrevanjem. Mešali smo 3 ure pri temperaturi vrelišča. Nastane zmes toluen-voda. Epoksidiran lignin je v vodni fazi. Zmesi smo izmerili pH, jo prefiltrirali (težje filtriranje zaradi toluena in vode) ter med tem večkrat sprali z vodo in nato posušili v vakuumskem sušilniku.

Izkoristek sintez izračunamo po enačbi 1.

$$\text{izkoristek (\%)} = \frac{m_p}{m_{\text{lignin}}} * 100 \quad (1),$$

pri čemer je:

- $m_p$  - masa produkta (g)
- $m_{\text{lignin}}$  - začetna masa lignina (g)

Tabela 2 prikazuje izkoristke sintez.

*Tabela 2: Izkoristki sintez*

Sinteza	1	2	3	4
Izkoristek	47,0 %	/	95,4 %	98,2 %

Spodnja slika prikazuje sintezo epoksidiranega lignina.



Slika 10: Sinteza epoksidiranega lignina

### 3.3 Epoksi ekvivalent

Epoksi ekvivalent (EEW, angleško Epoxy Equivalent Weight) je masa spojine v gramih, ki vsebuje en mol epoksi skupin. S to vrednostjo določimo količino zamreževala, ki je potrebna za popolno zamreženje smole.

Ekvivalentno maso smole smo določili s postopkom titracije. Pripravili smo zmes acetona in klorovodikove kisline. Zmešali smo 150 mL acetona in 5 mL 37-odstotne klorovodikove kisline. Nato smo 0,5 g epoksidiranega lignina raztopili v 25 mL zmesi acetona in klorovodikove kisline. Vse skupaj smo v 100 mL bučki zmešali in segreti na 45 °C. Nato smo zmes ohladili, dodali indikator fenolftalein ter presežek HCl titrali z 0,1 M NaOH do preskoka v roza-vijolično barvo, ki je bila obstojna vsaj 5 s. Pri slepem

vzorcu je postopek enak, vendar brez epoksidiranega lignina. Epoksi ekvivalentno maso smo določili po enačbi 2 [11].

$$EEW = \frac{m \cdot 1000}{(V_1 - V_2) \cdot C} \quad (2),$$

pri čemer je:

- EEW - epoksi ekvivalentna masa (g/mol)
- $m$  - masa vzorca (g)
- $V_1$  - volumen porabljene NaOH za slepi vzorec (mL)
- $V_2$  - volumen porabljene NaOH za vzorec z epoksidiranim ligninom (mL)
- $c$  - koncentracija NaOH (mol/L)

### 3.4 Karakterizacija

#### 3.4.1 Infrardeča spektroskopija

Infrardeča spektroskopija (IR) je spektroskopija, ki obravnava infrardeče območje elektromagnetnega spektra, to je svetlobe z daljšo valovno dolžino in nižjo frekvenco kot jo ima vidna svetloba. Infrardeča spektroskopija se najpogosteje uporablja za identifikacijo neznanih čistih organskih spojin. Pri infrardeči spektroskopiji s Fourierjevo transformacijo (FTIR) se infrardeče sevanje širokega razpona valovnih dolžin prenaša skozi interferometer in v en del svetlobnega žarka se vnese razlika v dolžini poti. Ta IR žarek se nato prenese skozi vzorec, ki absorbira svetlobne energije, katere ustrezajo različnim frekvencam vibracij in vrtenja vezi. Žarek se nato usmeri na detektor, računalnik pa izračuna absorpcijo IR frekvenc s strani vzorca, pri čemer identificira prisotne spojine in njihovo koncentracijo v vzorcu [12].

Vzorci epoksidiranega lignina in epoksidne smole z dodatkom epoksidiranega lignina smo testirali na napravi FTIR spektrometer (Perkin Elmer, Spectrum 65).

#### 3.4.2 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Polimeri so viskoelastični materiali, katerih mehansko obnašanje kaže lastnosti tako trdnih snovi kot tekočin. Z dinamično mehansko analizo (DMA) preučujemo mehanske in viskoelastične lastnosti polimerov v odvisnosti od vzbujene deformacije. Material obremenimo s sinusoidno obremenitvijo in merimo njegov odziv. Odziv vzorca na deformacijo spremljamo kot funkcijo temperature ali časa. DMA se uporablja tako za preučevanje procesov molekularne relaksacije v polimerih, kot za določanje inherentnih mehanskih ali pretočnih lastnosti kot funkcije časa in temperature.

Z DMA določimo temperaturo steklastega prehoda ( $T_g$ ) in sekundarne prehode, fazne prehode, vpliv frekvence obremenitve na modul akumulacije, modul izgub in  $T_g$ , vpliv polnil, dimenzijsko stabilnost vzorca, lezenje, relaksacije napetosti in  $\tan\delta$  [13].

Vzorci epoksidne smole z dodatkom epoksidiranega lignina so testirali na napravi Dinamični mehanski analizator (Perkin Elmer, DMA 8000) s frekvenco 10 Hz, amplitudo 0,02 mm v temperaturnem območju od 30 do 120 °C, s hitrostjo segrevanja 3 °C na minuto.

### 3.4.3 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) je najbolj priljubljena tehnika termične analize. Izraz DSC preprosto pomeni, da je med linearnim temperaturnim razponom mogoče pridobiti kvantitativne kalorimetrične informacije o vzorcu. DSC je tehnika, pri kateri se razlika v stopnji toplotnega toka v snovi in referenci meri kot funkcija temperature, medtem ko je vzorec podvržen nadzorovanemu temperaturnemu programu. Izraz DSC se nanaša na dve podobni, a nekoliko različni tehniki termične analize. Ti tehniki sta DSC s kompenzacijo moči in DSC, ki meri razliko v toplotnem toku. Skupna značilnost teh tehnik je, da je mogoče različne karakteristične temperature, toplotno kapaciteto, temperaturo taljenja in kristalizacije in s tem povezane entalpije ter različne toplotne parametre kemičnih reakcij določiti pri konstantnih hitrostih segrevanja ali hlajenja [13].

Vzorci epoksidne smole z dodatkom epoksidiranega lignina so testirali na napravi Diferenčni dinamični kalorimeter (Mettler Toledo, DSC 2). Vzorci so dvakrat segrevali v dušikovi atmosferi od 25 °C do 180 °C ter nato hladili od 180 °C do 25 °C, s hitrostjo segrevanja oziroma hlajenja 20 K/min.

### 3.4.4 Termogravimetrična analiza (TGA)

Termogravimetrična analiza (TGA) je tehnika, pri kateri se masa polimera izmeri kot funkcija temperature ali časa, medtem ko je vzorec podvržen nadzorovanemu temperaturnemu programu v nadzorovani atmosferi. Temperaturni razponi za komercialne TGA so običajno okoli 1000 °C ali več, kar je zadostna zgornja meja za polimerne aplikacije. Odzračevalni plin, ki teče skozi tehniko, ustvari atmosfero, ki je lahko inertna (dušik, argon ali helij), oksidacijska (zrak ali kisik) ali redukcijska (tvorba plina 8–10 % vodika v dušiku). Pri polimerih je redukcijska atmosfera redko potrebna. Polimeri na splošno kažejo izgubo mase, čeprav lahko opazimo povečanje mase pred razgradnjo pri počasnih stopnjah segrevanja v oksidacijski atmosferi. Aparat sestavlja pečica z merilno celico, ki jo prepihujemo z izbranim plinom, in izredno natančna tehnika. Kvantitativno določamo izgubo vlage, topila, mehčala, nereagiranih monomerov, razgradnjo polimerov, njihovo pirolizo ali oksidacijo, določamo delež anorganskih polnil ipd. [13].

Vzorci epoksidne smole z dodatkom epoksidiranega lignina so testirali na napravi Termogravimetrični analizator z DSC signalom (Mettler Toledo, TGA/DSC 3+). Vzorci so segrevali v dušikovi atmosferi od 40 °C do 550 °C, s hitrostjo segrevanja 10 K/min. Nato so vzorce 20 min držali na 550 °C v kisikovi atmosferi.

### 3.5 Zamreževanje

Tabela 3 prikazuje zatehte epoksidiranega lignina pri zamreževanju. Vzorce 1-4 smo pripravili tako, da smo na podobne mase zamreževala dodajali različne mase epoksidiranega lignina, saj bi tako lahko eksperimentalno določili ustrezno razmerje med zamreževalom in epoksidiranim ligninom za zamreževanje.

*Tabela 3: Zamreževanje epoksidiranega lignina*

Vzorec	Masa epoksidiranega lignina [g]	Masa zamreževala [g]
1	0,0975	0,0185
2	0,1502	0,0212
3	0,2025	0,0218
4	0,0500	0,0204

Zamreževanje smo izvedli z aaminskim zamreževalom. Prvo zamreževanje smo naredili tako, da smo v penicilinko zatehtali ustrezne mase epoksidiranega lignina, dodali zamreževalo ter dobro premešali. Vsebino smo nato prelili v brizgalko ter brizgalko dali v vakuum, da so se izločili zračni mehurčki. Nato smo jo previdno vbrizgali v silikonski kalup, ki smo ga postavili v sušilnik za 2 uri na 100 °C.

Po zamreževanju smo ugotovili, da so vzorci zamreženega epoksidiranega lignina krhki, saj so se zlomili že med tem, ko smo vzorce jemali iz kalupov. Zaradi tega smo naredili drugo zamreževanje. Epoksidni smoli smo dodali epoksidiran lignin in vse skupaj zamrežili.

Tabela 4 prikazuje zatehte zamreževanja epoksidne smole z dodatkom epoksidiranega lignina. Vzorce 1–4 smo pripravili tako, da smo epoksidni smoli dodali različne količine epoksidiranega lignina in vzorce zamrežili s podobnimi količinami zamreževala. S tem bi videli, kako vpliva dodatek epoksidiranega lignina epoksidni smoli na lastnosti kompozita in kako se te spreminjajo z različnimi količinami dodanega epoksidiranega lignina epoksidni smoli.

*Tabela 4: Zamreževanje epoksidne smole z dodatkom epoksidiranega lignina*

Vzorec	Masa epoksidne smole [g]	Masa epoksidiranega lignina [g]	Masa zamreževala [g]
1	1,5005	0,0775	0,5179
2	1,5038	0,1510	0,5120
3	1,5015	0,2240	0,5147
4	1,4929	0,2992	0,5105

Zamreževanje smo naredili tako, da smo v penicilinko zatehtali ustrezne mase epoksidne smole in epoksidiranega lignina, dodali zamreževalo ter dobro premešali. Vsebino smo nato prelili v brizgalko ter brizgalko dali v vakuum, da so se izločili zračni mehurčki. Vsebino smo nato previdno vbrizgali v silikonski kalup ter kalup postavili v sušilnik za 2 uri na 100 °C.

## 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

### 4.1 Sinteza epoksidiranega lignina

Sintezo smo opravili po postopku sinteze 3, ki je opisan v poglavju 3.2, za katerega smo se odločili na podlagi izkoristka in poskusnega zamreževanja, saj pri sintezi 4 vzorec ni zamrežil. Naredili smo tri večje sinteze (količine snovi smo povečali za faktor 10). Dobljene trdne vzorce smo po filtraciji in sušenju na zraku en dan liofilizirali in nato še 2 dni sušili v vakuumu. Vzorce smo nato strli v terilnici, stehali ter izračunali izkoristke po enačbi 1.

Tabela 5 prikazuje izkoristke sintez.

*Tabela 5: Izkoristki sintez*

Sinteza	5	6	7
Izkoristek	128 %	128,5 %	134,5 %

Izkoristki sintez so nad 100%, kar je možno zaradi prebitka epiklorohidrina na začetku reakcije in hidrofilnosti dobljenega produkta. Vzorce smo nato združili in dobro premešali ter določili epoksidno število po enačbi 2 – 937,5 g/mol.

### 4.2 Infrardeča spektroskopija

Priloga 1 prikazuje grafe FTIR analize zamreženih epoksidiranih ligninov in zamreženih epoksidnih smol z dodatkom epoksidiranega lignina.

Pri epoksidiranih ligninih vidimo razpon valovnih dolžin od  $3400\text{ cm}^{-1}$  do  $1000\text{ cm}^{-1}$ . Iz literature razberemo, da trak pri okoli  $3300\text{ cm}^{-1}$  prikazuje raztezanje -OH skupin. Trak valovne dolžine  $2940\text{ cm}^{-1}$  prikazuje alifatske  $\text{CH}_2$ . Trak valovne dolžine  $1600\text{ cm}^{-1}$  do  $1500\text{ cm}^{-1}$  prikazuje aromatski obroč in raztezanje aromatskega obroča. Trak valovne dolžine  $1450\text{ cm}^{-1}$  prikazuje benzenov obroč. Trak valovnih dolžin  $1420\text{ cm}^{-1}$  do  $1330\text{ cm}^{-1}$  prikazuje OH skupine. Trak valovne dolžine  $1220\text{ cm}^{-1}$  prikazuje asimetrično raztezanje fenolne skupine. Trak valovne dolžine  $1120\text{ cm}^{-1}$  prikazuje vibracije etrske skupine. Trak valovne dolžine  $1030\text{ cm}^{-1}$  prikazuje Vibracije C-O verige znotraj  $-\text{CH}_2\text{OH}$  skupine.

