

Krystalizace polymerních směsí obsahujících polyamid 6 (PA6)

Jana Hynčicová

Bakalářská práce
2020



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Jana Hynčicová
Osobní číslo:	T16372
Studijní program:	B2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Krystalizace polymerních směsí obsahujících polyamid (PA6)

Zásady pro vypracování

- 1) Rešerše - průzkum literatury na toto téma.
- 2) Změřit kinetiku krystalizace za pomoci diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC).
- 3) Vyzkoušet sledování krystalizace za pomoci širokouhlého rozptylu rentgenového záření (WAXD) a polarizační světelné mikroskopie.
- 4) Srovnat přednosti a nevýhody těchto metod.

Forma zpracování bakalářské práce: **Tištěná/elektronická**

Seznam doporučené literatury:

- [1] Huang JW, Chang CC, Kang CC, Yeh MY. Crystallization kinetics and nucleation parameters of Nylon 6 and poly(ethylene-co-glycidyl methacrylate) blend. *Thermochim Acta*. 2008;468(1-2):66-74.
- [2] Atsumi T, Nishitsuji S, Inoue T, Kobayashi S. Structure-Properties of a Super-Ductile Nylon Alloy. *Kobunshi Ronbunshu*. 2011;68(9):616-622.

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Petr Svoboda, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2020**

Termín odevzdání bakalářské práce: **22. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 21. května 2020

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem na bakalářské práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Cílem této práce bylo sledovat a popsat kinetiku krystalizace směsí polyamidu 6 (PA6) s jinými druhy polymerů. Po namíchání směsí byly tyto vzorky analyzovány metodou diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Ze získaných křivek byla pomocí modifikované metody podle Kratochvíla vyhodnocena krystalinita, teplota a rychlost krystalizace a tyto hodnoty byly srovnány s naměřenými hodnotami pro polyamid 6 bez dalších příměsí. Provedeným měřením bylo zjištěno, že většina směsí dosahovala podobných hodnot jako hodnoty čistého polyamidu a dané polymery neměly na kinetiku krystalizace větší vliv, zatímco u směsi LK-16 je zřejmé, že ke krystalizaci bylo nutné větší podchlazení směsi. Hlavním výsledkem této práce je srovnání změn krystalinity, rychlosti krystalizace a krystalizační teploty vybraných směsí s hodnotami čistého polyamidu 6.

Klíčová slova: polyamid 6, směsi, krystalizace, diferenciální skenovací kalorimetrie

ABSTRACT

The aim of this work was to monitor and evaluate the kinetics of crystallization of mixtures of polyamide 6 (PA6) with other types of polymers. After preparing the mixtures, these samples were analyzed by differential scanning calorimetry (DSC). From the obtained curves, crystallinity, temperature and crystallization rate were evaluated using a modified Kratochvíl method, and these values were compared with the measured values for polyamide 6 without further additives. The measurements showed that most of the blends reached similar values to pure polyamide and that the polymers did not have a greater effect on the crystallization kinetics, while the LK-16 blend showed that more subcooling of the blend was required for crystallization. The main result of this work is a comparison of changes in crystallinity, crystallization rate and crystallization temperature of selected mixtures with values of pure polyamide 6.

Keywords: polyamide 6, blends, crystallization, differential scanning calorimetry

Tímto bych ráda poděkovala vedoucímu mé práce prof. Petru Svobodovi Ph. D. za jeho cenné rady, konzultace, vstřícnost a ochotu podělit se o své zkušenosti především při závěrečném vyhodnocování dat.

Velké díky patří také rodičům, sestře, Ondrovi a přátelům za jejich především psychickou podporu ve všech situacích.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	7
I TEORETICKÁ ČÁST	8
1 POLYAMID 6 (PA6)	9
1.1 HISTORIE.....	9
1.2 STRUKTURA A VLASTNOSTI.....	9
1.3 VÝROBA.....	10
1.3.1 Hydrolytická polykondenzace.....	10
1.3.2 Aniontová polymerace.....	10
1.4 POUŽITÍ.....	11
2 POLYPROPYLEN MALEINANHYDRID (PP-MA)	12
2.1 STRUKTURA A VLASTNOSTI.....	12
2.2 VÝROBA.....	12
2.3 POUŽITÍ.....	12
3 ETHYLEN-OKTENOVÝ KOPOLYMER (EOC39)	13
3.1 STRUKTURA A VLASTNOSTI.....	13
3.2 VÝROBA.....	13
3.3 POUŽITÍ.....	13
4 MORFOLOGIE POLYMERŮ	14
4.1 AMORFNÍ FÁZE.....	14
4.2 KRYSTALICKÁ FÁZE.....	14
4.3 KRYSTALINITA.....	15
4.4 PRŮBĚH KRYSTALIZACE.....	16
5 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH METOD	17
5.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC).....	17
II PRAKTICKÁ ČÁST	18
6 PŘÍPRAVA VZORKŮ	19
7 MĚŘENÍ	20
8 VYHODNOCENÍ	22
8.1 HODNOCENÍ ZMĚN KRYSTALINITY.....	22
8.2 POSTUP PŘI VYHODNOCOVÁNÍ DSC KŘIVEK.....	23
8.3 HODNOCENÍ ZMĚN KINETIKY KRYSTALIZACE.....	27
8.4 HODNOCENÍ ZMĚN TEPLoty KRYSTALIZACE.....	28
9 DISKUZE VÝSLEDKŮ	30
ZÁVĚR	31
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	32
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	34
SEZNAM OBRÁZKŮ	36
SEZNAM TABULEK	37

ÚVOD

Spolu s vývojem lidstva se také vyvíjí nové a nové potřeby, výrobky a nároky na ně kladené. Hlavními požadavky na výrobu jsou především na mechanické vlastnosti materiálů, jejich životnost a v neposlední řadě jejich ekonomická a ekologická akceptovatelnost. Valná část z těchto kritérií byla vyřešena vynálezem syntetických polymerů. Většina dnes vyráběných polymerních látek má výborné mechanické vlastnosti, dlouhou životnost a širokou škálu použití a zpracování při zachování poměrně nízkých ekonomických nákladech na výrobu. Během posledních let je čím dál více kladen důraz i na udržitelné zpracování plastových výrobků, kvůli zachování přírodních zdrojů a přírodní diverzity.

