

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Maruša JURŠE

**PRIPRAVA IN KARAKTERIZACIJA MEŠANIC
PA6 IN NOVOLAČNE FENOLNE SMOLE**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2023

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

PRIPRAVA IN KARAKTERIZACIJA MEŠANIC PA6 IN NOVOLAČNE FENOLNE SMOLE

Diplomsko delo

Študentka: Maruša JURŠE

Študijski program: Tehnologija polimerov

Mentor: izr. prof. dr. Miroslav HUSKIĆ

Slovenj Gradec, september 2023

IZJAVA

Podpisana Maruša Jurše 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 mentorju izr. prof. dr. Miroslavu Huskiću za vodenje skozi proces pisanja diplome. Prav tako bi se rada zahvalila asist. Rebeki Lorber in laborantu Rajku Bobovniku, ki sta mi nudila pomoč pri izvedbi praktičnega dela diplomskega dela.

POVZETEK

Priprava in karakterizacija mešanic PA6 in novolake fenolne smole

V okviru diplomskega dela smo v dvopolžnem ekstruderju pripravili mešanice poliamida 6 (PA6) in fenol-formaldehidne smole tipa novolak v masnem razmerju 90 : 10, 80 : 20 ter 70 : 30. Z injekcijskim brizganjem smo nabrizgali testne epruvete, ki smo jih uporabili za karakterizacijo mehanskih lastnosti. Viskoelastične lastnosti ter mešljivost PA6 in mešanic smo določili z dinamično mehansko analizo. Z dinamično diferenčno kalorimetrijo smo opazili, da se z višanjem vsebnosti novolaka viša tudi temperatura steklastega prehoda mešanic. Na trgalnem stroju smo zasledili povišanje vrednosti nateznih in upogibnih lastnosti PA6 z dodatkom novolaka ter znižanje udarne žilavosti. Z infrardečo spektroskopijo smo določili značilne karakteristične vezi PA6 in novolaka. Amidno vez -CONH smo zasledili pri absorpcijskem pasu 1541 cm^{-1} , fenolni obroč novolaka pa pri 1202 cm^{-1} in 1512 cm^{-1} . S termogravimetrično analizo smo spremljali izgubo mase glede na temperaturo zaradi vlage in razpada metilenskih vezi novolaka. Opazili smo, da se PA6 z dodatkom novolaka zmanjša termična stabilnost.

Ključne besede:

Poliamid 6, novolak, karakterizacija, priprava, mešanice.

SUMMARY

Preparation and characterisation of mixtures of PA6 - Novolac resin blends

As part of the thesis, mixtures of polyamide 6 (PA6) and phenol-formaldehyde resins of the novolac type were prepared in a twin screw extruder in the ratio of 90:10, 80:20 and 70:30. Test tubes were injected by injection moulding, which were used to characterize the specimen properties. The viscoelastic properties and miscibility of PA6 and mixtures were determined by dynamic mechanical analysis. Using dynamic differential calorimetry, we observed that as the novolac content increases, so does the glass transition temperature of the mixtures. On the tearing machine, we observed an increase in the value of the tensile and bending properties of PA6 with the addition of novolac and a decrease in impact toughness. The characteristic bonds of PA6 and novolac were determined by infrared spectroscopy. The amide bond -CONH was detected at the absorption band of 1541 cm^{-1} and the phenolic ring of novolac at 1202 cm^{-1} and 1512 cm^{-1} . Thermogravimetric analysis was used to monitor the production of the mass depending on the temperature due to moisture and the breakdown of the methylene bonds of the novolac. We noticed that the thermal stability of PA6 decreases with the addition of novolac.

Keywords:

Polyamide 6, novolac, characterization, preparation, mixtures.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
2	TEORETIČNI DEL	2
2.1	Poliamid 6	2
2.1.1	Sinteza	2
2.1.2	Lastnosti PA6	4
2.1.3	Vpliv vlage na poliamid 6	5
2.1.4	Uporaba PA6	6
2.2	Fenolformaldehidne smole	7
2.2.1	Novolaki	8
2.2.2	Rezoli	9
2.2.3	Uporaba	10
2.2.4	Modifikacija poliamida 6 s fenolformaldehidnimi smolami	11
2.3	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	12
2.4	Dinamična mehanska analiza (DMA)	13
2.5	Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)	14
2.6	Merjenje udarne žilavosti	15
2.7	Merjenje nateznih in upogibnih lastnosti	16
2.8	Termogravimetrična analiza (TGA)	17
3	EKSPERIMENTALNI DEL	19
3.1	Materiali	19
3.2	Priprava mešanic na dvopolžnem ekstruderju	19
3.3	Brizganje testnih vzorcev	19
3.4	DSC analiza	21
3.5	DMA analiza	21
3.6	FTIR analiza	21
3.7	Merjenje udarne žilavosti	22
3.8	Merjenje nateznih in upogibnih lastnosti	22
3.9	Termogravimetrična analiza	22
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	23
4.1	Rezultati DSC analize	23
4.2	Rezultati DMA analize	24
4.3	Rezultati FTIR analize	26
4.4	Rezultati nateznega preizkusa	28
4.5	Rezultati upogibnega preizkusa	28
4.6	Rezultati merjenja udarne žilavosti	29
4.7	Rezultati termogravimetrične analize	29
5	SKLEP	32
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	33
	SEZNAM SLIK	36

SEZNAM TABEL	37
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	38
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	39

1 UVOD

Novolachna smola je linearni polimer, proizveden z reakcijo aldehida oziroma formaldehida in fenola, pri kateri je fenol v stehiometričnem prebitku. Novolake si lahko predstavljamo kot polifenole (to so polimeri, ki imajo hidroksilne skupine, vezane neposredno na ogljikove atome aromatskega obroča), ki niso zamreženi. Imajo molekulsko maso od 200 do 5000 in temperaturo steklastega prehoda od 45 °C do 70 °C. Novolaki spadajo med termoplastične polimere, kar pomeni, da se ob segrevanju stalijo, vendar ne zamrežijo. Za razliko od rezolov novolachne smole potrebujejo zamreževalo, da nastane netopen, netaljiv produkt [1].

Poliamid 6 je polimer, sestavljen iz dolgih verig, ki vsebujejo amidno enoto (-CONH-). Je žilav, visoko zmogljiv polimer z visoko odpornostjo proti obrabi ter odpornostjo na vremenske dejavnike. Sintetiziramo ga s polimerizacijo kaprolaktama z odpiranjem obroča. Poliamidi 6 so v svoji življenjski dobi večkrat izpostavljeni okolju z različno relativno vlažnostjo. Vlaga vpliva na fizikalne lastnosti, morfologijo in strukturo poliamida 6, saj je higroskopičen [2].

Dodatek novolaka poliamidu 6 zmanjša absorpcijo vode in toplotno stabilnost, poveča kemično odpornost ter poviša mehanske lastnosti, kot so elastični modul, togost, odpornost proti lezenju. Mešanice poliamida 6 in novolaka imajo nižjo udarno žilavost kot pa sam poliamid 6 [2].

Mešanicam poliamida 6 in novolaka lahko dodamo praškasta in vlaknasta polnila ter druge aditive, ki jih lahko izberemo iz široke palete organskih in anorganskih materialov. Kompozite je mogoče uporabiti v različnih procesih oblikovanja, kot so postopki brizganja, stiskanja, ekstrudiranja in pultruzije. Ti materiali se lahko uporabljajo kot strukturni adhezivi [3].

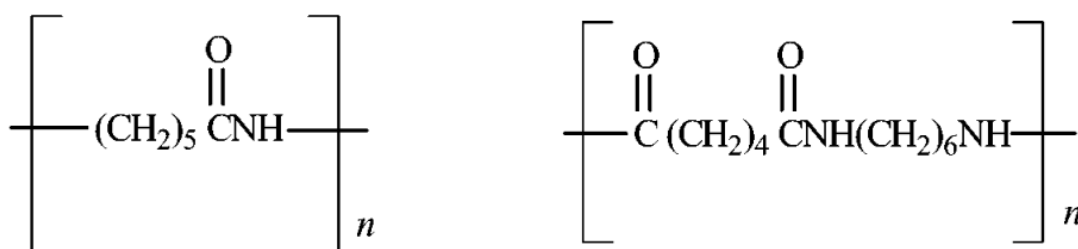
V okviru diplomske naloge smo pripravili mešanice v različnih razmerjih novolaka in poliamida 6 na dvopolžnem ekstruderju, nabrizgali testne epruvice ter okarakterizirali mehanske in termične lastnosti. V diplomski nalogi želimo ugotoviti, kakšen vpliv ima dodatek fenolformaldehidne smole tipa novolak k higroskopsnemu poliamidu 6, na mehanske lastnosti ter na temperaturo steklastega prehoda.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Poliamid 6

Poliamid so prvič predstavili na trgu v poznih tridesetih letih prejšnjega stoletja. Podjetje DuPont je razvilo poliamid 66 kot prvo sintetično vlakno s široko paleto uporabe. Kmalu zatem je okoli leta 1939/1940 poliamid 6 predstavilo podjetje I. G. Farbenindustrie v Nemčiji [4].

Glavna značilnost poliamida je, da vsebuje amidno skupino (-CONH-) v glavni verigi polimera. Na sliki 1 sta prikazani kemijski strukturi poliamida 6 in poliamida 66. Poliamide lahko razdelimo v tri kategorije – aromatske, alifatske ter mešane. Poliamide običajno prepoznamo po številu ogljikovih atomov v monomeru. Pogosto sta potrebna dva monomera, diamin in dikarboksilna kislina. Posledično se poliamidi razlikujejo po dveh številkah: prva ustreza številu ogljikovih atomov v diaminu, druga pa v dikarboksilni kislini. Karboksilne in aminske skupine lahko najdemo tudi v istem monomeru. V tem primeru je ime definirano z eno številko, podobno kot pri poliamidu 6 in poliamidu 11 [5].

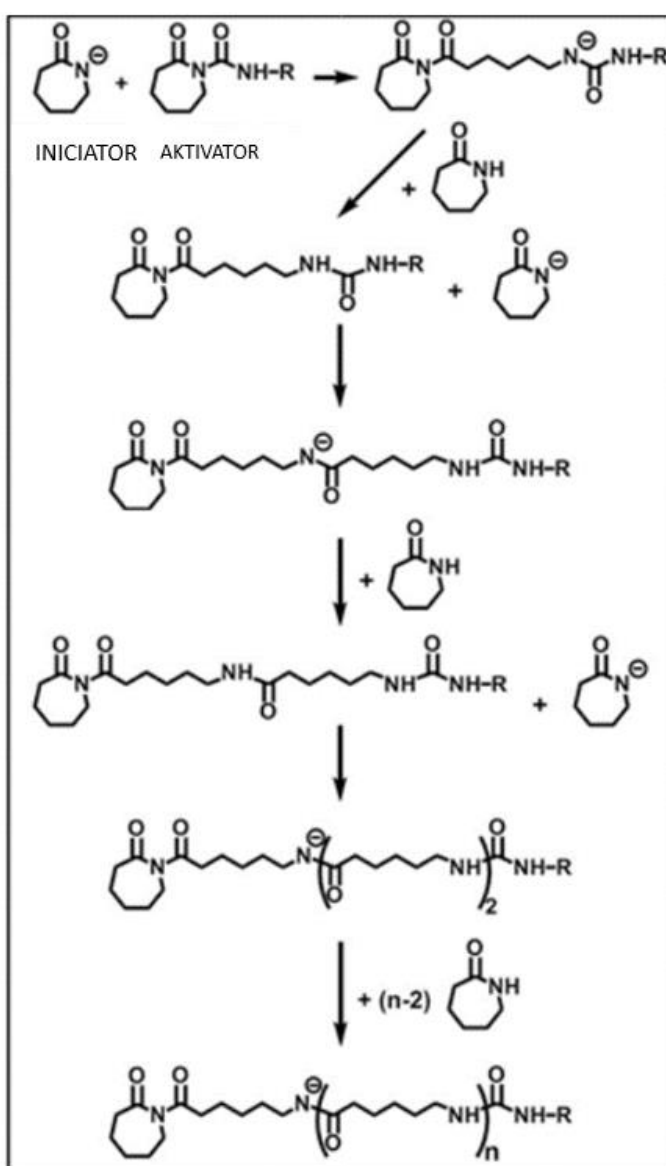


Slika 1: Kemijska struktura poliamida 6 (levo) in poliamida 66 (desno) [6]

2.1.1 Sinteza

PA6 se proizvaja s polimerizacijo kaprolaktama z odpiranjem obroča (ROP). PA6 je primarno izdelan s segrevanjem kaprolaktama na 250 °C in dodajanjem približno 4 % vode. V kaprolaktamu je prisotna karbonilna skupina in ko so prisotne molekule vode, kisik te karbonilne skupine reagira s protonom iz molekule vode. Zaradi tega ima atom kisika pozitiven električni naboj. Ker to ni zaželeno, se molekula prerazporedi in pusti pozitivni naboj na karbonilnem ogljikovem atomu. Nukleofil, v tem primeru hidroksilni (OH⁻) preostanek vode, lahko nato napade ta ogljikov atom in posledično se odpre obroč molekule kaprolaktama. Nastane aminokislina, katere kislinski del prevzame vlogo vode in prisili drug obroč, da se odpre, kar povzroči polimerizacijo z odpiranjem obroča. Amidna vez znotraj vsake molekule kaprolaktama se med polimerizacijo prekine. Aktivne skupine na obeh straneh ustvarijo dve novi vezi, ko monomer postane del polimerne verige [7].