Pri epoksidni smoli z dodatki epoksidiranja lignina imamo podobne trakove. Pri njej imamo še trak valovne dolžine  $1180\text{ cm}^{-1}$ , ki prikazuje C-O vibracije, in še trak valovne dolžine  $820\text{ cm}^{-1}$ , ki prikazuje CH skupine [14].

Tabela 6 prikazuje vrhove spektrov epoksidiranega lignina in epoksidne smole z dodatkom epoksidiranega lignina in lignina.

Tabela 6: Prikaz vrhov FTIR spektrov

Epoksidiran lignin [cm <sup>-1</sup> ]				Epoksidna smola z dodatkom epoksidiranim ligninom [cm <sup>-1</sup> ]				Lignin [cm <sup>-1</sup> ]
50 mg	100 mg	150 mg	200 mg	5 %	10 %	15 %	20 %	
3337	3387	3379	3396	3392	3395	3379	3379	3415
2934	2935	2935	2935	2925	2925	2923	2923	2940
1590	1590	1590	1590	1608	1608	1607	1607	1598
1505	1505	1505	1505	1508	1508	1456	1457	1513
1457	1457	1455	1455	/	1457	1508	1508	1461
1418	1417	1417	1418	1244	1244	1238	1237	1424
1327	1327	1327	1327	1181	1181	1181	1181	1326
1230	1227	1229	1228	1104	1104	1105	1104	1215
1120	1120	1120	1120	1034	1035	1032	1032	1033
1029	1026	1028	1027	826	827	826	826	837

### 4.3 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Priloga 2 prikazuje grafe DMA analize. V tabeli 7 so prikazani rezultati meritev dinamične mehanske analize. Najvišjo vrednost modula akumulacije ( $E'$ ) pri 30 °C in 70 °C smo izmerili pri vzorcema smola\_1 in smola\_2, vendar pa ni opaziti očitnih razlik med modulom akumulacije med vzorci smole in smole z epoksidiranim ligninom. Prav tako ni opaziti večjih razlik med vzorci smole z epoksidiranim ligninom s spreminjanjem deleža epoksidiranega lignina v smoli. Paralelke se med seboj rahlo razlikujejo, kar pa bi lahko bila posledica nepopolno zmletega epoksidiranega lignina.

Prav tako ni večjih razlik med rezultati  $\tan\delta$ , kjer je prav tako največja razlika med paralelkami samimi.

Tabela 7: Dinamična mehanska analiza – rezultati

Vzorec	$E'$ pri 30 °C [GPa]	$\tan\delta$ pri 30 °C [1]	$E'$ pri 70 °C [GPa]	$\tan\delta$ pri 70 °C [1]
Smola_1	2,41	0,013	1,72	0,056
Smola_2	2,37	0,015	1,76	0,056
Kompozit 5 %_1	2,13	0,012	1,50	0,061
Kompozit 5 %_2	1,64	0,013	1,23	0,052
Kompozit 10 %_1	1,77	0,015	1,25	0,065
Kompozit 10 %_2	2,19	0,013	1,56	0,059
Kompozit 15 %_1	1,59	0,017	1,12	0,075
Kompozit 15 %_2	1,87	0,014	1,27	0,071
Kompozit 20 %_1	2,13	0,013	1,50	0,064
Kompozit 20 %_2	2,01	0,014	1,47	0,063

V tabeli 8 so prikazane temperature steklastih prehodov vzorcev. Najvišji  $T_g$  ima vzorec kompozit 20 %\_2, vendar pa imajo vsi vzorci podobne  $T_g$ , tako da količina epoksidiranega lignina v smoli očitno ne vpliva na spremembo  $T_g$ . Prav tako na  $T_g$  ne vpliva različna količina epoksidiranega lignina.

Tabela 8: Prikaz temperatur steklastih prehodov

Vzorec	$T_g$ [°C]
Smola_1	96,9
Smola_2	97,3
Kompozit 5 %_1	94,8
Kompozit 5 %_2	97,9
Kompozit 10 %_1	96,5
Kompozit 10 %_2	95,5
Kompozit 15 %_1	94,0
Kompozit 15 %_2	95,5
Kompozit 20 %_1	95,7
Kompozit 20 %_2	98,0

#### 4.4 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Priloga 3 prikazuje grafe DSC analize. V tabeli 9 so prikazani rezultati dinamične diference kalorimetrije. Najvišji  $T_g$  pri prvem in drugem segrevanju je imel vzorec kompozit 20 %\_1, vendar pa so bili rezultati spet dokaj podobni, kar znova nakazuje, da dodatek epoksidiranega lignina v epoksidno smolo ne vpliva na spremembo  $T_g$ .

Iz rezultatov prvega in drugega segrevanja in grafa DSC je tudi razvidno, da je med meritvijo prišlo tudi do naknadnega zamreževanja. To se lepo vidi v razliki  $T_g$  med prvim in drugim segrevanjem. Pri drugem segrevanju je bil  $T_g$  posledično višji zaradi popolne zamreženosti vzorcev.

Tabela 9: Rezultati Dinamične diference kalorimetrije

Vzorec	$T_g$ [°C] (prvo segrevanje)	$T_g$ [°C] (drugo segrevanje)
Kompozit 5 %_1	76,94	82,53
Kompozit 5 %_2	80,33	84,37
Kompozit 10 %_1	80,56	87,04
Kompozit 10 %_2	79,29	85,42
Kompozit 15 %_1	82,07	85,78
Kompozit 15 %_2	80,07	85,10
Kompozit 20 %_1	83,38	87,84
Kompozit 20 %_2	82,76	85,51



#### 4.5 Termogravimetrična analiza

Priloga 4 prikazuje grafe TGA analize. V tabeli 10 so prikazani rezultati termogravimetrične analize. Ostanke po analizi so zelo majhni, praktično ničelni, kar dokazuje, da so vzorci vsebovali samo organske snovi in nič anorganskih.

*Tabela 10: Rezultati termogravimetrične analize*

Vzorec	Ostanek [%]
Smola	-0,244
Kompozit 5 %_1	0,044
Kompozit 10 %_1	0,043
Kompozit 15 %_1	0,007
Kompozit 20 %_1	0,040
Lignin	-0,074

Lignin je bil rahlo problematičen za analizo, saj je hidrofilen in je imel v sebi vezane nekaj vode. Posledično je bilo tudi težje začeti z meritvijo, saj je začetna masa stalno padala, kar bi bila lahko tudi posledica ostanka, ki je prišel v minus.

## 5 SKLEP

Za izdelavo diplomskega dela smo uspešno sintetizirali epoksidno smolo na osnovi lignina oziroma epoksidiran lignin. Po končani sintezi smo izvedli še zamreževanje z aaminskim zamreževalom, a smo kmalu opazili, da so zamreženi vzorci precej krhki. Zato smo poleg vzorcev epoksidiranega lignina zamrežili še vzorce epoksidne smole (kompozita), v katere smo dali različne količine epoksidiranega lignina (5 %, 10 %, 15 % in 20 % epoksidiranega lignina). S tem smo tudi že potrdili našo hipotezo, da bo imela smola na osnovi lignina slabše mehanske lastnosti.

S pomočjo FTIR analize smo potrdili strukturo vzorcev epoksidiranega lignina in tako potrdili, da je bila sinteza uspešna. Vzorcem kompozita smola-lignin pa smo s pomočjo FTIR analize določili strukturo.

Z DMA analizo smo vzorcem kompozita smola-lignin določili modul akumulacije in  $\tan\delta$ . Vendar pa smo opazili, da med vzorci ni bilo očitnih razlik. Različne vrednosti vzorcev bi lahko pripisali nepopolno zmletemu epoksidiranemu ligninu v kompozitu, saj je bilo možno opaziti različno velike delce v samem kompozitu. Tudi  $T_g$  vzorcev so bili dokaj podobni, kar dokazuje, da epoksidiran lignin v smoli ne vpliva na lastnosti kompozita. Prav tako rezultati dodatno dokazujejo, da različna količina epoksidiranega lignina v epoksidni smoli ne vpliva na lastnosti kompozita.

Z DSC analizo smo bolj natančno določili  $T_g$  vzorcev kompozita. Tudi pri DSC analizi so bili rezultati podobni.  $T_g$  vzorcev se niso dosti razlikovali, kar ponovno kaže na to, da različna količina epoksidiranega lignina v epoksidni smoli ne vpliva na lastnosti kompozita. Smo pa pri analizi opazili, da je prišlo med segrevanjem do naknadnega zamreževanja, kar je bilo lepo razvidno iz višjih  $T_g$  pri drugem segrevanju.

S TGA analizo smo določili ostanek kompozita po gorenju. Ostanek je bil praktično nič, kar dokazuje, da so bili vzorci kompozita samo organske sestave in nič anorganske.

V prihodnje, pri nadaljnjem raziskovanju tega področja, bi lahko preverili, kakšno je idealno razmerje med zamreževalom in epoksidiranim ligninom, saj bi tako dobili ustrezne termične in mehanske lastnosti vzorcev. Vzorce bi lahko zamrežili tudi z različnimi zamreževali in nato primerjali lastnosti vzorcev ter tako določili vpliv različnih zamreževal na lastnosti epoksidiranega lignina. Prav tako bi lahko raziskali, kakšen vpliv imata na zamreževanje čas in temperatura zamreževanja.

**SEZNAM LITERATURE IN VIROV**

- [1] D.J. Van De Pas, K.M. Torr, Biobased Epoxy Resins from Deconstructed Native Softwood Lignin, *Biomacromolecules*. 18 (2017) 2640–2648. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.7b00767>.
- [2] W. Riemenschneider, H.M. Bolt, Esters, *Organic, Ullmann's Encycl. Ind. Chem.* (2005). [https://doi.org/10.1002/14356007.a09\\_565.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a09_565.pub2).
- [3] N.R. Paluvai, S. Mohanty, S.K. Nayak, Synthesis and Modifications of Epoxy Resins and Their Composites: A Review, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 53 (2014) 1723–1758. <https://doi.org/10.1080/03602559.2014.919658>.
- [4] F.L. Jin, X. Li, S.J. Park, Synthesis and application of epoxy resins: A review, *J. Ind. Eng. Chem.* 29 (2015) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>.
- [5] B. Ellis, *Chemistry and technology of epoxy resins*, first ed., Springer, Sheffield, 1993.
- [6] G. Gibson, *Epoxy Resins*, *Brydson's Plast. Mater.* Eighth Ed. (2017) 773–797. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35824-8.00027-X>.
- [7] S.T. Peters, *Handbook of composites*, second ed., Springer, California, 1998.
- [8] F. Ferdosian, Z. Yuan, M. Anderson, C. Xu, Synthesis of lignin-based epoxy resins: Optimization of reaction parameters using response surface methodology, *RSC Adv.* 4 (2014) 31745–31753. <https://doi.org/10.1039/c4ra03978e>.
- [9] C. Gioia, M. Colonna, A. Tagami, L. Medina, O. Sevastyanova, L.A. Berglund, M. Lawoko, Lignin-Based Epoxy Resins: Unravelling the Relationship between Structure and Material Properties, *Biomacromolecules*. 21 (2020) 1920–1928. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.0c00057>.
- [10] Y. Zhang, H. Wang, T.L. Eberhardt, Q. Gu, H. Pan, Preparation of carboxylated lignin-based epoxy resin with excellent mechanical properties, *Eur. Polym. J.* 150 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2021.110389>.
- [11] S.R. Li, W.C. Guan, Z.G. Wu, J.C. Lu, J. Guo, An improved method to determine epoxy index of epoxy resins, *Polym. - Plast. Technol. Eng.* 46 (2007) 901–903. <https://doi.org/10.1080/03602550701280315>.
- [12] C. Berthomieu, R. Hienerwadel, Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy, *Photosynth. Res.* 101 (2009) 157–170. <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>.
- [13] Joseph D. Menczel, R Bruce Prime, *Thermal analysis of polymers*, first ed., Wiley, New Jersey, 2009.
- [14] G.P. An, D.U. Zhongjie, C.Z. Hang, L.I. Congju, X.Y. Ang, L.I. Hangquan, Effect of Structure of Bridging Group on Curing and Properties of Bisphenol-A Based Novolac Epoxy Resins, 39 (2007) 478–487. <https://doi.org/10.1295/polymj.PJ2006201>.