Jedním z celosvětově nejpoužívanějších polymerů je polyamid 6, pro jeho výbornou pevnost v tahu a poměrně jednoduchou možnost zvlákňování. Vlákná polyamidu 6 jsou široké veřejnosti známé také jako „silon“, jehož vlákna se začala vyrábět pod tímto obchodním názvem.

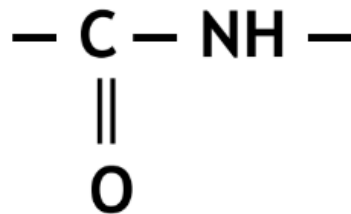
Jednou z důležitých vlastností polymerů, která umožňuje navrhnout a optimalizovat technologické procesy při výrobě a dalším zpracování, je jeho chování při krystalizaci, kterou ovlivňuje mnoho významných parametrů jako je krystalinita a celková kinetika krystalizace. Pro popsání této kinetiky jsou vysvětleny různé teoretické modely. Jeden z nejznámějších je popis podle Avramiho, který popisuje především izotermní krystalizaci, přestože mnoho autorů tuto metodu aplikovalo i na neizotermní podmínky. Tato metoda však vyžaduje mnoho podmínek, z nichž jednou je přesné stanovení bodu, ve kterém začíná materiál krystalizovat, což může způsobovat nepřesnosti při určování kinetických parametrů. Proto byla k vyhodnocení kinetiky krystalizací v této práci použita modifikovaná metoda Jaroslava Kratochvíla, která představuje přesnější vyhodnocení kinetiky neizotermních krystalizací.

Teoretická část této práce se věnuje popisu jednotlivých použitých polymerů, jejich vlastnostem, způsobům výroby a využitelností v praxi. Praktická část je založena na vyhodnocování DSC křivek a porovnání vlastností polyamidu 6 ve směsích s různými polymery ve srovnání s výsledky pro čistý polyamid 6 bez dalších příměsí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYAMID 6 (PA6)

Základním polymerem použitým pro tuto práci je polyamid 6 (PA6). Jedná se o lineární polymer, v jehož hlavním řetězci se pravidelně opakuje amidová skupina –CONH–. [4] Jednotlivá pojmenování polyamidů se liší čísly za názvy (PA6, PA66, PA610, ...), která udávají počty uhlíků ve výchozí sloučenině. [2]



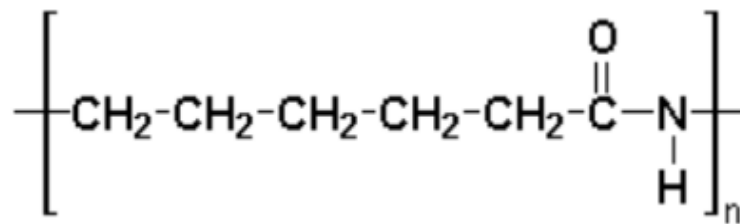
Obrázek 1 – Vzorec funkční amidové skupiny [1]

1.1 Historie

Jako první se Nylon (Polyamid 66) podařilo syntetizovat v roce 1935 v americké firmě DuPont vědcem W. H. Carothersem. Polyamid 6 byl poprvé vyroben roku 1938 firmou IG Farben. V roce 1941 byla vyrobena první příze pro několik prvních vzorků punčochového zboží. Po 2. světové válce se vlákna polyamidu 6 začala v Česku průmyslově vyrábět pod obchodním názvem silon. [1]

1.2 Struktura a vlastnosti

Polyamid 6 je semikrystalický termoplast o hustotě $1120 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$. Teplota tání se pohybuje v rozmezí 215 až 220°C. Modul pružnosti v tahu je roven 1300 MPa a navlhavost činí 11 hmotnostních %. [2]. Molekuly se spojují pomocí vodíkových můstků mezi amidovými skupinami. Jejich množství ovlivňuje řadu důležitých vlastností jako je teplota tání, krystalickou strukturu, teplotu skelného přechodu a další. Mezi jeho přední vlastnosti patří houževnatost a odolnost vůči oděru. Většina mechanických vlastností je závislá na molekulové hmotnosti a obsahu vody. [1]

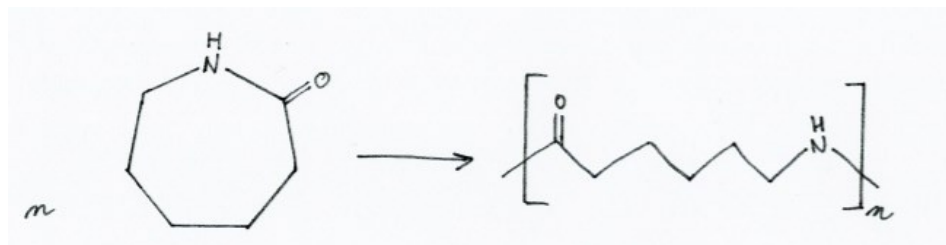


Obrázek 2 – Vzorec PA6 [1]

