

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Jerneja KRANČAN

**ZAMREŽEVANJE EPOKSI-NOVOLAČNIH SMOL
Z AMINSKIM ZAMREŽEVALOM**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, december 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

ZAMREŽEVANJE EPOKSI-NOVOLAČNIH SMOL Z AMINSKIM ZAMREŽEVALOM

Diplomsko delo

Študentka: Jerneja KRANČAN
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentor: izr. prof. dr. Miroslav HUSKIĆ

Slovenj Gradec, december 2022

IZJAVA

Podpisana Jerneja Krančan 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

Za strokovne nasvete, pomoč in vodenje pri pripravi diplomskega dela se iskreno zahvaljujem mentorju,izr. prof. dr. Miroslavu Huskiću.

Posebna zahvala gre mojim družinskim članom ter prijateljem za podporo, potrpežljivost in vse vzpodbudne besede.

POVZETEK

Zamreževanje epoksi-novolačnih smol z aaminskim zamreževalom

Epoksi-novolačne smole so glicidil etri fenol-formaldehidne smole tipa novolak, ki jih sintetiziramo z reakcijo novolaka in epiklorohidrina. Kljub temu da so epoksi-novolačne smole dobro kemijsko in toplotno odporne, jih zaradi visoke viskoznosti pogosto ne moremo uporabiti v izdelavi kompozitov, zato so bolj uporabne za predelavo nizko viskozne smole. Da bi tudi novolačne smole naredili nizko viskozne, smo za epoksidacijo uporabili nizko viskozne fenolformaldehidne smole. Dobili smo nizko viskozne epoksi-novolačne smole, ki smo jih nato zamrežili z aaminskim zamreževalom, določili termično stabilnost in temperaturo steklastega prehoda. Primerjali smo dobljene rezultate nizko viskoznih epoksi-novolačnih smol s komercialno smolo na osnovi diglicidiletra bisfenola A. Ugotovili smo, da ima komercialna smola višjo temperaturo steklastega prehoda kot epoksi-novolačne smole, boljše termično stabilnost, a nekoliko slabše mehanske lastnosti. Vse izmerjene lastnosti pa so odvisne tudi od razmerja med zamreževalom in smolo.

Ključne besede:

Novolačne smole, epoksidne smole, steklasti prehod, epiklorohidrin, zamreževalo.

SUMMARY

Crosslinking of epoxy-novolac resins with an amine crosslinker

Novolac epoxy resins are glycidyl ethers of novolac-type phenol-formaldehyde resins synthesized by the reaction of novolac and epichlorohydrin. Although novolac-epoxy resins have good chemical and heat resistance, they often cannot be used to make composites because of their high viscosity. Therefore, low-viscosity resins are usually used as they are more suitable for processing. To make the novolac-epoxy resins of low viscosity, low-viscosity phenol-formaldehyde resins were used for epoxidation. Low-viscosity epoxy novolac resins were synthesized crosslinked with an amine crosslinker, and their thermal stability, glass transition temperature, and mechanical properties were determined. We compared the results of the low-viscosity epoxy novolac resins with a commercial resin based on diglycidyl ether bisphenol A. The commercial resin has a higher glass transition temperature than epoxy novolac resins, and better thermal stability, but slightly worse mechanical properties. All measured properties also depend on the ratio between the crosslinker and resin.

Keywords:

Novolac resins, epoxy resins, glass transition, epichlorohydrin, crosslinker.

KAZALO

1 UVOD	1
1.1 Opis splošnega področja dela	1
1.2 Cilji, hipoteze in omejitve	2
1.3 Metode diplomskega dela	2
2 TEORETIČNI DEL	4
2.1 Epoksidne smole	4
2.2 Fenol-formaldehidne smole	5
2.3 Epoksi-novolačne smole	6
2.4 Zamreževala in zamreževanje	7
2.4.1 Aminska zamreževala	7
2.5 Kompoziti	8
2.6 Lastnosti in uporaba	9
2.7 Karakterizacija	9
2.7.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	9
2.7.2 Termična gravimetrija (TGA)	11
2.7.3 Natezna trdnost	12
3 EKSPERIMENTALNI DEL	13
3.1 Uporabljeni materiali	13
3.2 Sinteza epoksi-novolačnih smol	13
3.3 Zamreževanje epoksi-novolačnih smol z aminskim zamreževalom	16
3.4 Epoksi ekvivalent	17
4 REZULTATI IN DISKUSIJA	18
4.1 Sinteza epoksi-novolačnih smol	18
4.2 Zamreževanje	19
4.3 Lastnosti – termična stabilnost ter temperatura steklastega prehoda	20
4.4 Mehanske lastnosti	25
5 SKLEP	26
SEZNAM LITERATURE IN VIROV	27
SEZNAM SLIK	29
SEZNAM TABEL	30
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	31
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	32

1 UVOD

1.1 Opis splošnega področja dela

Reaktivna smola ali termoset je polimer, ki se strdi z uporabo metod strjevanja, kot sta toplota ali sevanje. Postopek je nepovraten, saj uvaja polimerno mrežo, zamreženo s kovalentnimi kemijskimi vezmi. Po segrevanju, za razliko od termoplastov, termoseti oziroma duroplasti ostanejo trdni, dokler temperatura ne doseže točke, ko duroplasti začnejo razpadati. Fenolne, amino, poliestrske, silikonske, epoksi smole in poliuretani so primeri termoreaktivnih smol. Med njimi so epoksidne smole danes eden najpogostejših in široko uporabljenih duroplastov [1]. S kombinacijo različnih smol in zamreževal lahko pripravimo materiale, ki imajo mnogo različnih lastnosti in so uporabni za skoraj vse aplikacije.

Epoksidne smole so torej razred duroplastov, ki vsebujejo vsaj dve epoksidni skupini. Zagotavljajo močan oprijem, kemično odpornost in druge posebne lastnosti. Zaradi teh lastnosti se epoksidne smole uporabljajo v različnih potrošniških in industrijskih izdelkih. Uporabljajo se v gradbeništvu, kjer lahko pomagajo podaljšati življenjsko dobo zgradb in zmanjšajo potrebo po prenovi, saj se barve, ki so obogatene z epoksi smolo, hitro sušijo in zagotavljajo trajen zaščitni premaz. Uporabljajo se tudi za izdelavo kompozitnih cevi in rezervoarjev; na osnovi epoksida se v avtomobilizmu uporablja tehnologija premazov, prav tako v živilski embalaži, v letalstvu. Epoksidne smole se uporabljajo tudi kot visoko zmogljiva lepila. Lahko so trdne, tekoče ali raztopljene v topilu. Pri sobni temperaturi so te smole običajno trdne, vendar se ob segrevanju spremenijo v viskozno tekočino (z gosto, lepljivo konsistenco). Če so epoksidne smole zamrežene, so trde, odporne proti obrabi in kemikalijam, dimenzijsko stabilne, z dobrimi mehanskimi, električnimi in izolacijskimi lastnostmi [2].

Izraz "neutrjene" epoksi smole se nanaša na polimer, ki vsebuje več epoksi skupin, proizveden z reaktivnim postopkom. "Utrjene" epoksidne smole (znane tudi kot epoksi) so podvržene kemični reakciji, ki "zamreži" polimerne verige. V tem postopku se uporablja različne utrjevalce, znane tudi kot trdilci. Izraz "epoksidne smole" se lahko nanaša tako na zamrežen končni izdelek kot na nezamreženo smolo [2]. Zamreževalna sredstva so na primer alifatski amini, aromatski amini, fenoli, tioli, poliamidi, amidoamini, anhidridi, kisline in druge primerne spojine, ki odpirajo epoksi (oksidanski) obroč. Med zamreževanjem vsak vodikov atom v aminski ali drugi skupini odpre epoksi obroč in proizvede polimerno verigo. Z višanjem stopnje zamreženja narašča temperatura steklastega prehoda. Zaradi svoje 3D polimerne strukture in pogosto tudi visoke temperature steklastega prehoda (T_g) imajo epoksidi dobre mehanske in toplotne lastnosti [3]. Zamreženi epoksidi so zaradi visoke stopnje zamreženja po naravi krhki [1].

Večina epoksidnih izdelkov, ki se danes uporablja, je narejenih na osnovi smole iz bisfenola A. Medtem ko so ti epoksidi znani po svoji slabi UV odpornosti, se alifatski epoksidi v primerjavi z njimi obnesejo bolje. Poznamo še glicidilamin epoksi, ki se

uporablja v vesoljskih aplikacijah, in epoksi smole na osnovi novolaka ter nekaj drugih, ki se manj uporabljajo [4].

Novolak je vrsta fenol-formaldehidne smole (FF), ki se proizvaja z reakcijo fenolov s formaldehidom (metanalom). Z epiklorohidrinom jih lahko pretvorimo v epoksidne novolačne smole. To so visoko funkcionalne smole, ki nosijo približno dve do šest epoksi skupin na molekulo, zato po zamreževanju dobimo visoko zamrežen polimer. Bisfenol F, ki se prav tako sintetizira s pomočjo fenolov in formaldehida, lahko štejemo za najpreprostejšo obliko novolaka [4].

Epoksidne smole so na novolačni osnovi običajno zelo viskozne in je delo z njimi precej zahtevno oziroma omejeno. V diplomskem delu želimo preučiti mehanske in termične lastnosti zamreženih epoksidnih smol na osnovi fenol-formaldehidne smole z nizko viskoznostjo.