**SEZNAM SLIK**

Slika 1: Sinteza epoksida iz bisfenola A in epiklorohidrina [3].....	4
Slika 2: Struktura cikloalifatske epoksidne smole [4] .....	4
Slika 3: Struktura trimetilol propan-N-triglicidil etra [4] .....	5
Slika 4: Struktura tetrafunkcionalne epoksidne smole [4] .....	5
Slika 5: Struktura novolačne epoksidne smole [4] .....	6
Slika 6: Struktura sintetiziranega epoksidiranega sojinega olja (ESO) in epoksidiranega ricinusovega olja (ECO) [4] .....	6
Slika 7: Struktura epoksidnega sistema s fluorom [4] .....	6
Slika 8: Struktura epoksidne smole s fosforjem [4] .....	7
Slika 9: Struktura epoksidne smole s silicijem [4] .....	7
Slika 10: Sinteza epoksidiranega lignina.....	18
Slika 11: Graf FTIR za vzorec epoksidiranega lignina (50 mg) .....	33
Slika 12: Graf FTIR za vzorec epoksidiranega lignina (100 mg) .....	33
Slika 13: Graf FTIR za vzorec epoksidiranega lignina (150 mg) .....	34
Slika 14: Graf FTIR za vzorec epoksidiranega lignina (200 mg) .....	34
Slika 15: Graf FTIR za vzorec kompozit smola-lignin 5 % .....	35
Slika 16: Graf FTIR za vzorec kompozit smola-lignin 10 % .....	35
Slika 17: Graf FTIR za vzorec kompozit smola-lignin 15 % .....	36
Slika 18: Graf FTIR za vzorec kompozit smola-lignin 20 % .....	36
Slika 19: Graf FTIR za vzorec lignin .....	37
Slika 20: Graf DMA Smola_1 .....	38
Slika 21: Graf DMA Smola_2 .....	38
Slika 22: Graf DMA kompozit 5 %_1 .....	39
Slika 23: Graf DMA kompozit 5 %_2.....	39
Slika 24: Graf DMA kompozit 10 %_1 .....	40
Slika 25: Graf DMA kompozit 10 %_2.....	40
Slika 26: Graf DMA kompozit 15 %_1 .....	41
Slika 27: Graf DMA kompozit 15 %_2.....	41
Slika 28: Graf DMA kompozit 20 %_1 .....	42
Slika 29: Graf DMA kompozit 20 %_2.....	42
Slika 30: Graf DSC kompozit 5 %_1 .....	43
Slika 31: Graf DSC kompozit 5 %_2 .....	43
Slika 32: Graf DSC kompozit 10 %_1 .....	44
Slika 33: Graf DSC kompozit 10 %_2 .....	44
Slika 34: Graf DSC kompozit 15 %_1 .....	45
Slika 35: Graf DSC kompozit 15 %_2 .....	45
Slika 36: Graf DSC kompozit 20 %_1 .....	46
Slika 37: Graf DSC kompozit 20 %_2 .....	46
Slika 38: Graf TGA smola .....	47
Slika 39: Graf TGA kompozit 5 % .....	47
Slika 40: Graf TGA kompozit 10 % .....	48
Slika 41: Graf TGA kompozit 15 % .....	48

---

Slika 42: Graf TGA kompozit 20 %.....	49
Slika 43: Graf TGA lignin.....	49

**SEZNAM TABEL**

Tabela 1: Prikaz sintez in kemikalij .....	16
Tabela 2: Izkoristki sintez.....	17
Tabela 3: Zamreževanje epoksidiranega lignina.....	21
Tabela 4: Zamreževanje epoksidne smole z dodatkom epoksidiranega lignina .....	21
Tabela 5: Izkoristki sintez.....	22
Tabela 6: Prikaz vrhov FTIR spektrov .....	23
Tabela 7: Dinamična mehanska analiza – rezultati.....	23
Tabela 8: Prikaz temperatur steklastih prehodov .....	24
Tabela 9: Rezultati Dinamične diferenčne kalorimetrije .....	24
Tabela 10: Rezultati termogravimetrične analize .....	25

**SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV**

% - odstotek

*kg* - kilogram

$T_g$  - temperatura steklastega prehoda

*Pa* - Pascal

*s* - sekunda

°C - stopinje Celzija

$Na^+$  - natrijev ion

$Mg^{2+}$  - magnezijev ion

*O* - kisik

*H* - vodik

*C* - ogljik

*mL* - mililiter

*g* - gram

*HCl* - klorovodikova kislina

*m* - masa

*V* - prostornina

*c* - množinska koncentracija

$\tan\delta$  - fazni kot

*Hz* - hertz

$E'$  - modul akumulacije

*mm* - milimeter

*m* - masa

---

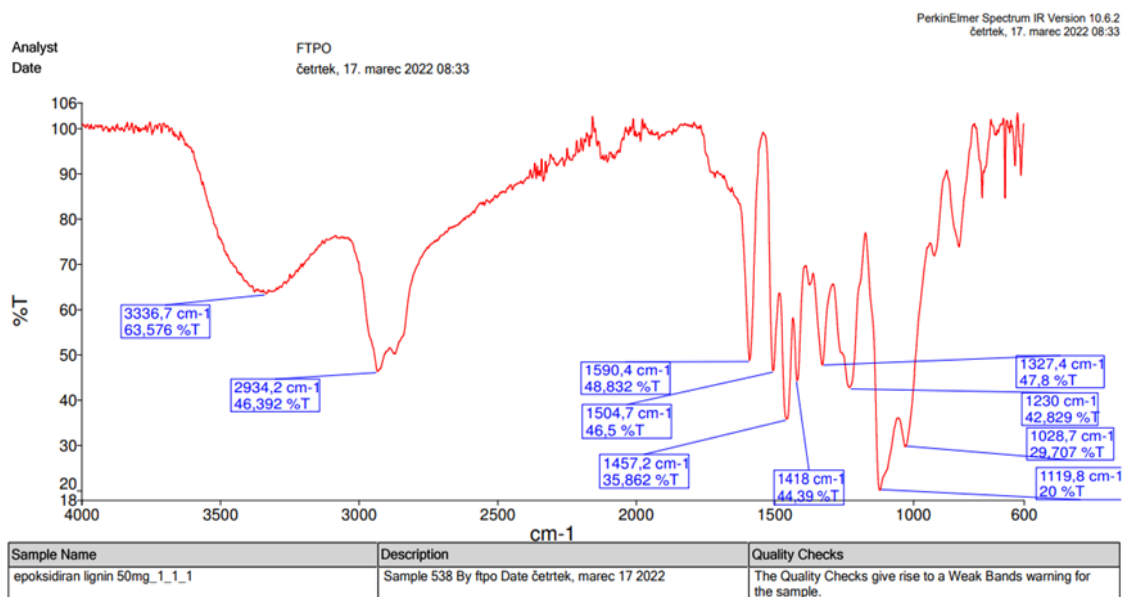
**SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC**

IR - infrardeča  
DGEBA - diglicidil eter bisfenola A  
ESO - epoksidirano sojino olje  
ECO - epoksidirano ricinusovo olje  
HDT - temperaturna obstojnost oblike  
IPD - izoforon diamin  
MDA - meta-fenilendiamin  
ABS - akrilonitril butadin stiren  
PES - poli eter sulfon  
PEI - poli eter imid  
PSF - poli sulfon  
PEK - poli eter keton  
PI - poliimid  
CNT - ogljikove nanocevke  
EEW - epoksi ekvivalent  
FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo  
DMA - dinamična mehanska analiza  
DSC - dinamična diferenčna kalorimetrija  
TGA - termogravimetrična analiza

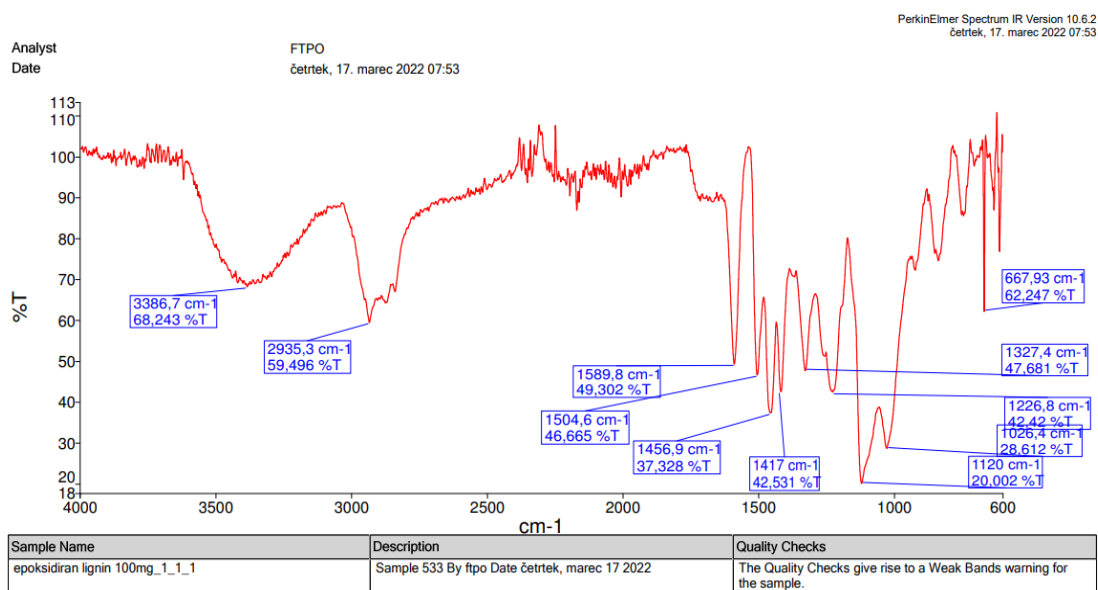


## PRILOGE

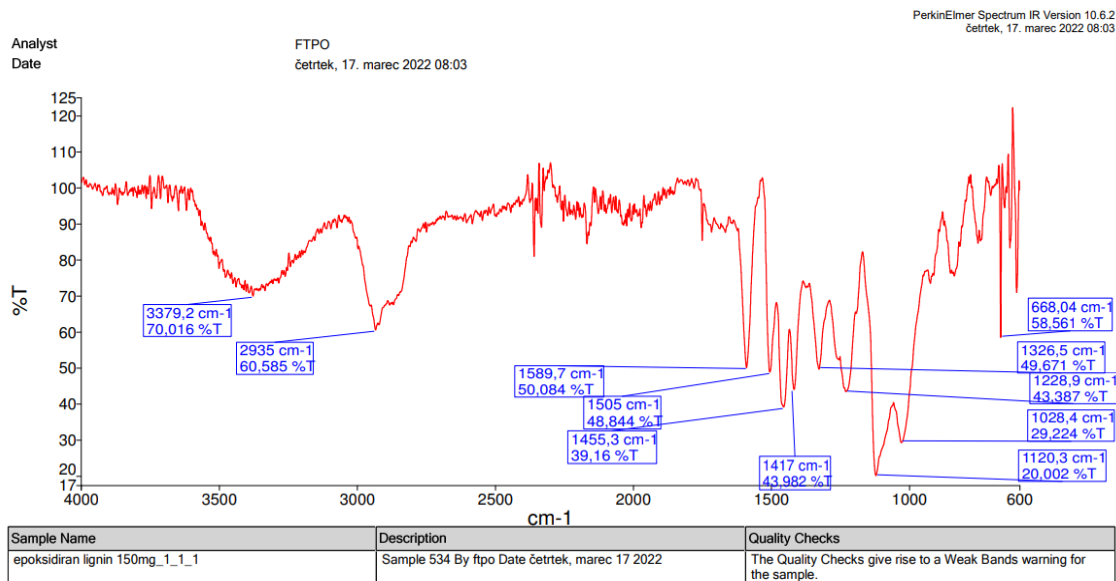
## Priloga 1: Grafi FTIR



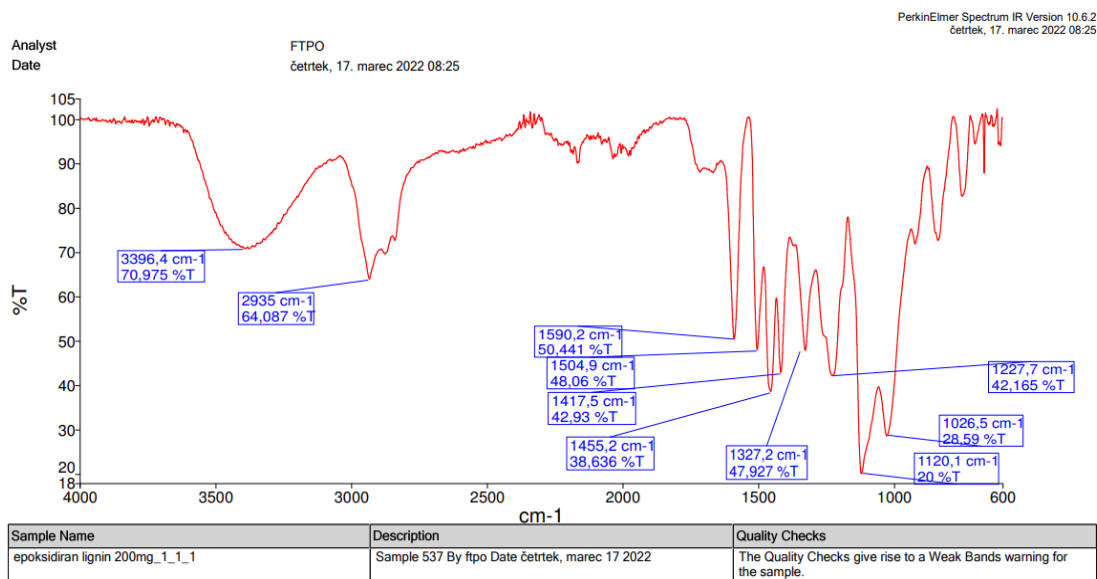
Slika 11: Graf FTIR za vzorec epoksidiranega lignina (50 mg)