1.3 Výroba

1.3.1 Hydrolytická polykondenzace

Jako monomer se používá kyselina 6-aminokapronová. Ta vznikne po hydrolytickém otevření kruhu ϵ -kaprolaktamu – po přidání vody (lze využít i alkoholy) a kyselce reagující látky, která později slouží jako katalyzátor reakce a stabilizátor molekulové hmotnosti výsledného polyamidu. Následuje vlastní polykondenzace kyseliny 6-aminokapronové. Čerstvě vyrobený polyamid obsahuje 6-aminokaprolaktam, který je nutno odstranit. Může se tak dít propiráním vzniklých granulí ve vodě nebo odpařením z taveniny u čehož nevznikají další výrobní náklady. Samotný ϵ -kaprolaktam lze vyrobit z benzenu. [1, 2]



Obrázek 3 – Schéma přípravy PA6

1.3.2 Aniontová polymerace

Nazývána také jako alkalická díky použitým katalyzátorům. Laktam se po smíchání s kovovým katalyzátorem (alkalické kovy, jejich hydridy a hydroxidy) vlije do formy, kde v rámci 2 až 30 minut zpolymeruje. Výhodou této polymerace je, že iniciátor vzniká bez nežádoucích vedlejších produktů, které by mohly zpomalovat reakci. [2]

Obě tyto možnosti výroby polyamidu 6 mají své výhody i nevýhody. Hydrolyticky vyrobený polyamid dosahuje nižšího polymeračního stupně (zhruba 150) a má větší navlhavost. Je

rozpustný pouze v kyselině mravenčí, fenolech a koncentrované kyselině octové. Využívá se především k výrobě textilních vláken.

Polyamid 6 vyrobený aniontovou polymerací dosahuje vyššího polymeračního stupně (300 až 500), je vysoce houževnatý a odolný vůči oděru. Je zde možnost modifikace plnivy – nejčastěji používána skelná vlákna (plnivost 6 až 60%). [2]

Vlákna jsou vyráběna protlačováním taveniny tryskami, poté je vlákno dluženo a vypráno ve vodě, aby se zbavilo monomeru. [3]

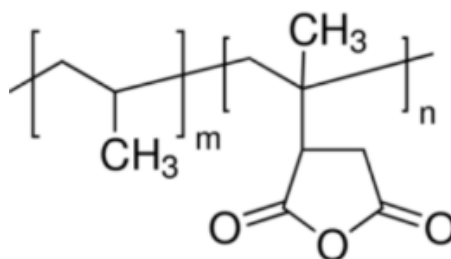
1.4 Použití

Polyamidové vlákna se dobře barví, nemačkají se, jsou pevná a oděru odolávají lépe než jiná syntetická i přírodní vlákna. Nevýhodou polyamidových vláken je zhoršená odolnost povětrnostním podmínkám a vysokým teplotám. [3] Využívají se jako technická vlákna (kostry pneumatik, štětiny, žíně, vlasce, ...), textilní vlákna (umělé hedvábí, kobercová vlákna, ...).

Polyamid je využíván i jako konstrukční materiál (vytlačované profily, elektronika), stavební materiál i pro výrobu jednoduchých i vícevrstvých fólií. [1]

2 POLYPROPYLEN MALEINANHYDRID (PP-MA)

Izotaktický polypropylen je polyolefin s širokou škálou využití a aplikací. Jeho nevýhodou je však jeho nedostatečná reaktivita a polarita což snižuje jeho slučitelnost s jinými polymery. Tyto vlastnosti lze zlepšit modifikací. Jednou z možností je modifikace anhydridem kyseliny maleinové. [4]



Obrázek 4 – Vzorec PP-MA [1]

2.1 Struktura a vlastnosti

Polypropylen je lineární polymer ze skupiny polyolefinů s teplotou tání zhruba 170°C a hustotou 900 kg·m⁻³. Vyznačuje se dobrými tokovými vlastnostmi, tvrdostí a odolností vůči oděru. Po zavedení maleinanhydridu na hlavní řetězec polypropylenů je překonána povrchová energie polymeru, což způsobí, že se jinak nepolárnímu polypropylenů zvýší jeho hydrofilnost. [1, 5]

2.2 Výroba

Přidáním maleinanhydridu se do polypropylenového řetězce dostanou polární funkční skupiny, které jsou schopny reagovat dále. [5] Roubování MAH je umožněno dvěma způsoby. Homogenní roubování je prováděno v tavenině v extrudéru za zvýšené teploty a intenzivního míchání, zatímco heterogenní způsob probíhá v suspenzi na polypropylenů v práškové formě kdy je na něj roubován polární MAH. V obou případech se jedná o radikálovou polymeraci za iniciace organickými peroxidy. [6]

2.3 Použití

U roubovaného polypropylenů maleinanhydridem se využívá jeho adheze k jiným polymerům. PP-MA umožňuje potiskování, používá se k výrobě povlaků, vícevrstvých fólií pro potravinové účely a k výrobě dalších polymerních směsí. [1]