PA6 lahko polimeriziramo z anionsko polimerizacijo z odpiranjem obroča (AROP) ϵ -kaprolaktama (CL) s kombinacijami iniciatorja in aktivatorja. Najpogosteje uporabljeni iniciacijski sistemi iniciator-aktivator vključujejo kovinske laktame (npr. Na-, K-, Mg laktame) v povezavi s karbamoilkaprolaktami (CCL), kot je heksametilen-1,6-dikarbamoilkaprolaktam. Glavni koraki polimerizacije CL s takšnimi sistemi so prikazani na sliki 2. Ta postopek brez toplil s skoraj kvantitativno pretvorbo monomera brez kakršnih koli stranskih produktov lahko štejemo za enega izmed okolju prijaznih postopkov polimerizacije. Vendar pa je dobro znano, da je ta reakcija občutljiva na vodo, ki lahko zavira polimerizacijo CL z reakcijo bodisi s komponentami iniciacijskih sistemov bodisi z amidnim anionom v rastoči verigi. S polimerizacijskimi kinetičnimi preiskavami so ugotovili, da je mogoče vodo, ki je vedno prisotna CL, kompenzirati z dodajanjem ustreznih količin iniciatorja in aktivatorja [8].



Slika 2: Polimerizacija ϵ -kaprolaktama z iniciatorjem natrijevim laktatom in aktivatorjem karbamoilkaprolaktamom [8]

Večino PA6 sintetiziramo po postopku z vodo in ga takoj ekstrudiramo v granulato ali pa predemo v vlakna. Predenje PA6 poteka pri temperaturi 250 °C–270 °C (30 °C–50 °C nad temperaturo tališča). Vroči in staljeni polimer dovajamo direktno iz reaktorja v zelo majhne, okrogle šobe ekstruderja. Tako nastanejo neskončna vlakna PA6, ki gredo v zračni kanal. Ta je dolg 2m – 4m in v njem se vlakna ohladijo z zrakom. Zelo pomembno je, da je zračni tok zelo nežen in stabilen, da se neskončna vlakna ne zlepijo [9].

Sledi postopek vlečenja vlaken. Med vlečenjem, se vlakna podaljšujejo in tanjšajo, da postanejo 4- do 5-krat daljša glede na prvotno dolžino. Vzporedna usmerjenost makromolekul zagotavlja zahtevane lastnosti preje, kot je dobra natezna trdnost. Vlečenje poteka na ogrevanih rotirajočih valjih, ki se vrtijo z različnimi hitrostmi. Končana preja se neposredno navija na kolute, ki vsebujejo približno 9 kg preje. Hitrost navijanja se giblje od 2000 m/min do 4000 m/min [9].

2.1.2 Lastnosti PA6

PA6 je trden, zelo elastičen material z visoko natezno trdnostjo. Ta poliamid je kemično odporen na olja, bencin, alkohol, kisline ter razredčene in koncentrirane alkalije. Temperatura steklastega prehoda PA6 je 50 °C–60 °C, temperatura tališča pa 214 °C–220 °C [7].

V primerjavi s poliamidom 66 (PA66) ima poliamid 6 boljšo površino in videz. Poliamid 6 ima nižji modul elastičnosti kot poliamid 66 in absorbira vlago hitreje kot poliamid 66. Poliamid 6 je eden najpogosteje uporabljenih materialov in se lahko uporablja kot primerna alternativa kovini. Ima nekoliko večjo odpornost na udarce kot poliamid 66, vendar ima manjšo natezno trdnost in večjo absorpcijo vlage [10].

Prav tako je PA6 mogoče oblikovati pri približno 45 °C nižji temperaturi kot PA66 z manjšim krčenjem v kalupu, ker je nekoliko manj kristaliničen. Vse poliamide je mogoče ojačati s steklenimi vlakni, steklenimi kroglicami in ogljikovimi vlakni ter drugimi polnili, da se izboljšajo njihove mehanske in toplotne lastnosti [11].

Glavni prednosti PA6 sta njegova togost in odpornost proti obrabi. Poleg tega ima ta material odlično udarno žilavost in električne izolacijske lastnosti. PA6 je na utrujanje odporen material, kar pomeni, da se bo po deformaciji zaradi napetosti vrnil v svoje prvotne dimenzije. PA6 ni odporen na UV-svetlobo, vendar se to lahko popravi z uporabo stabilizatorjev [7].

PA6 je popolnoma brez vseh strupenih lastnosti. Ta material je kemično inerten in ga Globalno usklajeni sistem za razvrščanje in označevanje kemikalij (GHS) razglašuje za nenevarno snov. Vendar pa je PA6 lahko škodljiv, če ga nekdo nehote vdihne, saj so delci biološko obstojni in bi verjetno ostali v pljučih dlje časa, kar bi povzročilo draženje dihalnih poti. Nenamerna prebava PA6 lahko povzroči tudi zdravstvene težave, kot je gastrointestinalna blokada [7].

2.1.3 Vpliv vlage na poliamid 6

PA6 ima polarno strukturo in zaradi tega absorbira vlago. Količina absorbirane vlage je odvisna od več dejavnikov. Na absorpcijo vlage vplivajo temperatura in relativna vlažnost, čas izpostavljenosti vlagi ter debelina delcev [12].

Atom vodika v NH skupini PA6 se veže na atom kisika v CO skupini polimerne verige PA6. Ta vodikova vez je eden od razlogov, da imajo PA6 dobre toplotne in mehanske lastnosti. Prav tako se lahko kisikov atom vode veže na vodikov atom v PA6 polimerni verigi. Ta molekula vode, vezana na vodik, deluje kot plastifikator in omogoča PA6 polimernim verigam, da zlahka drsijo druga vzdolž druge. Zaradi vlage se zmanjša trdnost in togost materiala, poveča se raztezek ob pretrgu ter povečata se udarna trdnost in žilavost materiala [12].

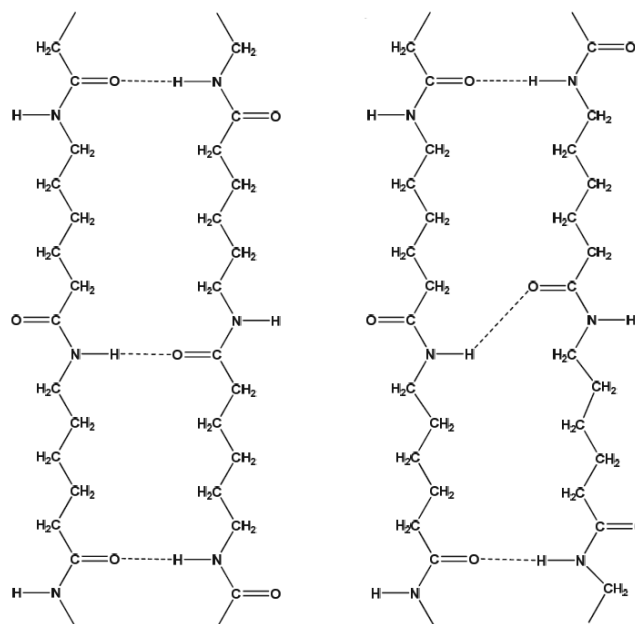
Vlago, ki se absorbira na površino materiala PA6, lahko odstranimo s 3 ali 4-urnim sušenjem. Za vlago, ki se je globlje vpila, pa je potreben daljši čas sušenja, včasih do 24 ur ali več. Da bi se ta vlaga odstranila je treba ne le prekiniti vodikove vezi, temveč pustiti dovolj časa, da molekule vode difundirajo na površino [12].

Suh poliamid običajno vsebuje 0,1%–0,3 % vlage. Pri sobni temperaturi in 50 % relativni vlažnosti lahko PA6 sčasoma absorbira 2,75 % vlage. Vsako 1 % povečanje vlage v PA6 lahko povzroči 0,2 %–0,3 % povečanje njegove dimenzije. To spremembo dimenzij je potrebno upoštevati pred toplotno obdelavo PA6 in pri uporabi izdelkov [13].

Težava pri predelavi PA6 ali katerega koli drugega vlažnega materiala je, da voda reagira s poliamidom in povzroči znižanje molske mase. To povzroča poslabšanje nekaterih mehanskih lastnosti, kot sta natezna trdnost ter žilavost in slab estetski videz [13].

PA6 je delno kristaliničen material, ki po toplotni obdelavi vsebuje urejene kristalinične dele in neurejene amorfne dele. V kristaliničnem področju so molekularne verige v cikcak konformaciji, kjer se vodikove vezi tvorijo med verigami preko amidnih vezi. V amorfnem področju je konformacija molekularne verige naključna, kjer večina amidnih vezi ne tvori vodikovih vezi in so proste. V zgodnjih študijah so kristaliničnost PA6 pogosto določili z vrednostjo gostote. Gostota PA6 je večja od gostote vode. Po absorpciji vlage se gostota PA6 poveča [14].

Pri ohlajanju iz taline PA6 običajno kristalizira v monoklinsko α -fazo in psevdoheksagonalno γ -mezofazo. Monoklinska α -faza nastane pri nizkih hitrostih ohlajanja (8 °C/s). Pri srednji hitrosti ohlajanja, kjer je hitrost ohlajanja manjša od 100 °C/s ter večja od 8 °C/s, nastane psevdoheksagonalna γ -mezofaza. Konformaciji verige α in γ sta različni, kar povzroča različen položaj H-vezi vzdolž verig, kot je prikazano na sliki 3 [15].



Slika 3: Porazdelitev H-vezi v primeru α kristalov (levo) in γ kristalov (desno) [15]

2.1.4 Uporaba PA6

Zaradi odličnih lastnosti je PA6 vsestranski material, ki ga je mogoče najti v širokem spektru aplikacij. Izdelki iz PA6 se pogosto uporabljajo v vsakodnevni uporabi, strojnih delih, avtomobilski opremi, športni opremi, oblačilih itd. Zaradi vodoodpornih in hitro sušičih lastnosti PA6 je iz tega materiala mogoče izdelati dežnike in nepremočljiva oblačila. PA6 se za izdelavo oblačil pogosto meša z naravnim tekstilom, kot je bombaž. Uporablja se za športna oblačila in bluže, obleke, nogavice ter spodnje perilo [16,17].

Na trgu pohištva se PA6 uporablja za izdelavo sedežev za stadione zaradi njegove visoko kakovostne površine, odlične odpornosti na umazanijo in staranje ter ponuja odlično alternativo polipropilenu. Najdemo ga tudi v stanovanjski opremi, kamor spadajo posteljna pregrinjala, preproge, zavese in oblazinjeno pohištvo [17,18].

Uporablja se v industrijskih aplikacijah, kot so varnostni pasovi, cevi, transportni trakovi, klinasti jermeni, strune za loparje, spalne vreče in šotori. Uporablja se za kmetijske in pomorske aplikacije, kot so tkanine za jadra, vrvi, ribiške mreže, mreže za rastline, uporablja pa se tudi za izdelavo ščetk [17].

PA6 ima zelo visoko odpornost proti prebadanju, neprepusten pa je tudi na kisik, ogljikov dioksid in arome. Zaradi vseh teh lastnosti je PA6 idealen za uporabo v embalaži za hrano (eno- ali večslojno). Na medicinskem področju se PA6 izdeluje v trdne, na vbode odporne embalaže za medicinske pretisne omote [18].

Visoka trdnost in žilavost prav tako omogočata, da PA6 postane alternativa kovinskim materialom, hkrati je lahek in cenovno dostopen, zato lahko najdemo poliamidne dele

avtomobilskih motorjev. Zaradi samomazalnih lastnosti je odlična možnost za zobnike in ležaje. PA6 je zaradi svoje električne izolacije, odpornosti proti koroziji in žilavosti izdelan tudi za električne dele z visoko obremenitvijo, kot so ohišja stikal [16].

2.2 Fenolformaldehidne smole

Fenolformaldehidne smole so v uporabi od začetka dvajsetega stoletja in veljajo za prve popolnoma sintetične polimere, ki so dosegli komercialni uspeh. Te smole segajo v leto 1872, ko je Adolf von Baeyer prvič pridobil rdečkasto rjavo neprepustno maso iz reakcije fenola s formaldehidom. Šele ko je Baekeland leta 1907 patentiral svojo metodo obdelave s toploto in pritiskom, je fenolna smola postala komercialno uspešen izdelek [1].

Fenolne smole so duroplasti, ki nastanejo s kislinsko ali bazično katalizirano reakcijo polikondenzacije med fenolom in formaldehidom. Lahko se uporabljajo tudi substituirani fenoli in drugi aldehidi, vendar se nastali produkti večinoma uporabljajo za posebne aplikacije. Pri nastajanju fenolnih smol so pomembna tri reakcijska zaporedja [1]:

- adicija formaldehida na fenol,
- rast verige ali tvorba predpolimera,
- zamreževanje.

Reakcijski mehanizem in intermediati, ki nastanejo med fenolom in formaldehidom, so zapleteni in še niso povsem razumljeni. Znano pa je, da se reakcija sproži z aktivacijskim učinkom hidroksilne skupine na fenol, ki omogoči, da se metilolna skupina (CH_2OH) veže na benzenov obroč na orto in para položajih. Obstajata dve različni vrsti predpolimerov, ki se lahko tvorijo pri proizvodnji fenolformaldehidnih smol. Ko uporabimo kislinske katalizatorje, se reakcija nagiba k nastanku linearnih novoločnih spojin, medtem ko se iz bazičnih katalizatorjev oblikujejo bolj razvejane rezolne spojine [1].

Fenolformaldehidne smole lahko najdemo v temno rjavi, črni in blede jantarni barvi. Nekateri rezoli so pred obdelavo svetle barve. Temna barva fenolformaldehidnih smol omejuje njihovo uporabo na ožjo tržno nišo. Fenolne smole so na voljo v obliki kosmičev, filmov ter v obliki tekočine in prahu [1].

Zaradi svoje krhke narave fenolformaldehidnim smolam dodajamo polnila za izboljšanje mehanskih lastnosti. Polnila, ki se najpogosteje uporabljajo za izboljšanje učinkovitosti fenolnih smol, vključujejo lesno moko, celulozo, minerale (sljudo, glino), silicijev dioksid, ogljikova in steklena vlakna, talk, naravna vlakna, sintetična vlakna, papir in aramidna vlakna [1].