Namen diplomskega dela je sintetizirati nizko viskozne FF smole in jih zamrežiti z zamreževalom Aradur 3487 ter jim določiti mehanske lastnosti (natezni test) in termično stabilnost (TGA); z diferenčno dinamično kalorimetrijo (DSC) pa bomo določili temperaturo steklastega prehoda.

1.2 Cilji, hipoteze in omejitve

Cilj diplomske naloge je uspešno sintetizirati nizko viskozne epoksi-novolačne smole, jih zamrežiti z zamreževalom ter jim določiti lastnosti.

Pri izvedbi eksperimentalnega dela bomo poskušali potrditi dve hipotezi. Predpostavljamo, da se bodo s spreminjanjem razmerja smola/zamreževalo spreminjale mehanske in termične lastnosti ter bodo tako imele smole na osnovi nizko viskozne FF smole boljše mehanske lastnosti od smole na osnovi bisfenola A.

Na zamreževanje vpliva mnogo dejavnikov, kot so reaktivnost komponent, čas in temperatura. Reaktivnosti smol še ne poznamo, zato lahko pričakujemo težave pri zamreževanju vzorcev.

Velika hitrost zamreževanja bi lahko negativno vplivala na odplinjevanje, zato nam lahko v produktu ostanejo mehurčki, kar bi onemogočalo določitev mehanskih lastnosti.

1.3 Metode diplomskega dela

Med pripravo diplomskega dela bomo zbrali, študirali in pregledali literaturo za področje epoksidnih smol, sinteze iz novolakov ter zamreževanja z aaminskim zamreževalom.

Epoksidne smole bomo sintetizirali iz fenol-formaldehidne smole z visokim deležem dimetilenetrskih mostičkov, jih zamrežili z aaminskim zamreževalom Aradur 3487.

Smolo bomo zamrežili v silikonskih kalupih. Po končanem zamreževanju bomo pripravili testne vzorce, jih karakterizirali ter ovrednotili rezultate. Določili bomo temperaturo steklastega prehoda, nato pa še natezne lastnosti.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Epoksidne smole

Epoksidne smole so razred predpolimerov ter polimerov, ki ob reakciji s trdilci tvorijo močno, trajno snov, ki se uporablja v različnih potrošniških in industrijskih aplikacijah [2].

Prvi komercialni poskusi priprave smol iz epiklorohidrina so bili narejeni leta 1927 v Združenih državah Amerike. Prvo sintezo epoksi smol na osnovi bisfenola A pa si delita dr. Pierre Castan ter dr. S. O. Greenlee [5].

Epoksidne smole so predpolimeri z nizko molekulsko maso ali polimeri z višjo molekulsko maso, ki vsebujejo vsaj dve epoksidni skupini. Epoksidno skupino imenujemo tudi glicidilna ali oksiranska skupina. Proizvaja se široka paleta epoksidnih smol. Surovine za proizvodnjo so danes večinoma pridobljene iz nafte, čeprav so dostopni tudi nekateri viri rastlinskega izvora (glicerol, ki se uporablja za izdelavo epiklorohidrina). Epoksidne smole le redko obstajajo kot čiste snovi; spremenljiva dolžina verige je posledica reakcije polimerizacije, uporabljene za njihovo proizvodnjo [5].

Vsi epoksidi niso ustvarjeni enako, saj poznamo tudi epoksi smole na osnovi bisfenola A. Teh epoksidnih smol je od 75–90 % in se uporabljajo po vsem svetu. Poznamo tudi alifatske epoksi smole, ki se v primerjavi z vsemi drugimi družinami epoksijev veliko bolje obnesejo pod sončno svetlobo. Naslednji so glicidilamin epoksidi, ki se uporabljajo v vesoljskih aplikacijah, saj imajo odlične mehanske lastnosti in toplotno odpornost. Zadnja skupina pa so epoksidne smole na osnovi novolaka, ki so visoko zamreženi polimeri ter zelo toplotno in kemično odporni [4].

Prve epoksidne smole, ki so bile na trgu, so bile produkti reakcije bisfenola A ter epiklorohidrina, kar je še vedno glavna pot za proizvodnjo večine smol, ki se danes tržijo [6]. Lastnosti smole DGEBA so odvisne od števila ponovitev enote. Smole, ki imajo nizko molekulsko maso, so ponavadi tekoče, smole z višjo pa so ponavadi bolj viskozne ali trdne snovi [7].

Cikloalifatske epoksidne smole (CAE) so popolnoma nasičene molekularne strukture, so zelo dobro UV stabilne, temperaturno obstojne, odporne na vremenske vplive [7].

Trifunkcionalne epoksidne smole lahko pripravimo z reakcijo trimetilol propana in epiklorohidrina. Te smole so nizko viskozne, nekristalinične, lahko se strdijo pri nizkih temperaturah [7].

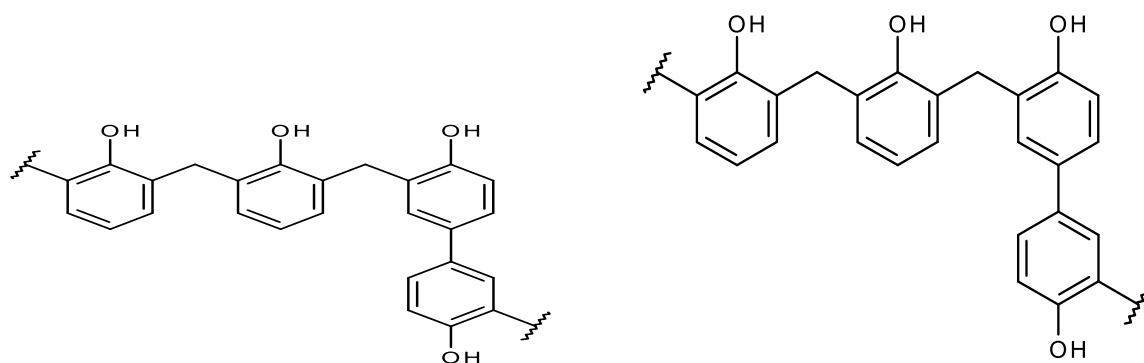
Tetrafunkcionalne epoksidne smole imajo visoko epoksi funkcionalnost in se uporabljajo v aplikacijah, kjer je potrebna odpornost na visoke temperature [7].

2.2 Fenol-formaldehidne smole

Fenol-formaldehidne smole veljajo za prve sintetične komercialno dostopne smole. Fenol-formaldehidne smole nastanejo z reakcijo med fenoli in formaldehidom. Tri glavne surovine za izdelavo fenolnih smol so fenol, formaldehid ter heksametilen tetramin. Namesto fenola se lahko uporabljajo krezoli, ksilenoli, alkilirani fenoli, a je njihova uporaba omejena zaradi fenola, ki je cenejši [8].

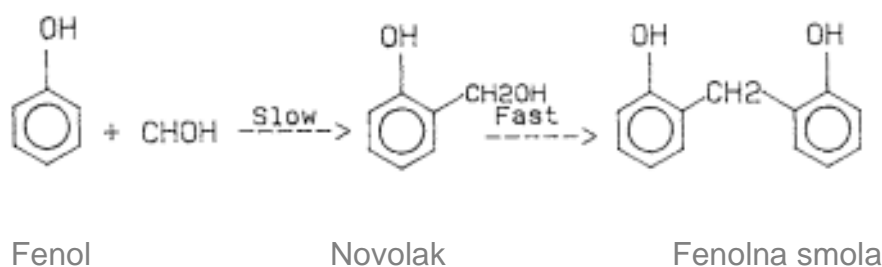
Začetek sinteze teh smol sega v leto 1872. Prvo komercialno dostopno fenolno smolo je predstavil Blumerl kot nadomestek za šelak – naravni bioadhezivni polimer (kemično podoben sintetičnim polimerom). Leo H. Baekeland je leta 1907 zamrežil fenolne smole s toploto in pritiskom. Znan je kot "oče" fenolnih smol. Nekatere smole danes nosijo trgovsko ime "Bakelite" po njegovem podjetju, ki ga je ustanovil leta 1910. Baekeland je patentiral visok pritisk in zaprt kalup za premagovanje težav nastajanja mehurčkov, plinov in pare ter polnila za premagovanje krhkosti fenolne smole [8].

Fenolne smole se pogosto uporabljajo zaradi toplotne stabilnosti, vodoodpornosti, električne izolacije ter dimenzijske stabilnosti. Fenol-formaldehidne smole delimo na novolake, ki so termoplasti, in rezole, ki so duroplasti. Smole so sintetizirane z reakcijo fenola s formaldehidom bodisi z bazičnim katalizatorjem (rezoli) ali s kislinskim katalizatorjem (novolaki) (Slika 1).



Slika 1: Shema strukture rezola (levo) in novolaka (desno) [8]

Polimerizacija fenol-formaldehidne novolačne smole poteka v prisotnosti kislinskega katalizatorja in ob prebitku fenola. Mešanico segrevamo dve do štiri ure s kasnejšim odstranjevanjem vode. Slika 2 prikazuje polimerizacijo novolačne smole [8].

