

Određivanje vremena geliranja epoksidnih smola

Pavlinušić Dominković, Tara

Undergraduate thesis / Završni rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:982270>

Rights / Prava: [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

Download date / Datum preuzimanja: **2024-07-16**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tara Pavlinušić Dominković

ODREĐIVANJE VREMENA GELIRANJA EPOKSIDNIH SMOLA

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, 5. srpanj 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Tara Pavlinušić Dominković

ODREĐIVANJE VREMENA GELIRANJA EPOKSIDNIH SMOLA

ZAVRŠNI RAD

Mentor: prof.dr.sc. Jelena Macan
Neposredni voditelj: Andreja Žužić, mag. ing. cheming.

Članovi ispitnog povjerenstva:

prof. dr. sc. Jelena Macan
prof. dr. sc. Marica Ivanković
prof. dr. sc. Mirela Leskovic

Zagreb, 5. srpanj 2023.

Zahvaljujem se prof. dr. sc. Jeleni Macan na mentorstvu, prenesenom znanju i savjetima tijekom pisanja ovog rada.

Također, zahvaljujem asistentici Andreji Žužić na velikoj pomoći, uputama i smjernicama tijekom izrade eksperimentalnog dijela te pisanja rada.

Hvala svima koji su mi bili podrška i motivacija tijekom studiranja.

SAŽETAK

Određivanje vremena geliranja epoksidnih smola

Cilj ovog rada bio je odrediti vrijeme geliranja uzoraka sastavljenih od različitih epoksidnih smola i umreživala. Osim toga, zadatak je bio odrediti primjenjivost metoda za laboratorijske vježbe.

Kao smole korištene su DGEBA i komercijalna (Presto) smola, a kao umreživala amini etilendiamin (EDA) i Jeffamine D400 te komercijalno (Presto) umreživalo. Metode korištene za određivanje vremena geliranja su diferencijalna pretražna kalorimetrija, test izvlačenja niti te praćenje promjene temperature uzorka s vremenom u izoliranom sustavu.

Rezultati su pokazali da najbrže geliraju uzorci u kojima je kao umreživalo korišten EDA te da se rezultati općenito najbrže dobivaju praćenjem geliranja u izoliranom sustavu. Nijedna od metoda nije primjenjiva za laboratorijske vježbe.

Ključne riječi: epoksidna smola, umreživalo, vrijeme geliranja

ABSTRACT

Determination of gel-time of epoxy resins

The purpose of this work was to determine the gelation time of samples composed of different epoxy resins and crosslinkers. Besides, the purpose was to determine applicability of the methods for laboratory exercises.

DGEBA and commercial (Presto) resin were used as resins, while amines ethylenediamine (EDA) and Jeffamine D400, as well as commercial (Presto) crosslinker were used as crosslinkers. Methods used for determination of gel-time were differential scanning calorimetry, thread pull-out test and monitoring the temperature change of the sample with time in an isolated system.

The results showed that the samples in which EDA was used as crosslinker gel the fastest, and that the results in general are obtained the fastest by monitoring the gelation in an isolated system. None of the methods are applicable for laboratory exercises.

Keywords: epoxy resin, crosslinker, gelation time

SADRŽAJ

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO	2
2.1 GRAĐA I SVOJSTVA POLIMERNIH MATERIJALA.....	2
2.2 DUROMERI.....	3
2.3 EPOKSIDNE SMOLE	4
2.4 REAKCIJE UMREŽIVANJA EPOKSIDNIH SMOLA	6
2.5 METODE ODREĐIVANJA TOČKE GELIRANJA.....	7
3. EKSPERIMENTALNI DIO.....	9
3.1 MATERIJALI.....	9
3.2 IZRAČUN SASTAVA DUROMERNIH SMJESA	10
3.3 ODREĐIVANJE VREMENA GELIRANJA	13
4. REZULTATI I RASPRAVA	16
4.1 DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA	16
4.2 TEST IZVLAČENJA NITI	16
4.3 PRAĆENJE PROMJENE TEMPERATURE UZORKA S VREMENOM U IZOLIRANOM SUSTAVU	17
5. ZAKLJUČAK.....	25
6. LITERATURA.....	26

1. UVOD

Epoksidne smole su monomeri ili oligomeri s najmanje dvije epoksidne funkcionalne skupine koje u reakciji s umreživalom daju konačni umreženi polimer. S obzirom da se epoksidne smole mogu miješati s različitim umreživalima, moguće je dobiti i polimere različitih kemijskih, mehaničkih i toplinskih svojstava. Epoksidne smole se tako mogu primjenjivati kao ljepila, premazi, matice u kompozitnim materijalima i slično [1].

Karakteristično svojstvo epoksidnih smola je vrijeme geliranja. Vrijeme geliranja određuje se kao vrijeme u kojem nastaje beskonačno umreženi polimer, odnosno kao trenutak u kojem smola očvrstne u reakciji s umreživalom. Karakteristično je po tome što se u trenutku geliranja oslobađa najviše topline te je temperatura uzorka najviša. Vrijeme geliranja može se odrediti mnogim ručnim i instrumentalnim metodama [2].

U ovom radu određuje se vrijeme geliranja na različitim sustavima epoksidnih smola i umreživala različitim metodama. Cilj rada je odrediti vrijeme geliranja te pronaći sustav epoksidne smole i umreživala koji uz odgovarajuću metodu daje rezultate u vremenskom periodu do dva sata, kako bi se mogao primijeniti na laboratorijskim vježbama.

2. TEORIJSKI DIO

2.1 GRAĐA I SVOJSTVA POLIMERNIH MATERIJALA

Osnovna podjela polimernih materijala je na plastomere, duromere i elastomere, a temelji se na njihovoj makromolekularnoj strukturi, odnosno na načinu povezivanja ponavljajućih jedinica. Plastomeri se sastoje od pojedinačnih linearnih ili granatih makromolekula, elastomeri od makromolekula umreženih kovalentnim mostovima, dok su duromeri trodimenzijske kovalentno povezane mreže polimernih segmenata na kojima se ne mogu razabrati pojedinačne molekule [2].

Neka svojstva polimernih materijala su mehanička (čvrstoća, krutost, elastičnost), optička, kemijska, toplinska (rastezljivost, stlačivost, provodnost) i preradljivost. Ona se značajno razlikuju među polimerima te o njima ovisi primjena polimera [3]. Mehanička svojstva opisuju ponašanje materijala pod nekom vrstom mehaničkog naprezanja. Svojstva polimernih materijala ne ovise samo o kemijskom sastavu makromolekula, nego i o njihovoj molekularnoj masi, broju i raspodjeli te o stupnju kristalnosti i umreženosti [4].

Smanjena pokretljivost molekula izravno utječe na povećanje krutosti čvrstih polimera te na povećanje viskoznosti polimernih talina. U praksi to znači da se takvi polimeri teže obrađuju, ali da imaju bolje ponašanje pri korištenju. Primjerice, makromolekule koje imaju velike bočne skupine manje su pokretljive jer bočne skupine izazivaju steričke smetnje, dok makromolekule s dvostrukim vezama imaju smanjenu pokretljivost jer se dijelovi molekula ne mogu rotirati oko dvostruke veze. Također, polimeri s duljim lancima viših molekularnih masa jače se međusobno isprepliću što ograničava pokretljivost [2].