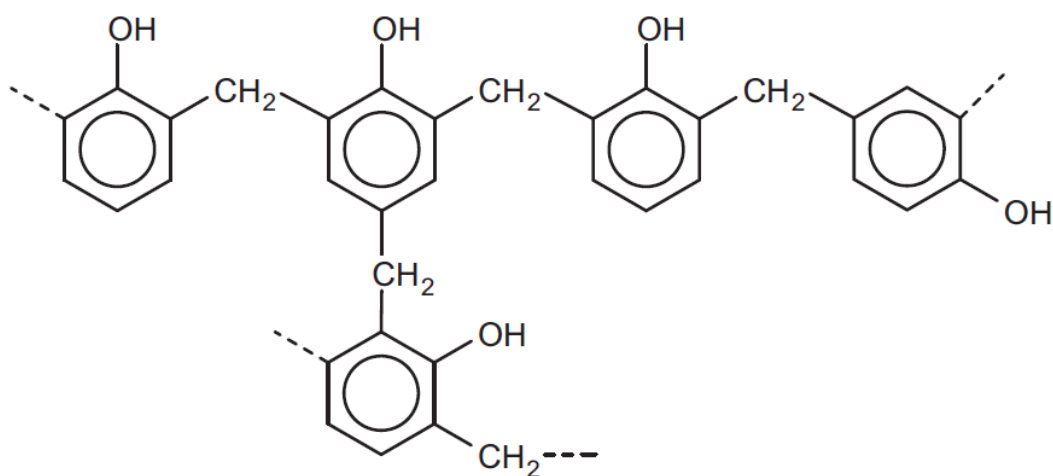
Fenolne smole imajo visoko odpornost proti deformacijam pod obremenitvijo. Upogibna trdnost fenolnih smol je od 50 do 100 MPa, tlačna trdnost pa od 170 do 210 MPa. Imajo nizko toplotno prevodnost in so dobri toplotno izolacijski materiali.

Temperatura toplotnega upogiba (HDT) za fenolne smole je približno 150 °C do 190 °C. Fenolne smole so dobri električni izolatorji. Najprimernejši so za nizkonapetostno (260 V/mm do 400 V/mm) električno izolacijo. Odporne so na običajna topila, šibke alkalije, šibke kisline, ogljikovodike in detergente, vendar niso odporne na močne alkalije in koncentrirane oksidativne kisline [19].

Fenolformaldehidne smole absorbirajo le okoli 0,03 % do 1,75 % vlage. Smole na osnovi rezola so bolj odporne na vlago. Material v razsuti praškasti obliki, ki še ni bil toplotno obdelan, po navadi absorbira več vlage v vlažnih razmerah in bo izgubil vlago ter se strdil v prostoru z nizko vlažnostjo ali suhih razmerah, kot je pozimi. Priporočljivo je, da fenole hranimo pri sobni temperaturi in pri 50 % do 60 % relativni vlažnosti. Lahko se uporabljajo zunaj, na prostem za kratka obdobja, vendar lahko dolgotrajna izpostavljenost ultravijolični svetlobi in vročini povzroči poslabšanje mehanskih lastnosti [19].

2.2.1 Novolaki

Novolaki so mešanice izomernih polifenolov različnih dolžin verige s povprečno petimi do šestimi fenolnimi jedri na molekulo. Del strukture novolake smole je prikazan na sliki 4 [20].



Slika 4: Kemijska struktura novolaka [20]

Novolake smole nima reaktivnih metilolnih skupin v svojih molekulah in zato brez zamreževalcev pri segrevanju ne more kondenzirati z drugimi molekulami novolake. Fenolni obroči so bistveno manj aktivni kot nukleofilni centri pri kislem pH zaradi hidroksilne skupine in protonacije aldehida [19].

Polimerizacija fenolformaldehidne smole tipa novolak poteka v prisotnosti kislinskega katalizatorja, kot je oksalna kislina, žveplova kislina, klorovodikova kislina, mravljinčna kislina in aromatske žveplove kisline. Najpogosteje uporabljeni sta žveplova in oksalna

kislina. V prvi fazi sta običajno fenol in formaldehid v molskem razmerju 1 : 0,8. Polimerizacija poteka s segrevanjem mešanice 2-4 ure pri refluxu, nakar se odstrani voda pri temperaturah do 160 °C. Nastali staljeni intermediat z nizko molekulsko maso se nato ohladi. Steklast material previdno zdrobimo in zmešamo s heksametilentetraminom v obliki prahu, da se proizvede kalupna masa. Heksametilentetramin je zamreževalo, zato se te smole imenujejo tudi dvostopenjske smole. Po segrevanju novolačnih smol na približno 165 °C v kalupu, se heksametilentetramin razgradi, da nastane formaldehid, potreben za končno zamreževanje. Dodatek heksametilentetramina daje smoli končno molsko razmerje fenol-formaldehid 1 : 1,5. Novolačne fenolne smole imajo neskončen rok uporabnosti pri normalnih pogojih skladiščenja [19].

Tipičen proces polimerizacije fenolformaldehidnih smol poteka v reaktorski posodi. Kondenzator omogoči kondenzacijo in odstranitev vodne pare, ki nastane zaradi reakcije fenola/formalina [19].

Znanih je več zamreževalcev za novolačne smole, vključno s formaldehidom, paraformaldehidom in heksametilentetraminom. Najpogostejši zamreževalec je heksametilentetramin, ki pri segrevanju reagira v amoniak. Zamreževalci povzročijo reakcijo zamreženja tako, da pretvorijo termoplastično novolačno smolo v netopno in netaljivo snov [20].

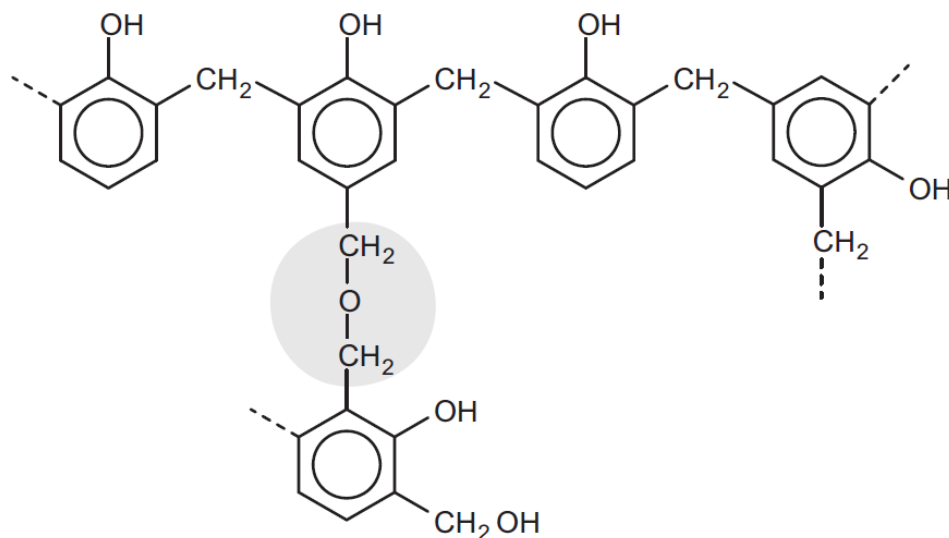
2.2.2 Rezoli

Rezolne fenolformaldehidne smole se proizvajajo s polimerizacijo (segrevanjem) fenola in formalina v reaktorski posodi v prisotnosti alkalnega katalizatorja, kot je amonijak, natrijev karbonat ali natrijev hidroksid, pri 100 °C za približno 1 uro. Običajno je 1-3 molov formaldehida za vsak mol fenola. Polimerizacija se ustavi pred točko geliranja s hlajenjem. Produkt na tej točki je intermediat rezolne fenolformaldehidne smole. Če je zaželen trden produkt, se intermediat suši pod vakuumom 3 do 4 ure, da se prepreči toplotno zamreževanje [19].

Rezolne smole imajo kratek rok trajanja, manj kot 1 leto (v večini primerov manj kot 60 dni). Imenujejo se enostopenjske fenolne smole, ker ne potrebujejo zamreževalcev, ampak le toploto. Na ta način se izdelujejo livarske smole, vezivne smole ter smole za laminiranje papirja in lesa [19].

Za rezole je mogoče dobiti širok razpon molekulskih mas in sestav, odvisno od vrste in količine katalizatorja, molskega razmerja in reakcijskih pogojev [1].

Rezolna fenolformaldehidna smola je topna v vodi in vsebuje metilolne skupine (-CH₂OH). Postopek zamreževanja do končnega duroplastnega materiala se lahko začne že s segrevanjem rezola v kalupu nad točko geliranja. Kemijska struktura je prikazana na sliki 5. Reakcija zamreževanja fenolformaldehidne smole je tipična reakcija polikondenzacije, saj se kot stranski produkt sprošča voda [19].



Slika 5: Kemijska struktura rezolne smole [20]

2.2.3 Uporaba

Fenolformaldehidne smole se uporabljajo za izdelavo različnih izdelkov, vključno z izdelki iz lesa, kot so vezane lesne plošče, inženirski les, lesnit plošče, vlaknene plošče in usmerjene iverne plošče. Drugi izdelki vključujejo izolacijo iz steklenih vlaken, laminate, abrazivne premaze, veziva za zmanjšanje trenja, pene, livarska veziva. Uporabljajo se tudi kot smole za nasičenje papirja za oljne filtre, prevleke in ročaje barvnih valjev [20].

Fenolformaldehidne smole se uporabljajo za izdelavo pen z odprtimi ali zaprtimi celicami. Takšne pene se uporabljajo predvsem za izdelavo gob za aranžiranje cvetja zaradi zadrževanja steblov v vodi. Te pene so predvsem odprtocelične (z odprtinami v celičnih stenah). Druge uporabe za fenolformaldehidne pene so goste pene, ki se uporabljajo za vložke za shranjevanje nakita in za izdelavo kalupov za protetiko nog [20].

Zaradi nizke toplotne prevodnosti so fenolne smole dobri toplotni izolatorji. Mineralna vlakna in fenolne pene, ki se uporabljajo za toplotno izolacijo so običajno v obliki vodnih disperzij, imajo nizko vsebnost trdnih snovi in temeljijo na rezolih [20].

Vlaknene, tekstilne podloge so na osnovi novolaka s približno 10 % heksametilentetramina kot zamreževalca in se uporabljajo predvsem za zvočno izolacijo. Ti izolacijski materiali iz fenolne smole imajo značilno odpornost proti ognju, majhno nastajanje dima in visoko temperaturno odpornost. Fenolne smolne pene so dobri toplotni izolatorji do 120 °C, steklena volna in kamena volna pa so dobri izolatorji do 260 °C in 385 °C [20].

Brusi in brusni papir sta glavna produkta, kjer se uporabljajo fenolne smole v vezanih in premazanih abrazivih. Leo Baekeland je leta 1909 predstavil prvo brusno ploščo, vezano s fenolno smolo. Danes so brusne plošče, vezane s fenolno smolo, najbolj priljubljena vrsta brusa. V veliki meri so zamenjali keramična brusilna kolesa, predvsem zaradi izboljšane učinkovitosti fenolnih smol. Abrazivi s fenolno smolo so bolj odporni na toploto, vodo in mehanske udarce kot druga veziva, kot sta glina v prahu in guma. Poleg tega imajo ta brusilna kolesa večjo natezno trdnost in lahko delujejo pri višjih hitrostih ter učinkoviteje odstranjujejo kovino [20].

Zaradi njihove visoke dielektrične odpornosti se fenolne smole uporabljajo za avtomobilske dele za vžig (razdelilne kape, vrhove tuljav in rotorje), dele naprav za ožičenje, odklopnike, komutatorje (enosmerne tokovne naprave, povezane z elektromotorjem ali generatorjem), nosilce ščetk in elektronske konektorje. Razredi s toplotno odpornostjo se uporabljajo za številne aparate, kot so kuhalne plošče, podnožja termostатов, avtomobilski pepelniki, ohišja stikal in priključni bloki [20].

2.2.4 Modifikacija poliamida 6 s fenolformaldehidnimi smolami

Poliamidi se pogosto uporabljajo v industriji zaradi svojih odličnih mehanskih lastnosti, kemične odpornosti in enostavnosti njihove predelave. PA6 je eden najbolj priljubljenih in množično proizvedenih poliamidov. Vendar se PA6 zlahka plastificira z vodnimi molekulami, temperatura steklastega prehoda (T_g) PA6 pa se lahko zniža pod sobno temperaturo, kar ima za posledico znižanje nekaterih mehanskih lastnosti v vlažnih pogojih. Zato je pomembno izboljšati mehanske lastnosti PA6 pod temi pogoji, da se omogoči njegova široka uporaba. Z mešanjem PA6 s polimeri, ki vsebujejo fenole, kot so fenolformaldehidna smola tipa novolak (PN), polivinilfenol in njihovi derivati lahko preprečimo absorpcijo vode in zvišamo temperaturo steklastega prehoda. Ti polimeri lahko tvorijo močne vodikove vezi med karbonilnimi skupinami PA6 in hidroksilnimi skupinami fenolov. Kvantno mehanski izračuni so pokazali, da so vodikove vezi med PA6 in polimeri, ki vsebujejo fenol, močnejše od vodikove vezi med PA6 in molekulami vode [3].

Fenolne smole imajo veliko uporab zaradi svojih odličnih lastnosti, kot so električne lastnosti, visoka toplotna stabilnost in nizka vnetljivost. Vendar imajo fenoli več pomanjkljivosti, ki omejujejo njihovo uporabnost. Fenoli so na splošno zelo krhki, zato imajo nizko udarno žilavost. Da bi odpravili ali izboljšali nekatere pomanjkljivosti fenolformaldehidnih smol uporabljamo različne modifikatorje, kot so aditivi, mehčala in polnila, ali s spreminjanjem kemijske strukture fenolov. Modifikatorji, predlagani v stroki, vključujejo različne razrede materialov, od naravnih olj do termoplastov, in se razlikujejo glede na lastnosti, ki jih je treba izboljšati. V mnogih primerih so se nekatere lastnosti izboljšale, druge pa poslabšale. Uporaba plastifikatorjev, termoplastov ali elastomerov v fenolnih smolah je bila do neke mere uspešna pri izboljšanju elastičnosti fenolnih smol. Vendar so ti materiali potrebni v velikih količinah, ki pogosto presegajo količino fenolne smole. Dodajanje teh velikih količin aditivov povzroči poslabšanje

drugih lastnosti, kot je znižanje (mehanske) trdnosti materiala, toplotne in kemične odpornosti predvsem zaradi ločevanja faz zaradi slabe kompatibilnosti med aditivi in fenolno smolo [21].