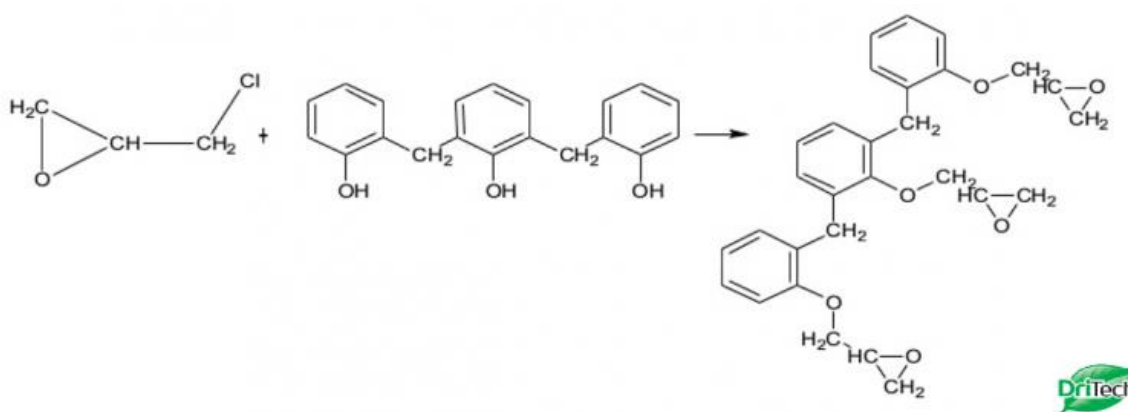


Slika 2: Polimerizacija FF novolačne smole [8]

Rezolne smole proizvajamo s polimerizacijo fenola in formalina v reaktorski posodi in jih sintetiziramo z molskim presežkom formaldehida. Kot smo omenili, jih proizvajamo v prisotnosti alkalnega katalizatorja, kot je na primer amoniak, natrijev karbonat ali natrijev hidroksid, do 100 °C približno eno uro. Polimerizacija se s hlajenjem ustavi pred točko geliranja. Produkt, ki nastane na tej točki, je vmesna rezolna fenol-formaldehidna smola. Če želimo naš produkt v trdnem stanju, ga sušimo z vakuumom tri do štiri ure. Rezolne smole, ki nastanejo, imajo reaktivne metilolne in hidroksilne skupine. Ko rezole segrevamo, nastajajo večje molekule z metilenskimi povezavami, ne da bi dodali utrjevalec, zato se imenujejo enostopenjski fenoli. Reakcija fenol-formaldehidne smole pa je tipična reakcija polikondenzacije, saj se kot stranski produkt sprošča voda. Rezolne smole imajo kratek rok uporabe oz. kratko življenjsko dobo. Na ta način se izdelujejo lepilne smole ter smole za kaširanje papirja in lesa [9].

2.3 Epoksi-novolačne smole

Epoksi-novolačne smole so glicidil etri fenolnega novolaka. Te smole so sintetizirane z reakcijo fenolnega novolaka z epiklorohidrinom. Kot produkt nastane termoplastični polimer [10]. Slika 3 prikazuje sintezo epoksi-novolačne smole.



Slika 3: Sinteza epoksi-novolačne smole [4]

Epoksi fenol novolačne smole so tekoči ali poltrdi reakcijski produkti epiklorohidrina in fenol-formaldehidnih novolakov. Združujejo visoko termično stabilnost novolakov z visoko reaktivnostjo epoksidnih smol. Te smole so znane po dobri dimenzijski stabilnosti, visoki odpornosti proti lezenju pri visoki temperaturi ter visoki kemični

odpornosti, vključno s številnimi kisljinami, bazami in topili. Po drugi strani pa so lahko te smole krhke, nimajo barvne obstojnosti in jih je zaradi relativno visoke viskoznosti težko obdelati. Te smole se uporabljajo v različnih izdelkih, vključno s strukturnimi lepili, laminati, visoko zmogljivimi kompoziti in oblikovanimi deli. Pogosto so rešitev za vesoljsko in transportno industrijo [11].

Epoksi-novolačne smole delimo na epoksi fenol novolačne smole (EPN) ter epoksi kresol novolačne smole (ECN).

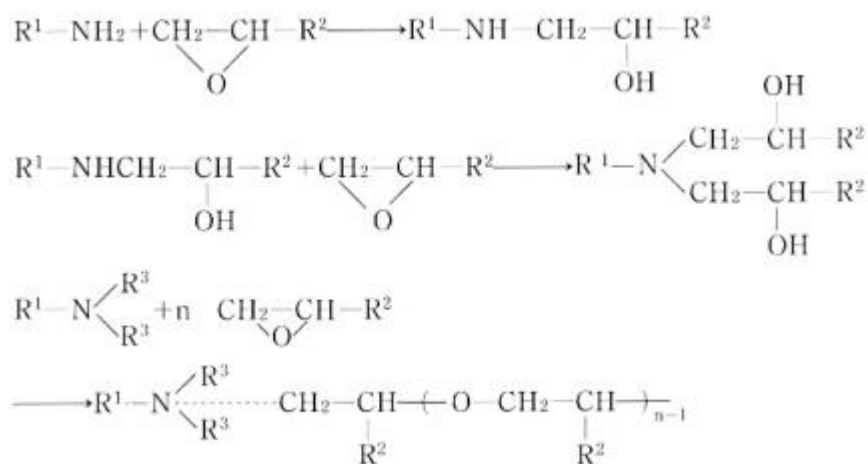
2.4 Zamreževala in zamreževanje

Z uporabo sredstev za zamreževanje se epoksidne smole pretvorijo v netopne mreže. Zamreževalna sredstva imajo vpliv na stopnjo zamreženja, viskoznost, reaktivnost; to vse pa vpliva na lastnosti zamrežene smole. Pri zamreževanju sta pomembni dve stopnji, ki nastaneta – geliranje (ko smola preide iz tekočega stanja v gumijasto) in vitrifikacija. Geliranje se nadaljuje tako dolgo, dokler se molekule ne povežejo v tridimenzionalno mrežo [10].

Pri epoksidnih smolah, ki so zamrežene z aminskimi trdilci, se temperatura steklastega prehoda giblje med 50–250 °C. Poleg tega pa imajo tudi odlično toplotno stabilnost in kemično odpornost [12].

2.4.1 Aminska zamreževala

Glede na vrste vključenih ogljikovodikov delimo aminske spojine na alifatske, aciklične in aromatske. Vsi so pomembni utrjevalci epoksi smole. Alifatski amin se lahko strdi pri sobni temperaturi, saj ima smola odlične lastnosti, njegova toplotna odpornost pa sega do 100 °C. Aromatske amine uporabljamo za doseganje večje toplotne in kemijske odpornosti. Slika 4 prikazuje zamreževanje epoksidne smole z aminskim zamreževalom. Vodik v primarnem aminu reagira z epoksidno skupino, da tvori sekundarni amin, nato lahko tudi ta reagira z drugo molekulo epoksidne smole in tako pride do premreženja. Nastali terciarni amin lahko polimerizira epoksidne skupine ali pa deluje kot katalizator za reakcijo s primarnim ali sekundarnim aminom [12].



Slika 4: Zamreževanje epoksidnih smol z aaminskim zamreževalom [12]

Zamreževalo mora imeti več kot tri aktivne atome vodika in dve amino skupini v molekuli, da strjena smola postane zamrežen polimer. Dodatek zamreževala v epoksidno smolo je optimalen, ko je število molov epoksidnih skupin enako številu aktivnih vodikov. Hitrost zamreževanja posameznih aminov je odvisna od vrste, količine amina ter vrste epoksidne smole [12].

2.5 Kompoziti

Kompozitni materiali so sestavljeni iz dveh ali več materialov z različnimi lastnostmi. Lastnosti materiala, ki ga dobimo, pa se razlikujejo od lastnosti materialov, ki ga tvorijo. Značilni kompozitni materiali, ki jih poznamo, so kompozitni gradbeni materiali, ojačane umetne mase, kovinski ter keramični kompoziti. Med polnila, ki jih uporabljamo za izdelavo kompozitnih materialov, sodijo vlakna. Poznamo jih kar nekaj; med njimi so najbolj pogoste vrste steklena, karbonska, aramidna, kremenova, borova, organska, mineralna vlakna. Poznamo različne načine izdelave kompozitov, kot so na primer s prepregom, s kalupi, z ročnim laminiranjem, z navijanjem vlaken, z vročim stiskanjem [13].

Pri epoksidnih smolah imajo pomembno vlogo prav ojačitvena vlakna. Steklo, grafit in poliaramid epoksidnim smolam izboljšajo lastnosti do te mere, da se lahko uporabljajo v številnih strukturnih aplikacijah. Z dodajanjem kovinskega prahu izboljšamo električno in toplotno prevodnost. S silicijevim dioksidom povečamo trdnost. Epoksidni kompoziti, ojačani z nanodelci, so v zadnjih letih vzbudili v industriji zelo veliko zanimanja. Ti materiali imajo visoko specifično razmerje med trdnostjo in težo, nizko gostoto ter izboljššan visok modul. Te lastnosti jim omogočajo, da tekmujejo z nekaterimi kovinami. Cilj ojačitve epoksijev je, doseči želene lastnosti ob ohranjanju nizkih stroškov. Povečanje vsebnosti polnila na splošno poveča viskoznost ter oteži obdelavo. Med drugim pa se kot modifikatorji uporabljajo tudi kavčuk ter termoplastični dodatki. Termoplastični dodatki se uporabljajo za povečanje žilavosti epoksidnih smol.

Termoplasti ne vplivajo na steklasti prehod in na modul epoksidne smole. Epoksidnim smolam so velikokrat dodani tudi zaviralci gorenja ter barve oziroma pigmenti [1].