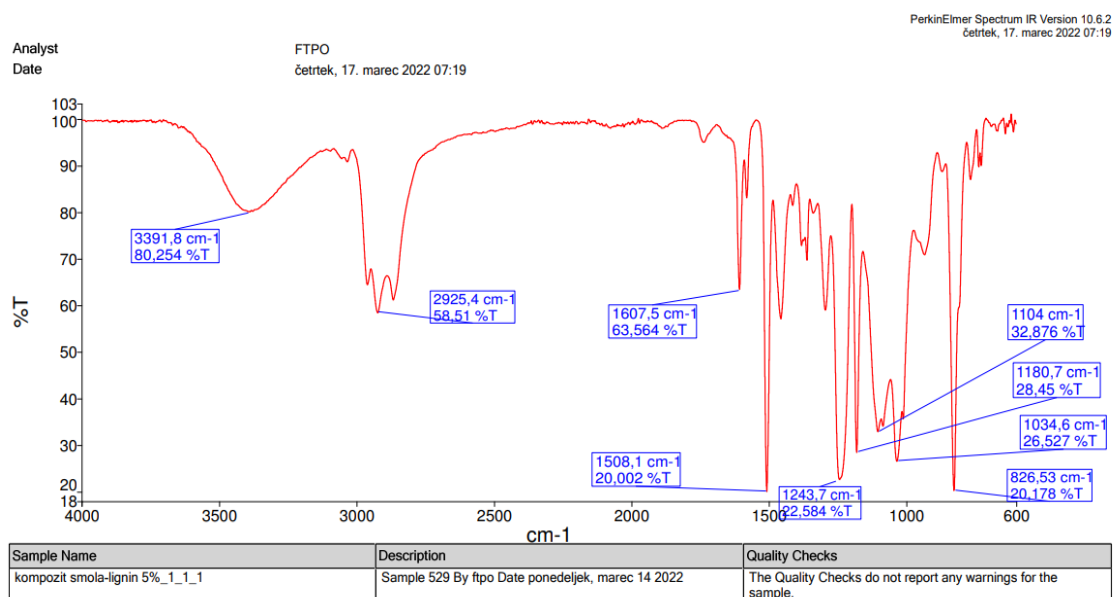
Slika 12: Graf FTIR za vzorec epoksidiranega lignina (100 mg)



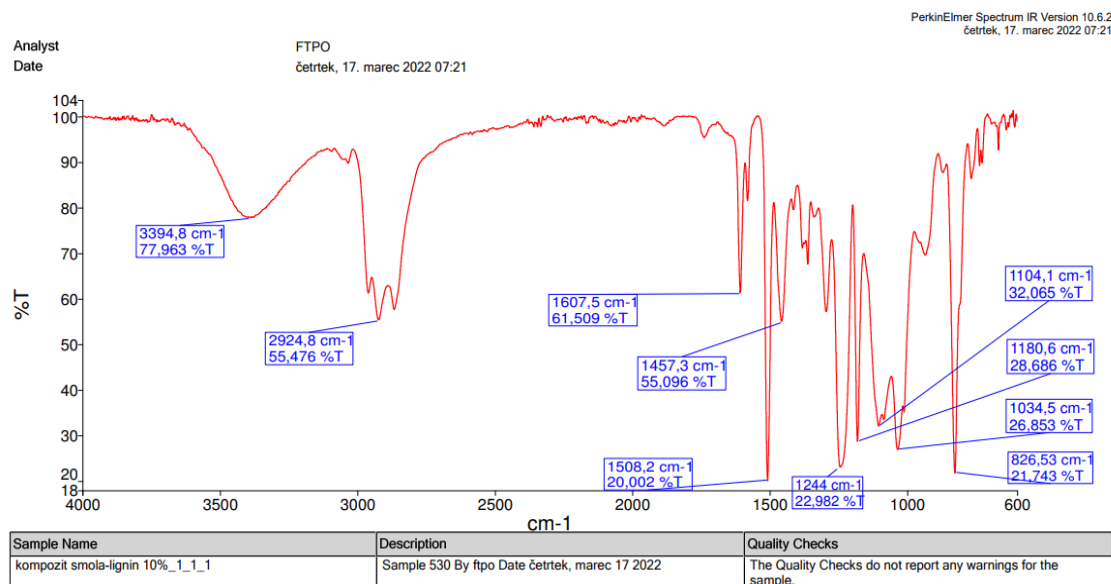
Slika 13: Graf FTIR za vzorec epoksidiranega lignina (150 mg)



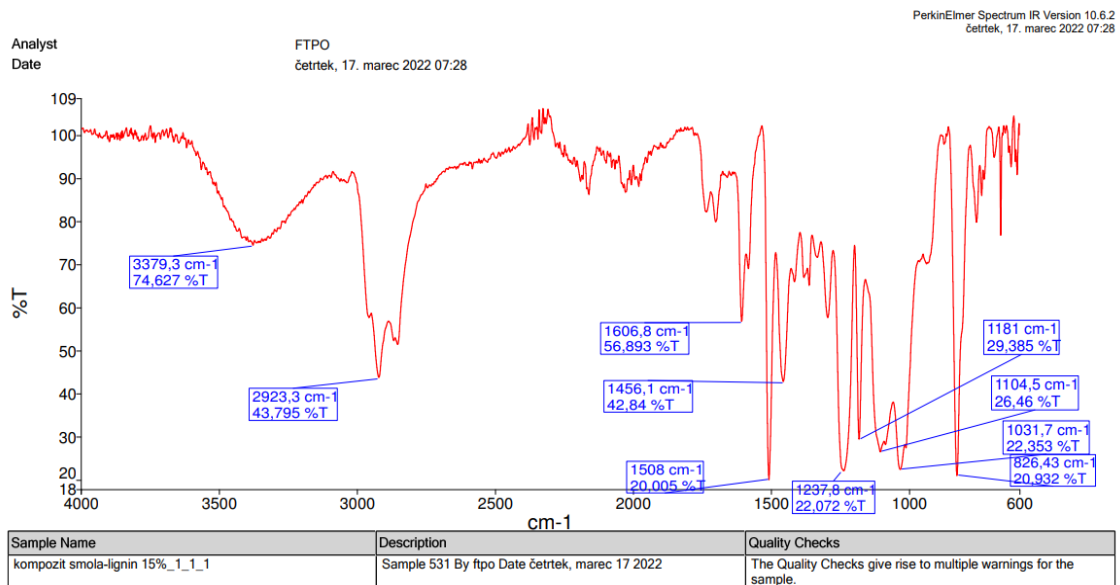
Slika 14: Graf FTIR za vzorec epoksidiranega lignina (200 mg)



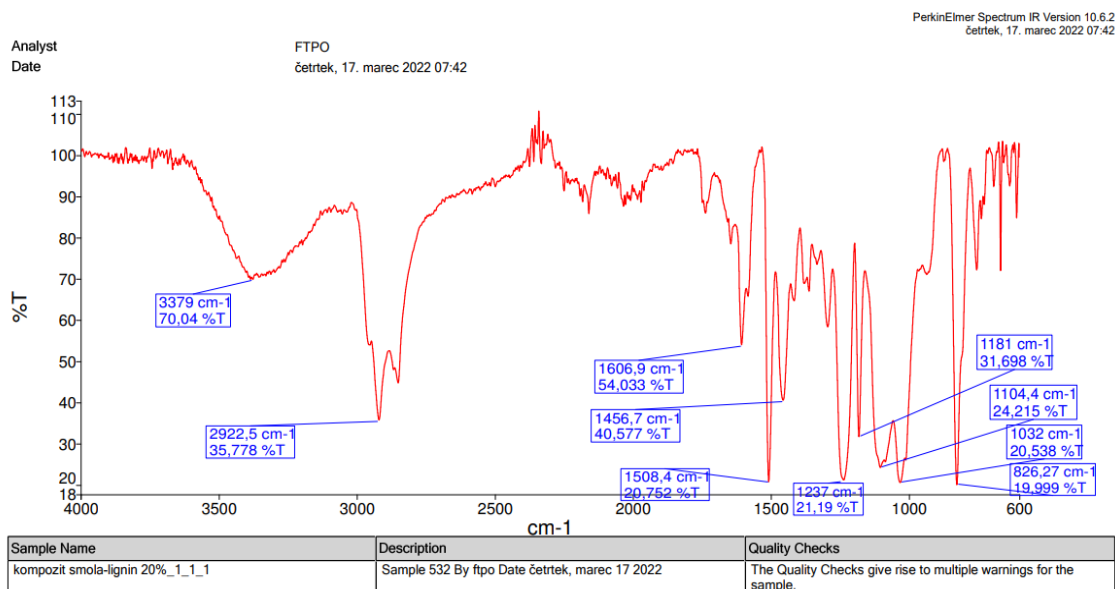
Slika 15: Graf FTIR za vzorec kompozit smola-lignin 5 %



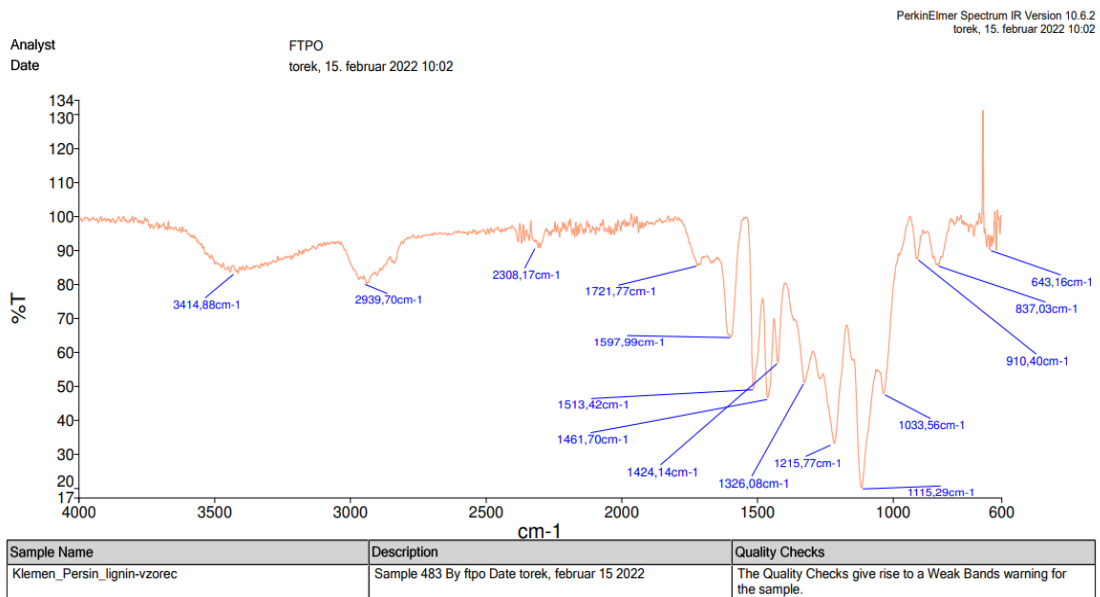
Slika 16: Graf FTIR za vzorec kompozit smola-lignin 10 %