3 ETHYLEN-OKTENOVÝ KOPOLYMER (EOC39)

3.1 Struktura a vlastnosti

Ethylen-oktenový kopolymer je termoplastický polyolefin s nízkou hustotou (pro 39 hm.% oktenu odpovídá $868 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$), který je vyráběn pro míchání do směsí polymerů, ve kterých vylepšuje mechanické vlastnosti jako je rázová houževnatost a tokové vlastnosti. Těchto vlastností je využíváno v situacích, kdy je vyžadována vysoká houževnatost polypropylenu nebo polyethylenu při nízkých teplotách. [7,8] Dobře odolává povětrnostním vlivům. [8]

3.2 Výroba

Kopolymerace ethylenu a oktenu je prováděna v míchaném reaktoru v hexanových rozpouštědlech. Polymerace probíhá při přiměřeně nízkých teplotách za použití vodíku k regulaci molekulové hmotnosti. Touto kombinací jednofázového, homogenního a kontinuálního procesu je zajištěno nejrovnoměrnější rozložení všech požadovaných vlastností. [9]

3.3 Použití

Využívá se v podobných odvětvích jako ostatní termoplastické elastomery (houževnaté polymery s vlastnostmi elastomerů, ale způsobem zpracování termoplastů), za zmínku určitě stojí využití v podobě oplášťování kabelů pro jeho elektroizolační vlastnosti. [8]

4 MORFOLOGIE POLYMERŮ

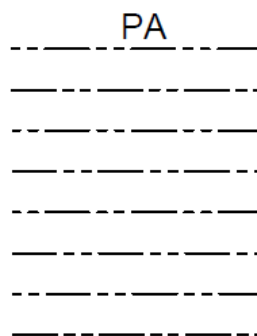
Morfologie se obecně zabývá zkoumáním tvarů. U polymerů se jedná o zkoumání jejich nadmolekulární struktury. [11]

4.1 Amorfní fáze

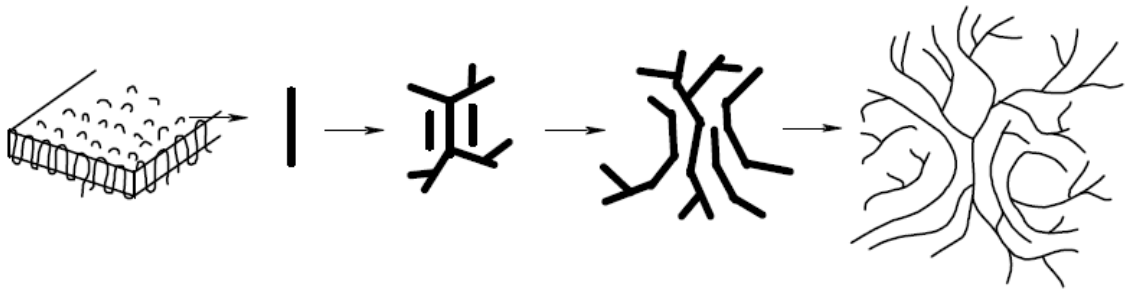
V amorfní fázi nejsou vůči sobě makromolekuly polymeru nijak uspořádány. Makromolekuly se v této fázi mohou nacházet i v částečně uspořádaných oblastech ve formě agregátů, svazků nebo globulí. Amorfní fáze má nižší hustotu a tuhost než krystalická fáze. Přesto každý semikrystalický polymer obsahuje i amorfní fázi v různém poměru dle druhu polymeru. 100% krystalický polymer lze připravit pouze v laboratorních podmínkách za určitých podmínek. [10, 12]

4.2 Krystalická fáze

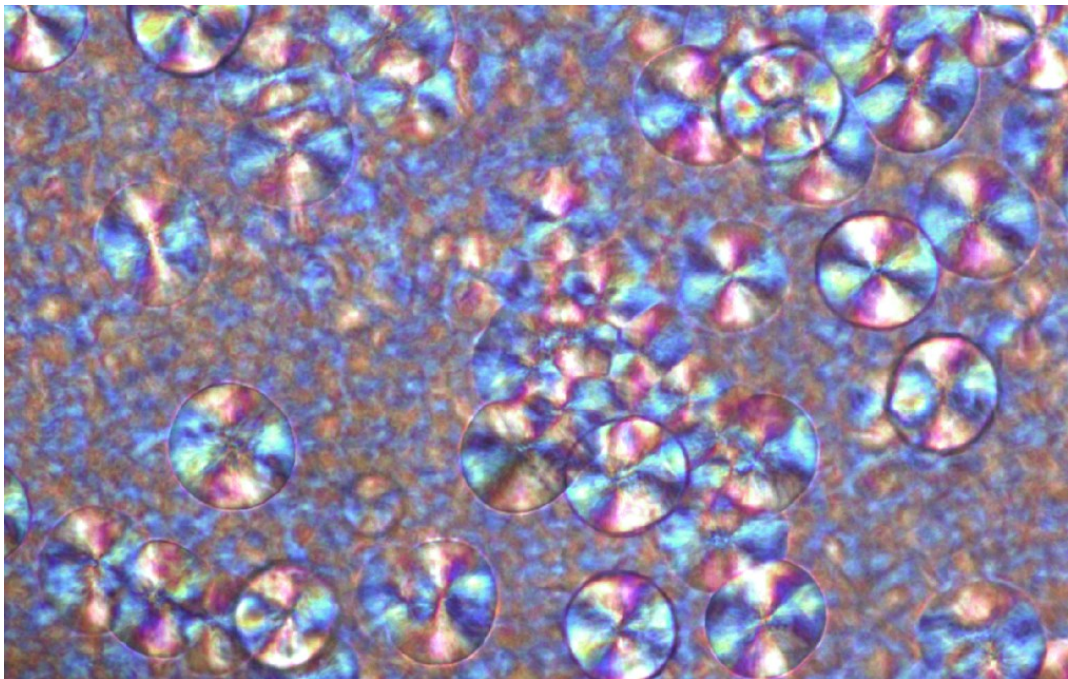
U semikrystalických polymerů se již vyskytuje pravidelná struktura, která aby vznikla je nutné dodržení několika podmínek. Aby bylo umožněno polymeru zkrystalizovat musí být jeho hlavní řetězec pravidelný, ohebný a i se substituenty musí mít vhodné uspořádání, aby mohl krystalizovat do některé z krystalických mřížek. Toto záleží samozřejmě i na vnějších podmínkách jako je teplota a rychlost krystalizace nebo na obsažených přísadách. V průběhu krystalizace vytváří polymer krystalické útvary fibrily nebo sférolity. Sférolity vznikají skládáním fibril od centra sférolitu. Tyto fibrily jsou složeny z lamel, které jsou v krystalickém stavu a amorfními úseky. Velikost výsledného sférolitu je dána teplotou, při které polymer krystalizoval a rychlostí samotné krystalizace. Větší sférolity lze obecně získat při vyšší teplotě a nízké krystalizační rychlosti. Polyamidy krystalizují dobře díky silným mezimolekulárním silám. Objemné substituenty na hlavním řetězci krystalizaci ztěžují. [12,13]