2.6 Lastnosti in uporaba

Lastnosti epoksidnih smol so zelo dobre, zato se jih v industriji tudi močno poslužujejo. V industriji polimerov so vsestransko uporabne, saj lahko njihove lastnosti spreminjamo oziroma prilagodimo po naših željah. Lahko jih mešamo, izbiramo različna polnila, zamreževala. Smole se zamrežijo med temperaturama 5–150 °C. Med zamreževanjem pride do majhnega krčenja, imajo pa visoko trdnost in se dobro vežejo z drugimi materiali [10].

Epoksidne smole se uporabljajo predvsem v industriji plastike ter v električni in letalski industriji. Uporabljajo se tudi za zaščito betona, lesa, železa in drugih materialov. Epoksidna smola je dobro zaščitno sredstvo, saj je odporna proti obrabi, koroziji in prodiranju vlage. Uporabljajo se tudi po tleh ter za lepila. Epoksidni premazi so žilavi, prožnostni, odporni na kemijske spremembe [14].

2.7 Karakterizacija

2.7.1 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Diferenčna dinamična kalorimetrija je analitično orodje za identifikacijo različnih fizikalnih lastnosti in toplotnih prehodov polimernih materialov. To analitično orodje meri toplotne prehode, toplotno kapaciteto materiala in entalpijo. Določimo lahko termične lastnosti materialov, na primer temperaturo tališča, temperaturo steklastega prehoda, kinetiko kemijske reakcije. Med meritvijo se meri količina toplote, ki jo vzorec odda, na podlagi temperaturne razlike med vzorcem in materialom, ki ga uporabimo kot referenco. Uporaba DSC je ključnega pomena na področju karakterizacije polimernih materialov [15].

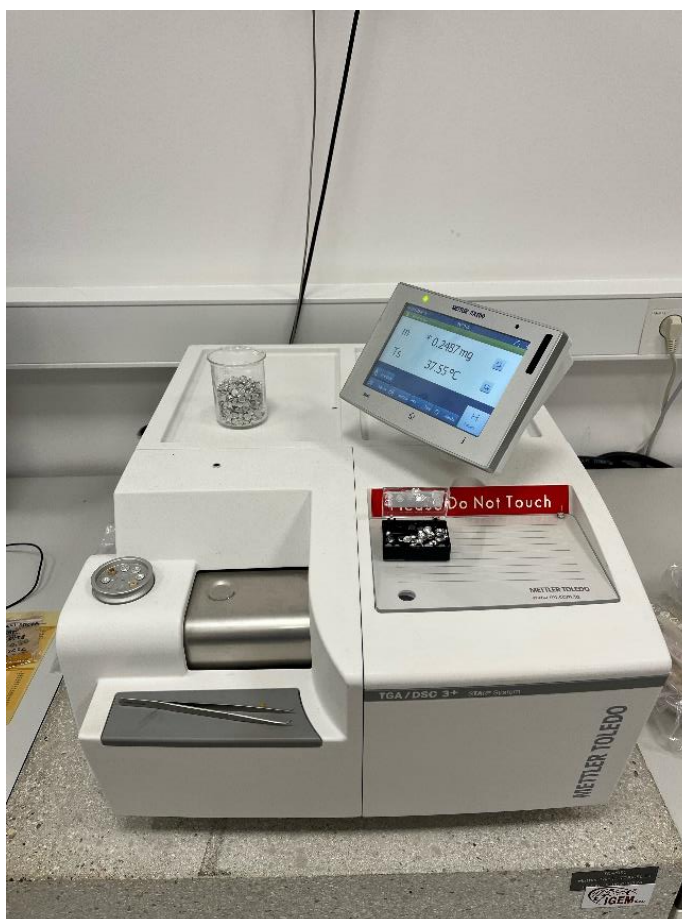
Slika 5 prikazuje DSC, ki ga uporabljamo na Fakulteti za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu.



Slika 5: Diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo DSC2

2.7.2 Termična gravimetrija (TGA)

Termična gravimetrična analiza je tehnika, pri kateri se sprememba mase snovi spremlja kot funkcija temperature ali časa, ko je vzorec izpostavljen nadzorovani temperaturi in atmosferi [16]. Naprava je sestavljena iz tehtnice za merjenje sprememb mase in peči za nadzor hitrosti segrevanja vzorca. Aparat je običajno opremljen z računalnikom, ki lahko izračuna delež ali odstotek izgube teže. Zmogljivost hitrosti segrevanja TGA se lahko spreminja od 0,1 do 200 °C/min [17]. Pri TGA analizi je razpon temperature običajno od sobne temperature do 1000 °C. Skozi tehtnico aparata teče plin, ki ustvarja atmosfero, ki je lahko interna (vsebuje pline dušik, argon ali helij), oksidacijska (vsebuje kisik) in redukcijska (plin z 8–10 % vodika v dušiku). Za polimere se redukcijska atmosfera redko uporablja. V plinu lahko spreminjamo tudi vsebnost vlage. Meritve TGA so odvisne od številnih dejavnosti, predvsem od hitrosti segrevanja in zahtevane analize [18]. S TGA določamo ostanke topil, vlago, količino polnil ter stabilnost dušika ali kisika v atmosferi. Slika 6 prikazuje TGA aparat.



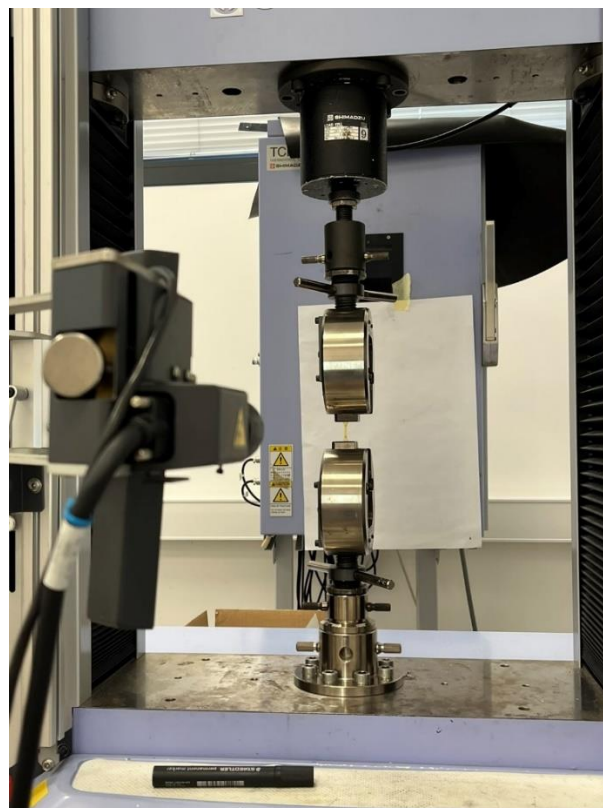
Slika 6: Termogravimetrijski analizator Mettler toledo TGA/DSC3+

2.7.3 Natezna trdnost

Natezni test je najpogostejša preizkusna metoda za določanje mehanskih lastnosti materiala, ki ga obremenimo statično, aksialno. Deformacija vzorca se uporablja za karakterizacijo krhkosti ali duktilnosti materiala ter drugih pomembnih lastnosti, kot so meja elastičnosti, meja tečenja, odstotek raztezka, natezna trdnost in žilavost. Natezna trdnost je največja izmerjena napetost, elastičnost je sposobnost materiala, da se raztegne do vrednosti napetosti, ne da bi se na materialu pokazala trajna deformacija in se potem vrne na prvotno dolžino. Meja elastičnosti je najvišja stopnja obremenitve, katero material prenese. O togosti materiala govorimo, ko se je sposoben upreti deformaciji, ko nanj deluje sila. Večjo togost kot ima material, manjša je deformacija materiala. Temu pravimo modul elastičnosti [19].

Natezni test izvedemo tako, da vzorcem najprej izmerimo debelino in širino, nato na vzorec narišemo dve črti. Vzorec namestimo v prijemala. Moramo ga pravilno namestiti v testno napravo, saj lahko drugače pride do zvijanja vzorca ali pa celo do napačnih meritev. V programu določimo hitrost testiranja. S pomočjo kamere oziroma merilca pomikov program zapisuje čas, silo in raztezek.

Spodaj (Slika 7) je prikazan trgalni stroj, s katerim ugotavljamo natezne mehanske lastnosti. Trgalni stroj se nahaja na Fakulteti za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu.