Slika 17: Graf FTIR za vzorec kompozit smola-lignin 15 %

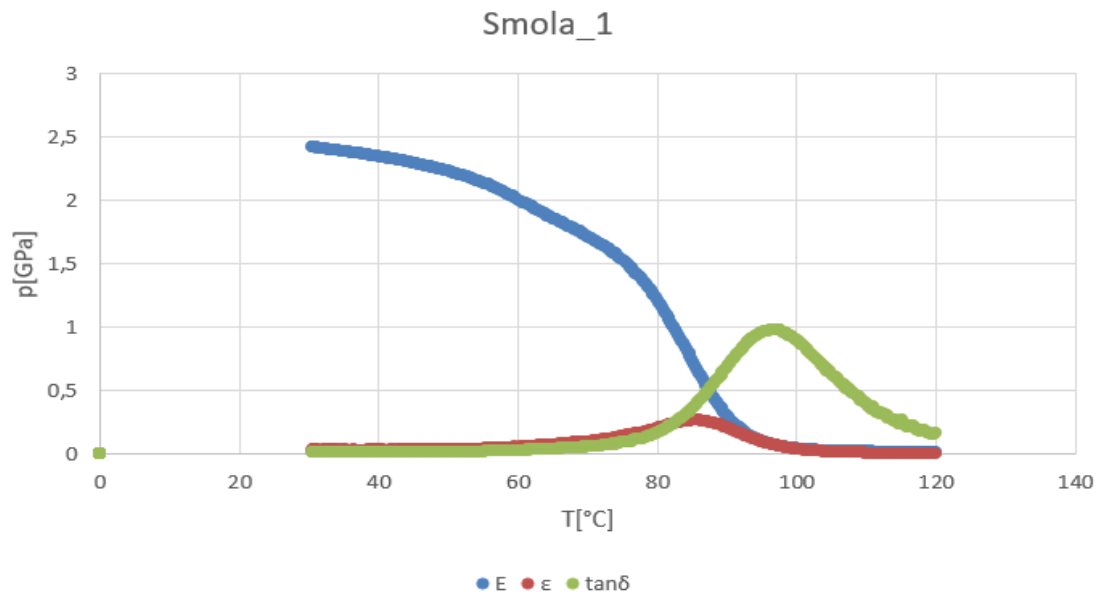


Slika 18: Graf FTIR za vzorec kompozit smola-lignin 20 %

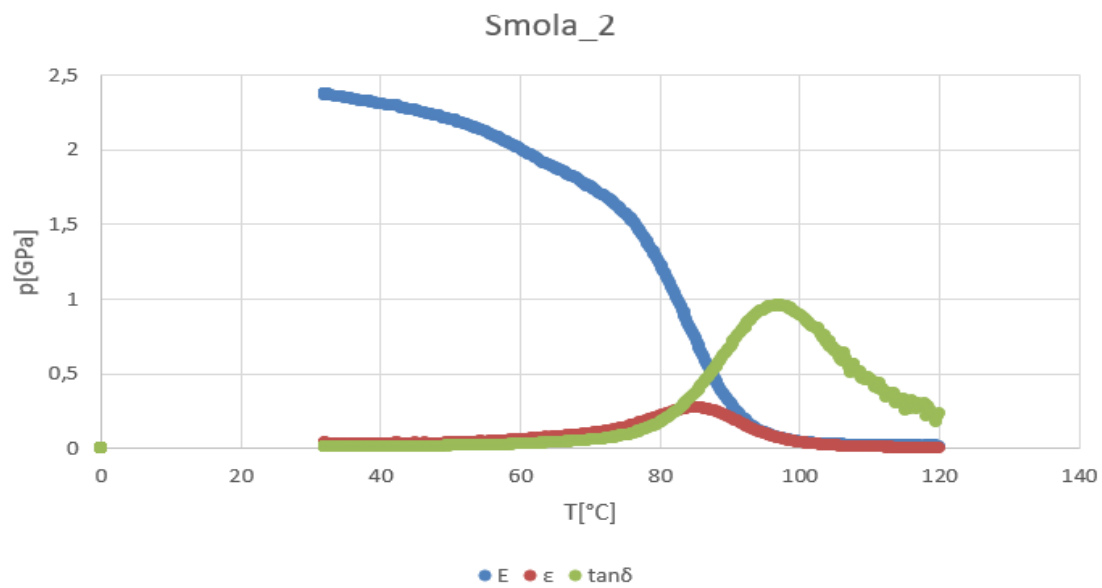


Slika 19: Graf FTIR za vzorec lignin

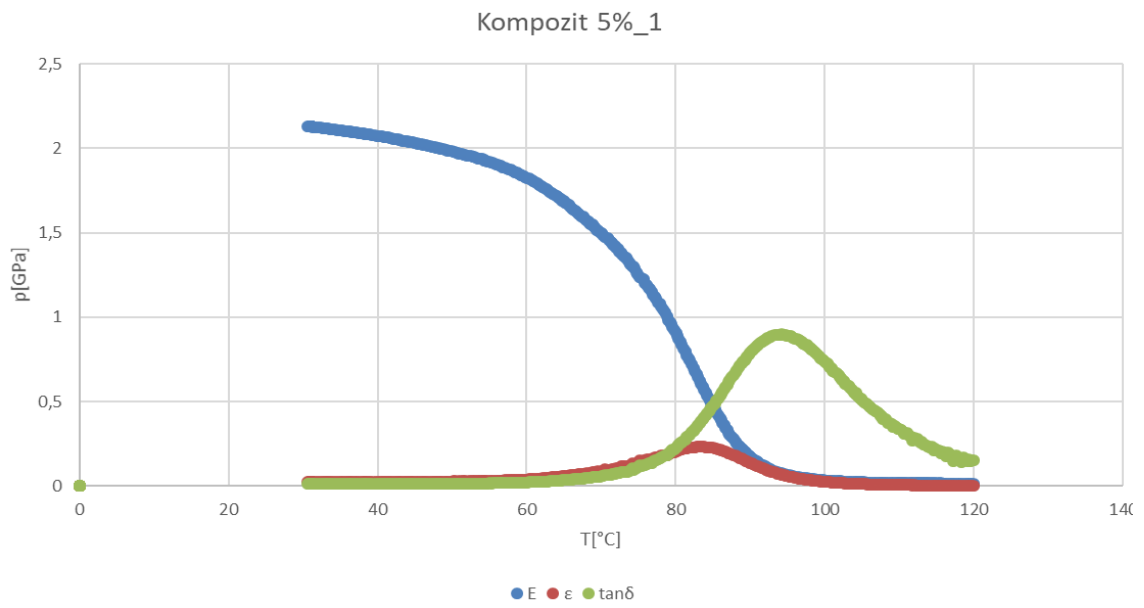
## Priloga 2: Grafi DMA



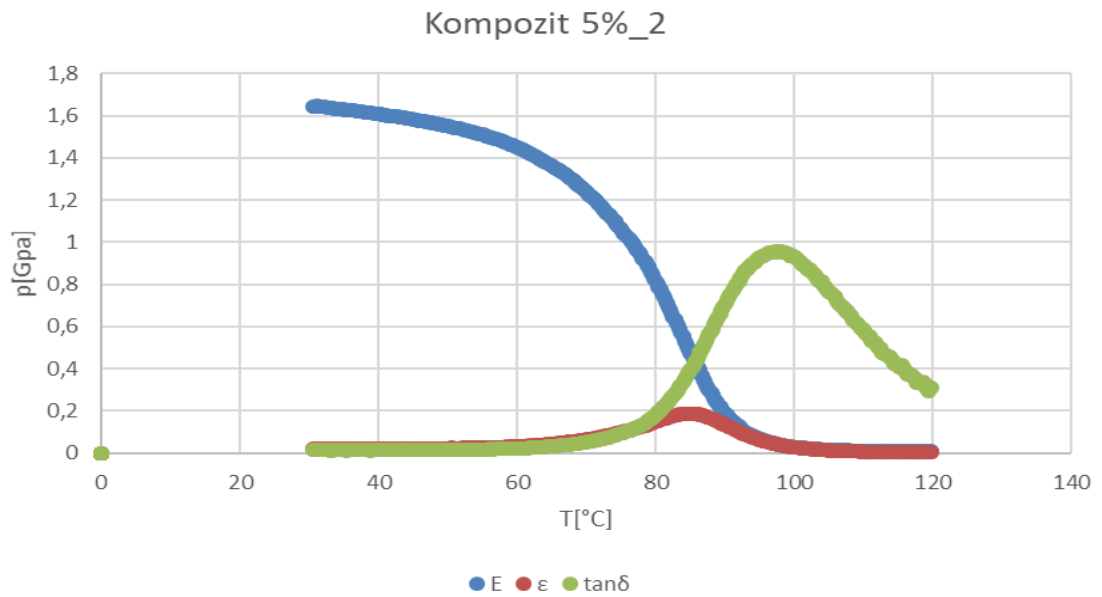
Slika 20: Graf DMA Smola\_1



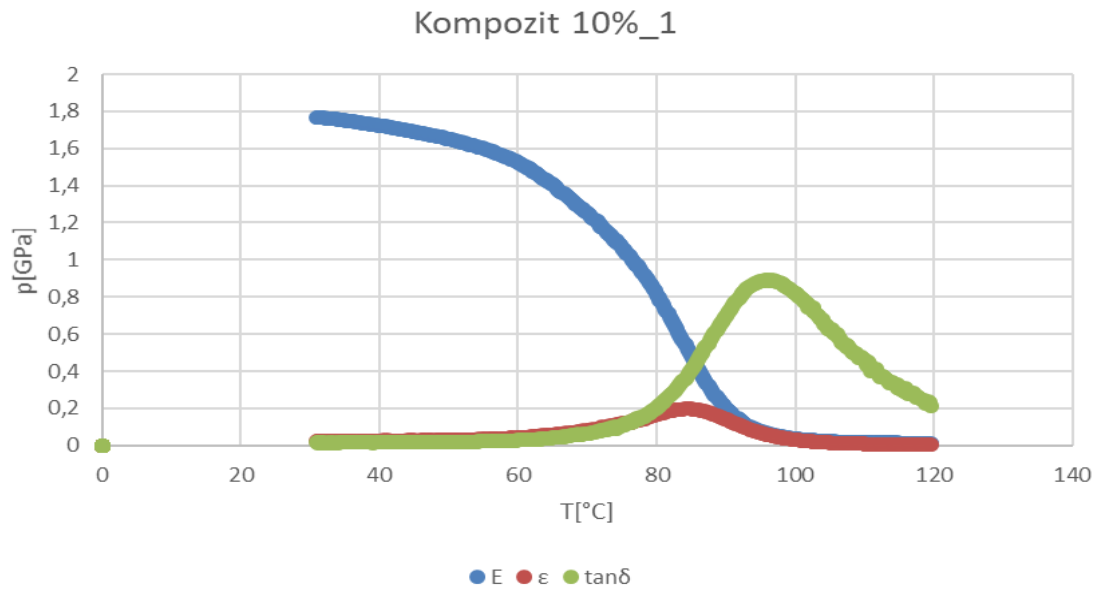
Slika 21: Graf DMA Smola\_2



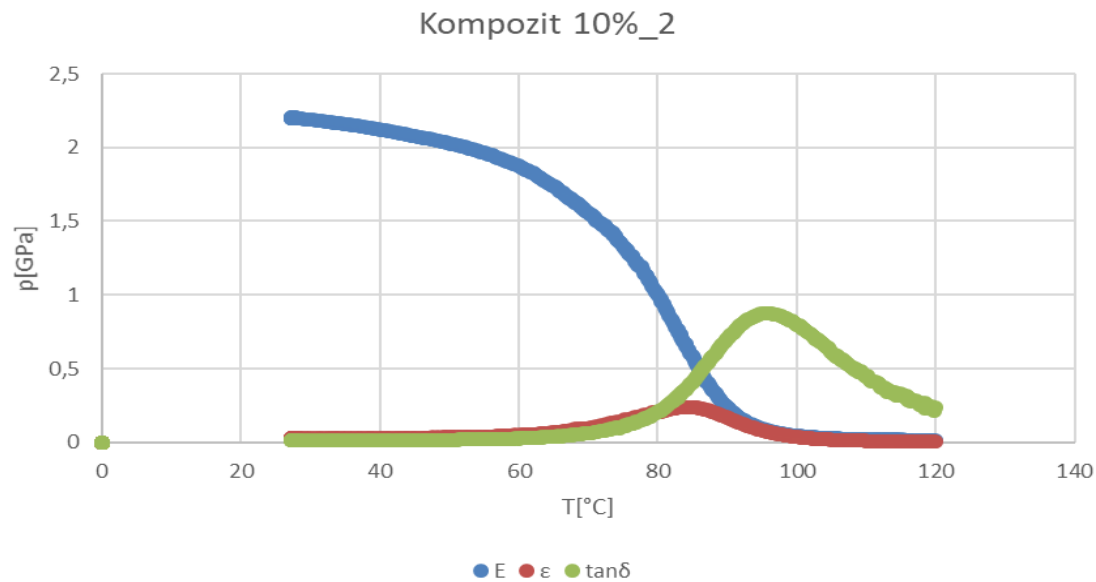
Slika 22: Graf DMA kompozit 5 %\_1