Porastom duljine makromolekularnih lanaca rastu i međumolekularna djelovanja koja su rezultat sekundarnih veza, poput polarnih, van der Waalsovih i vodikovih, između susjednih lanaca. Plastomerni materijali u čvrstom stanju imaju dobra mehanička svojstva upravo zbog sekundarnih veza te se ponašaju kao da su umreženi. Iako su sekundarne veze slabije od kovalentnih i lakše se kidaju, jačina veze nije određena samo energijom potrebnom za kidanje veze, već i brojnošću veza. Zbog toga slaba fizikalna međudjelovanja duž polimernih lanaca mogu nadjačati samu kovalentnu vezu što dovodi do toga da se mehanička svojstva čvrstih

plastomera mogu uspoređivati sa svojstvima umreženih duromera gdje su polimerni segmenti povezani kovalentnim vezama [2].

Makromolekule u talini pokretljive su, no kada se talina počne hladiti pokretljivost se smanjuje. Ako je hlađenje sporo, polimerni lanci zauzimaju položaje minimalne energije i slažu se u pravilne strukture koje se nazivaju kristaliti. Polimeri koji mogu kristalizirati se zato nazivaju „kristalastim“ polimerima, no ni oni ne mogu stvoriti 100 % kristalnu strukturu, već je sadržaj kristalne strukture najčešće od 10 do 80 %, a ostatak čini amorfnu fazu [5]. Kristalna faza u polimerima povećava njihovu gustoću, čvrstoću, tvrdoću i postojanost prema otapalima, dok amorfnu fazu povećava elastičnost i olakšava preradljivost. Pri niskim temperaturama amorfni polimeri se nalaze u staklastom stanju u kojem se njegovi molekularni segmenti ne mogu gibati. Zagrijavanjem se segmenti počinju gibati te polimer prelazi iz staklastog u gumasto stanje, a temperatura pri kojoj se odvija taj prelazak naziva se temperatura staklastog prijelaza ili staklišta. Kristalasti segmenti osim staklišta imaju i temperaturu tališta, a iz omjera intenziteta promjena pri temperaturama staklišta i tališta dobiva se omjer amorfne i kristalaste faze u polimeru [2].

S obzirom na ovisnost viskoznosti o smičnoj brzini, osim idealnih (njutnovskih) fluida, razlikujemo i dilatantne, pseudoplastične i plastične fluide. Na viskoznost, osim smične brzine, utječu i drugi čimbenici poput temperature, molekulske mase, kemijske strukture monomera, odnosno razgranatosti polimera. Kod smole poseban utjecaj ima i doseg reakcije umreživanja. Porastom dosega reakcije umreživanja raste molekulska masa, a porastom molekulske mase viskoznost također raste. Doseg reakcije u kojem nastaje beskonačno umreženi polimer i viskoznost teži beskonačnosti naziva se točkom geliranja [2,6].

2.2 DUROMERI

Prema načinu prerade i primjeni polimeri se često dijele na gumu, koju tvore elastomeri, i na plastiku, koju tvore plastomeri i duromeri. Plastomeri mogu biti amorfni i kristalasti te se mogu preoblikovati taljenjem. Duromeri nastaju iz smjese monomera, oligomera ili polimera (tzv. smola) uz dodatak katalizatora, inicijatora ili umreživala pod utjecajem topline ili ultraljubičastog zračenja. Polimerizacijom duromera svi polimerni lanci povezuju se kovalentnim vezama, a nastali materijal je jako čvrst zbog čega se reakcija polimerizacije

duromera naziva i očvršćivanjem [2]. Duromeri u konačnom očvrstnutom obliku se ne tale, već oni ostaju u tom stanju sve dok ne dođe do pucanja kovalentnih veza, što znači da se očvrstnuti duromeri mogu oblikovati samo mehanički [4].

Duromeri zbog svoje umrežene strukture imaju veću čvrstoću, krutost, postojanost na puzanje i toplinsku postojanost, a manje toplinsko širenje i volumno stezanje od plastomera. Lagani su za preradbu zbog manje viskoznosti smole u usporedbi s polimernom talinom pa se mogu obrađivati pri nižim temperaturama i tlakovima [7].

Neki od važnijih duromera su epoksidne smole, fenol-formaldehidne smole, nezasićeni poliesteri i melaminske smole [4].

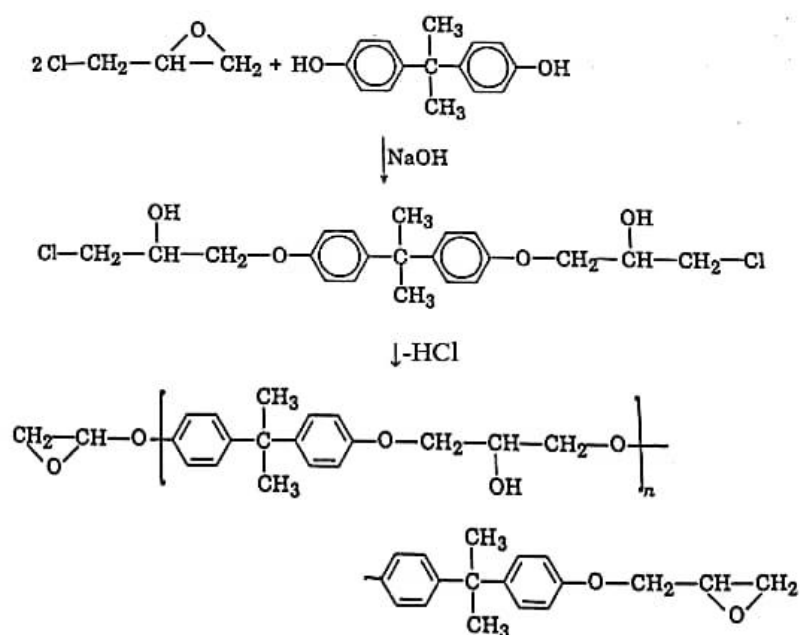
2.3 EPOKSIDNE SMOLE

Epoksidne smole predstavljaju klasu molekulskih struktura koje imaju najmanje dvije oksiranske, tj. epoksidne funkcionalne skupine. Epoksidna skupina je napeti prsten koji se sastoji od dva ugljikova i jednog kisikovog atoma (Slika 1.). Ugljikovi atomi su elektrofilni i reaktivni, a prsten teži otvoriti se. Reakcija otvaranja epoksidnog prstena je vrlo egzotermna jer je prsten energijski bogat [1].



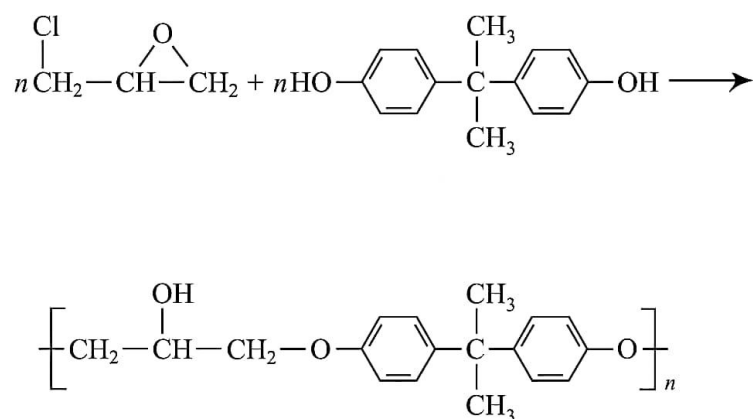
Slika 1. Epoksidne funkcionalne skupine [4]

Najzastupljenije su epoksidne smole na temelju bisfenola A, koje se koriste u oko 90 % slučajeva. Dobivaju se u dvostupanjskoj reakciji epiklorhidrina i 2,2-bis(4-hidroksifenil)propana, koji je poznatiji pod nazivom bisfenol A, u prisustvu natrijeva hidroksida. Nakon eliminacije solne kiseline iz epiklorhidrinskog derivata, dolazi do nastajanja diglicidiletera bisfenola A (DGEBA), kako je prikazano na slici 2 [4].