Obrázek 5 – Ukázka konformace v krystalickém stavu [13]



Obrázek 6 – Ukázka růstu sférolitu [13]



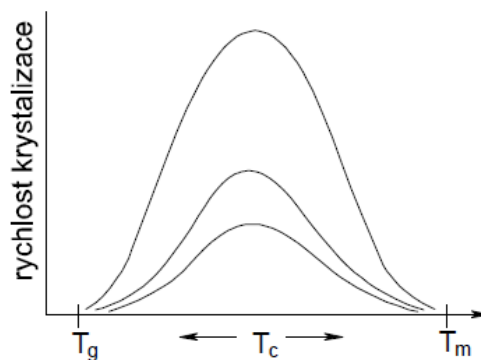
Obrázek 7 – Rostoucí sférolity PA6 v polarizovaném světle

4.3 Krystalinita

Krystalinita udává podíl amorfni a krystalické fáze. Lze ji ovlivnit velkým množstvím parametrů jako jsou podmínky krystalizace, orientace molekul nebo kopolymerace. Dloužení polymeru a orientace řetězců krystalinitu zvyšuje (v těchto fibrilách se poté pravidelně střídají krystalické a amorfni úseky. [12]

4.4 Průběh krystalizace

První fází je vytvoření krystalizačních zárodků (nukleace), od kterých v další fázi samovolně rostou krystalické tvary. Tyto zárodky mohou vzniknout samovolně v daném materiálu při ochlazení pod teplotu tání (homogenní nukleace) nebo je mohou tvořit cizí částice (heterogenní nukleace). [10, 12, 13] Rychlost krystalizace roste s klesající teplotou, zároveň roste také viskozita taveniny což vede ke snížení energie makromolekul a rychlost krystalizace se zpomalí. U teploty skelného přechodu krystalizace ustává, protože je zpomalen pohyb segmentů řetězců.



Obrázek 8 – Křivka závislosti rychlosti krystalizace na teplotě

Časový průběh krystalizace popisuje Avramiho rovnice:

$$\theta = e^{-K \cdot t^n} \quad (1)$$

Kde θ představuje zlomek nezkrytalizované fáze, t dobu krystalizace, K rychlostní konstantu a n je exponent krystalizace, který nabývá hodnot 1-4 podle mechanismu krystalizace. [12,13]

Poločas krystalizace (v primární fázi) znázorňuje dobu, za kterou je dosaženo právě poloviny krystalického podílu ($\theta = 0,5$). Lze jej odvodit z Avramiho rovnice a má tvar: [12,13]

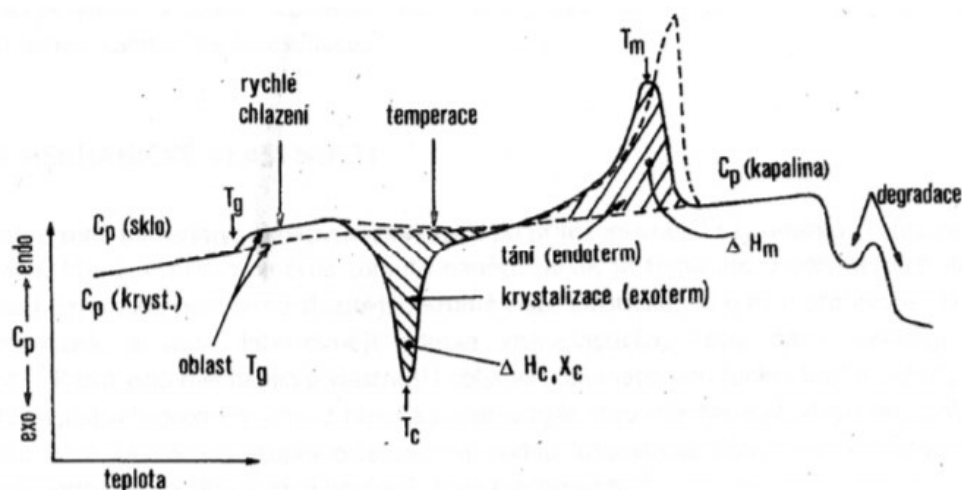
$$(t_{1/2})^n = \frac{\ln 2}{K} \quad (2)$$

5 CHARAKTERISTIKA POUŽITÝCH METOD

5.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální skenovací kalorimetrie je jednou z termických metod ke stanovení charakteristických vlastností polymerů. Jedná se především o jejich tepelné vlastnosti jako teploty tání, teploty skelného přechodu, ale z naměřených dat lze získat i představu o kinetice krystalizace dané látky.