Slika 23: Graf DMA kompozit 5 %\_2

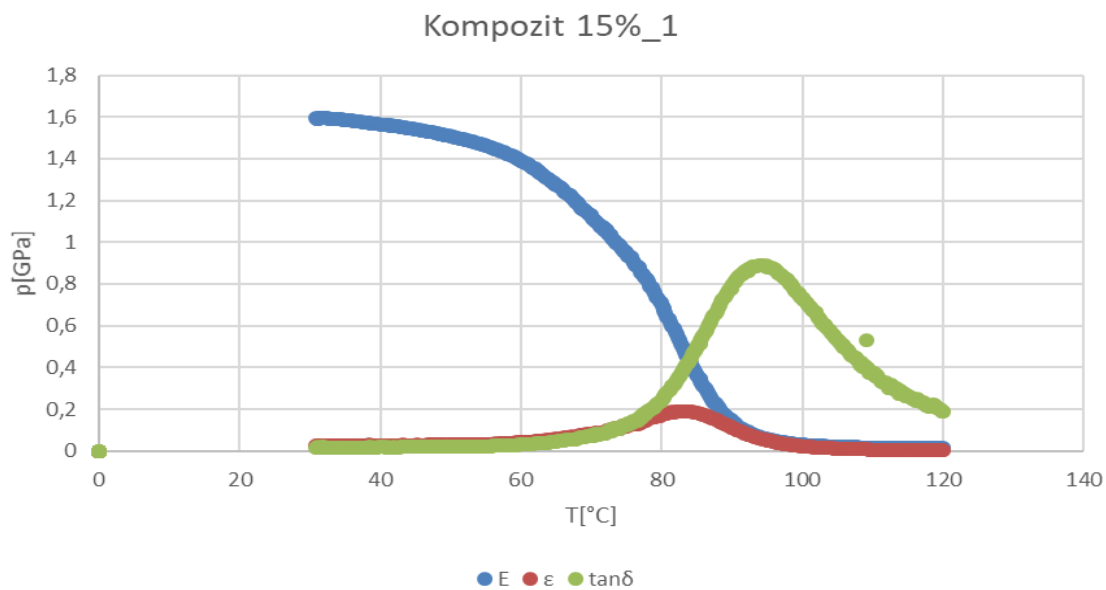


Slika 24: Graf DMA kompozit 10 %\_1

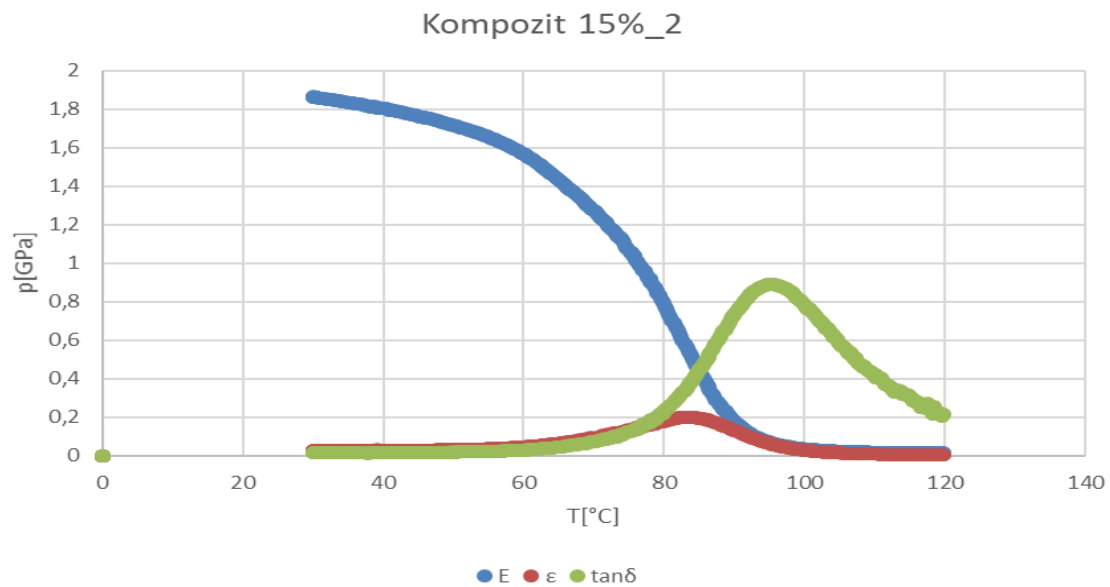


Slika 25: Graf DMA kompozit 10 %\_2

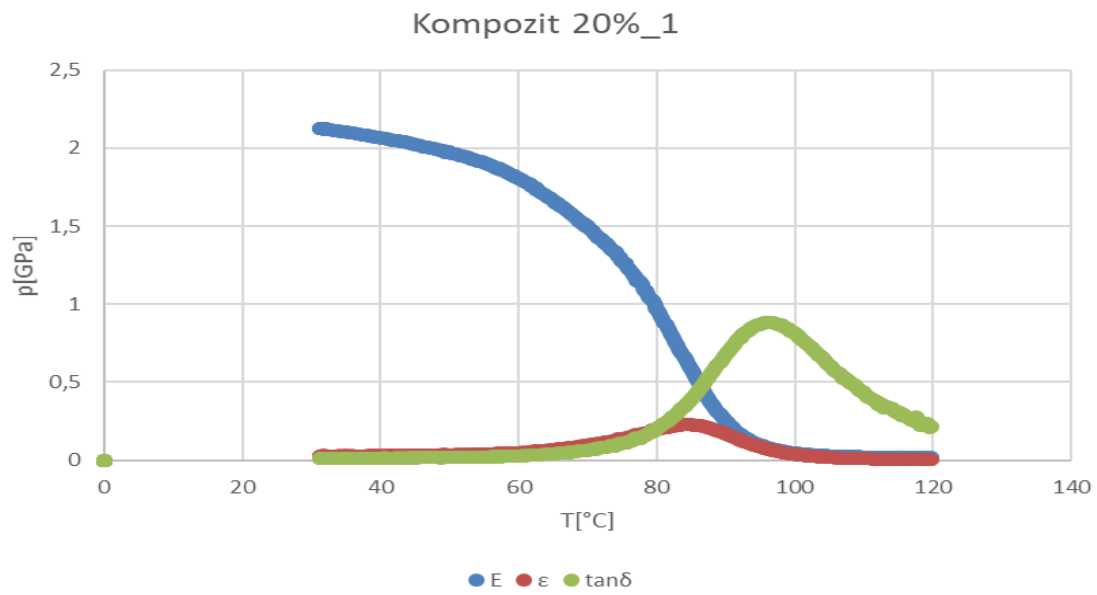




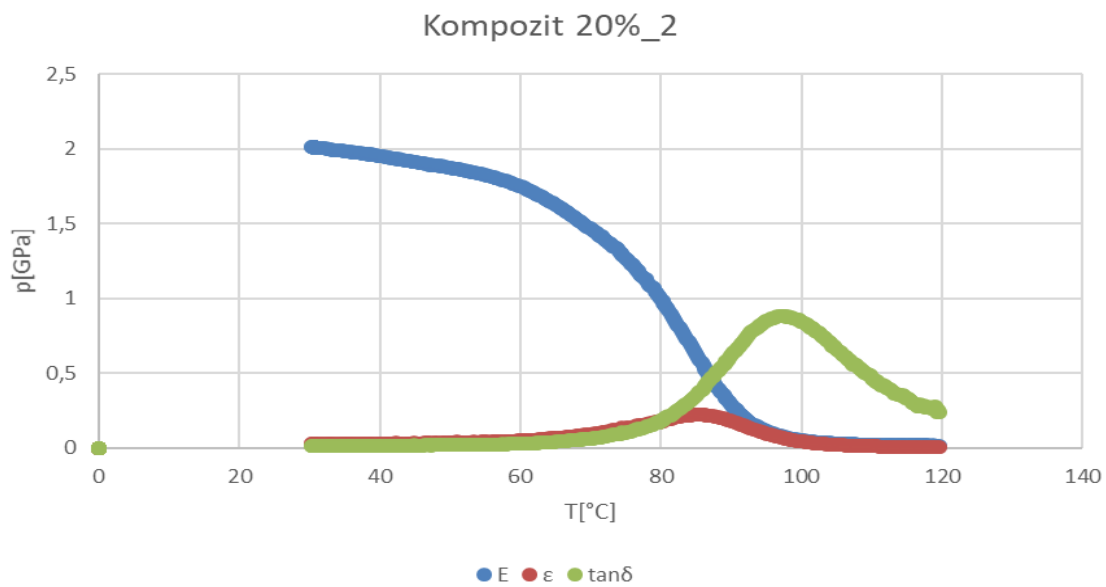
Slika 26: Graf DMA kompozit 15 %\_1



Slika 27: Graf DMA kompozit 15 %\_2

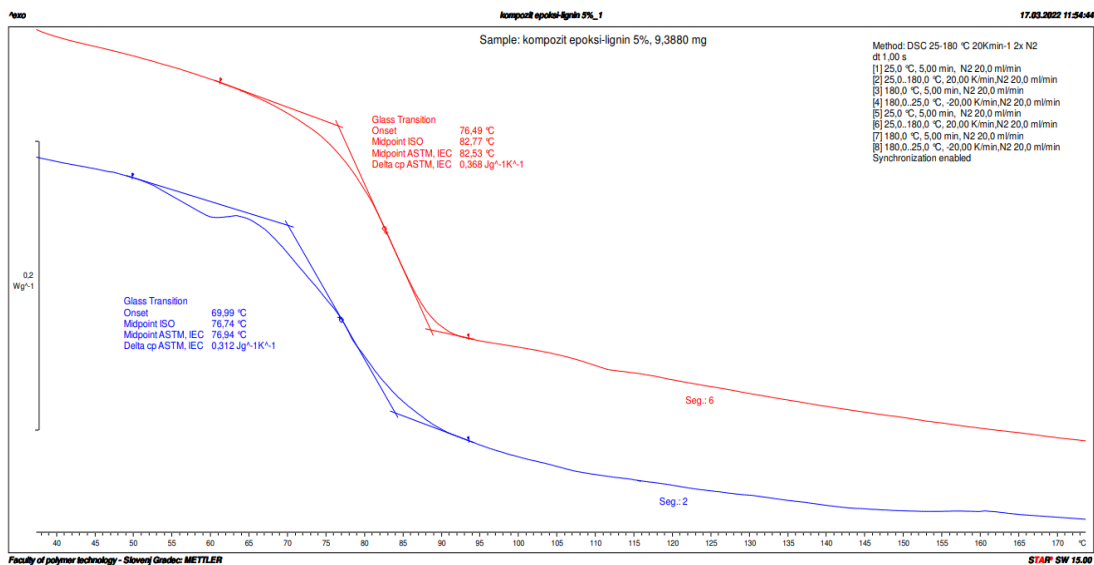


Slika 28: Graf DMA kompozit 20 %\_1

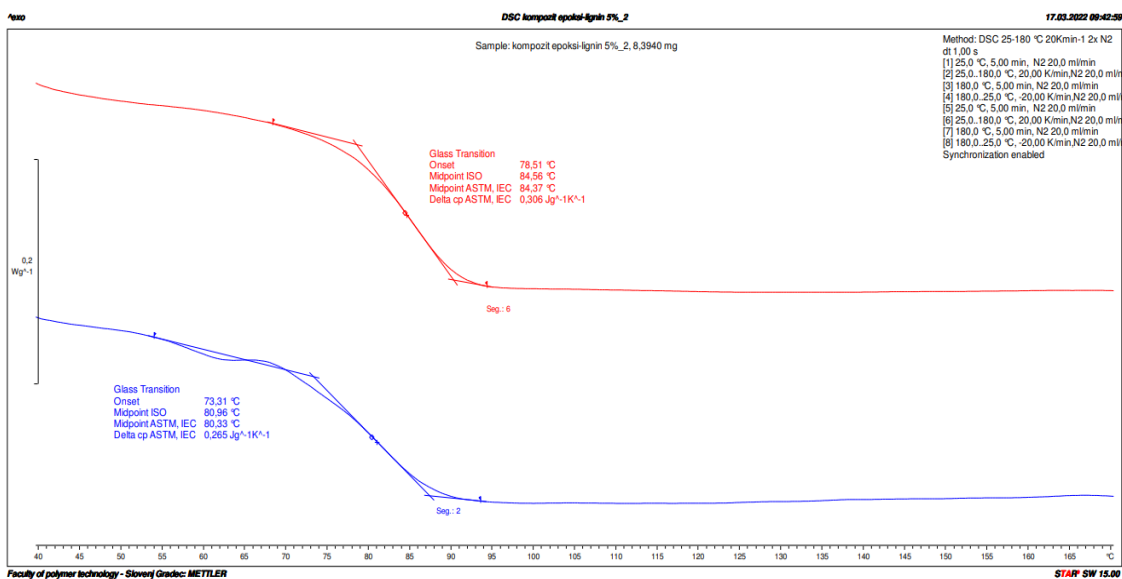


Slika 29: Graf DMA kompozit 20 %\_2