Slika 2. Reakcije nastajanja epoksidnih smola na bazi bisfenola A [4]

U daljnjoj reakciji DGEBA-e s bisfenolom A nastaju diglicidileteri većih molekulskih masa (Slika 3.). Ovisno o stupnju polikondenzacije n (0, 1, ..., 12) dobivaju se smole različitih molekulskih masa koje mogu biti tekuće konzistencije ako imaju do dvije ponavljajuće jedinice ili čvrste konzistencije ako imaju više ponavljajućih jedinica [4].



Slika 3. Nastajanje DGEBA smole viših molekulskih masa [8]

Epoksidne smole imaju odlična svojstva kao što su žilavost, postojanost pri visokim temperaturama, adhezivna svojstva, reaktivnost sa širokim spektrom umreživala te zbog vrlo umrežene strukture imaju visoku krutost, visoko staklište i visoku kemijsku postojanost. Općenito imaju jako dobra toplinska i kemijska svojstva te su postojane u prisutnosti vode i otapala. [4,8]

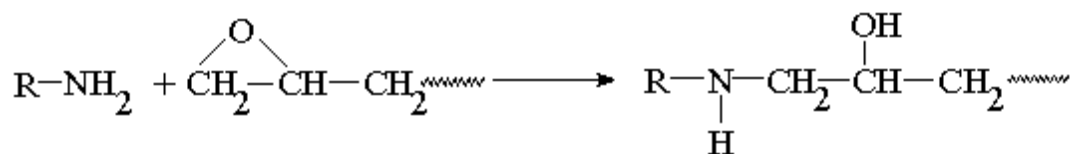
2.4 REAKCIJE UMREŽIVANJA EPOKSIDNIH SMOLA

Epoksidna smola je polazna sirovina koja u reakciji s umreživalom daje očvršnuti polimer. Tek nakon umreživanja epoksidne smole imaju svojstva pogodna za daljnju uporabu. [4] S obzirom da je moguće pomiješati više vrsta smola s više umreživala, konačni produkti imaju širok raspon primjene. Mogu se koristiti kao ljepila, premazi, kompoziti, što ovisi o dobivenim mehaničkim, kemijskim i toplinskim svojstvima [9]. Primjenska svojstva epoksidnih smola ovise o reaktivnosti samih epoksidnih prstena. Epoksidne skupine koje se nalaze na kraju molekule reaktivnije su od onih u lancu [4]. Reakcija polimerizacije duromera, odnosno reakcije očvršćivanja epoksidnih smola vrlo su egzotermne. Tijekom umreživanja oslobađaju se velike količine topline, a ako se one ne odvede iz sustava temperatura raste. Prema Arrheniusovom zakonu porastom temperature brzina reakcije eksponencijalno raste, dakle sve većom količinom oslobođene topline raste temperatura, a samim time i brzina reakcije [2].

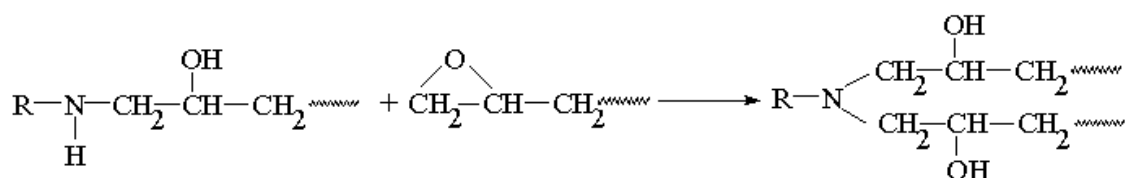
Kako je prethodno navedeno, primjenska svojstva posljedica su strukture i sastava, što se pripisuje odabiru umreživala. Kao umreživala epoksidnih smola mogu se koristiti primarni ili sekundarni amini, amidi, anhidridi, polikiseline i polimerkaptani [9]. Tehnološki se proces umreživanja epoksidnih smola dijeli na procese koji se provode pri sobnoj temperaturi i na procese koji se provode pri višim temperaturama.

Amini pretežno reagiraju pri sobnim temperaturama. Ako je umreživalo primarni amin, svaka amino-skupina može reagirati s dvije epoksidne skupine jer su oba vodikova atoma reaktivna, kako je prikazano na slikama 4. i 5. Ako je u sustavu suvišak amina, prevladava reakcija primarnog amina jer je njegova reaktivnost nešto veća od reaktivnosti sekundarnog amina. Hidroksilne skupine koje nastaju tijekom otvaranja epoksidnog prstena ujedno i kataliziraju samu reakciju, što znači da je reakcija autokatalitička. U slučaju manjka amina,

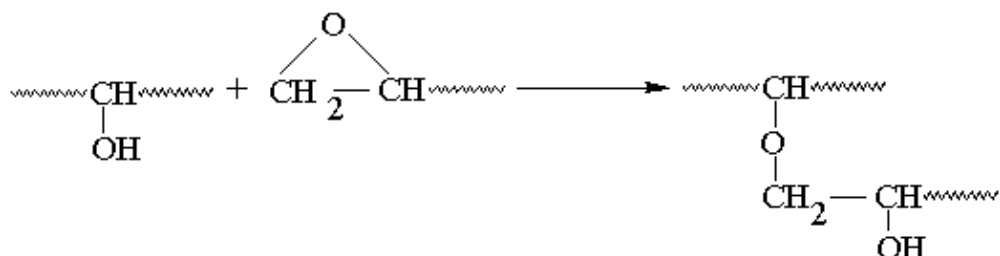
nastale hidroksilne skupine reagiraju s epoksidnim skupinama i tvore umrežene proizvode (Slika 6.) [2,4].



Slika 4. Reakcija epoksidne skupine s primarnim aminom [2]



Slika 5. Reakcija epoksidne skupine sa sekundarnim aminom [2]



Slika 6. Reakcija epoksidne skupine s hidroksilnom skupinom [2]

2.5 METODE ODREĐIVANJA TOČKE GELIRANJA

Određivanje točke geliranja može se provoditi na mnoge načine: ručnim mjerenjima, automatskim mjerenjima koja zahtijevaju korištenje specijaliziranih uređaja te ispitivanjima koja se provode uz korištenje istraživačke opreme. Koriste se metode poput viskozimetrije i reologije, ultrazvučne metode, dinamičke mehaničke analize, dielektrične analize i druge. Sve one određuju pokretljivost molekula u sustavu, bilo izravno kao viskoznost, bilo posredno. Porastom vrijednosti viskoznosti u beskonačnost dolazi do geliranja sustava. Neke od metoda

prihvaćene su kao međunarodni standardi. Ručne metode su najstarije, a temelje se na promatranju i procjeni reološkog ponašanja smole. Rezultati dobiveni ovim metodama ovise o iskustvu operatera, te standardi koji ih opisuju ne garantiraju njihovu točnost i preciznost. Unatoč tome, ove metode su i dalje uobičajene jer ne zahtijevaju skupu opremu ni visoko kvalificirane stručnjake [10].

Određivanje vremena geliranja testom izvlačenja niti spada u ručne metode, a ujedno je i standardna. Temelji se na izvlačenju niti iz uzorka špatulom te promatranju promjene viskoznosti uzorka. Kao točka geliranja određuje se vrijeme kada se iz uzorka ne može izvući nit koja je duža od 20 mm [11].