Slika 7: Trgalni stroj Shimadzu, AG-X plus

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljeni materiali

- Epiklorohidrin
- Tetrabutylamonijevbromid
- Fenol-formaldehidne smole, ki so bile sintetizirane na FTPO
- Natrijev hidroksid
- Klorovodikova kislina (37 %)
- Zamreževalo Aradur (Huntsman Advanced Materials)
- Epoksidna smola Araldite LY 564 (Huntsman Advanced Materials)
- Aceton
- Fenolftalein

3.2 Sinteza epoksi-novolačnih smol

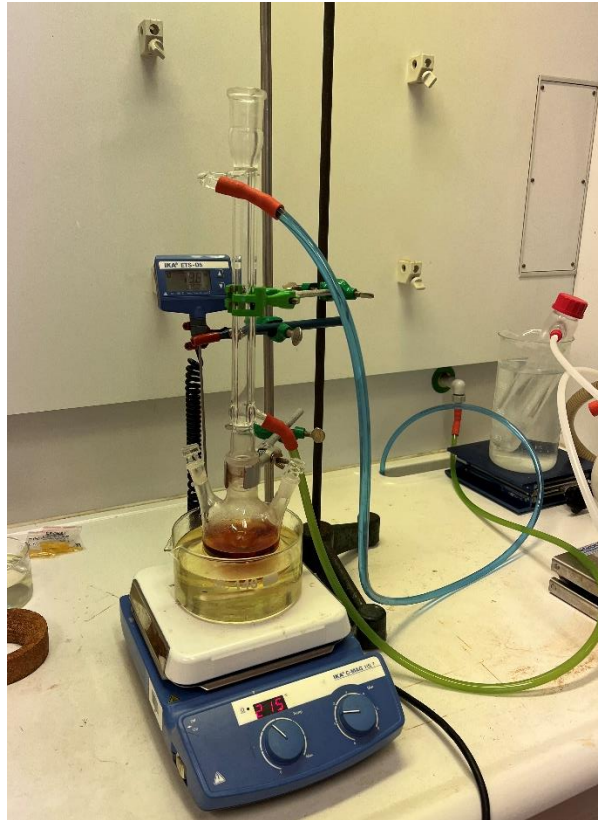
Sinteze epoksi-novolačnih smol smo se lotili tako, da smo najprej v 200 ml bučko zatehtali novolak in epiklorohidrin, nato pa smo dodali še katalizator – tetrabutylamonijev bromid. Bučko smo nato postavili v oljno kopel. Tako oljno kopel kot bučko z našo zmesjo smo opremili z magnetnim mešalčkom. Zmes smo segreti na 100 °C ter mešali tri ure. Po treh urah smo zmes ohladili na 60–65 °C ter med mešanjem dodali NaOH. Dodajali smo ga eno uro in pol. Potem smo nadaljevali z reakcijo še eno uro pri 65–70 °C. Zmes smo nato večkrat sprali z vodo, da smo odstranili nastale soli. Organsko fazo smo odstranili z rotavapiranjem. Končni produkt pa smo posušili v vakuumskem sušilniku. Sušili smo šest ur pri 60 °C, nato pa še osemnajst ur pustili delovati samo vakuum. Izkoristek reakcije smo izračunali po enačbi 1.

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

pri čemer je:

- m_p - masa produkta
- m_{teo} - teoretična masa sinteze pri 100% konverziji

Slika 8 predstavlja sintezo novolačne smole v oljni kopeli.



Slika 8: Sinteza epoksi-novolačne smole

Slika 9 prikazuje ločene plasti naše smole in soli z vodo. Vodo s soljo smo nato odlili (spiranje). To smo ponovili trikrat.



Slika 9: Spiranje z vodo – ločene plasti

Za odstranitev organske faze smo uporabili rotavapor (Slika 10).



Slika 10: Rotavapiranje

Slika 11 prikazuje sintetizirane epoksi-novolačne smole. Barva smol se je pri reakciji z epiklorhidrinom iz rdeče spremenila v oranžno oziroma rahlo rjavkasto.

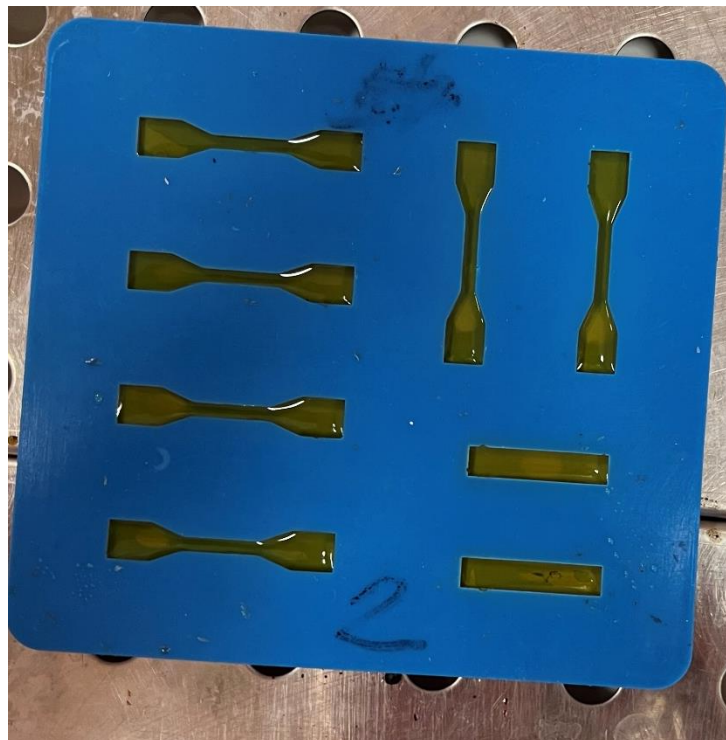


Slika 11: Sintetizirane novolačne smole

3.3 Zamreževanje epoksi-novolačnih smol z amskim zamreževalom

Zamreževanje smo izvedli z amskim zamreževalom Aradur 3487. Štiri grame sintetizirane novolačne smole smo zmešali s približno gramom in pol zamreževala. Ko smo dobro premešali, smo zmes postavili v vakuumski sušilnik, da smo odstranili mehurčke. Po odstranitvi mehurčkov smo s pomočjo injekcije zmes vlili v silikonski kalup. Morali smo biti zelo pazljivi, da pri vlivanju niso nastali zračni mehurčki. Kalupe smo pustili dve uri na sobni temperaturi, da so se malo zamrežili, nato smo jih dokončno zamrežili v sušilniku dve uri na 100 °C.

Slika 12 prikazuje silikonski kalup, v katerem smo zamreževali smolo.



Slika 12: Zamreževanje v silikonskih kalupih

3.4 Epoksi ekvivalent

Epoksi ekvivalent nam pove maso spojine v gramih, ki vsebuje en mol epoksi skupin. Epoksi ekvivalent je pomemben za določitev količine zamreževala. Določimo lahko, koliko zamreževala potrebujemo, da bo epoksidna smola popolno zamrežena [10].

Ekvivalentno maso smo določili s postopkom titracije. Najprej smo zmešali 150 ml acetona in 5 ml klorovodikove kisline (37 %). Zatehtali smo 0,4–0,5 g sintetizirane smole in jo raztopili v 10 ml zmesi, ki smo jo prej pripravili. Vse smo zmešali v 100 ml bučki in segreli v vodni kopeli na 45 °C. Zmes smo nato ohladili na sobno temperaturo ter dodali 5 ml acetona in indikator fenolftalein. Presežek HCl smo do preskoka v roza barvo titrali z 0,1 M NaOH. Epoksi ekvivalentno maso smo določili po enačbi 2.

$$EWW = \frac{m \times 1000}{(V_1 - V_2) \times c} \quad (2),$$

pri čemer je:

- EWW - 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 epoksi smolo [ml]
- c - koncentracija NaOH [mol/L]

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Sinteza epoksi-novolačnih smol

Sintezo epoksi-novolačnih smol smo naredili po postopku, ki je opisan v poglavju 3.2. Tabela 1 prikazuje opis postopka sinteze epoksi-novolačnih smol za naše vzorce. Da bomo lažje razumeli potek in rezultate, bomo namesto sinteze fenol-formaldehidnih epoksidnih smol v prihodnje uporabljali kratico FFE.

Tabela 1: Opis sinteze novolačnih epoksidnih smol

Vzorec	Opis sinteze novolačnih epoksidnih smol
I	Sinteza epoksi-novolačnih smol z novolakom, razmerje fenol : formaldehid (1 : 0,95), epiklorohidrinom, tetrabromidamonijevim sulfidom – katalizator ter NaOH
II	Sinteza epoksi-novolačnih smol z novolakom, razmerje fenol : formaldehid (1 : 0,90), epiklorohidrinom, tetrabromidamonijevim sulfidom – katalizator ter NaOH
III	Sinteza epoksi-novolačnih smol z novolakom, razmerje fenol : formaldehid (1 : 0,80), epiklorohidrinom, tetrabromidamonijevim sulfidom – katalizator ter NaOH

Sintetiziranim FFE smo določili izkoristek reakcije po enačbi 1 in epoksi ekvivalentno maso (EEW) po enačbi 2. V tabeli 2 so prikazane vrednosti izkoristkov ter EEW.

Tabela 2: Vrednost EEW in izkoristki

Vzorec	EEW	Izkoristek (%)
I	442,2	98,15
II	1183,17	97,92
III	600,39	92,61

4.2 Zamreževanje

Zamreževanje smol smo izvedli po postopku, opisanem v poglavju 3.3. Zamreževanje smol smo izvedli v treh razmerjih smola : zamreževalo, in sicer 1 : 0,30, 1 : 0,34 ter 1 : 0,38. Spodaj sta prikazani količini FFE in zamreževala (Tabela 3).

Tabela 3: Količina sintetizirane epoksidne smole in zamreževala

Vzorec	Razmerje	Količina smole [g]	Količina zamreževala [g]
I	1 : 0,30	3,9896	1,1963
	1: 0,34	4,0280	1,3630
	1: 0,38	4,0268	1,5409
II	1 : 0,30	4,0071	1,2125
	1: 0,34	4,0011	1,3662
	1: 0,38	4,0142	1,5236
III	1 : 0,30	4,0269	1,2209
	1: 0,34	4,0031	1,3650
	1: 0,38	3,9457	1,4964

Na osnovi bisfenola A smo zamrežili tudi čisto komercialno epoksidno smolo v razmerjih, ki so podana zgoraj. Podatki o količini (Tabela 4).