Tato metoda je založena na měření tepelného toku, který prochází dvěma „kelímky“ v kalorimetrické cele. V jedné se nachází měřený vzorek a druhá je prázdná – referenční. Oba vzorky (měřený i referenční) jsou rovnoměrně zahřívány danou teplotou za daný čas. Při změnách teploty je zaznamenán tepelný tok. Touto metodou lze měřit i velmi malé vzorky (v řádu cca do 100mg). [14]



Obrázek 9 – Modelová křivka DSC skenu [12]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Vzorky byly připraveny na dvoušnekovém vytlačovacím zařízení Haake Minilab při teplotě 250°C, 50 otáčkami za minutu během 9 minut.

PA6	Akulon F232-D, DSM
EOC39	Engage8150, Dow Chemicals
PP	C766-03, Dow Chemicals
PP-MA	1,30% MA, Fusabond P353, DuPont
EGMA	12%GMA, BONDFAST, SUMITOMO

Tabulka 1 – Původ použitých polymerů

Následující tabulka zobrazuje poměry daných polymerů v jednotlivých směsích v %. Pro vyhodnocení byly použity směsi LK-13, LK-16, LK-18 a LK-11 ke srovnání směsí a čistého polyamidu 6.

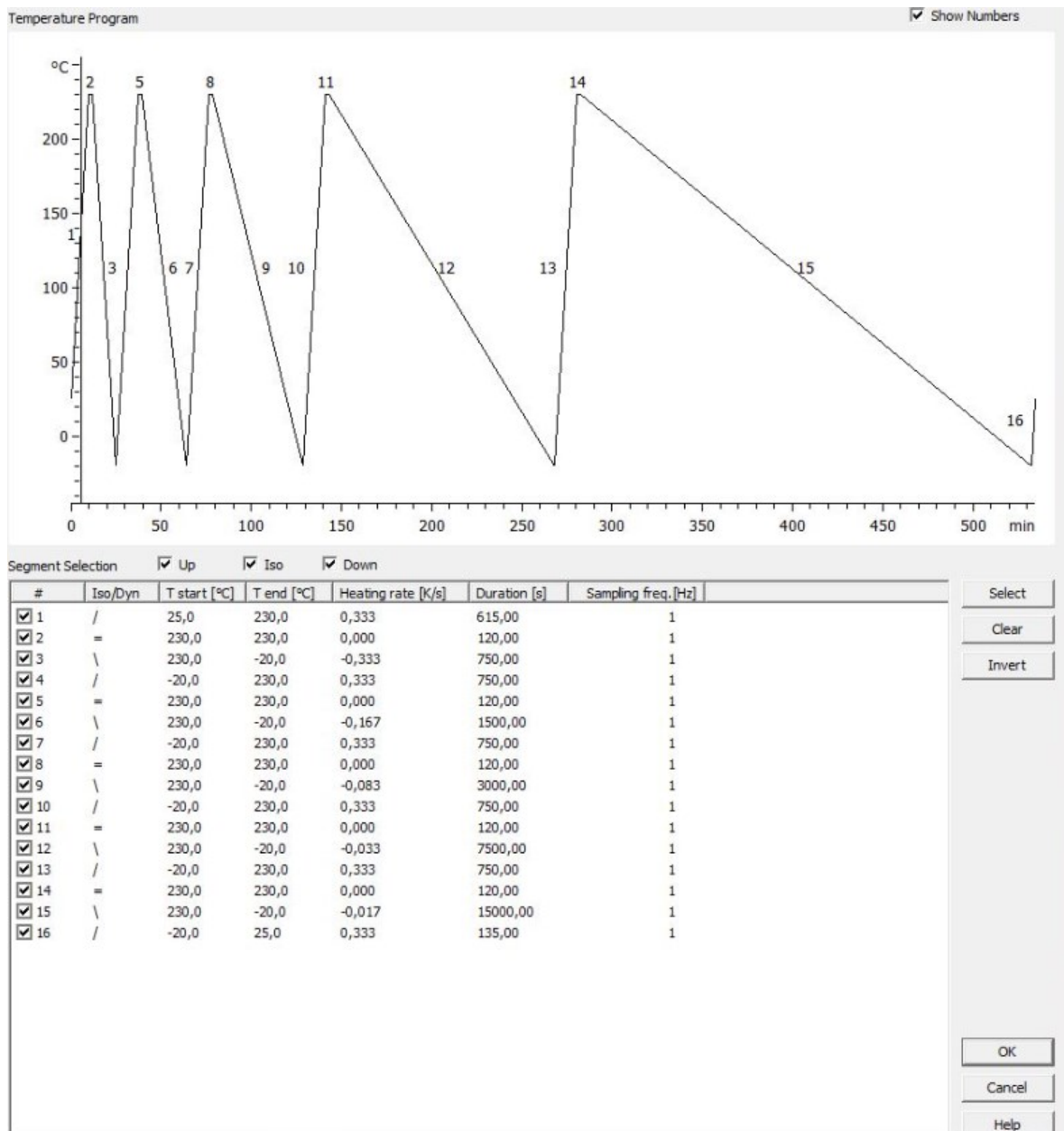
Číslo vzorku	PA6 [%]	PP [%]	PP-MA [%]	EGMA[%]	EOC39[%]
LK-11	100	-	-	-	-
LK-12	30	70	-	-	-
LK-13	70	30	-	-	-
LK-14	28,57	66,67	-	4,76	-
LK-15	85,71	-	-	14,29	-
LK-16	28,57	66,67	4,76	-	-
LK-17	85,71	-	14,29	-	-
LK-18	70	-	-	-	30
LK-19	30	-	-	-	70