V mnogih državah je bilo opravljenih več raziskav za modifikacijo fenolformaldehidnih smol s poliamidom. Ameriški patent št. 639,831 opisuje mešanico, ki vsebuje fenolformaldehid in poliamid ter furfuralni alkohol. V ameriškem patentu št. 4,244,858 najdemo raziskavo o samougasljivi termoplastični poliamidni mešanici, ki vsebuje poliamid, alkalni in/ali amonijev polifosfat, mineralna sredstva za ojačitev in/ali polnila in fenol-aldehidno smolo. Nemški patent št. 2800467 opisuje samougasljivo termoplastično poliamidno mešanico, ki vsebuje 40 %–95 % masnega deleža poliamida, 0-50 % masnega deleža ojačitvenega sredstva in/ali polnila, 0,5 % do 20 % masnega deleža fenol-aldehidne smole, 0,2 %–12 % masnega deleža fosforil nitrida oksida in/ali prekursorjev fosforil nitrida. Na Japonskem so raziskovali mešanice, ki vsebujejo 50 %–99 % masnega deleža termoplastičnih fenolnih smol in 1–50 % masnega deleža poliamida, ki je preden iz taline ter zamrežen, da so nastala ognjevarna netaljiva vlakna [21].

2.3 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Diferenčna dinamična kalorimetrija je tehnika toplotne analize, pri kateri se toplotni tok v vzorec ali iz njega meri kot funkcija temperature ali časa, medtem ko je vzorec izpostavljen nadzorovanemu temperaturnemu programu. Ta tehnika zazna endotermne in eksotermne prehode, kot je določanje temperatur pretvorbe trdnih snovi in tekočin v odvisnosti od temperature. Je zelo zmogljiva tehnika za ocenjevanje lastnosti materiala, kot so temperatura steklastega prehoda, temperatura tališča, stopnja kristalizacije, specifična toplotna kapaciteta, postopek zamreževanja, oksidacijsko obnašanje in toplotna stabilnost [22].

Analiza DSC zagotavlja testne podatke za široko paleto materialov, vključno s polimeri, plastiko, kompoziti, lepili, hrano, premazi, farmacevtskimi izdelki, organskimi materiali, gumo, nafto, kemikalijami, eksplozivi ter biološkimi vzorci. Veliko se uporablja v raziskavah, nadzoru kakovosti in proizvodnih aplikacijah, za raziskovanje, izbiro, primerjavo materialov in za oceno učinkovitosti končne uporabe [22].

DSC analizo izvedemo tako, da najprej stehamo majhno količino vzorca (1–15 mg) in jo postavimo v lonček ter ga zapremo s pokrovom, ki ga predhodno preluknjamo. Posodico z vzorcem postavimo v temperaturno nadzorovano celico DSC. Drugi lonček brez vzorca uporabimo kot referenco. DSC analizator je prikazan na sliki 6 [22].

Vzorec nato kontrolirano segrevamo ali ohlajamo. Običajno izvedemo dve segrevanji.



Slika 6: Diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo [23]

2.4 Dinamična mehanska analiza (DMA)

Dinamična mehanska analiza (DMA) je pomembna tehnika, ki se uporablja za merjenje viskoelastičnih lastnosti materialov, kot so termoplasti, termoseti, elastomeri, keramika in kovine. V DMA se vzorec izpostavlja periodični napetosti v enem od več različnih oblik deformacije (upogibanje, napetost, striženje in stiskanje). Meri se sila kot funkcija časa, hitrosti deformacije ali temperature in zagotavlja informacije o faznih prehodih. Dinamični mehanski analizator je prikazan na sliki 7 [23].

Iz sile in deformacije dobimo togost vzorca K , z upoštevanjem geometrijskega faktorja pa izračunamo modul (E^* – kompleksni ali G^* – strižni). V t. i. linearnem viskoelastičnem območju je deformacija sorazmerna obremenitvi.

Modul izgube E'' predstavlja sposobnost materiala, da razprši energijo. Energija se razprši kot toplota [24].

Modul akumulacije energije E' ali G' predstavlja sposobnost materiala za shranjevanje vhodne mehanske energije in se zmanjšuje s povišanjem temperature. Modul akumulacije energije se običajno uporablja za določanje elastičnih lastnosti materiala na osnovi polimerov [24].

Faktor izgub $\tan \delta$ je razmerje med modulom izgub ter modulom akumulacije energije in se pogosto imenuje dušenje. Pove nam, kako bo material absorbiral energijo. Spreminja se glede na temperaturo materiala in frekvenco [24].



Slika 7: Dinamični mehanski analizator Perkin Elmer [24]

2.5 Infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transformacijo (FTIR)

FTIR je najpogostejša oblika infrardeče spektroskopije. Vse infrardeče spektroskopije delujejo na principu, da ko infrardeče (IR) sevanje prehaja skozi vzorec, se del sevanja absorbira. Zabeleži se sevanje, ki prehaja skozi vzorec. Ker različne molekule s svojimi različnimi strukturami proizvajajo različne spektre, lahko spektre uporabimo za prepoznavanje in razlikovanje med molekulami [25].

FTIR je prednostna metoda infrardeče spektroskopije iz več razlogov. Je bistveno hitrejša od starejših tehnik ter veliko bolj občutljiva in natančna [25].

FTIR spektroskopija se uporablja v organski sintezi, polimerni znanosti, petrokemičnem inženiringu, farmacevtski industriji in analizi hrane. Z drugimi besedami, ima široko paleto aplikacij, od spremljanja procesov do prepoznavanja spojin do določanja komponent v mešanici [25].

Kovalentne vezi molekule bodo selektivno absorbirale sevanje določenih valovnih dolžin, kar spremeni vibracijsko energijo v vezi. Vrsta vibracij (raztezanje ali upogibanje), ki jih povzroči infrardeče sevanje, je odvisna od atomov v vezi. Ker različne vezi in funkcionalne skupine absorbirajo različne frekvence, je vzorec prepustnosti različen za različne molekule. Spekter je zabeležen na grafu z valovno številko (cm^{-1}), zabeleženo na osi X, in zabeležena prepustnost na osi Y. FTIR spektrometer je prikazan na sliki 8 [25].



Slika 8: FTIR spektrometer Perkin Elmer [26]

2.6 Merjenje udarne žilavosti

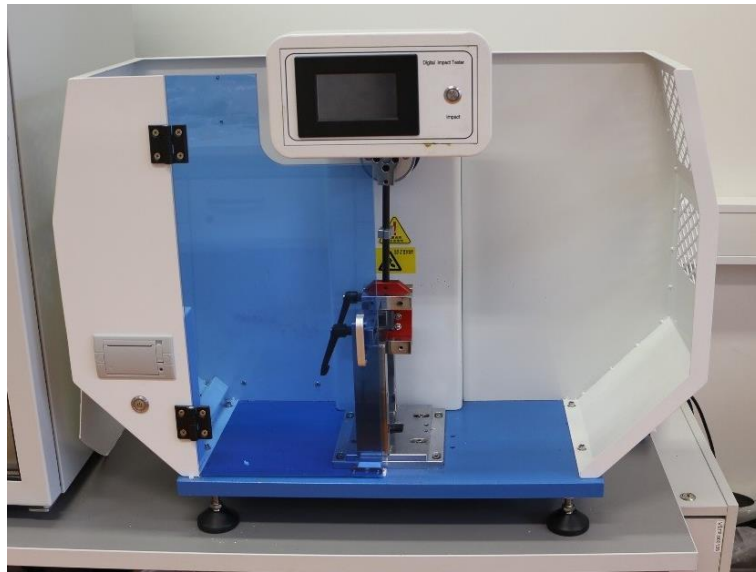
Udarne žilavost je merilo sposobnosti materiala, da se upre zlomu pri udarni in impulzni obremenitvi. Uporablja se samo za materiale, ki so podvrženi krhkemu lomu. Uporablja se tudi pri preskušanju duktilnih materialov, ki kažejo temperaturno odvisen in/ali časovno odvisen krhko-duktilen prehod. Številni materiali, ki so duktilni pod "običajnimi" obremenitvami in pogoji delovanja, se lahko ob nenadnem mrazu in/ali nenadnem udarcu obnašajo krhko. Ocenjevanje teh vedenj je informativno pri oblikovanju izdelka in izbiri materiala [27].

Dobra zasnova elastičnih izdelkov zahteva razumevanje različnih vedenj poleg osnovne udarne žilavosti. Razumevanje lastnosti, kot so utrujenost, mikrozlom in mešano duktilno/krhko vedenje, prav tako prispeva k zmanjševanju in preprečevanju izdelave izdelkov, ki med uporabo prezgodaj odpovejo. Življenjska doba je še posebej pomembna na številnih področjih. Omogoča preventivno vzdrževanje in spodbuja razumevanje inšpekcijskih postopkov za preprečevanje okvar [27].

Po Charpyjevi metodi preizkus udarne žilavosti materiala izvajamo z uporabo udarnega kladiva. Preizkus poteka tako, da udarno kladivo dvignemo do začetne lege in ga izpustimo, da zaniha ter zadene preizkušaneec. Preizkušaneec leži med dvema podporama. Iz razlike med višino spusta kladiva do višine, kjer kladivo zaniha, lahko izračunamo potrebno energijo za prelom preizkušanca. Charpyjevo kladivo je prikazano na sliki 9 [27]

Energija udarca po metodi Ameriškega združenja za testiranje in materiale (ASTM) se meri v J/m. Zarezna udarna žilavost je rezultat deljenja vrednosti energije udarca (v J) z debelino za zarezo (mm) vzorca za povprečno 5 preizkusnih ciklov. Metoda po Mednarodni organizaciji za standardizacijo (ISO) je nekoliko drugačna, saj izpeljuje udarno žilavost z enotami kJ/m² iz energije udarca (v J) s površino pod zarezo. Ta

preizkus se izvede na 10 vzorcih, rezultati pa so povprečni. Udarno žilavost lahko izmerimo tudi vzorcem brez zareze, kjer udarno žilavost izračunamo z deljenjem vrednosti energije udarca (v J) s presekom vzorca [27].



Slika 9: Charpyjev udarni preizkus (LY-XJJDS) [28]

2.7 Merjenje nateznih in upogibnih lastnosti

Trgalni stroj, znan tudi kot univerzalni testni stroj, je elektromehanski preizkusni sistem, ki uporablja natezno (vlečno) silo na material za določitev natezne trdnosti in obnašanja deformacije do zloma. Tipičen stroj za natezno preskušanje je sestavljen iz silomera, prečke, ekstenziometra, čeljusti, elektronike in pogonskega sistema. Nadzira ga programska oprema za preskušanje, ki se uporablja za določanje nastavitve stroja in varnosti ter shranjevanje parametrov preskušanja, opredeljenih s standardi preskušanja, kot sta ASTM in ISO. Količina sile, ki deluje na vzorec, in raztezek vzorca se beležita med preizkusom. Merjenje sile, ki je potrebna za raztezanje ali podaljšanje materiala do točke trajne deformacije ali zloma, pomaga oblikovalcem in proizvajalcem napovedati, kako se bodo materiali obnesli, če bodo uporabljeni za predvideni namen [29].

Na trgalnem stroju (slika 10) lahko izvedemo tudi upogibni preizkus. Upogibni preizkus meri silo, potrebno za upogibanje vzorca v pogojih tritočkovne obremenitve. Podatki se pogosto uporabljajo za izbiro materialov za dele, ki bodo prenašali obremenitve brez upogibanja. Upogibni modul se uporablja kot pokazatelj togosti materiala pri upogibanju. Ker se lahko fizikalne lastnosti številnih materialov (zlasti termoplastov) razlikujejo glede na temperaturo okolja, je včasih primerno materiale testirati pri temperaturah, ki simulirajo predvideno okolje končne uporabe [30].

Najpogosteje leži vzorec na podpornem razponu, obremenitev pa deluje na sredino z obremenitvenim nosom, kar povzroči tritočkovni upogib z določeno hitrostjo. Parametri

za ta preizkus so razpon podpore, hitrost obremenitve in največji upogib za preizkus. Ti parametri temeljijo na debelini preizkusnega vzorca in jih različno definirata ASTM in ISO. Za ASTM D790 se preizkus prekine, ko vzorec doseže 5 % upogib ali se vzorec zlomi pred 5 %. Za ISO 178 se preizkus prekine, ko se vzorec zlomi. Če se vzorec ne zlomi, se preizkus nadaljuje, kolikor je to mogoče, in se poroča o napetosti pri 3,5 % upogibu (konvencionalni upogib) [30].



Slika 10: Trgalni stroj Shimadzu [31]

2.8 Termogravimetrična analiza (TGA)

Pri termogravimetrični analizi vzorec med segrevanjem neprekinjeno tehtamo, medtem ko se preko njega spusti oksidativna atmosfera ali atmosfera inertnega plina. Meritve lahko izvajamo tudi izotermno tako, da maso vzorca spremljamo v odvisnosti od časa pri konstantni temperaturi. Mnoge trdne snovi so podvržene reakcijam, pri katerih nastanejo plinasti stranski produkti. Pri TGA se ti plinasti stranski produkti odstranijo in se zabeležijo spremembe preostale mase vzorca. TGA analizator je prikazan na sliki 11. Podatki iz TGA analize so pogosto prikazani z grafom, ki predstavlja maso vzorca v odvisnosti od temperature [32].

Zmanjšanje mase se pogosto zgodi zaradi sušenja, ki ga zlahka razumemo kot hiter začetni padec na začetku segrevanja, za katerega ni znano, da ustreza kakršni koli kemijski reakciji. Pojavi se lahko tudi izhlapevanje topil ter sublimacija, odvisno od materiala, ki ga je treba analizirati. Pogosta je tudi večstopenjska razgradnja, ki se

kaže kot stopničast vzorec. Sama TGA morda ne bo zadostovala za identifikacijo produktov razgradnje. Za ugotavljanje identitete domnevnih produktov razgradnje je pogosto potrebno kemijsko testiranje vzorca ob in po analizi TGA [32].