Metoda praćenja promjene temperature s vremenom u izoliranom sustavu također spada u standardne metode. Provodi se tako da se prethodno zagrijani uzorak određenog volumena stavi u metalni spremnik na površinu koja ne provodi toplinu tako da toplina malo izlazi kroz bočne strane i gornji dio spremnika. U spremnik se umetne termometar tako da bude u sredini reakcijske smjese. Kao vrijeme geliranja uzima se vrijeme u kojem je postignut maksimum temperature [12].

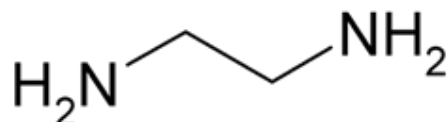
S obzirom da se reakcijom umrežavanja epoksidnih smola oslobađa toplina, vrijeme geliranja se može pratiti i diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC). Izotermna DSC mjerenja daju ovisnost toplinskog toka o vremenu. Općenito, DSC mjerenja temelje se na pretpostavci da su izmjereni termogrami izravno povezani s dosegom kemijske reakcije. U ovom slučaju oslobođena toplina povezana je s utroškom epoksidnih skupina [13]. DSC instrument bilježi snagu koja je potrebna da bi se uzorak držao na temperaturi referentnog uzorka. U reakciji umreživanja ta snaga je razmjerna toplinskom toku, odnosno oslobođenoj toplini po jedinici vremena. Točkom geliranja smatra se trenutak u kojem toplinski tok postigne maksimalnu vrijednost [2].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

3.1 MATERIJALI

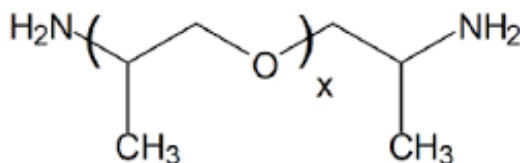
Kemikalije:

- Komercijalna epoksidna smola + umreživalo; Presto
- 2,2-Bis(4-glicidiloksifenil)propan; DGEBA; $C_{21}H_{24}O_4$; >85 %; TCI;
 $M = 340,42 \text{ g mol}^{-1}$, 2 epoksidne skupine
- Etilendiamin (EDA); $C_2H_8N_2$; >99 %; Sigma-Aldrich; $M = 60,10 \text{ g mol}^{-1}$, 4 aminska N-H vodika (Slika 7.)



Slika 7. Formula etilendiamina (EDA)

- O,O'-Bis-(2-aminopropil)-propilen glikol 300 (Jeffamine D400);
 $CH_3CH(NH_2)CH_2[OCH_2CH(CH_3)]_nNH_2$; Fluka; $M = 430 \text{ g mol}^{-1}$; 4 aminska N-H vodika (Slika 8.)



Slika 8. Formula Jeffamine D400

3.2 IZRAČUN SASTAVA DUROMERNIH SMJESA

Geliranje se pratilo na šest različitih uzoraka sastavljenih od različitih smola i umreživala koji su bili pomiješani u različitim omjerima. Svi uzorci imali su jednaku masu koja je iznosila 10 g.

Tablica 1. Sastavi uzoraka

BROJ UZORKA	SMOLA	UMREŽIVALO
1.	komercijalna (Presto)	komercijalno (Presto)
2.	DGEBA	EDA
3.	DGEBA	Jeffamine D400
4.a	komercijalna (Presto)	EDA (stehiometrijski omjer)
4.b	komercijalna (Presto)	EDA (suvišak 25 %)
4.c	komercijalna (Presto)	EDA (manjak 25 %)

1. uzorak: komercijalna (Presto) epoksidna smola + umreživalo

Deklarirani omjer proizvođača je:

$$\frac{m(\text{umreživalo})}{m(\text{smola})} = 0,6$$

Kako bi se dobio uzorak od 10 g, potrebno je pomiješati:

$$m(\text{smola}) = 6,25 \text{ g}$$

$$m(\text{umreživalo}) = 3,75 \text{ g}$$

2. uzorak: DGEBA + EDA

Pretpostavlja se da svaka epoksidna skupina reagira s jednim aaminskim vodikom:

$$\begin{aligned}n(\text{epoxy}) &= n(\text{N} - \text{H}) \\2 \cdot n(\text{DGEBA}) &= 4 \cdot n(\text{EDA}) \\ \frac{m(\text{DGEBA})}{M(\text{DGEBA})} &= 2 \cdot \frac{m(\text{EDA})}{M(\text{EDA})}\end{aligned}$$

Sređivanjem se dobiva:

$$\frac{m(\text{EDA})}{m(\text{DGEBA})} = \frac{1}{2} \cdot \frac{M(\text{EDA})}{M(\text{DGEBA})} = \frac{1}{2} \cdot \frac{60,1 \text{ g/mol}}{340 \text{ g/mol}} = 0,088$$

Za 10 g uzorka treba pomiješati 9,19 g DGEBA i 0,81 g EDA.

3. uzorak: DGEBA + Jeffamine D400

Također se pretpostavlja da svaka epoksidna skupina reagira s jednim aaminskim vodikom:

$$\begin{aligned}n(\text{epoxy}) &= n(\text{N} - \text{H}) \\2 \cdot n(\text{DGEBA}) &= 4 \cdot n(\text{Jeff D400}) \\ \frac{m(\text{DGEBA})}{M(\text{DGEBA})} &= 2 \cdot \frac{m(\text{Jeff D400})}{M(\text{Jeff D400})}\end{aligned}$$

Sređivanjem se dobiva:

$$\frac{m(\text{Jeff D400})}{m(\text{DGEBA})} = \frac{1}{2} \cdot \frac{M(\text{Jeff D400})}{M(\text{DGEBA})} = \frac{1}{2} \cdot \frac{430 \text{ g/mol}}{340 \text{ g/mol}} = 0,632$$

Za 10 g uzorka treba pomiješati 6,13 g DGEBA i 3,87 g Jeffamine D400.

4. uzorak: komercijalna smola + EDA

Zadnji uzorak pripremljen je na 3 načina; osim u stehiometrijskom odnosu, EDA i komercijalna smola pomiješane su sa 25 % više, odnosno 25 % manje umreživala.

Omjer u kojem se miješaju se računa na temelju prethodnih istraživanja umreživanja smola, pri čemu je utvrđeno da komercijalna smola sastavom odgovara DGEBA, uz manje aditive [14]:

- prethodno određene topline umreživanja uzorka DGEBA + EDA preračunavaju se u J/g smole na temelju poznatog omjera $m(\text{EDA}) / m(\text{DGEBA})$ koji se označava s f

$$\Delta h(\text{DGEBA}) = \Delta h(\text{DSC}) \cdot (1 + f)$$

- nakon toga slijedi izračun efektivne molne mase jedne epoksidne skupine pomoću teorijske množinske entalpije otvaranja epoksidnog prstena $\Delta H_m(\text{epoxy})$ koja iznosi -110 000 J/mol; efektivna molna masa idealno bi iznosila 170 g/mol jer molekula DGEBA s $M = 340$ g/mol ima dvije epoksidne skupine ($340/2 = 170$):

$$M(\text{DGEBA, efektivna}) = \frac{\Delta H_m(\text{epoxy})}{\Delta h(\text{DGEBA})}$$

-
- realna vrijednost M (DGEBA, efektivna) iznosi 197,95 g/mol iz čega se iz stehiometrijskog masenog omjera može izračunati i efektivna molna masa EDA koja iznosi:

$$M(\text{EDA, efektivna}) = 197,95 \text{ g/mol} \cdot 0,088 = 17,42 \text{ g/mol}$$

- za komercijalnu smolu je efektivna molna masa izračunata na isti način i iznosi:

$$M(\text{Presto, efektivna}) = 229,17 \text{ g/mol}$$

- da bi se izračunao potrebni maseni omjer EDA i BS smole, njihove efektivne molne mase su stavljene u omjer. Dobiveni stehiometrijski omjer iznosi:

$$\frac{M(\text{EDA,efektivna})}{M(\text{Presto,efektivna})} = \frac{17,42 \text{ g/mol}}{229,17 \text{ g/mol}} = 0,076$$

4.a uzorak:

Za 10 g uzorka u stehiometrijskom omjeru treba pomiješati:

$$m(\text{Presto}) = 0,91 \text{ g}$$

$$m(\text{EDA}) = 0,71 \text{ g}$$

4.b uzorak:

U uzorku sa 25 % više umreživala omjer se povećava:

$$\frac{m(\text{EDA})}{m(\text{Presto})} = 0,076 \cdot 1,25 = 0,095$$

Potrebno je odvagati 9,13 g smole te 0,87 g umreživala.