Tabela 4: Količina čiste epoksidne smole in zamreževala

Vzorec	Razmerje	Količina smole [g]	Količina zamreževala [g]
Čista epoksidna smola	1 : 0,30	6,0531	1,8240
	1 : 0,34	6,0787	2,0961
	1 : 0,38	6,0148	2,2547

Čiste epoksidne smole nismo mogli zamrežiti tako uspešno, kot smo pričakovali. V vzorčnih epruveh so v smoli ostali zračni mehurčki. Mehurčke smo poskusili odpraviti na mnogo različnih načinov, a pri vseh vzorcih ni uspelo. Poskusili smo z vakuumskim sušilnikom, tako da smo smolo pustili na sobni temperaturi dve uri, poskusili smo tudi s "hot gun", a mehurčkom se nismo mogli izogniti. Po večkratnem poskušanju nam je uspelo dobiti nekaj dovolj dobrih vzorcev (z zelo malo mehurčki), da smo lahko določili mehanske lastnosti.

Slika 13 (a) prikazuje neuspešno zamrežene čiste epoksidne smole, Slika 13 (b) pa uspešno zamreženo epoksi-novolačno smolo.

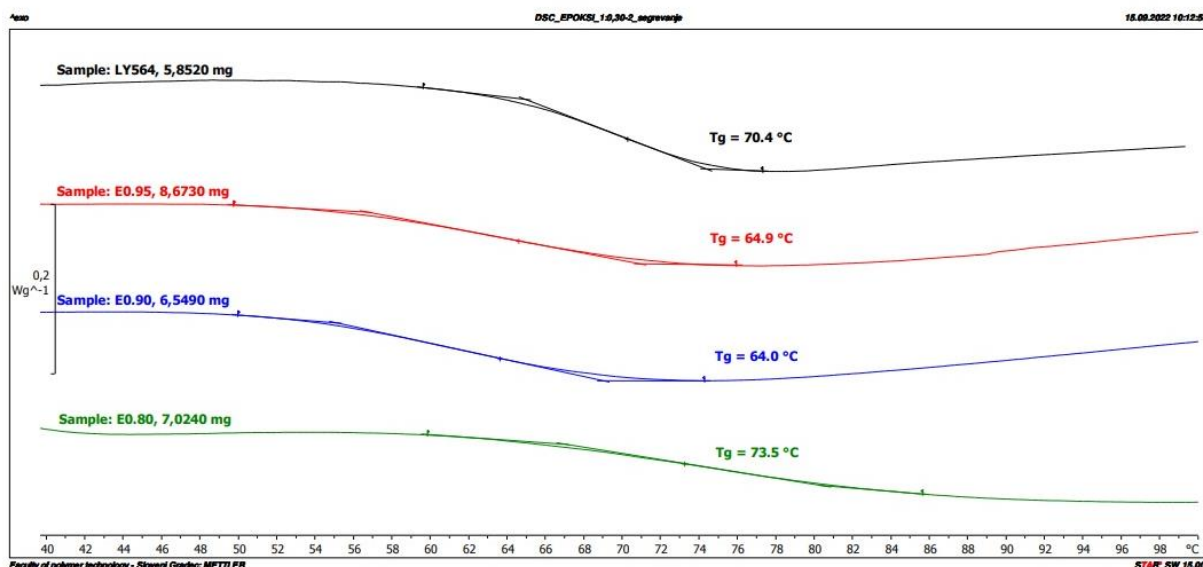


Slika 13: a) Neuspešno zamrežena čista epoksidna smola, b) Uspešno zamrežena sintetizirana epoksidna smola

4.3 Lastnosti – termična stabilnost ter temperatura steklastega prehoda

Smolam smo s pomočjo DSC določili temperaturo steklastega prehoda. Hitrost segrevanja smo nastavili na 20 °C/min. Vzorec se je najprej eno minuto temperiral pri 25 °C, nato se je segrel do 150 °C. Pri 150 °C se je ponovno temperiral eno minuto, nato pa se je ohlajal do 25 °C. Potem, ko se je ohladil se je postopek ponovil še enkrat. Vse to je potekalo v dušikovi atmosferi s pretokom dušika 20 ml/min.

Slika 14 prikazuje primer DSC termogramov za smole, ki so zamrežene z razmerjem smola : zamreževalo = 1 : 0,30. Komerzialna smola, ki jo na termogramu vidimo kot primer LY564, ima temperaturo steklastega prehoda 70,4 °C. FFE smoli, ki sta sintetizirani iz fenol-formaldehida v razmerju fenol : formaldehid = 1 : 0,95 ter fenol : formaldehid = 1 : 0,90, imata (5–6 °C) nižjo temperaturo steklastega prehoda. FFE smola, sintetizirana v razmerju fenol : formaldehid = 1 : 0,80, pa ima višjo temperaturo steklastega prehoda kot komercialna smola. Temperatura steklastega prehoda omenjene FFE smole znaša 73,5 °C.



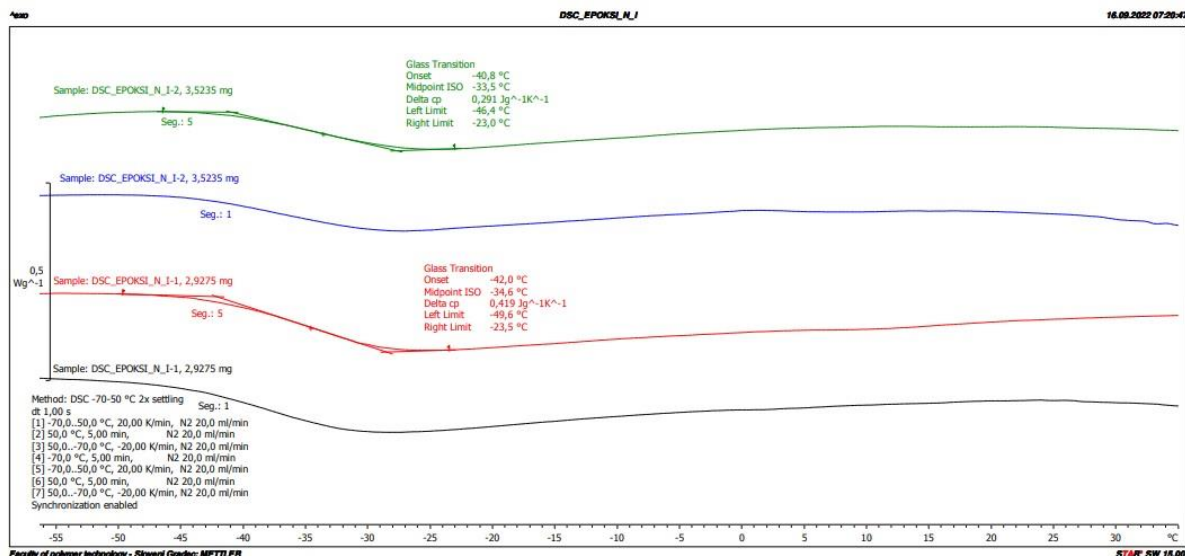
Slika 14: DSC termogram novolačne epoksidne smole zamrežene z 1 : 0,30

Ko primerjamo podatke o temperaturi steklastega prehoda (T_g) smol, opazimo, da je temperatura steklastega prehoda pri komercialni smoli ne glede na to, v kolikšnem razmerju smo jo zamrežili, višja od povprečja FFE smol. FFE smole, ki smo jih zamrežili v razmerju smola : zamreževalo = 1 : 0,38, imajo najnižje temperature steklastega prehoda, tiste, ki pa so zamrežene v razmerju smola : zamreževalo = 1 : 0,30, pa imajo najvišje temperature steklastega prehoda. Opazimo, da z višanjem količine zamreževala temperatura steklastega prehoda pada (Tabela 5).

Tabela 5: Podatki o temperaturi steklastega prehoda (T_g)

Smola	T_g (°C)		
	1 : 0,30	1 : 0,34	1 : 0,38
LY564	70,4	80,6	77,2
E0.95	64,9	64,8	62,9
E0.90	64,0	62,4	60,7
E0.80	73,5	67,7	64,5

Zanimala nas je tudi vrednost steklastega prehoda pri nezamreženih smolah, zato smo naredili še analizo tega. Na sliki 15 je prikazan termogram nezamrežene FFE smole v razmerju fenol : formaldehid = 1 : 0,95. Na termogramu je prikazana metoda, ki smo jo uporabili za analizo vseh naših vzorcev. Hitrost segrevanja je bila 20 °C/min. Opazimo, da je pri nezamreženih FFE smolah temperatura steklastega prehoda krepko nižja kot pri zamreženih. Pri tej FFE smoli vidimo, da je temperatura steklastega prehoda -33,5 °C oz. -34,6 °C. Analizo smo izvedli v dveh paralelkah; temperatura se razlikuje za dobro stopinjo.