TGA je ključnega pomena pri materialih, ki naj bi vzdržali visoke temperature, saj se lahko izdelki, izdelani iz tega materiala, zaradi večkratne uporabe uničijo, če pride do rahle razgradnje materiala pri povišani temperaturi. Skrbno nadzorovano okolje analizatorja TGA omogoča tudi merjenje kinetike kemijske reakcije ob razgradnji vzorca. K analizatorju TGA lahko vključimo diferenčno dinamično kalorimetrijo, da se omogoči spremljanje morebitnih faznih in entalpijskih sprememb [32].



Slika 11: TGA analizator (Perkin Elmer, TGA 4000) [31]

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Materiali

Za ekstrudiranje smo uporabili PA6, ki je delno kristaliničen termoplastičen material (AKULON, K222-D). Kasneje smo poliamidu 6 dodali tudi fenol-formaldehidno smolo tipa novolak z nizko molekulsko maso (FENOLIT d.d, S-41). Ekstrudirali smo čisti poliamid 6 ter tri mešanice novolaka in poliamida 6 v različnih razmerjih.

3.2 Priprava mešanic na dvopolžnem ekstruderju

Mešanice in PA6 smo ekstrudirali z ekstruderjem (LABTECH – LTE 20-44). Je dvopolžni, korotirajoči ekstruder s premerom polžev 20 mm in L/D razmerjem 44 : 1. Za pripravo granulata smo uporabljali tudi granulator Scheer SGS (25-E4). V tabeli 1 so prikazani temperaturni profili na ekstruderju za material PA6.

Tabela 1: Temperaturni profili na ekstruderju za PA6

	Šoba	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
T (°C)	240	240	240	240	240	235	235	230	225	220	210

Za mešanice novolaka in PA6 smo zvišali temperaturo grelcev in šobe ekstruderja. Temperature so prikazane v tabeli 2.

Tabela 2: Temperaturni profili na ekstruderju za mešanice novolaka in PA6

	Šoba	10	9	8	7	6	5	4	3	2	1
T (°C)	255	255	255	255	245	240	240	240	230	220	210

Pri ekstrudiranju PA6 smo imeli obrate polža nastavljeni na 300 min⁻¹, med ekstrudiranjem mešanic pa smo obrate zvišali na 400 min⁻¹. S pomočjo dozirnega sistema Movacolor, ki je nameščen na ekstruderju, smo pripravili mešanice. Dozirni sistem je sestavljen iz dveh lijakov; v enega smo vsuli PA6, v drugega pa novolak. Dozirni sistem je pred ekstrudiranjem doziral PA6 ter novolak v razmerjih 90 : 10, 80 : 20, 70 : 30. Po končanem ekstrudiranju smo granulato osušili v sušilni komori (Memmert) pri 80 °C, da je bila vsebnost vlage manjša od 0,1 %.

3.3 Brizganje testnih vzorcev

Brizganje smo izvedli na brizgalnem stroju Krauss Maffei (CX 50-180, 50 ton zapiralne sile). Premer polža je 30 mm. Orodje za brizganje ima obliko skladno z ISO 527, ISO 178 in ISO 179.

V tabeli 3 so prikazani tehnološki parametri predelave za PA6 ter mešanici PA6 in novolaka v razmerju 90 : 10, 80 : 20.

Tabela 3: Parametri predelave za PA6 in mešanici PA6 in novolaka v razmerju 90 : 10 ter 80 : 20

Parameter	Vrednost
Temperature cilindra od šobe proti vstopni coni	240 °C, 245 °C, 240 °C, 235 °C, 220 °C
Točka preklopa	8 mm
Čas brizganja	10 s
Čas hlajenja	20 s
Temperatura orodja	80 °C
Naknadni tlak	280 bar
Hitrost brizganja	50 mm/s
Protitlak (zastojni tlak)	20 bar
Temperatura prirobnice	35 °C

Zaradi amorfnega novolaka smo pri mešanici PA6 in novolaka v razmerju 70 : 30 spremenili parametre. Potrebno je bilo znižati temperaturo orodja. Znižali smo tudi čas hlajenja in zvišali hitrost brizganja ter naknadni tlak, vendar so bile kljub spremembi parametrov epruvete še vedno premalo zapolnjene, kar je vidno na sliki 12. V tabeli 4 so prikazani tehnološki parametri predelave za mešanico PA6 in novolaka v razmerju 70 : 30.

Tabela 4: Parametri predelave za mešanico PA6 in novolaka v razmerju 70 : 30

Parameter	Vrednost
Temperature cilindra od šobe proti vstopni coni	240 °C, 245 °C, 240 °C, 235 °C, 220 °C
Točka preklopa	8 mm
Čas brizganja	10 s
Čas hlajenja	10 s
Temperatura orodja	40 °C
Naknadni tlak	500 bar
Hitrost brizganja	120 mm/s
Protitlak (zastojni tlak)	20 bar
Temperatura prirobnice	35 °C



Slika 12: Nezapolnjene epruvete od mešanice PA6 in novolaka v razmerju 70 : 30

3.4 DSC analiza

Meritve diferenčne dinamične kalorimetrije smo izvedli na napravi Mettler Toledo DSC 2. Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) analiza nam omogoča meritve prehodov, kot so steklast prehod (T_g), taljenje (T_m) in kristalizacija (T_c). Prav tako lahko določamo hitrosti ohlajanja in segrevanja. Za to vajo smo potrebovali zelo majhno količino vzorca (10–30 mg). Naš vzorec smo prenesli v aluminijast lonček. Pokrili smo ga z aluminijastim pokrovčkom, ki smo ga predhodno trikrat preluknjali. Lonček s pokrovčkom smo postavili v stiskalnico, kjer smo ga zaprli in ga vstavili na prosto mesto v napravi z izbrano številko. Teste smo izvajali v dušikovi atmosferi s pretokom 20 ml/min. Temperaturno območje za PA6 in mešanice smo nastavili od 0 °C do 240 °C. Segrevanje in ohlajanje je potekalo s hitrostjo 10 °C/min. Za vsak material smo opravili dve paralelki.

3.5 DMA analiza

Dinamično mehansko analizo (DMA) smo opravili na napravi Perkin Elmer DMA 8000. S to metodo smo določili spremembe mehanskih lastnosti materiala v odvisnosti od temperature. Uporabili smo preskušance širine 5,05 mm in debeline 2,03 mm. Nastavili smo začetne parametre – temperaturo, frekvenco in odmik. Odtegnili smo vijake na čeljustih in vzorec vstavili tako, da je bil na sredini. Na začetku smo vzorec segrevali 1 minuto na 30 °C nato pa smo s 3 K/min vzorec segrevali na 120 °C. Merili smo pri frekvenci 1 Hz. Za vsak material smo opravili dve paralelki meritev.

3.6 FTIR analiza

Za izvedbo meritev smo uporabili FTIR spektrometer (Perkin Elmer, Spectrum 65). S pomočjo FTIR analize lahko na podlagi spektra določimo kemijsko sestavo vzorca.

Graf spektra nam na y osi prikazuje transmitanco (%) na x osi pa valovno število (cm^{-1}). Odprli smo program SPECTRUM in z etanolom očistili senzor. S funkcijo »background« smo posneli ozadje brez vzorca. Na senzor smo namestili vzorec in ga dobro privili z vijakom za boljši signal. S funkcijo »scan« smo s pomočjo IR-svetlobe posneli naš vzorec. Na grafu smo označili valovne dolžine vrhov. Za vsak material smo opravili eno meritev.

3.7 Merjenje udarne žilavosti

Udarno žilavost po Charpyju smo izvedli z nihajnim kladivom (Dongguan Liyi Test Equipment LY-DJD5), skladnim z ISO 179 standardom. Merili smo udarno žilavost epruvet z zarezo, kjer smo uporabili epruvete dolžine 60 mm, širine 8,50 mm in debeline 4 mm. Za merjenje udarne žilavosti epruvet brez zareze smo uporabili epruvete dolžine 60 mm, širine 10 mm in debeline 4 mm. Pred začetkom meritev smo v napravo vpisali dimenzije preizkušancev. Preizkušanec smo postavili med dve podpori in nanj spustili nihajno kladivo z določeno silo. Merili smo, koliko energije se je porabilo za prelom vzorca.

3.8 Merjenje nateznih in upogibnih lastnosti

Natezni preizkus smo opravili na univerzalnem stroju za preizkušanje mehanskih lastnosti Shimadzu AG-X plus, ki ima merilno območje od 10 N do 10 kN. Ima dodatne vpenjalne čeljusti za preizkus tritočkovnega upogiba, tlačnosti in adhezivnosti. Natezni preizkus smo izvedli v skladu s standardom ISO 527. Uporabili smo epruvete z dolžino 50 mm, širino 5 mm in debelino 2 mm. Pred pričetkom meritve smo ničlirali silo in pomik ter nastavili razmik med čeljustmi na 50 mm. Kamero smo usmerili v preizkušanec in na računalniškemu zaslonu prilagodili kvadratke, da so bili nameščeni na narisanih črticah. Če je bil kvadratak v oranžnem območju, testa nismo mogli pričeti. Merili smo silo in pomik (mm). Preizkušanec smo iz vsake strani vpeli v čeljusti in ga raztegovali s konstantno hitrostjo 50 mm/min do pretrga. Opravili smo 5 meritev za vsak material.

Upogibni test smo izvedli na univerzalnem stroju za preizkušanje mehanskih lastnosti Shimadzu AG-X plus. Preizkušanci so bili v obliki skladni z ISO 178. Preizkušancem smo izmerili debelino in širino ter parametre vnesli v program. Preizkus smo izvajali do določene deformacije, v našem primeru do povesa in zloma s hitrostjo obremenjevanja 2 mm/min. Opravili smo 5 meritev za vsak material.

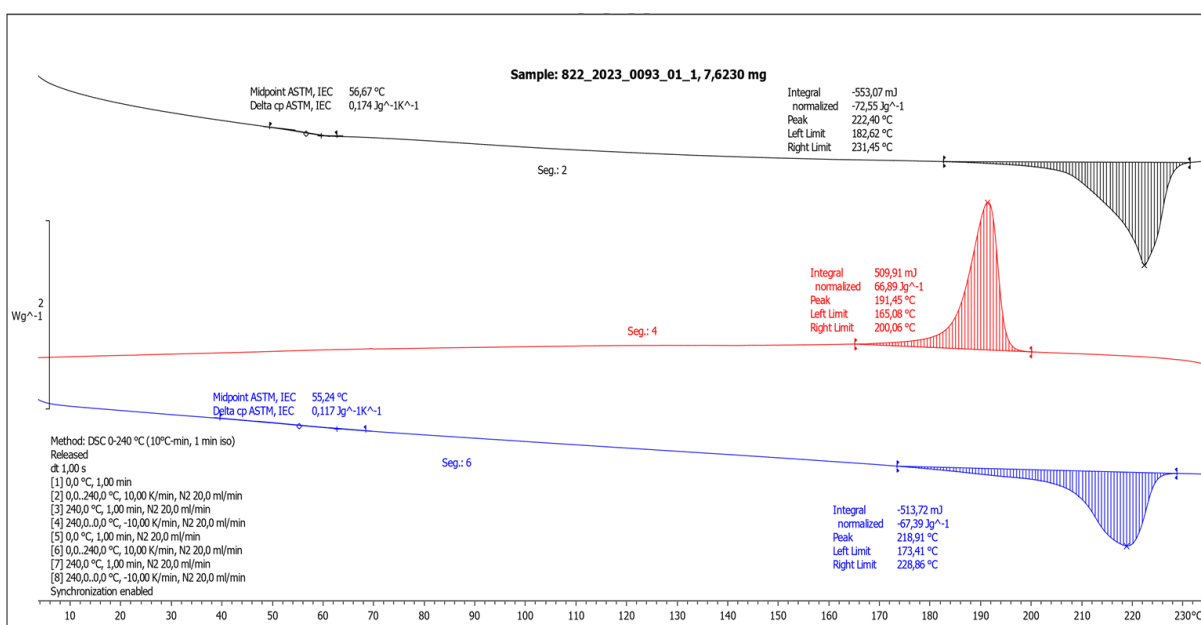
3.9 Termogravimetrična analiza

Termogravimetrično analizo smo izvedli na aparaturi Perkin Elmer TGA 4000. Za to analizo smo potrebovali zelo majhno količino vzorca. Lonček z vzorcem smo vstavili v aparaturo in počakali, da se je masa ustalila. Vzorec smo pričeli segrevati od 40 °C do 550 °C, s hitrostjo segrevanja 10 K/min v dušikovi atmosferi s pretokom 50 ml/min.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

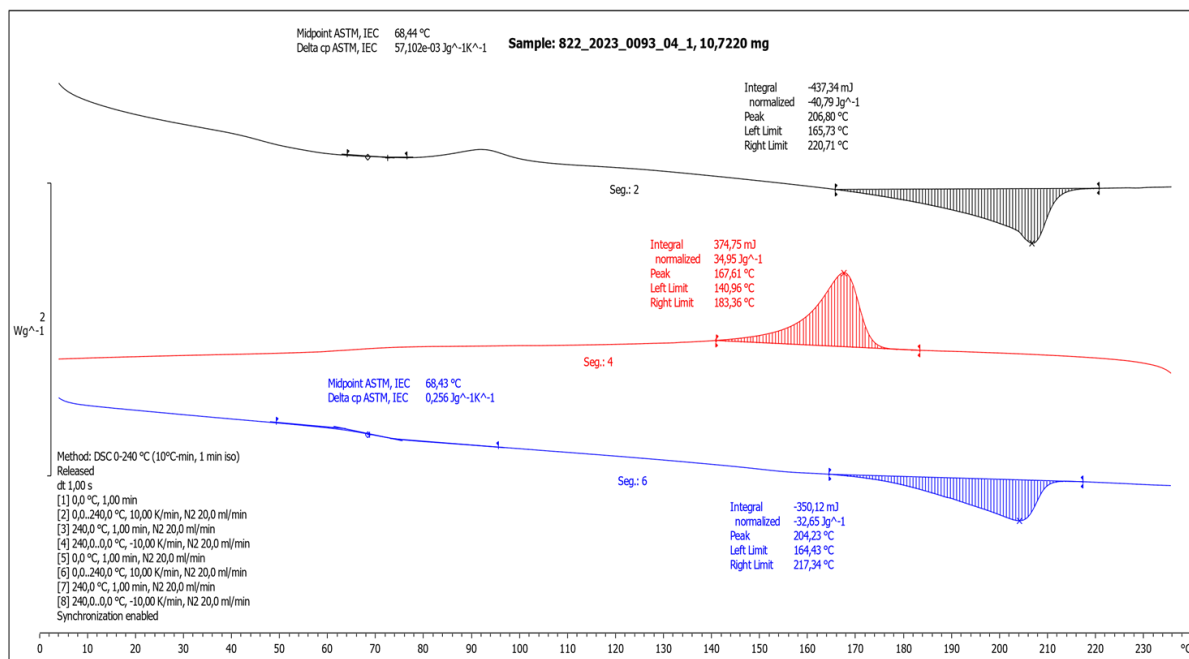
4.1 Rezultati DSC analize

Iz krivulje DSC analize lahko razberemo podatke, kot je tališče (T_m), temperatura kristalizacije (T_c), talilna entalpija (ΔH_m) in entalpija kristalizacije (ΔH_c). Talilna entalpija (ΔH_m) je pri vzorcu PA6 66 J/g, kar pomeni, da je to količina toplotne energije, ki je potrebna za pretvorbo enote mase trdne snovi v tekočino. Entalpija kristalizacije (ΔH_c) je toplota, ki se razvija ali absorbira, ko en mol dane snovi kristalizira iz nasičene raztopine iste snovi. Steklast prehod PA6 smo opazili pri 56,6 °C. Na sliki 13 je prikazana DSC krivulja PA6, na sliki 14 pa DSC krivulja PA6 s 30 % masnega deleža novolaka za primerjavo rezultatov.