4.c uzorak:

U uzorku sa 25 % manje umreživala omjer iznosi:

$$\frac{m(\text{EDA})}{m(\text{Presto})} = 0,076 \cdot 0,75 = 0,057$$

Kako bi se dobio uzorak od 10 g potrebno je odvagati 9,46 g smole i 0,54 g umreživala.

3.3 ODREĐIVANJE VREMENA GELIRANJA

Uzorak se priprema tako što se u tikvicu odvaže prethodno određena količina smole, a zatim i umreživala. Tako odvagane količine smole i umreživala potrebno je homogenizirati. Uzorak se homogenizira 15 minuta na magnetnoj miješalici. Brzina miješanja ovisi o viskoznosti svakog uzorka. Nakon homogenizacije, najprije se uzima uzorak za DSC analizu. U prethodno izvagani aluminijski lončić kapaljkom se doda kap do dvije uzorka da se prekrije dno lončića nakon čega se lončić ponovno važe. Tako pripremljeni lončić s uzorkom poklopi se prethodno probušeni aluminijskim poklopcem te se spreša kako bi se osiguralo dobro brtvljenje. Mali dio pripremljene smjese kapaljkom se odvoji u kalup za određivanje vremena geliranja metodom izvlačenja niti, a ostatak se prelije u čašicu za određivanje vremena geliranja praćenjem promjene temperature s vremenom u izoliranom sustavu.

Diferencijalna pretražna kalorimetrija

Određivanje vremena geliranja provedeno je diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom (engl. *Differential scanning calorimetry*, DSC) na instrumentu Netzsch DSC 3500 Sirius opremljenim hladnjakom Intercooler IC70. Koristio se izotermni temperaturni program pri čemu je podešeno održavanje stalne temperature na 25 °C. Mjerenje se provodilo 3 sata uz protok N₂ od 50 mL/min.

Određivanje vremena geliranja testom izvlačenja niti

Dio uzorka je preliven u silikonski kalup te je drvenom špatulom provjeravana viskoznost svakih 15 minuta (Slika 9.). Kao vrijeme geliranja određeno je vrijeme kada se nije više mogla izvući nit dulja od 2 cm.



Slika 9. Izvlačenje niti špatulom

Praćenje promjene temperature uzorka s vremenom u izoliranom sustavu

U ovom radu metoda je bila prilagođena dostupnom priboru te se umjesto metalnog spremnika koristila plastična čašica umetnuta u staklenku obloženu slojem stiropora za što bolju izolaciju. Uzorak u plastičnoj čašici zatvoren je u staklenci, a kroz otvor na poklopcu staklenke promjera nekoliko milimetara postavljen je digitalni ubodni termometar (Slika 10.). Promjena temperature očitavala se svakih 5 minuta. U trenutku kad je temperatura počela brže rasti, očitavanja su se bilježila češće pa je u periodu bliže temperaturnom maksimumu temperatura očitavana svake 3, 2 ili 1 minutu.



Slika 10. Mjerenje temperature uzorka u izoliranom sustavu

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1 DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA

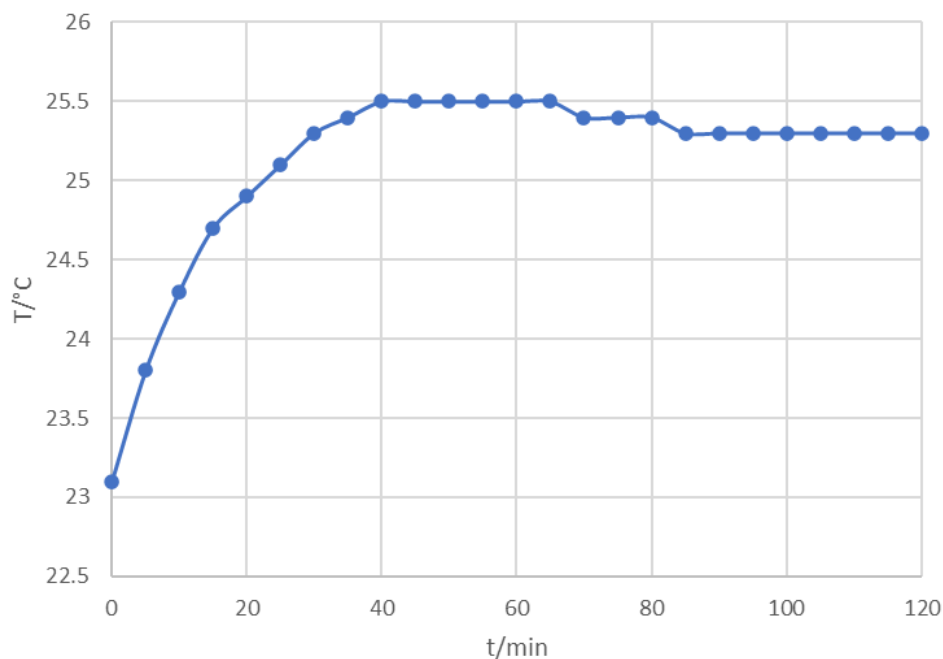
Mjerenja provedena na DSC instrumentu na sustavima komercijalne smole i umreživala te komercijalne smole i EDA-e trajala su 3 h nakon čega su zaustavljena jer se na krivulji $T-t$ nisu pojavili očekivani maksimumi promjene temperature uzorka tijekom umreživanja. Zaključeno je da ova metoda nije primjenjiva za određivanje vremena geliranja jer DSC instrument kompenzira eventualne temperaturne promjene u uzorku, te se reakcija odvija na 25 °C. Na toj temperaturi brzina reakcije je toliko niska da je oslobođena toplina ispod granice detekcije instrumenta. Nisu provedena ispitivanja na višim temperaturama jer se željelo usporediti rezultate sve tri metode.

4.2 TEST IZVLAČENJA NITI

Tijekom određivanja vremena geliranja testom izvlačenja niti s vremenom se uočavala promjena viskoznosti uzorka. Unatoč tome, ova metoda se također nije pokazala primjenjivom za izvedbu na laboratorijskim vježbama jer sustav nije bio izoliran od okoline te se toplina umreživanja gubila u okolinu čime je ovaj test trajao više od 3 – 4 h čak i za najbrže reakcije (vidi Tablicu 2).