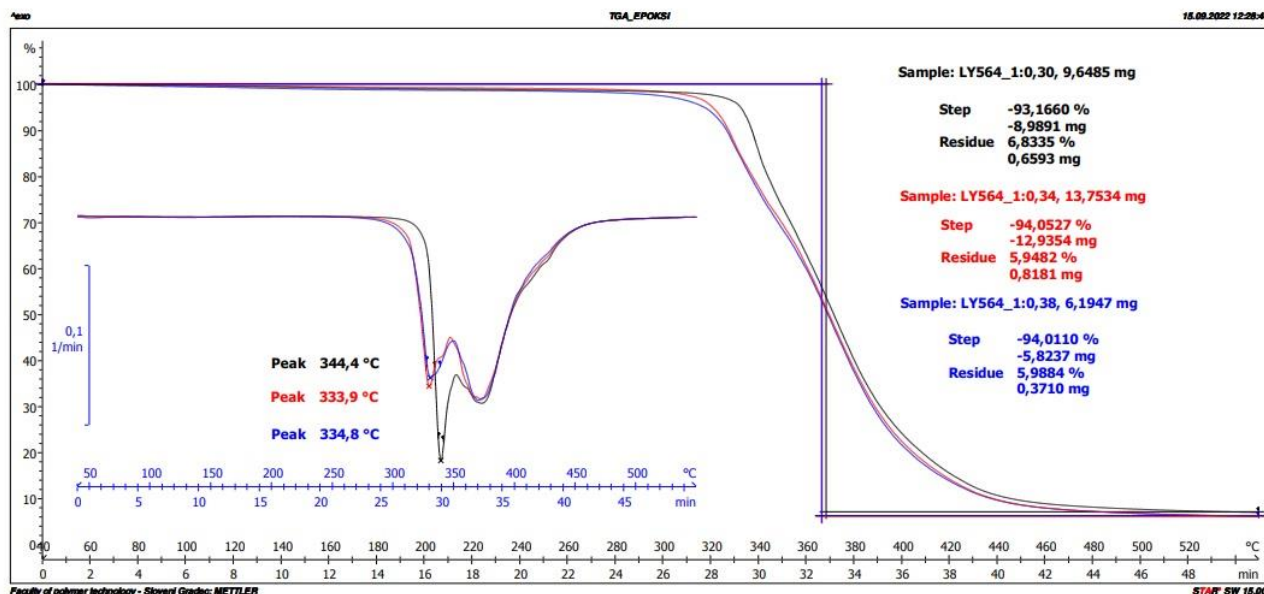
Slika 15: DSC termogram nezamrežene FFE smole I

Analizirali smo po dva vzorca enake smole (dve paralelki) ter ugotovili, da ima FFE smola, zamrežena v razmerju fenol : formaldehid = 1 : 0,8, malo višjo temperaturo steklastega prehoda kot drugi dve smoli. Tabela 6 prikazuje podatke temperatur steklastega prehoda nezamreženih FFE smol.

Tabela 6: Temperatura steklastega prehoda nezamreženih FFE smol

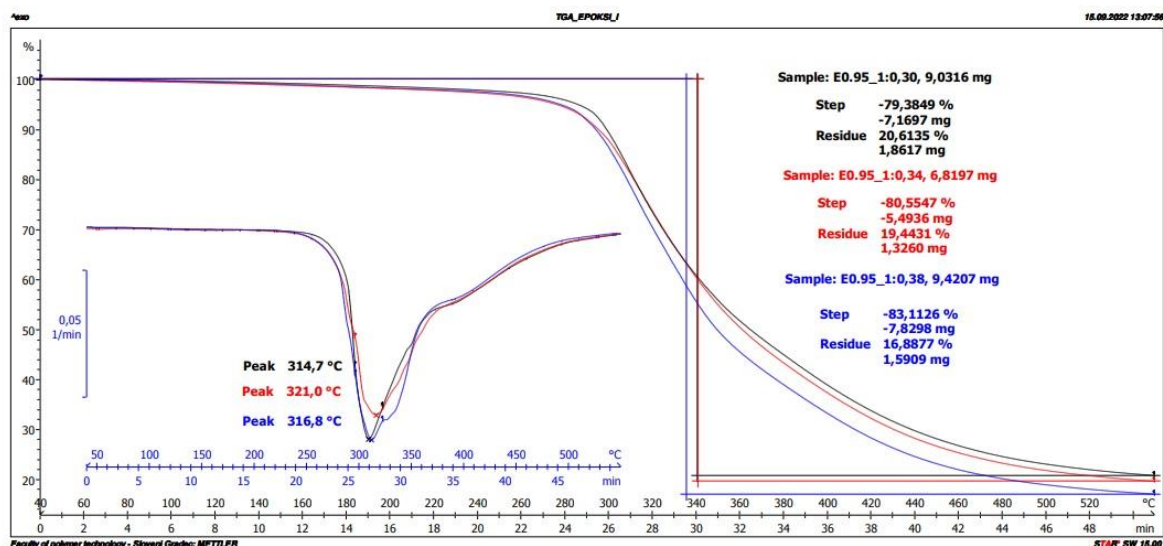
Smola	T_g (°C) – 1. paralelka	T_g (°C) – 2. paralelka
E0.95	-33,5	-34,6
E0.90	-33,3	-34,9
E0.80	-29,8	-25,1

S termogravimetrično analizo (TGA) smo smolam določili termično stabilnost. Naš vzorec smo dali v aluminijasti lonček, ter ga segrevali v dušikovi atmosferi (pretok 20 ml/min) od 40 °C do 550 °C. Segrevali smo s hitrostjo 10 °C/min. Ko se je vzorec segrel na 550 °C smo ga temperirali 10 minut v kisikovi atmosferi s pretokom 20 ml/min. Slika 16 prikazuje rezultate TGA analize komercialne epoksidne smole v vseh treh razmerjih zamreženja. Komercialna epoksidna smola, ki je zamrežena v razmerju smola : zamreževalo = 1 : 0,30, ima najmanjšo izgubo mase ter najvišjo temperaturo razpada. Smola, zamrežena v razmerju 1 : 0,34, pa ima največjo izgubo mase. Temperaturno območje največje hitrosti razpada je med 333 °C in 345 °C.



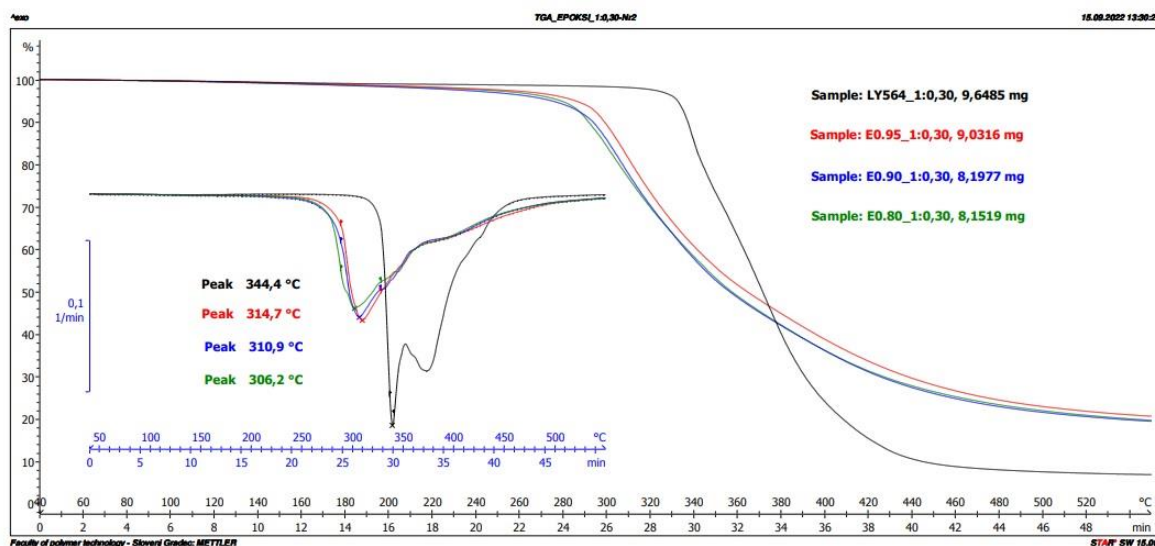
Slika 16: TGA analiza čiste epoksidne smole

Slika 17 prikazuje rezultate TGA analize zamrežene epoksi-novolačne smole v razmerju fenol : formaldehid = 1 : 0,95 v vseh treh razmerjih. Pri epoksi-novolačnih smolah je temperatura največje hitrosti razpada v območju med 314 °C in 321 °C. Izguba mase ter temperatura razpada je najnižja pri vzorcu, ki je zamrežen v razmerju smola : zamreževalo = 1 : 0,30. Opazimo, da se izguba mase stopnjuje s količino zamreževala v smoli. Največja izguba mase je pri vzorcu, ki je zamrežen v razmerju smola : zamreževalo = 1 : 0,38. Pri epoksi-novolačnih smolah opazimo, da ima najvišjo temperaturo razpada vzorec, ki je zamrežen v razmerju smola : zamreževalo = 1 : 0,34. Iz termogramov je razvidno, da se zgodi toplotni razpad pri epoksi-novolačnih smolah malo prej kot pri komercialni smoli.



Slika 17: TGA rezultati zamrežene novolačne epoksidne smole I

Slika 18 prikazuje rezultate TGA analize za vse štiri smole, zamrežene v razmerju smola : zamreževalo = 1 : 0,30. Razvidno je, da je temperatura razpada pri komercialni smoli krepko višja kot temperatura razpada pri FFE smolah. Pri FFE smolah se giblje temperatura razpada od 306–315 °C. Komerzialna smola pa ima temperaturo največje hitrosti razpada pri 344,4 °C. Da je bil dosežen razpad pri tej temperaturi, je bilo potrebnih 30 minut, medtem ko je bilo pri FFE smolah potrebnih 26–28 minut.



Slika 18: TGA rezultati zamreženih novolačnih epoksidnih smol v razmerju 1 : 0,30

Tabela 7 prikazuje podatke o spremembi mase. Opazimo, da je najbolj razpadla komercialna smola, ki ima tudi najvišjo temperaturo razpada v vseh treh razmerjih

zamreževanja. Ugotovimo lahko, da vse sintetizirane FFE smole izgubijo približno enak odstotek mase glede na razmerje smola : zamreževalo.