Slika 13: DSC krivulja PA6

V prvi paralelki vzorca mešanice PA6 in novolaka v razmerju 90 : 10 smo opazili nenavaden prehod med taljenjem vzorca zaradi sprostitve notranjih napetosti v materialu, ki jih povzroči obdelava ali termična zgodovina. Molekula se pri T_g spremeni iz steklastega v viskoelastično stanje in se tako lahko premakne, da sprostí napetost. Molekularna relaksacija se na splošno pojavi kot šibek endotermni prehod blizu konca T_g , ki premakne izmerjeno T_g za nekaj stopinj ali povzroči napačno branje T_g .



Slika 14: DSC krivulja PA6 s 30 % masnim deležem novolaka

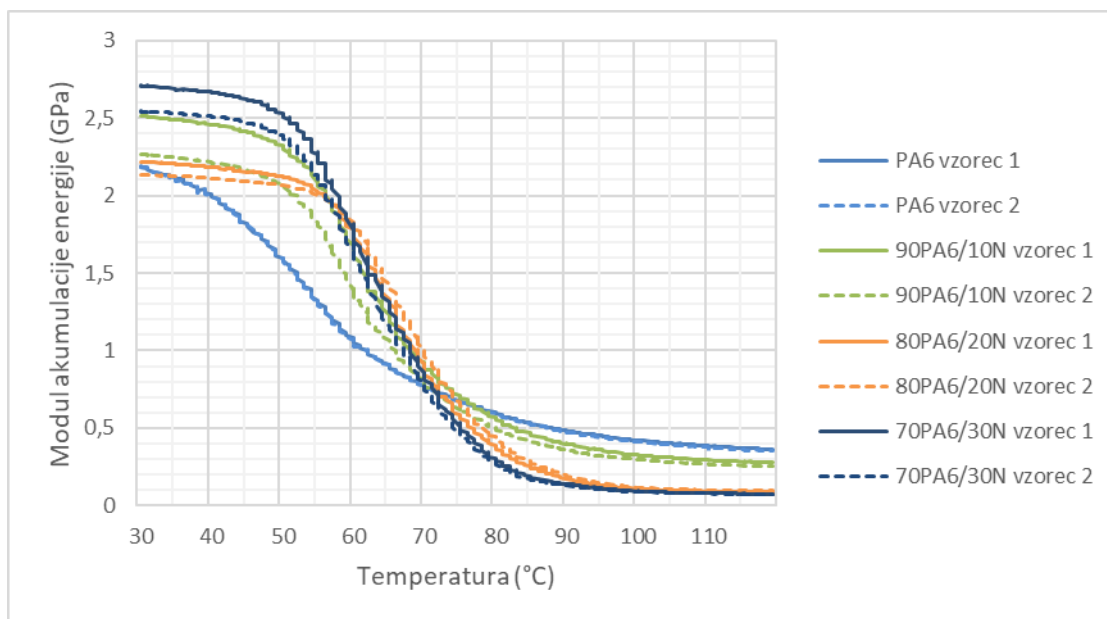
V tabeli 5 so prikazani rezultati DSC analize PA6 in mešanic. Če primerjamo rezultate DSC analize mešanic in PA6, opazimo, da se z višanjem masnega deleža novolaka viša temperatura steklastega prehoda. Največje spremembe rezultatov smo opazili pri mešanici, kjer je PA6 in novolak v razmerju 70 : 30. Talilna entalpija, temperatura kristalizacije, entalpija kristalizacije in temperatura tališča se znižajo, medtem ko pri ostalih mešanicah ter pri PA6 ostanejo nekoliko podobne.

Tabela 5: Rezultati DSC analize PA6 in mešanic

Vzorec	T_c (°C)	T_m (°C)	ΔH_c (J/g)	ΔH_m (J/g)	T_g (°C)
PA6	191,6	218,9	- 67,9	66,0	56,6
90PA6/10N	188,0	217,2	- 59,5	55,2	59,8
80PA6/20N	188,6	216,7	- 59,9	56,0	60,7
70PA6/30N	167,6	204,2	- 36,0	35,1	68,0

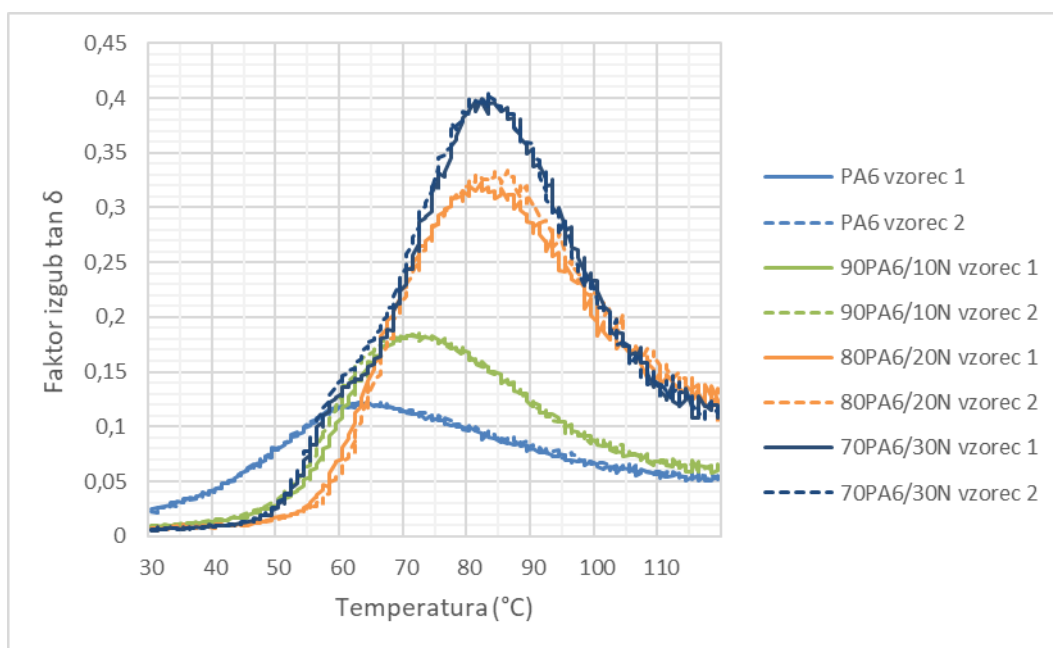
4.2 Rezultati DMA analize

Rezultati DMA analize polimernih mešanic so prikazani na slikah 15, 16 in 17. Na sliki 15 je graf, ki prikazuje odvisnost modula akumulacije energije (E') od temperature. Modul akumulacije energije se običajno uporablja za določanje elastičnih lastnosti materiala. Mešanice PA6 in novolaka imajo nižji modul akumulacije energije kot PA6 pri visoki temperaturi nad temperaturo steklastega prehoda. Vzrok za to je zmanjšana količina delnokristaliničnega PA6, ki prispeva k ohranjanju visokega modula pri visoki temperaturi z mešanjem amorfne novolaka.



Slika 15: Modul akumulacije energije v odvisnosti od temperature

Slika 16 prikazuje graf faktorja izgub v odvisnosti od temperature. Najnižjo vrednost faktorja izgub ima PA6, najvišjo pa mešanica PA6 in novolaka v razmerju 70 : 30.



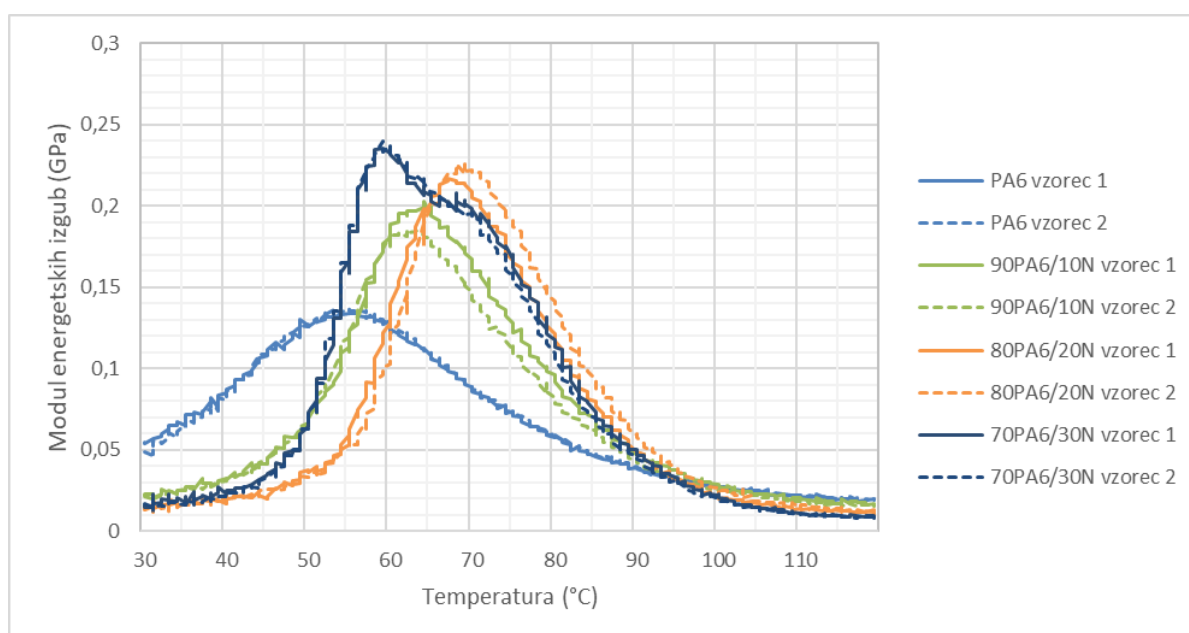
Slika 16: Faktor izgub v odvisnosti od temperature

Iz grafa na sliki 16 lahko s pomočjo vrha krivulje faktorja izgub odčitamo temperaturo steklastega prehoda PA6 in mešanic. V tabeli 6 je prikazano, da imajo mešanice PA6 in novolaka steklast prehod pri višjih temperaturah kot PA6. Mešanica PA6 in novolaka v razmerju 70 : 30 ima steklast prehod za približno 20 °C višje kot pri PA6.

Tabela 6: Temperature steklastega prehoda vzorcev PA6 in mešanic po metodi DMA

Vzorec	Temperatura steklastega prehoda (°C)
PA6	64,1 ± 0,2
90PA6/10N	72,3 ± 0,7
80PA6/20N	82,9 ± 0,6
70PA6/30N	83,4 ± 0,1

E" je proporcionalen energiji, ki se pretvori v toplotno energijo oz. ireverzibilno izgubljeni energiji. Slika 17 prikazuje graf modula energetskih izgub v odvisnosti od temperature. Večja, kot je bila vsebnost novolaka v mešanicah, večji je bil modul energetskih izgub.



Slika 17: Modul energetskih izgub v odvisnosti od temperature

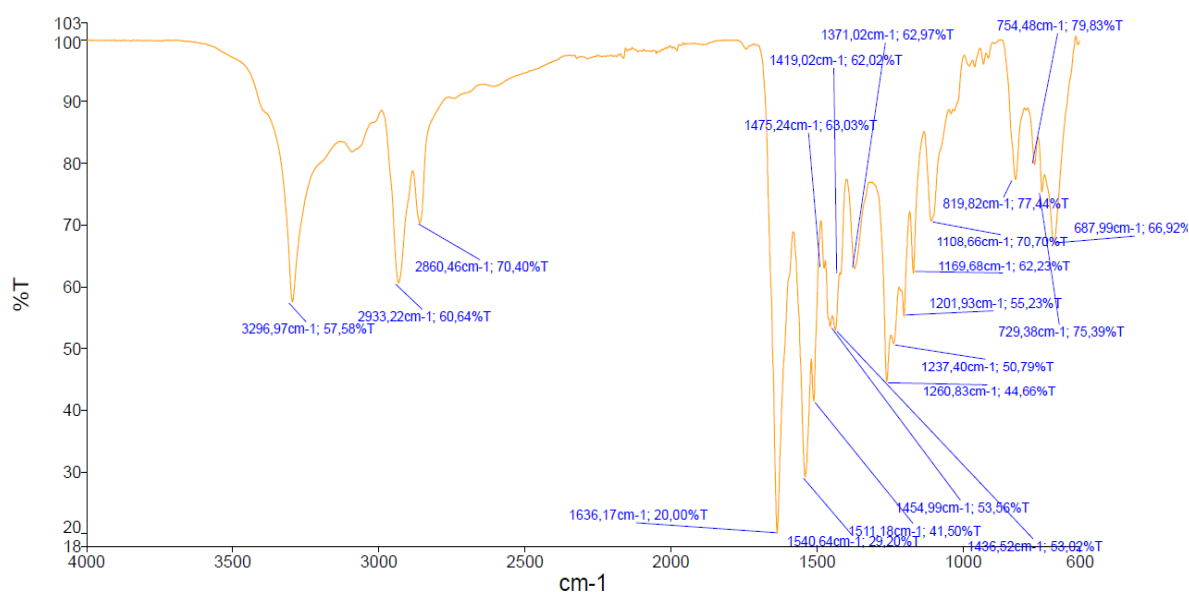
4.3 Rezultati FTIR analize

S FTIR-spektroskopijo smo določili kemijsko sestavo PA6, novolaka in njune karakteristične vezi ter funkcionalne skupine. Za vzorec PA6 in mešanice PA6 ter novolaka je prikazanih 20 vrhov. V tabeli 7 so prikazani karakteristični trakovi in vrste vezi za vzorce mešanic ter PA6, ki smo jih razbrali iz FTIR spektra.