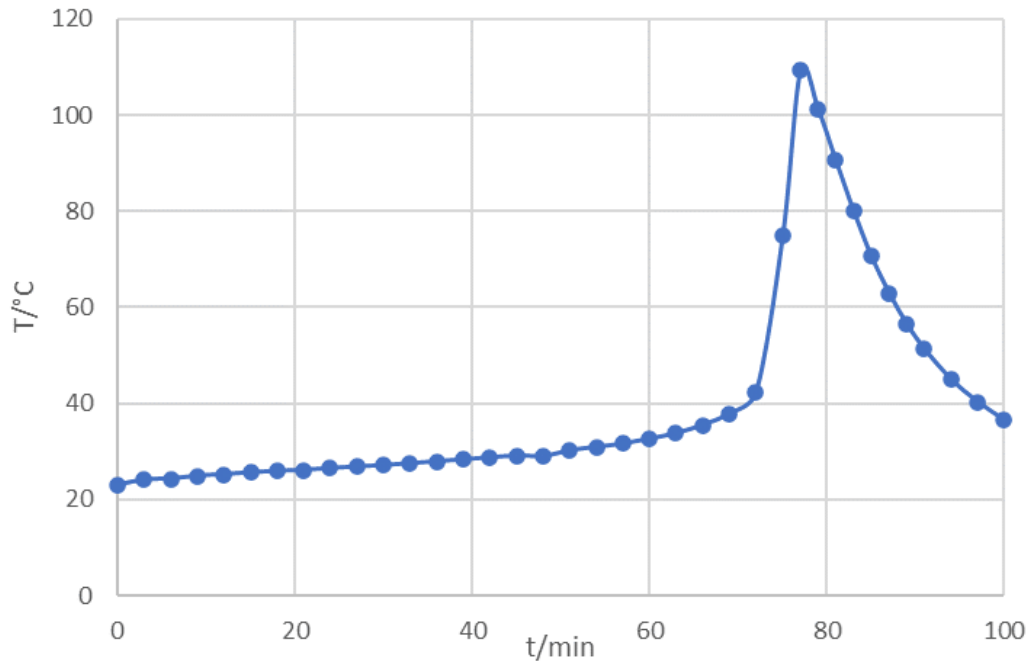
- Komercijalna smola i umreživalo u neizoliranim uvjetima uopće nisu gelirali za vrijeme mjerenja koje je zaustavljeno nakon 4 sata.
- DGEBA i EDA gelirali su nakon 3 sata i 14 minuta od početka mjerenja te se ova kombinacija pokazala kao jedna od bržih.
- DGEBA i Jeffamine D400 također nisu gelirali, te su se nakon 24 h i dalje su se mogle izvući niti duže od 2 cm.
- Komercijalna smola i EDA gelirali su u svim pomiješanim omjerima te je njihovo vrijeme geliranja u rasponu od skoro 3 sata za sustav s manjkom amina pa do preko 4 sata za sustav sa suviškom amina.

4.3 PRAĆENJE PROMJENE TEMPERATURE UZORKA S VREMENOM U IZOLIRANOM SUSTAVU



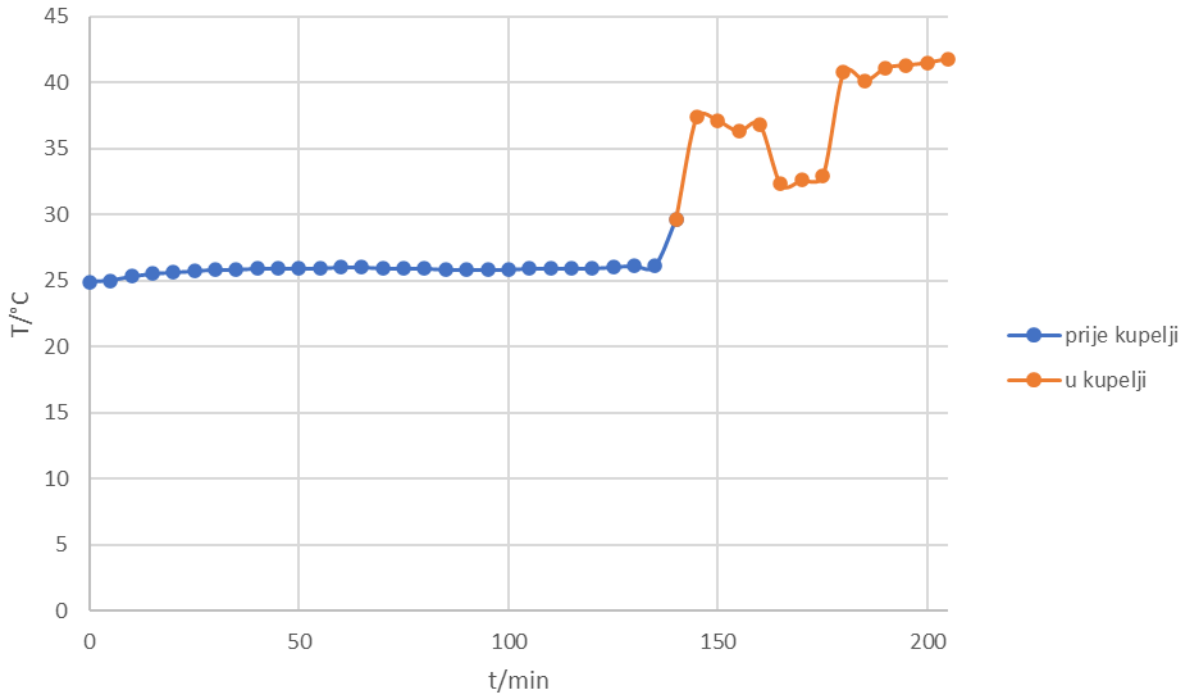
Slika 11. Ovisnost temperature o vremenu za sustav komercijalne smole i umreživala

Uzorak s komercijalnom smolom i umreživalom postigao je temperaturni maksimum od 25,5 °C nakon 40 minuta od kraja miješanja te se ta temperatura držala 25 minuta (Slika 11.). Mali temperaturni porast znači da se malo topline oslobađalo tijekom umrežavanja, no svejedno je došlo do geliranja. Glavni razlog za to je što su ova smola i pripadajuće umreživalo komercijalni i dostupni široj populaciji za upotrebu koja ju koristi bez odgovarajućih mjera zaštite i uvjetima kao u laboratoriju. Niži temperaturni maksimum, odnosno manje oslobođene topline omogućava duži period za rukovanje smolom pri nego dođe do geliranja. Također, osim što usporavaju reakciju, veće molekule amina su manje hlapive, a ujedno i manje štetne.



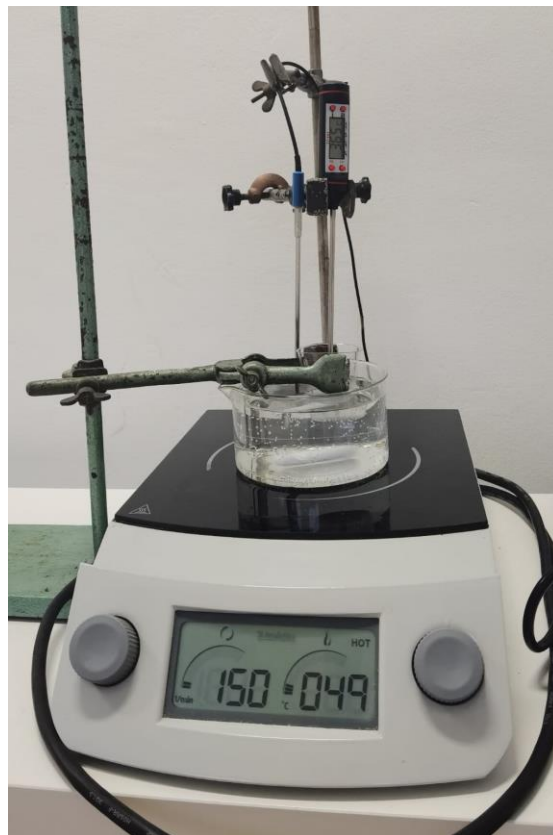
Slika 12. Ovisnost temperature o vremenu za sustav DGEBA i EDA

U slučaju sustava DGEBA + EDA (Slika 12.), temperaturni maksimum od 109,3 °C postignut je u 78. minuti. Krivulja ovisnosti temperature o vremenu pokazuje kako se uzorak sporo zagrijavao, a nakon postignutog maksimuma brže hladio. Visok temperaturni maksimum povezuje se s velikom količinom oslobođene toplinske energije tijekom umreživanja koja je kod testa izvlačenja niti odlazila u okolinu te je trebalo puno više vremena da dođe do geliranja nego kod u izoliranom sustavu.