Tabela 7: Podatki TGA epoksidnih smol

Smola	1 : 0,30		1 : 0,34		1 : 0,38	
	Razpad (%)	T(°C)	Razpad (%)	T(°C)	Razpad (%)	T(°C)
LY564	93,2	344	93,9	334	94,0	332
E0.95	79,4	314	80,6	312	83,1	304
E0.90	80,5	317	82,1	317	83,2	316
E0.80	80,2	318	81,3	318	83,4	314

4.4 Mehanske lastnosti

Spodaj je v Tabela 8 predstavljena natezna trdnost v MPa ter raztezek pri pretrgu v procentih. Razvidno je, da imajo najboljšo natezno trdnost sintetizirane FFE smole, ki so zamrežene v razmerju smola : zamreževalo = 1: 0,34. Hitrost raztezanja je bila 1mm/min.

Tabela 8: Podatki nateznega testa

Smola	1 : 0,30		1 : 0,34		1 : 0,38	
	Natezna trdnost (MPa)	Raztezek pri pretrgu (%)	Natezna trdnost (MPa)	Raztezek pri pretrgu (%)	Natezna trdnost (MPa)	Raztezek pri pretrgu (%)
LY564	65,2	3,9	64,04	4,9	61,2	5,1
E0.95	73,9	6,12	75,5	4,7	62,6	4,5
E0.90	66,3	3,8	67,8	7,4	62,8	4,6
E0.80	60,2	5,3	72,7	6,1	59,3	5,8

5 SKLEP

Za izdelavo diplomske naloge smo uspešno sintetizirali nizko-viskozne epoksi-novolačne smole. Po sintezi smol smo jih še zamrežili z aaminskim zamreževalom Aradur 3487. Za primerjavo smo zamrežili tudi komercialno epoksidno smolo. Zamreženim smolam smo določili termično stabilnost, temperaturo steklastega prehoda ter mehanske lastnosti.

Pri analizi termičnih lastnosti in steklastega prehoda smo ugotovili, da ima komercialna smola višjo temperaturo steklastega prehoda od povprečja temperatur FFE smol. Opazili smo, da imajo smole, ki so zamrežene z večjo količino zamreževala, najnižje temperature steklastega prehoda ter največje izgube mase. Termični razpad se zgodi pri FFE smolah malenkost prej kot pri komercialni smoli. S tem lahko potrdimo našo prvo hipotezo, da se s spreminjanjem razmerja smola/zamreževalo spreminjajo mehanske in termične lastnosti.

Po opravljenem nateznem testu smo ugotovili, da imajo najboljšo natezno trdnost sintetizirane FFE smole, ki so zamrežene v razmerju smola : zamreževalo = 1 : 0,34. Povprečje meritev FFE smol nam pove, da imajo le-te malenkost boljše mehanske lastnosti od komercialne smole. Tudi naša druga hipoteza je potrjena.

V kolikor bi še naprej raziskovali to področje, bi lahko preučili še termične in mehanske lastnosti FFE smol, ki bi jih zamrežili v razmerju smola : zamreževalo = 1 : 0,25, saj menimo, da bi imele te najboljše lastnosti izmed vseh, ki smo jih obravnavali. Lahko pa bi preverili še, kako različni tipi zamreževal vplivajo na termične in mehanske lastnosti FFE smol.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] Epoxy Resin: Types, Uses, Properties & Chemical Structure, Omnexus. (2021). <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/epoxy-resins-a-to-z-technical-review-of-thermosetting-polymer> (accessed August 15, 2022).
- [2] Epoxy Resins - ChemicalSafetyFacts.org, (2021). <https://www.chemicalsafetyfacts.org/epoxy-resins/#answering-questions> (accessed August 15, 2022).
- [3] N. Radouane, A. Maaroufi, Fiber Inclusions-Based Epoxy Composites and Their Applications, in: Epoxy-Based Compos., IntechOpen, 2022. <https://doi.org/10.5772/intechopen.104118>.
- [4] Else Kymberly Teoh, Novolac, Dritech. (2021). <https://www.dritechchemicals.com/all-about-novolac-epoxy/>.
- [5] History of Epoxy Resin, FastFix. (2020). https://www.fastfix-it.com/post/history-of-epoxy-resin?gclid=CjwKCAjwyaWZBhBGEiwACslQowsubibr_PIExLjajTLuqC9e5BT8Gq-DtsKb0gFdkD3luwQyIEEudhoC2k0QAvD_BwE.
- [6] B. Ellis, Introduction to the chemistry, synthesis, manufacture and characterization of epoxy resins, in: Chem. Technol. Epoxy Resins, 1993: pp. 1–36. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2932-9_1.
- [7] 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>.
- [8] C.C. Ibeh, Phenol-Formaldehyde Resins, (1998) 23–71.
- [9] A. Pizzi, C.C. Ibeh, Phenol–Formaldehydes, Handb. Thermoset Plast. (2014) 13–44. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3107-7.00002-6>.
- [10] T. Kovše, Sinteza novolačnih epoksidnih smol : magistrsko delo | WorldCat.org, (2021). <http://www.worldcat.org/title/1303259698> (accessed September 21, 2022).
- [11] Epoxy Phenol Novolac Resins (EPN), CROW. (2013). <http://polymerdatabase.com/PolymerBrands/EPN.html>.
- [12] O. Hara, Curing Agents for Epoxy Resin, 1993.
- [13] M. Kutz, skillME Composite materials – Learning materials, (2016).
- [14] Claud R. Erickson, Uses of Epoxy Resins, Am. Water Work. Assoc. (1961). <https://booksc.org/ireader/49442641> (accessed September 24, 2022).
- [15] A.S. Mukesh Kumar Singh, Characterization of Polymers and Fibres, 2021. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128239865000063>.
- [16] M.K. Singh, A. Singh, Thermal characterization of materials using differential scanning calorimeter, in: Charact. Polym. Fibres, 2022: pp. 201–222. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-823986-5.00006-3>.

-
- [17] S. Ebnesajjad, Surface and Material Characterization Techniques, Handb. Adhes. Surf. Prep. Technol. Appl. Manuf. (2011) 31–48. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4461-3.10004-5>.
- [18] R.B. Prime, H.E. Bair, S. Vyazovkin, P.K. Gallagher, A. Riga, Thermogravimetric Analysis (TGA), Therm. Anal. Polym. Fundam. Appl. (2008) 241–317. <https://doi.org/10.1002/9780470423837.CH3>.
- [19] Quality Magazine, Tensile Testing Principles: Fundamentals, Methods and Challenges | 2018-08-01 | Quality Magazine, Qual. Mag. (2018). <https://www.qualitymag.com/articles/94867-tensile-testing-principles-fundamentals-methods-and-challenges> (accessed August 15, 2022).

SEZNAM SLIK

Slika 1: Shema strukture rezola (levo) in novolaka (desno) [8].....	5
Slika 2: Polimerizacija FF novolačne smole [8]	6
Slika 3: Sinteza epoksi-novolačne smole [4]	6
Slika 4: Zamreževanje epoksidnih smol z aaminskim zamreževalom [12]	8
Slika 5: Diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo DSC2	10
Slika 6: Termogravimetrijski analizator Mettler toledo TGA/DSC3+	11
Slika 7: Trgalni stroj Shimadzu, AG-X plus.....	12
Slika 8: Sinteza epoksi-novolačne smole	14
Slika 9: Spiranje z vodo – ločene plasti	14
Slika 10: Rotavapiranje	15
Slika 11: Sintetizirane novolačne smole	16
Slika 12: Zamreževanje v silikonskih kalupih.....	17
Slika 13: a) Neuspešno zamrežena čista epoksidna smola, b) Uspešno zamrežena sintetizirana epoksidna smola	20
Slika 14: DSC termogram novolačne epoksidne smole zamrežene z 1 : 0,30	21
Slika 15: DSC termogram nezamrežene FFE smole I.....	22
Slika 16: TGA analiza čiste epoksidne smole.....	23
Slika 17: TGA rezultati zamrežene novolačne epoksidne smole I.....	24
Slika 18: TGA rezultati zamreženih novolačnih epoksidnih smol v razmerju 1 : 0,30	24

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Opis sinteze novolačnih epoksidnih smol	18
Tabela 2: Vrednost EEW in izkoristki	18
Tabela 3: Količina sintetizirane epoksidne smole in zamreževala	19
Tabela 4: Količina čiste epoksidne smole in zamreževala	19
Tabela 5: Podatki o temperaturi steklastega prehoda (T_g).....	21
Tabela 6: Temperatura steklastega prehoda nezamreženih FFE smol	22
Tabela 7: Podatki TGA epoksidnih smol	25
Tabela 8: Podatki nateznega testa	25

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

m - masa

V_1 - volumen porabljene NaOH za vzorce s FFE smolami

V_2 - volumen porabljene NaOH za vzorec komercialne smole

c - koncentracija NaOH

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

FTPO - Fakulteta za tehnologijo polimerov

FF - fenolformaldehid

TGA - termična gravimetrija

DSC - diferenčna dinamična kalorimetrija

CAE - cikloalifatska epoksidna smola

ECN - epoksi kresol novolačne smol

EPN - epoksi fenol novolačne smole

FFE - fenolformaldehidne epoksidne smole

T_g - steklasti prehod

EWV - epoksi ekvivalentna masa [g/mol]