Tabela 7: IR spektri pridobljeni z FTIR analizo PA6 ter mešanic PA6 in novolaka

Funkcionalna skupina/vez	Valovno število (cm ⁻¹)			
	PA6	PA6/novolak (90 : 10)	PA6/novolak (80 : 20)	PA6/novolak (70 : 30)
Amino skupina -NH	3297	3296	3297	3297
Simetrično raztezanje -CH skupin	2930	2931	2930	2933
Asimetrično raztezanje -CH skupin	2859	2859	2858	2860
Karbonilna skupina -C=O	1635	1635	1636	1636
Amidna vez -CONH	1541	1541	1540	1541
Raztezanje C-C vezi	690	691	688	688
Fenolni obroč (substitucija na orto in para položaju)	/	1203	1202	1202
Fenolni obroč (substitucija na orto položaju)	/	/	1512	1511

Iz spektra FTIR smo za PA6 opazili naslednje pasove. Absorpcijski pas pri 3297 cm⁻¹ pripada amino skupini -NH. Absorpcijski pas od 2930 cm⁻¹ do 2860 cm⁻¹ pripada simetričnemu in asimetričnemu raztezanju CH skupin. Absorpcijski pas pri 1636 cm⁻¹ je dodeljen -C=O razteznim vibracijam karbonilne skupine. Amidno vez lahko zasledimo pri 1541 cm⁻¹. Signal pri 690 cm⁻¹ je dodeljen raztezanju ogljikove C-C vezi. Pas, ki se nahaja pri 1512 cm⁻¹, bi lahko pripisali fenolnemu obroču s substitucijo na orto, para položajih. V spektru se pojavi tudi vrh okoli 1200 cm⁻¹ zaradi razteznih vibracij fenolnega obroča s substitucijo na orto položaju. Absorpcijski pas fenolnega obroča se opazi pri mešanici PA6 in novolaka v razmerju 90 : 10 samo enkrat. Pojav vrha v IR spektrih potrjuje nastanek novolakov z orto- in para-substituiranimi fenolnimi obroči, ki so povezani preko metilenskih vezi. Na sliki 18 je prikazana FTIR analiza mešanice PA6 in novolaka v razmerju 70 : 30, kjer so vidni vsi IR spektri iz tabele 7.



Slika 18: FTIR analiza mešanice PA6 in novolaka v razmerju 70 : 30

4.4 Rezultati nateznega preizkusa

V tabeli 8 so prikazani rezultati nateznega testa za vzorce PA6 ter mešanice PA6 in novolaka v razmerju 90 : 10, 80 : 20 70 : 30. Youngov modul je večji pri vzorcih mešanic kot pri PA6, kar pomeni da so bili vzorci mešanic bolj togi. Opazili smo, da je prisotnost novolaka povečala natezno trdnost PA6. Po rezultatih sodeč smo opazili, da se mešanica PA6 in novolaka v razmerju 90 : 10 najbolj upira raztezanju in lomljenju, saj ima najvišjo natezno trdnost. Nizek raztezek pri natezni trdnosti pri mešanicah nam pove, da so bili ti vzorci bolj krhki v primerjavi z vzorci PA6. Raztezek pri pretrgu nam pove, za koliko odstotkov se bo vzorec podaljšal, ko pride do pretrga. Z višanjem masnega deleža novolaka v mešanicah se raztezek pri pretrgu zmanjšuje, kar nam pove, da z večjim dodatkom novolaka nastane vedno bolj krhek material.

Tabela 8: Rezultati nateznega preizkusa za vzorce PA6 in mešanice

Parametri	E modul (GPa)	Natezna trdnost (MPa)	Raztezek pri natezni trdnosti (%)	Raztezek pri pretrgu (%)
PA6	2,8 ± 0,3	61,3 ± 1,2	10,6 ± 3,9	197,1 ± 19,8
90PA6/10N	4,6 ± 0,7	80,5 ± 1,0	8,1 ± 1,6	67,3 ± 45,2
80PA6/20N	4,3 ± 0,8	65,5 ± 19,8	5,5 ± 2,3	6,1 ± 2,5
70PA6/30N	4,4 ± 1,3	72,4 ± 3,9	5,8 ± 0,7	5,7 ± 0,6

4.5 Rezultati upogibnega preizkusa

Rezultati za mešanice PA6 kažejo, da sta se upogibni modul in upogibna trdnost mešanic povečala z naraščajočo vsebnostjo novolaka. Največjo upogibno trdnost in upogibni modul je imela mešanica PA6 in novolaka v razmerju 80 : 20, kar pomeni, da ima največjo sposobnost materiala, da se upre deformaciji pod obremenitvijo. Upogibni raztezek se z naraščajočo vsebnostjo novolaka zmanjšuje. Mešanici PA6 in novolaka v razmerju 80 : 20 in 70 : 30 sta imeli zelo majhen upogibni raztezek in krhek lom. V tabeli 9 so prikazani rezultati upogibnega testa za PA6 ter mešanice PA6 in novolaka v različnih razmerjih.

Tabela 9: Rezultati upogibnega testa za PA6 in mešanice

Parametri	Upogibni modul (GPa)	Maksimalna upogibna trdnost (MPa)	Upogibni raztezek pri maksimalni upogibni trdnosti (%)
PA6	2,4 ± 0,0	86,9 ± 1,2	6,1 ± 0,1
90PA6/10N	2,9 ± 0,1	113,6 ± 1,7	5,6 ± 0,0
80PA6/20N	3,5 ± 0,2	127,6 ± 11,5	3,8 ± 0,5
70PA6/30N	3,4 ± 0,1	96,6 ± 10,1	2,8 ± 0,3

4.6 Rezultati merjenja udarne žilavosti

V tabeli 10 so prikazani rezultati udarne žilavosti po Charpyju za PA6 in mešanice PA6 z novolakom. Opazimo lahko, da se PA6 zaradi vsebnosti novolaka udarna žilavost poslabša. Če dodamo PA6 10 % novolaka, se mu udarna žilavost zmanjša za več kot polovico.

Tabela 10: Rezultati merjenja udarne žilavosti za vzorce brez zareze

Vzorec	Udarne žilavost (kJ/m ²)			
	PA6	90PA6/10N	80PA6/20N	70PA6/30N
1	115,8	48,4	22,9	19,2
2	109,7	15,0	4,3	20,1
3	114,9	32,5	8,3	14,1
4	115,5	107,4	21,6	15,5
5	109,2	120,4	23,2	19,6
6	111,4	32,5	20,9	18,2
7	110,8	30,1	6,9	17,3
8	106,0	122,5	7,9	19,5
9	108,6	60,1	9,1	13,3
10	114,9	41,5	11,5	15,9
Povprečje	111,7 ± 3,4	61,0 ± 40,4	13,6 ± 7,6	17,3 ± 2,5

V tabeli 11 so podani rezultati merjenja udarne žilavosti za vzorce z zarezo. Tudi pri vzorcih z zarezo ima čisti PA6 največjo udarno žilavost, ki se z dodatkom novolaka precej zmanjša.

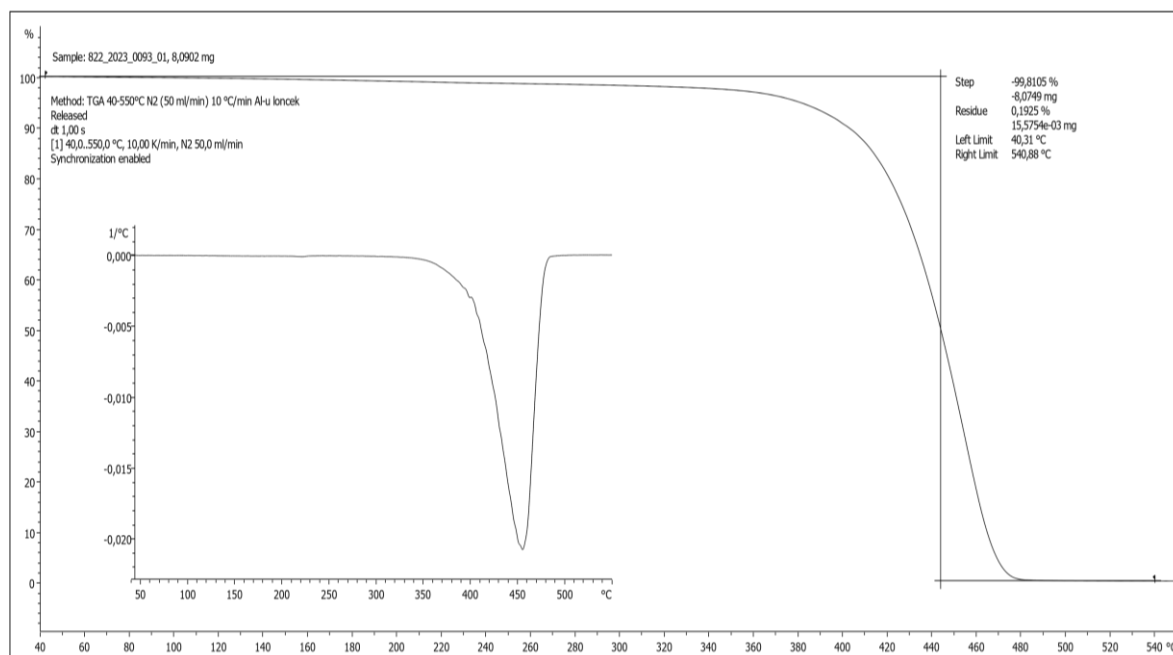
Tabela 11: Rezultati merjenja udarne žilavosti za vzorce z zarezo

Vzorec	Udarne žilavost (kJ/m ²)			
	PA6	90PA6/10N	80PA6/20N	70PA6/30N
1	9,1	3,9	1,1	2,1
2	5,6	1,7	2,3	1,2
3	9,0	1,9	1,3	2,8
4	9,9	1,7	2,9	1,5
5	7,8	4,1	1,6	1,2
6	9,5	3,7	1,3	1,9
7	9,4	2,9	1,6	1,4
8	9,6	2,1	1,5	2,3
9	10,2	2,7	0,9	1,1
10	9,8	3,1	1,5	1,2
Povprečje	9,0 ± 1,4	2,8 ± 0,9	1,6 ± 0,6	1,7 ± 0,6

4.7 Rezultati termogravimetrične analize

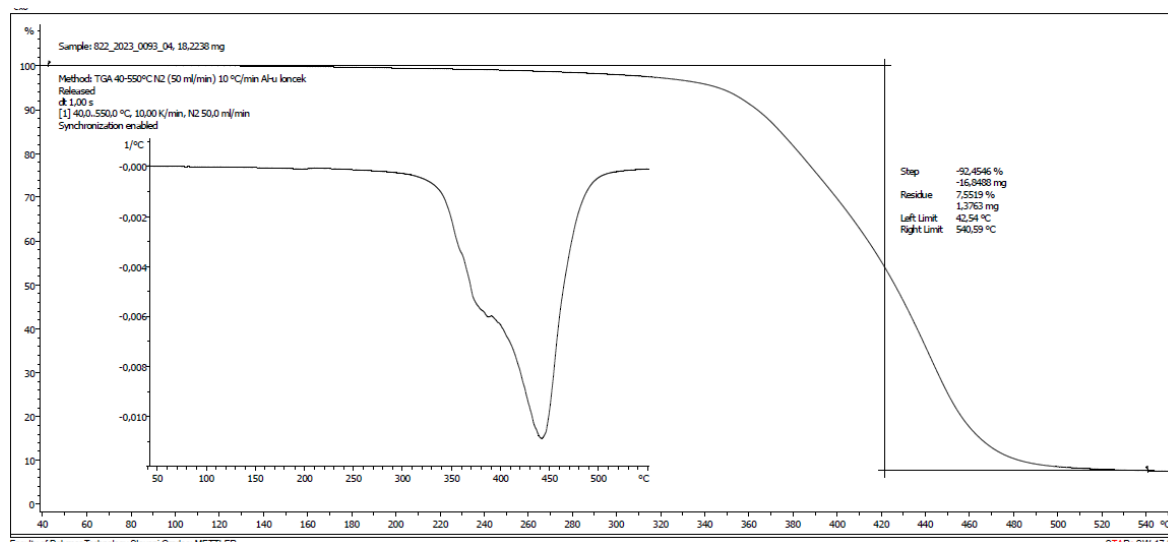
Graf TGA analize PA6, ki je prikazan na sliki 19, kaže majhno izgubo mase pred začetkom razpada. Ta sprememba mase je najverjetneje posledica vlage ali

nezreagirane monomera. Nad 350 °C se PA6 razgradi v enem koraku (99,81 %). Najvišja hitrost degradacije je pri 455 °C.