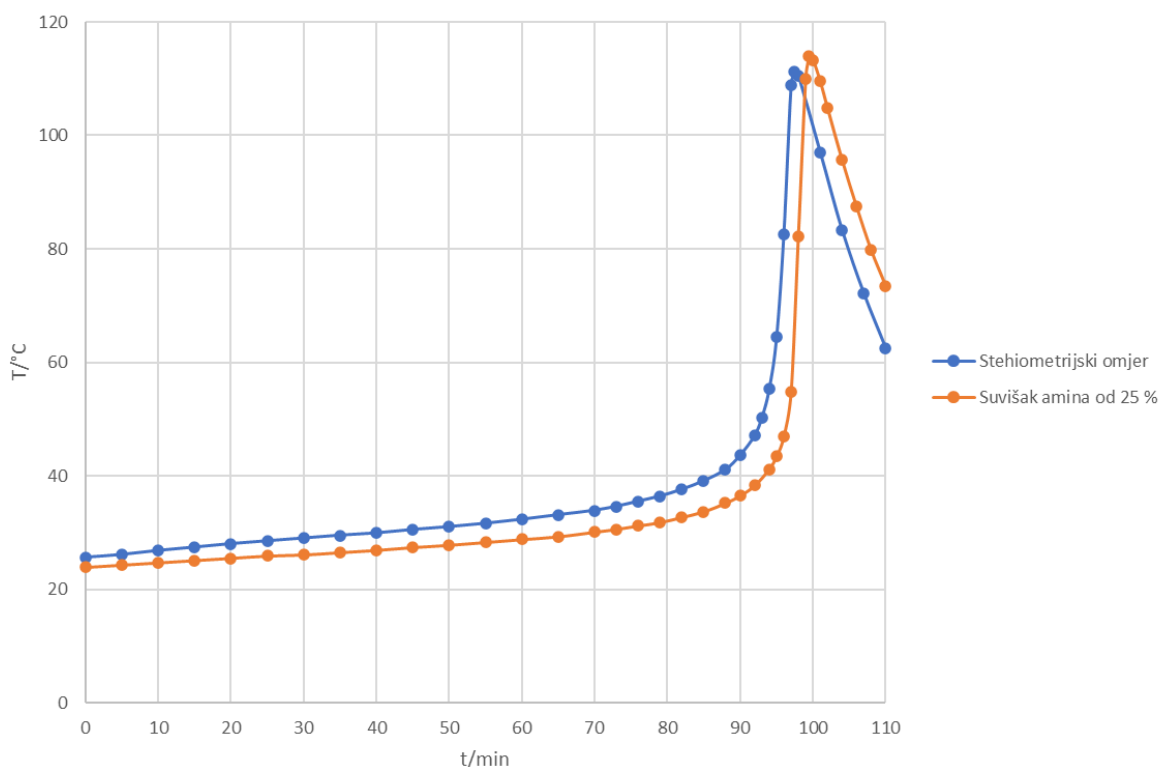
Slika 13. Ovisnost temperature o vremenu za sustav DGEBA-e i amina Jeffamine D400

Uzorak DGEBA + Jeffamine D400 u izoliranom sustavu nije pokazivao nikakve temperaturne promjene 135 minuta (Slika 13.) zbog čega je prebačen u kupelj zagrijanu na 50 °C. Kupelj je bila improvizirana te uzorak u njoj više nije bio izoliran od okoline nego je bio u doticaju s okolinom, kako je prikazano na slici 14. Tijekom perioda od 80 minuta koji je uzorak proveo u kupelji događale su se temperaturne promjene, no one nisu bile samo rezultat geliranja uzorka već i promjena u okolini. Uzorak nije gelirao jer je Jeffamine D400 dugolančani amin te ne može u realnom vremenu gelirati na sobnoj temperaturi bez akceleratora. Prema literaturi, sustav DGEBA + Jeffamine D400 gelira na 35 °C nakon 15 sati što je predug vremenski period za izvođenje na laboratorijskim vježbama [15].



Slika 14. Improvizirana kupelj

Posljednji uzorak je sastavljen od komercijalne smole jer je jeftinija verzija smole nego što je DGEBA te od amina EDA koji se pokazao reaktivnijim umreživalom jer je kratkolančan. Odlučeno je napraviti 3 uzorka da se vidi utjecaj suviška, kao i manjka amina na vrijeme geliranja. Rezultati su prikazani na slikama 15. i 16.

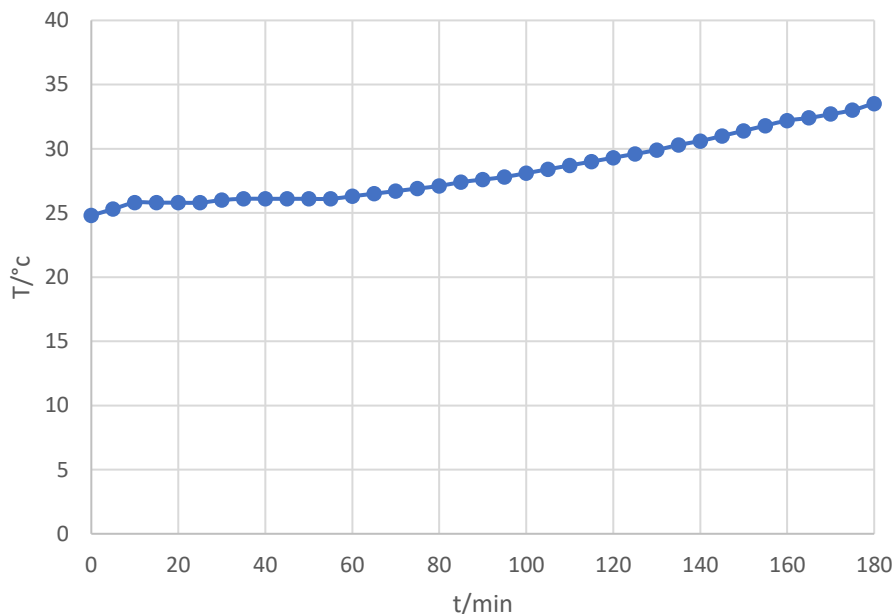


Slika 15. Ovisnost temperature o vremenu za sustav komercijalne smole i EDA-e u stehiometrijskom omjeru i sa suviškom amina od 25 %

Kada su komercijalna smola i EDA pomiješani u stehiometrijskom omjeru do geliranja je došlo nakon 97 minuta s temperaturnim maksimumom od 111,2 °C. Na krivulji ovisnosti temperature o vremenu također se vidi da se uzorak sporije zagrijava, a brže hladi.