Tabulka 2 – Připravené směsi a procentuální poměr polymerů v nich

Pro přípravu vzorků vyhodnocení na DSC byl odříznut malý kousek vzorku, zvážen, vložen do hliníkového kelímku zajištěn a vložen do kalorimetrické cely.

7 MĚŘENÍ

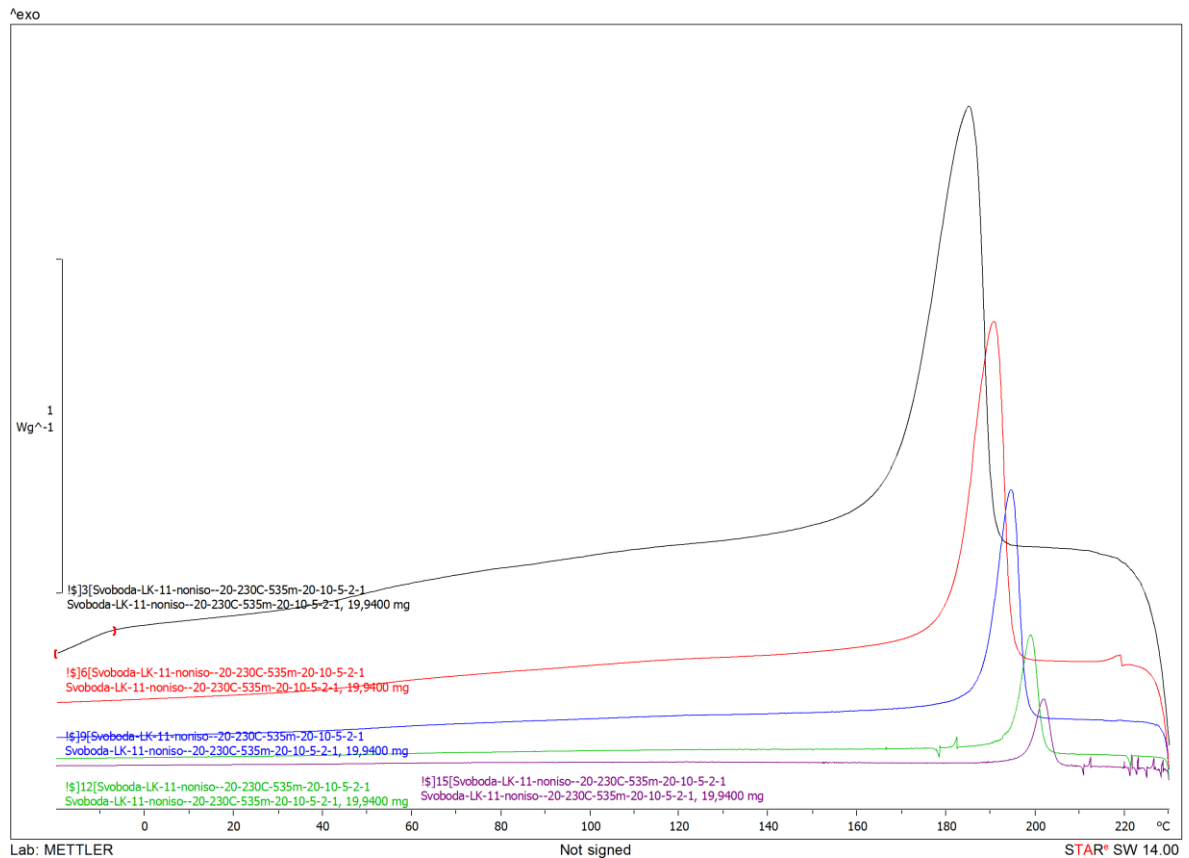
Všechny vzorky byly vyhodnocovány podle plánu viz obrázek 10. V krocích 1, 4, 7, 10 a 13 byla směs zahřívána rychlostí 20 K/s, poté byla ponechána při stálé teplotě (kroky 2, 5, 8, 11,14) a následně v krocích 3, 6, 9, 12, 15 ochlazována rychlostmi uvedenými v tabulce 3.



Obrázek 10 – Plán DSC měření

Číslo kroku v DSC plánu	Rychlost chlazení [K/s]
3	20
6	10
9	5
12	2
15	1

Tabulka 3 – Rychlosti chlazení jednotlivých kroků



Obrázek 11 – Křivky z DSC skenu pro čistý PA6

8 VYHODNOCENÍ

8.1 Hodnocení změn krystalinity

Krystalinita směsi byla vyhodnocena z následujícího vztahu: [15]