Slika 19: Rezultati TGA analize PA6

Na sliki 20 je prikazan graf TGA analize PA6 in novolaka v razmerju 70 : 30. Iz grafa lahko razberemo, da se začne degradacija pri nižji temperaturi kot pa pri samem PA6 (340 °C). Če primerjamo PA6 in mešanice, opazimo, da se PA6 z dodatkom novolaka zmanjša termična stabilnost. Z večanjem vsebnosti masnega deleža novolaka se temperatura popolnega razpada vzorcev zvišuje. Najvišja hitrost degradacije mešanice je pri 440 °C, kar je 15 °C nižje kot pri čistem PA6. Najvišja hitrost degradacije mešanice PA6 in novolaka v razmerju 90 : 10 je pri 450 °C ter pri mešanici PA6 in novolaka v razmerju 80 : 20 pri 445 °C, kar pomeni, da se z višanjem masnega deleža novolaka niža hitrost degradacije.



Slika 20: Rezultati TGA analize mešanice PA6 in novolaka v razmerju 70:30

Začetno zmanjšanje mase mešanic PA6 in novolaka pripisujemo izgubi vsebnosti vlage ter v manjši meri emisiji formaldehida. Pri mešanicah PA6 in novolaka v razmerju 80 : 20 in 70 : 30 se okoli 380 °C opazi drugi nizkointenzivni vrh, ki predstavlja razpad metilenskih vezi novolaka. Z večanjem masnega deleža novolaka nastaja več trdnega ostanka ob koncu TGA analize. Največji ostanek ima mešanica PA6 in novolaka v razmerju 70 : 30, 1,3750 mg (7,55 %).

5 SKLEP

Ena sama temperatura steklastega prehoda, ki jo najdemo v vseh preučevanih mešanicah z analizo DMA, kaže, da je močna interakcija med amidnimi in fenolnimi skupinami povzročila mešljivost PA6 in novolaka na molekularni ravni. Z DSC analizo smo opazili, da se z naraščajočo vsebnostjo novolaka v PA6 poveča temperatura steklastega prehoda. Dodatek novolaka zniža temperaturo tališča PA6 in tališno entalpijo. Mešanice PA6 in novolaka so pri upogibnem preizkusu podvržene krhkemu lomu, vendar imajo bistveno večjo upogibno trdnost kot sam PA6. Mešanica PA6 in novolaka v razmerju 80 : 20 ima najvišji upogibni modul ter največjo upogibno trdnost. Najvišjo udarno žilavost smo dobili pri merjenju PA6 in opazili, da se z dodatkom novolaka udarna žilavost znižuje. Z nateznim preizkusom smo prišli do spoznanja, da se PA6 z dodatkom novolaka zviša elastični modul, kar pomeni, da se mešanicam poveča togost. Vzorci mešanic so se najbolj upirali raztezanju, saj so imeli večjo natezno trdnost kot PA6. Pri TGA analizi smo zasledili izgubo mase zaradi vlage, ki so jo vsebovale mešanice in PA6, ter izgubo mase zaradi razpada metilenskih vezi novolaka. TGA rezultati nam pokažejo, da se termična stabilnost PA6 z dodatkom novolaka zmanjša, vendar se popoln razpad zgodi kasneje kot pri čistem PA6. Z večanjem vsebnosti novolaka smo dobili večji ostanek trdnih snovi. Z FTIR spektroskopijo smo določili kemijsko sestavo značilnih karakterističnih vezi in funkcionalnih skupin PA6 in novolaka.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] D. J. Allen, H. Ishida, *Thermosets: Phenolics, Novolacs, and Benzoxazine*, 2001.
- [2] F.-Y. Wang, C.-C.M. Ma, H.-D. Wu, *Hydrogen Bonding in Polyamide Toughened Novolac Type Phenolic Resin*, 1999.
- [3] T. Hirai, K. Fukumori, T. Ikawa, T. Oda, Polyamide 6 and high molecular weight phenol novolac blend having excellent mechanical properties in humid conditions, *Journal of Thermoplastic Composite Materials*. 32 (2019) 778–794. <https://doi.org/10.1177/0892705718780195>.
- [4] P. Matthies, W.F. Seydl, *History and development of Nylon 6*, 1986.
- [5] E. Parodi, *Structure properties relations for polyamide 6*, 2017. www.tue.nl/taverne.
- [6] V. Moody, H.L. Needles, *Major Fibers and Their Properties*, 2004. <https://doi.org/10.1016/B978-1-884207-99-0.50004-X>.
- [7] Xometry, *Nylon 6 and Nylon 6,12 Differences, Advantages and Disadvantages*, (n.d.). <https://www.xometry.com/resources/materials/nylon-6-and-nylon-6-12/> (accessed February 4, 2023).
- [8] Z. Osváth, A. Szőke, S. Pásztor, L. Balázs Závoczki, G. Szarka, B. Iván, Recent Advances in the Synthesis and Analysis of Polyamide 6 and Products Therefrom: From Polymerization Chemistry of ϵ -Caprolactam to Thermoplastic Resin Transfer Molding (T-RTM), *Academic Journal of Polymer Science*. 4 (2020). <https://doi.org/10.19080/AJOP.2020.04.555629>.
- [9] *Production of nylon 6*, *Textile Adviser*. (2019). <https://www.textileadvisor.com/2019/12/production-of-nylon-6.html> (accessed February 12, 2023).
- [10] Atman, *Polyamide 6* – Atman, (n.d.). <https://atmanpolymer.com/en/product/polyamide-6/> (accessed February 4, 2023).
- [11] RTP Company, *Nylon 6 (PA) — Polyamide 6* RTP Company, (n.d.). <https://www.rtpcompany.com/products/product-guide/nylon-6-pa-polyamide-6/> (accessed February 4, 2023).
- [12] *Nylon and Moisture Absorption*, *Amco Polymers*. (2017). <https://www.amcopolymers.com/resources/blog/nylon-and-moisture-absorption> (accessed February 13, 2023).
- [13] N. Jia, V.A. Kagan, *Mechanical Performance of Polyamides with Influence of Moisture and Temperature – Accurate Evaluation and Better Understanding*, in: *Plastics Failure Analysis and Prevention*, Elsevier, 2001: pp. 95–104. <https://doi.org/10.1016/b978-188420792-1.50014-7>.

- [14] Effect of nylon on properties after absorbing water – Gud Mould, Gud Mould Industry Limited. (2021). <https://gudmould.wordpress.com/2021/06/03/effect-of-nylon-on-properties-after-absorbing-water/> (accessed February 13, 2023).
- [15] E. Parodi, Structure properties relations for polyamide 6, 2017. www.tue.nl/taverne.
- [16] What is Nylon Plastic - Nylon Plastic Properties, Types, Uses, Manufacturing & Nylon vs ABS vs PLA, Junying Metal Manufacturing. (2021). <https://www.cnclathing.com/guide/what-is-nylon-plastic-nylon-plastic-properties-types-uses-manufacturing-nylon-vs-abs-vs-pla> (accessed February 13, 2023).
- [17] Properties and Applications of Nylon 6, Textile Coach. (2021). <https://www.textilecoach.net/post/properties-and-applications-of-nylon-6> (accessed February 13, 2023).
- [18] Applications of Polyamide/Nylon, Omnexus. (2023). <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polyamide-pa-nylon/key-applications> (accessed February 13, 2023).
- [19] A. Pizzi, C.C. Ibeh, Phenol-Formaldehydes, in: Handbook of Thermoset Plastics, Elsevier Inc., 2014: pp. 13–44. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3107-7.00002-6>.
- [20] J.K. Fink, Phenol/Formaldehyde Resins, in: Reactive Polymers Fundamentals and Applications, Elsevier, 2013: pp. 155–177. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4557-3149-7.00004-8>.
- [21] George J. Schmitt, Dusan C. Prevorsek, Hong B. Chin, Kwok W. Lem, Curable phenolic and polyamide, United States Patent. (1989).
- [22] Intertrack group, Differential Scanning Calorimetry (DSC) Analysis, (n.d.).
- [23] Mettler Toledo, Tehnice za industrijo, laboratorij, trgovino - METTLER TOLEDO, (n.d.). <https://www.mt.com/si/sl/home.html> (accessed March 26, 2023).
- [24] P. Utroša, M. Finžgar, DINAMIČNA MEHANSKA ANALIZA IN NJENA UPORABA PRI KARAKTERIZACIJI RAZGRADLJIVIH POLIMERNIH OGRODIJ, PRIMERNIH ZA TKIVNO INŽENIRSTVO, 2018.
- [25] What is FTIR Spectroscopy, (2023). <https://www.sigmaaldrich.com/SI/en/technical-documents/technical-article/analytical-chemistry/photometry-and-reflectometry/ftir-spectroscopy> (accessed March 28, 2023).
- [26] Fourier - Transform Infrared (FTIR) Instruments PerkinElmer, (n.d.). <https://www.perkinelmer.com/category/ftir-instruments> (accessed March 28, 2023).

-
- [27] Impact Strength_ Definitions, Importance, and How it is Measured Xometry, (n.d.). <https://www.xometry.com/resources/3d-printing/impact-strength/> (accessed March 28, 2023).
- [28] Charpy impact test, (n.d.). <https://www.manufacturingguide.com/en/charpy-impact-test> (accessed March 30, 2023).
- [29] Natežno preskušanje ZwickRoell, (n.d.). <https://www.zwickroell.com/sl/produkti/stroji-za-staticno-preskusanje-materialov/univerzalni-preskusni-stroji-za-staticne-aplikacije/natezni-merilnik/> (accessed March 30, 2023).
- [30] Flexural Properties Testing, (n.d.). <https://www.intertek.com/polymers/testing/flexural-properties/> (accessed March 30, 2023).
- [31] Raziskovalna oprema - Fakulteta za tehnologijo polimerov, (n.d.). <https://www.ftpo.eu/Raziskovalna-dejavnost/Raziskovalna-oprema> (accessed July 12, 2023).
- [32] Thermogravimetric analysis (TGA), Chemistry LibreTexts. (n.d.). [https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_\(TGA\)](https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization__CHM_412_Collaborative_Text/Thermal_Analysis/Thermogravimetric_analysis_(TGA)) (accessed July 12, 2023).

SEZNAM SLIK

Slika 1: Kemijska struktura poliamida 6 (levo) in poliamida 66 (desno) [3]	2
Slika 2: Polimerizacija ϵ -kaprolaktama z iniciatorjem natrijevim laktamatom in aktivatorjem karbamoiilkaprolaktamom [5]	3
Slika 3: Porazdelitev H-vezi v primeru α kristalov (levo) in γ kristalov (desno) [12]	6
Slika 4: Kemijska struktura novolaka [18]	8
Slika 5: Kemijska struktura rezolne smole [18]	10
Slika 6: Diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo [22]	13
Slika 7: Dinamični mehanski analizator Perkin Elmer [23]	14
Slika 8: FTIR spektrometer Perkin Elmer [25]	15
Slika 9: Charpyjev udarni preizkus (LY-XJJDS) [27]	16
Slika 10: Trgalni stroj Shimadzu [30]	17
Slika 11: TGA analizator (Perkin Elmer, TGA 4000) [30]	18
Slika 12: Nezapolnjene epruvete od mešanice PA6 in novolaka v razmerju 70 : 30	21
Slika 13: DSC krivulja PA6	23
Slika 14: DSC krivulja PA6 s 30 % masnim deležem novolaka	24
Slika 15: Modul akumulacije energije v odvisnosti od temperature	25
Slika 16: Faktor izgub v odvisnosti od temperature	25
Slika 17: Modul energetskih izgub v odvisnosti od temperature	26
Slika 18: FTIR analiza mešanice PA6 in novolaka v razmerju 70 : 30	27
Slika 19: Rezultati TGA analize PA6	30
Slika 20: Rezultati TGA analize mešanice PA6 in novolaka v razmerju 70:30	31

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Temperaturni profili na ekstruderju za PA6	19
Tabela 2: Temperaturni profili na ekstruderju za mešanice novolaka in PA6	19
Tabela 3: Parametri predelave za PA6 in mešanici PA6 in novolaka v razmerju 90 : 10 ter 80 : 20	20
Tabela 4: Parametri predelave za mešanico PA6 in novolaka v razmerju 70 : 30	20
Tabela 5: Rezultati DSC analize PA6 in mešanic	24
Tabela 6: Temperature steklastega prehoda vzorcev PA6 in mešanic po metodi DMA	26
Tabela 7: IR spektri pridobljeni z FTIR analizo PA6 ter mešanic PA6 in novolaka	27
Tabela 8: Rezultati nateznega preizkusa za vzorce PA6 in mešanice	28
Tabela 9: Rezultati upogibnega testa za PA6 in mešanice	28
Tabela 10: Rezultati merjenja udarne žilavosti za vzorce brez zareze	29
Tabela 11: Rezultati merjenja udarne žilavosti za vzorce z zarezo	29

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

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

$\tan \delta$ - faktor izgub (/)

E'' - modul energetskih izgub (GPa)

E' - modul akumulacije energije (GPa)

E^* - kompleksni modul (Pa)

G^* - strižni modul (Pa)

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

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

ΔH_m - talilna entalpija (J/g)

ΔH_c - entalpija kristalizacije (J/g)

α - alfa (/)

γ - gama (/)

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

CONH - Amidna enota

PA6 - Poliamid 6

PA66 - Poliamid 66

GHS - Globalno usklajeni sistem za razvrščanje in označevanje kemikalij

OH⁻ - Hidroksidni ion

UV - Ultravijolična svetloba

AROP - Anionska polimerizacija z odpiranjem obroča

CL - Kaprolaktam

Na - Natrij

K - Kalij

Mg - Magnezij

CCL - Karbamoilkaprolaktam

H - Vodik

CH₂OH - Metilolna skupina

HDT - Temperatura toplotnega upogiba

PN - Novolak

DSC - Diferenčna dinamična kalorimetrija

DMA - Dinamična mehanska analiza

FTIR - Fourierjeva transformirana infrardeča svetloba

IR - Infrardeča svetloba

ASTM - Ameriško združenje za testiranje in materiale

ISO - Mednarodna organizacija za standardizacijo

TGA - termogravimetrična analiza