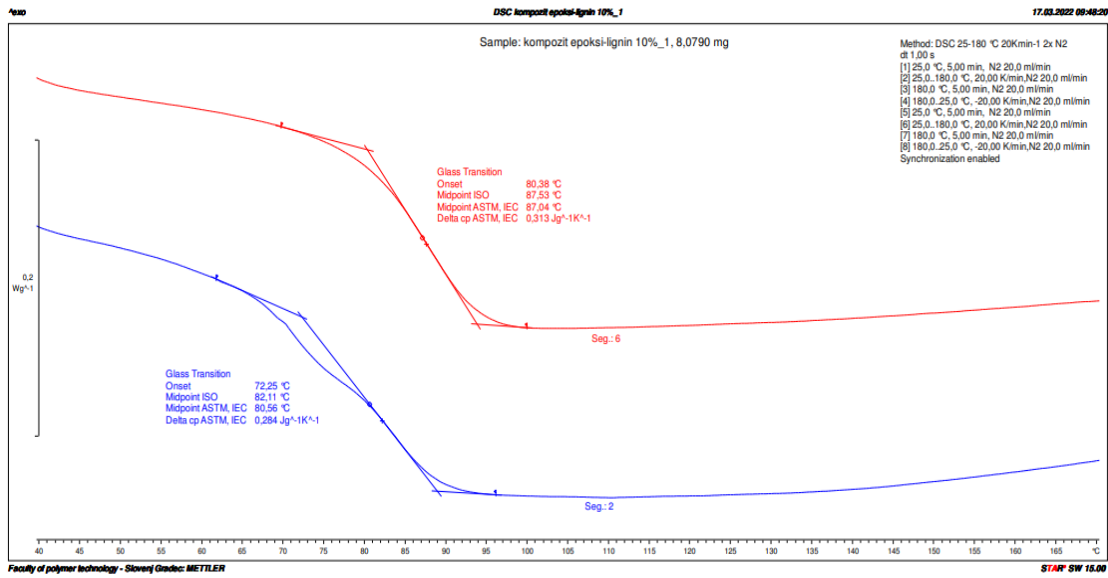
Priloga 3: Grafi DSC



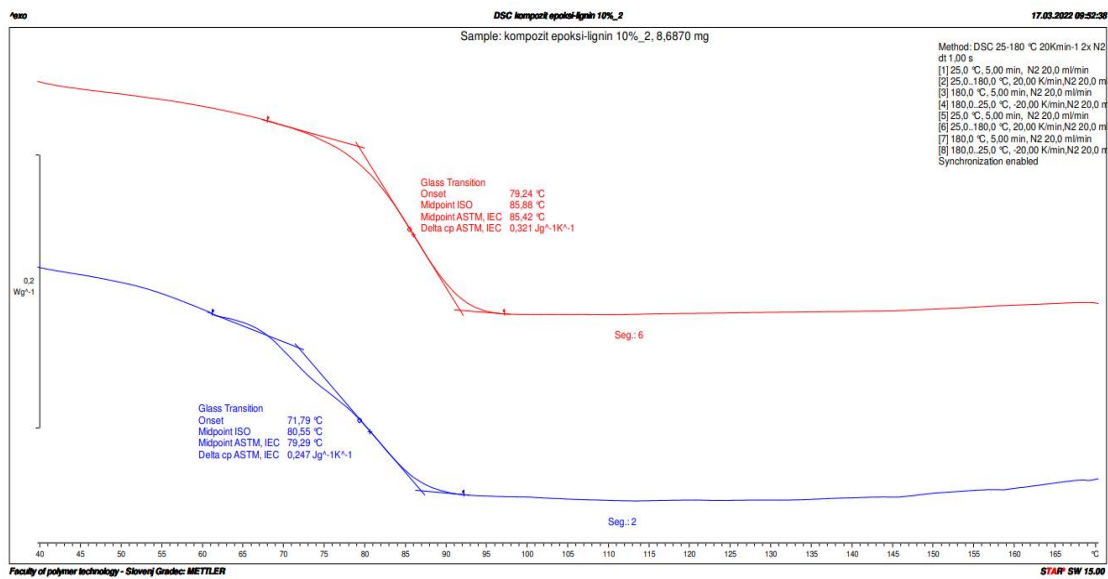
Slika 30: Graf DSC kompozit 5 %\_1



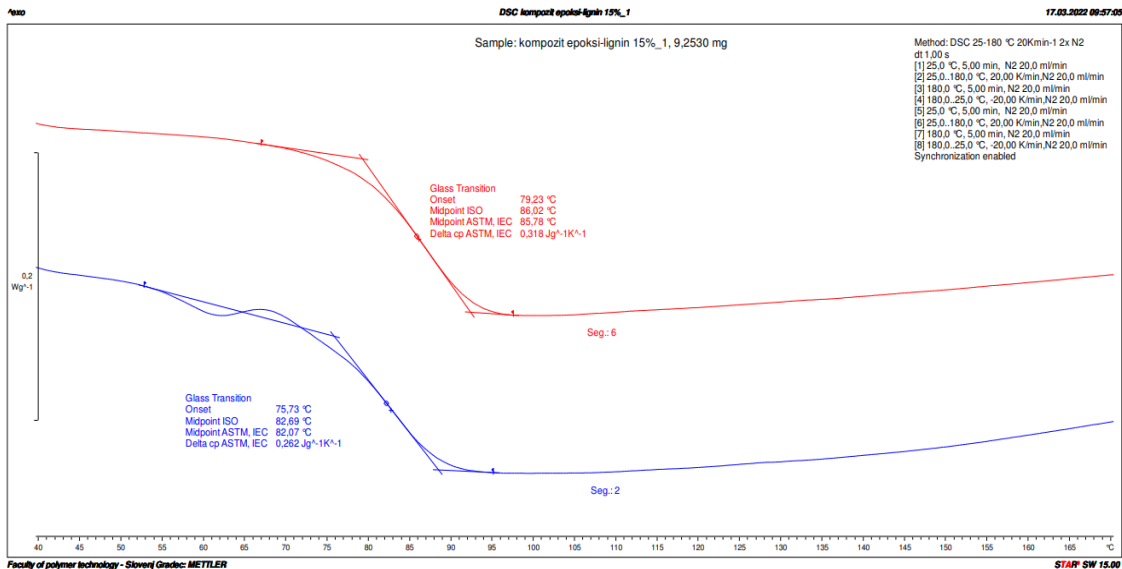
Slika 31: Graf DSC kompozit 5 %\_2



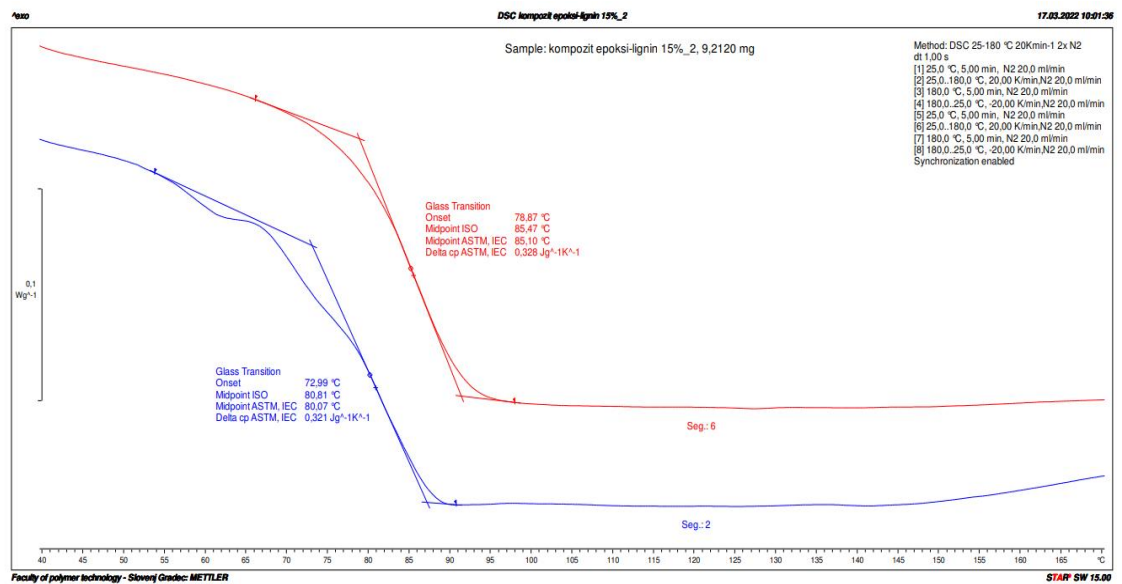
Slika 32: Graf DSC kompozit 10 %\_1



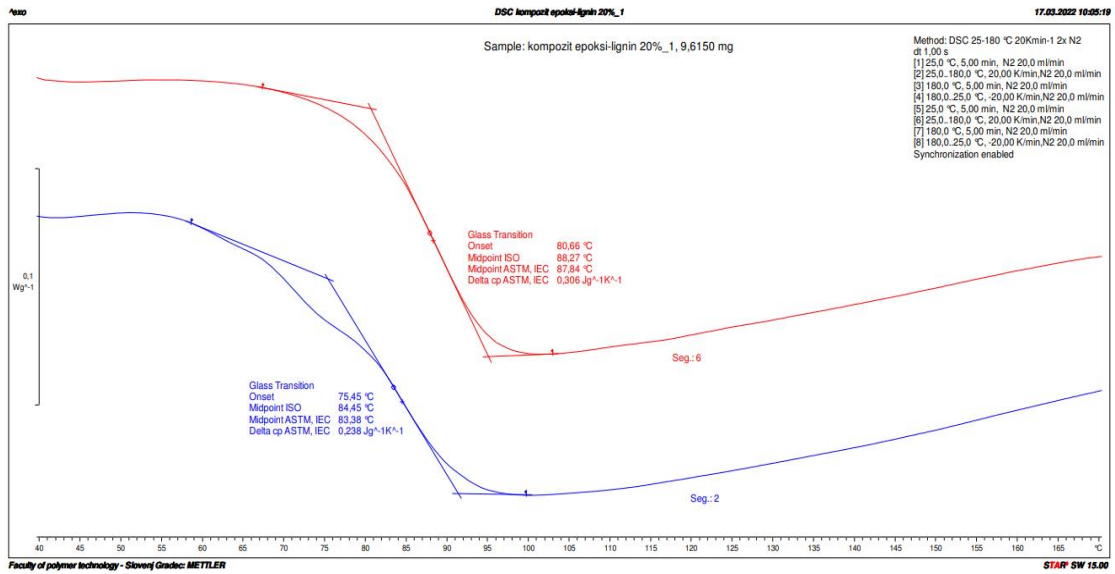
Slika 33: Graf DSC kompozit 10 %\_2



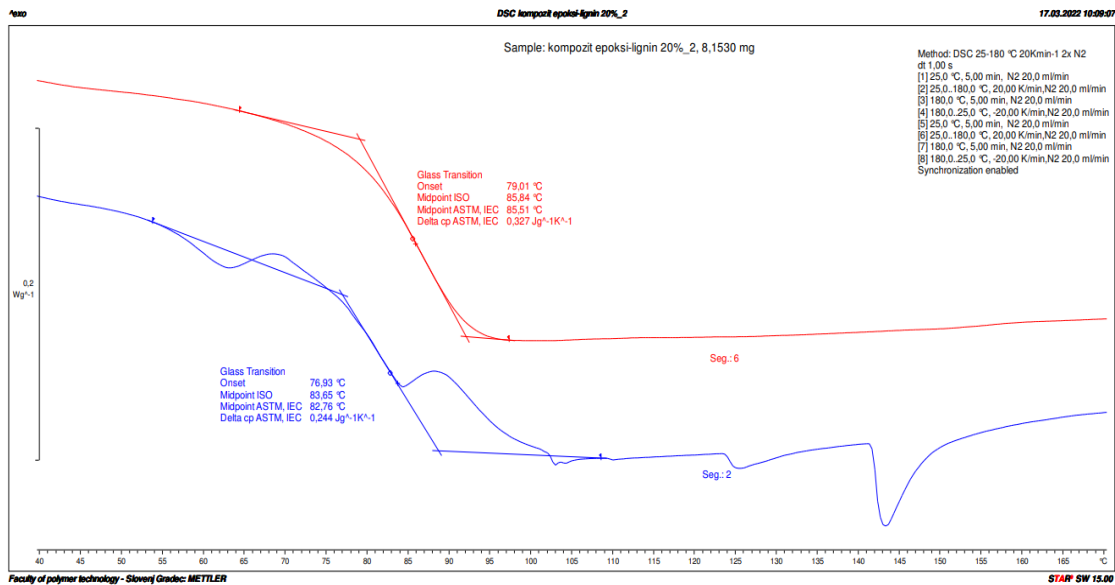
Slika 34: Graf DSC kompozit 15 %\_1



Slika 35: Graf DSC kompozit 15 %\_2

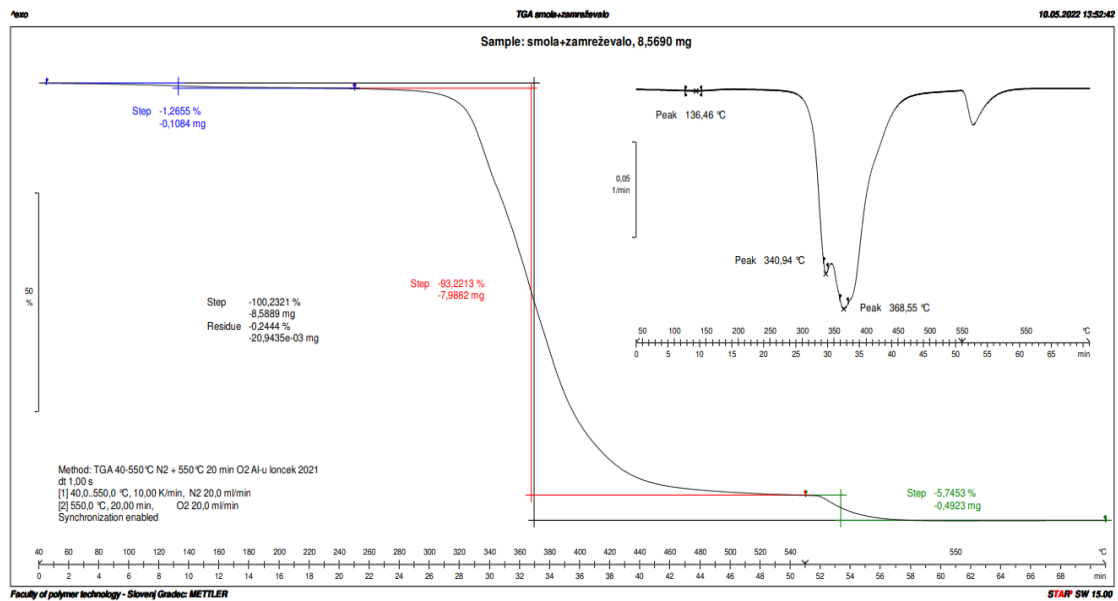