Uzorak u kojem je bilo 25 % više amina gelirao je nakon 99,5 minuta, a temperaturni maksimum iznosio je 113,9 °C. Može se zaključiti da taj suvišak amina ne smeta tijekom reakcije, odnosno da ju ne usporava jer su vrijeme geliranja i temperatura u trenutku geliranja podjednaki.

Ovi rezultati najbliži su vremenu geliranja 2. uzorku (DGEBA + EDA), što vrijedi i za test izvlačenja niti gdje je također došlo do geliranja, ali nakon dužeg vremenskog perioda zbog odlaska topline u okolinu.



Slika 16. Ovisnost temperature o vremenu za sustav komercijalne smole i EDA-e s manjkom amina od 25 %

Uzorak u kojem je bio manjak amina nije gelirao. Reakcija je bila spora, temperatura je sporo rasla te nakon 3 sata nije dosegnut temperaturni maksimum niti bilo kakav veći temperaturni porast te je mjerenje prekinuto. Rezultati za ovaj uzorak se jedini ne poklapaju za test izvlačenja niti i određivanje vremena geliranja u izoliranom sustavu. Uzrok toga može biti razmjerno najmanja odvaga umreživala (0,54 g na ukupno 10 g smjese), što je vjerojatno otežalo postizanje očekivane homogenosti uzorka. Tako je moguće da se sastav smjese razlikovao u uzorku uzetom za test izvlačenja niti u usporedbi s praćenjem promjene temperature.

Tablica 2. Usporedba vremena geliranja dobivenih u izoliranim sustavu i testom izvlačenja niti za različite sustave smole i umreživala

BROJ UZORKA	SMOLA	UMREŽIVALO	VRIJEME GELIRANJA	
			IZOLIRANI SUSTAV	TEST IZVLAČENJA NITI
1.	komercijalna (Presto)	komercijalno (Presto)	40 min	> 4 h
2.	DGEBA	EDA	78 min	3 h 14 min
3.	DGEBA	Jeffamine D400	-	> 24 h
4.a	komercijalna (Presto)	EDA	97 min	3 h 52 min
4.b	komercijalna (Presto)	EDA (suvišak 25 %)	99,5 min	4 h 7 min
4.c	komercijalna (Presto)	EDA (manjak 25 %)	-	2 h 58 min

Općenito, metoda praćenja vremena geliranja u izoliranom sustavu pokazala se najuspješnijom jer pokazuje vrijeme geliranja u periodu od 1 do 2 sata, no metoda nije primjenjiva jer je termometar u kontaktu s uzorkom u trenutku maksimalne temperature, odnosno u trenutku geliranja, što znači da on ostaje zarobljen tijekom umreživanja i nije ga moguće jednostavno izvući van (Slika 17.).



Slika 17. Očvrsnuta smola oko termometra

5. ZAKLJUČAK

Cilj ovog rada bio je odrediti vrijeme geliranja na različitim sustavima epoksidnih smola i umreživala pomoću tri različite metode: diferencijalnom pretražnom kalorimetrijom, testom izvlačenja niti i praćenjem promjene temperature uzorka s vremenom u izoliranom sustavu. Osim toga, bilo je potrebno zaključiti jesu li metode primjenjive za izvođenje na laboratorijskim vježbama.

Diferencijalna pretražna kalorimetrija i test izvlačenja niti nisu primjenjivi na laboratorijskim vježbama. DSC analizom nije bilo moguće odrediti vrijeme geliranja uzoraka, dok je test izvlačenja davao rezultate tek nakon 3 sata što je predug vremenski period za čekanje. Metoda praćenja promjene temperature uzorka s vremenom u izoliranom sustavu pokazala se najuspješnijom jer je jedina pokazivala vrijeme geliranja u periodu od 1 do 2 sata. Usprkos tome, metoda također nije primjenjiva jer je termometar u trenutku geliranja u kontaktu s uzorkom te ga nije moguće jednostavno izvući van.

Neovisno o korištenoj metodi, sustavi u kojima se kao umreživalo koristio EDA pokazali su se najbržima u geliranju, a sustav u kojem se koristio Jeffamine D400 kao umreživalo bio je daleko najsporiji. Razlog tome je duljina lanca amina; Jeffamine D400 je dugolančani amin, dok EDA ima vrlo kratak lanac.

Na sustavu komercijalne (Presto) smole i EDA ispitan je utjecaj različitih stehiometrijskih omjera te je pokazano da suvišak od 25 % amina ne utječe na vrijeme geliranja, dok manjak amina od 25 % daje različite rezultate ovisno o metodi određivanja te nije moguće izvući zaključak.

6. LITERATURA

- [1] N. Saba, M. Jawaid, *Epoxy resin based hybrid polymer composites*, in: V. K. Thakur, M. K. Thakur, A. Pappu, *Hybrid polymer composite materials: properties and characterisation*, Woodhead Publishing, Duxford, 2017, str. 57-82
- [2] J. Macan, *Kompozitni materijali*, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2020.
- [3] E. Govorčin Bajsić, *Prerada polimera*, interna skripta, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2017.
- [4] Z. Janović, *Polimerizacije i polimeri*, Hrvatsko društvo kemijskih inženjera i tehnologa, Zagreb, 1997.
- [5] J. Molnár, Z. Zuba, Ö. Sepsi, F. Ujhelyi, G. Erdei, S. Lenk, A. Menyhárd, *Structural investigation of semicrystalline polymers*, *Polymer Testing* 95 (2021): 107098.
- [6] L. Sangroniz, M. Fernández, A. Santamaria, *Polymers and rheology: A tale of give and take*, *Polymer* 271 (2023): 125811.
- [7] I. Tzanakis, M. Khavari, M. Titze, D. G. Eskin, *Cavitation in thermoplastic melts: New insights into ultrasound-assisted fibre-impregnation*, *Composites Part B: Engineering* 229 (2022): 109480.
- [8] Epoksidne smole. Hrvatska enciklopedija, mrežno izdanje, Leksikografski zavod Miroslav Krleža, 2021. <https://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=18169> (pristup 15. 6. 2023.)
- [9] C. Oberlin, S. Patry, C. Pochat-Bohatier, M. Bechelany, J. P. Habas, P. Miele, *Determination of the formulation and curing conditions of thermosetting epoxy resins for optimizing their properties and future use in gelcasting process*, *Journal of Applied Polymer Science* 139 (2022): 52093.
- [10] A. A. Shimkin, *Methods for the determination of the gel time of polymer resins and prepregs*, *Russian Journal of General Chemistry* 86 (2016): 1488-1493.
- [11] J. Smoleń, P. Olesik, P. Gradon, M. Chudy, B. Mendala, M. Koziol, *The use of the ATD technique to measure the gelation time of epoxy resins*, *Materials* 14 (2021): 6022.

- [12] ASTM International standard D 2471 – 99, *Standard Test Method For Gel Time and Peak Exothermic Temperature of Reacting Thermosetting Resins* (1999).
- [13] B. Ellis (ur.), *Chemistry and technology of epoxy resins*. 1st ed., Springer Science+Business Media, Dordrecht, 1993.
- [14] I. Bandić, P. Orešković, *Kompozitni materijali s epoksidno-aminskom maticom*, izvještaj za Vježbe iz inženjerstva materijala, Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Zagreb, 2023.
- [15] B. Burton, D. Alexander, H. Klein, A. Garibay-Vasquez, A. Pekarik, C. Henkee, *Epoxy formulations using Jeffamine® polyetheramines*, brošura, Huntsman Corporation, 2005.