Slika 36: Graf DSC kompozit 20 %\_1

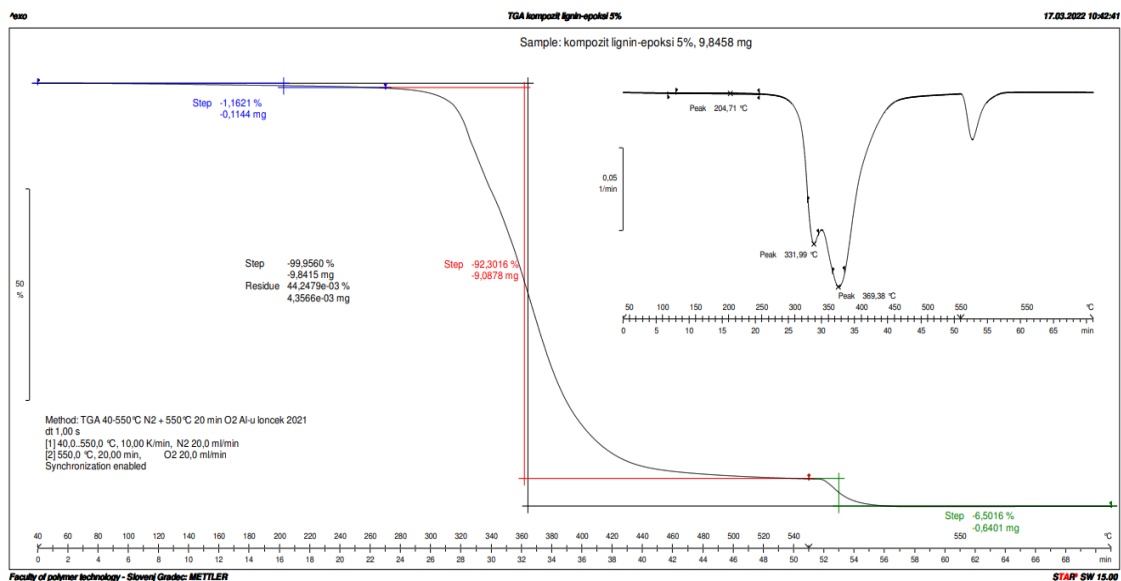


Slika 37: Graf DSC kompozit 20 %\_2

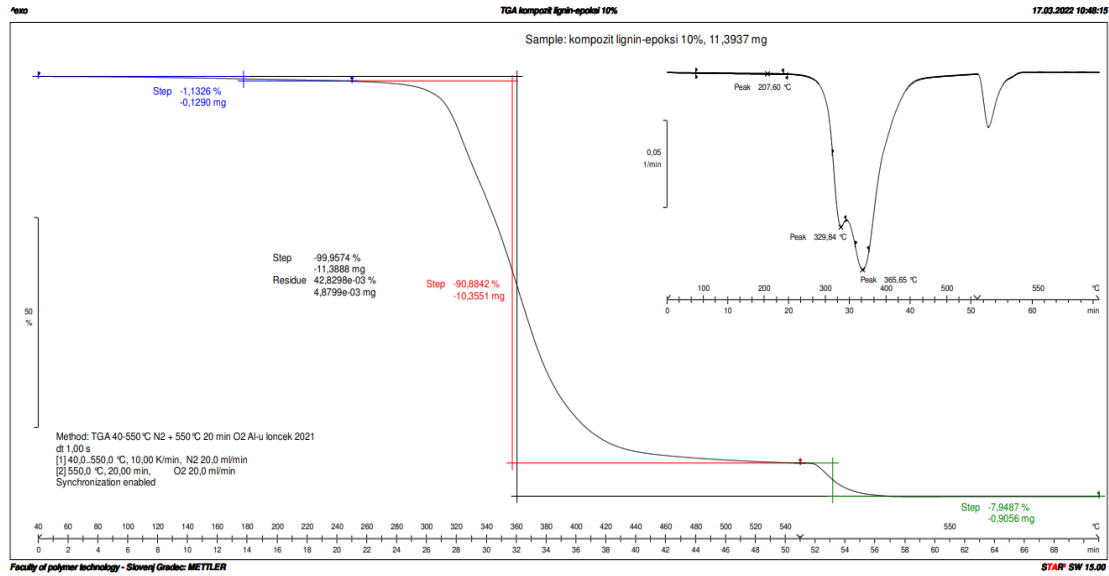
## Priloga 4: Grafi TGA



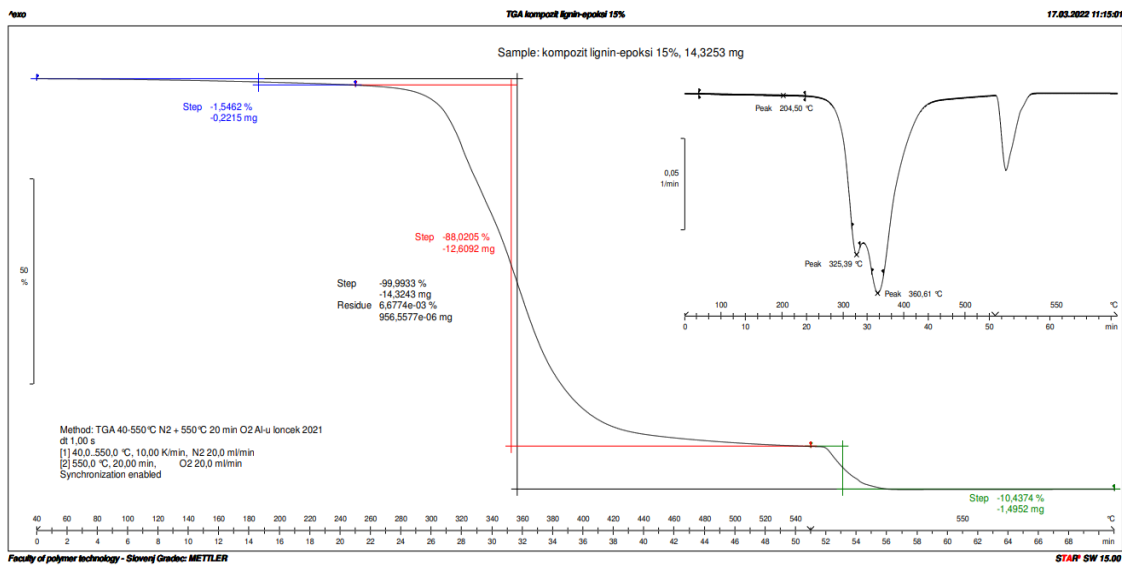
Slika 38: Graf TGA smola



Slika 39: Graf TGA kompozit 5 %

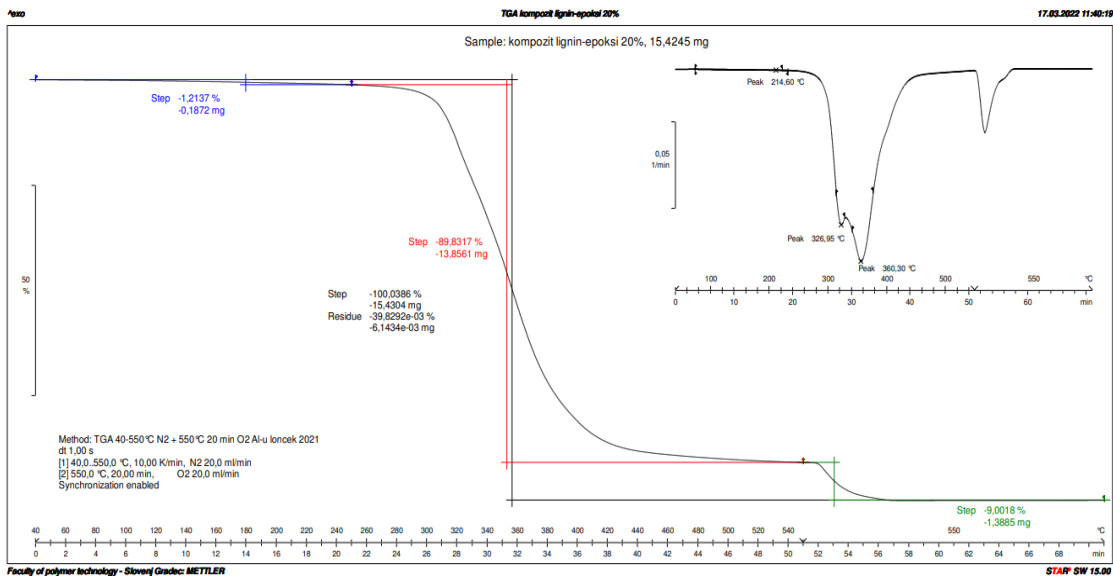


Slika 40: Graf TGA kompozit 10 %

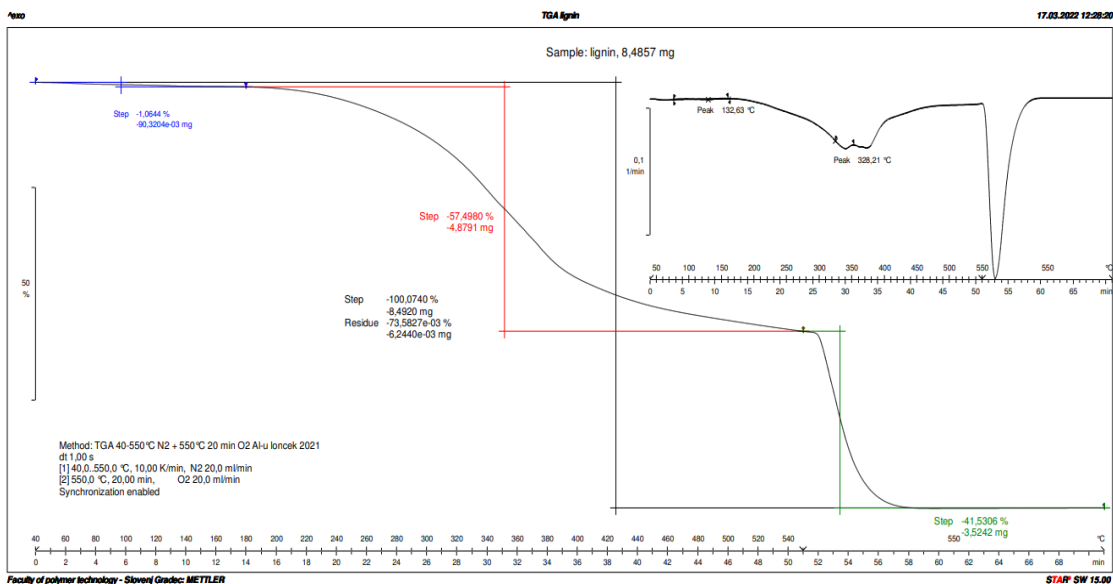


Slika 41: Graf TGA kompozit 15 %





Slika 42: Graf TGA kompozit 20 %



Slika 43: Graf TGA lignin