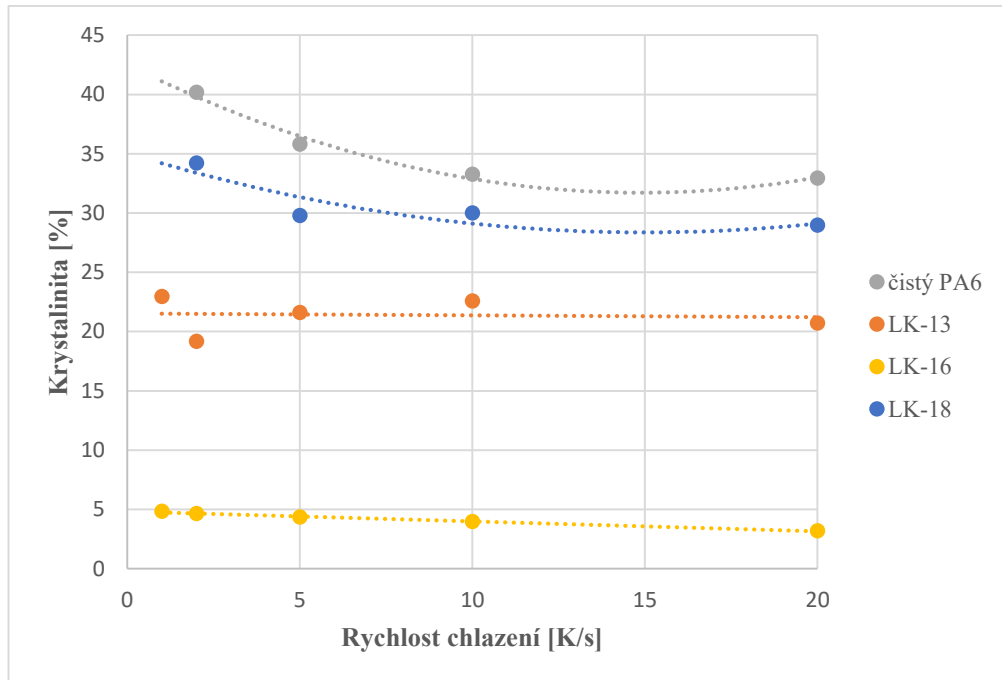
$$X = \frac{\Delta H_m}{w \cdot \Delta H_m^0} \cdot 100\% \quad (3)$$

Kde X představuje krystalinitu, ΔH_m naměřené teplo při krystalizaci, w hmotnostní zlomek PA6 ve směsi a ΔH_m^0 odpovídá krystalizačnímu teplu 100% krystalického polyamidu 6 [15].

Rychlost chlazení	20 K/s	10 K/s	5 K/s	2 K/s	1 K/s
	Krystalinita X [%]	Krystalinita X [%]	Krystalinita X [%]	Krystalinita X [%]	Krystalinita X [%]
Čistý PA6	32.94	33.26	35.80	40.17	-
LK-13	20.72	22.58	21.61	19.17	22.94
LK-16	3.19	3.96	4.35	4.64	4.85
LK-18	28.98	29.99	29.77	34.21	19.23

Tabulka 4 – Hodnoty krystalinity pro jednotlivé směsi a rychlosti chlazení

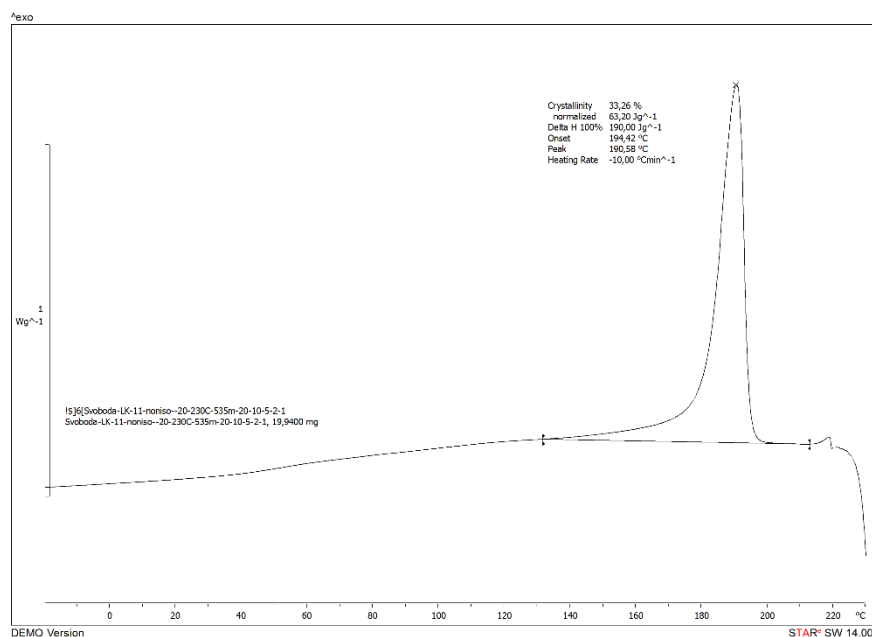
Krystalinita čistého polyamidu a směsi LK-16 rovnoměrně roste, zatímco u směsi LK-13 při rychlosti 2 K/s klesne a u směsi LK-18 při rychlosti chlazení 1 K/s také výrazně klesne, což je nejspíše způsobeno chybným určením krystalizačního píku. U vzorku čistého PA6 nebyla hodnota krystalinity při rychlosti chlazení 1 K/s naměřena z důvodu poruchy přístroje. Vzhledem k uznávané teorii, že krystalinita roste spolu s klesající rychlostí chlazení lze body, ve kterých došlo naopak ke snížení považovat za chybné, a proto nebyly vyneseny do souhrnného grafu viz obrázek 12.



Obrázek 12 – Závislost krystalinity na rychlosti chlazení pro všechny směsi

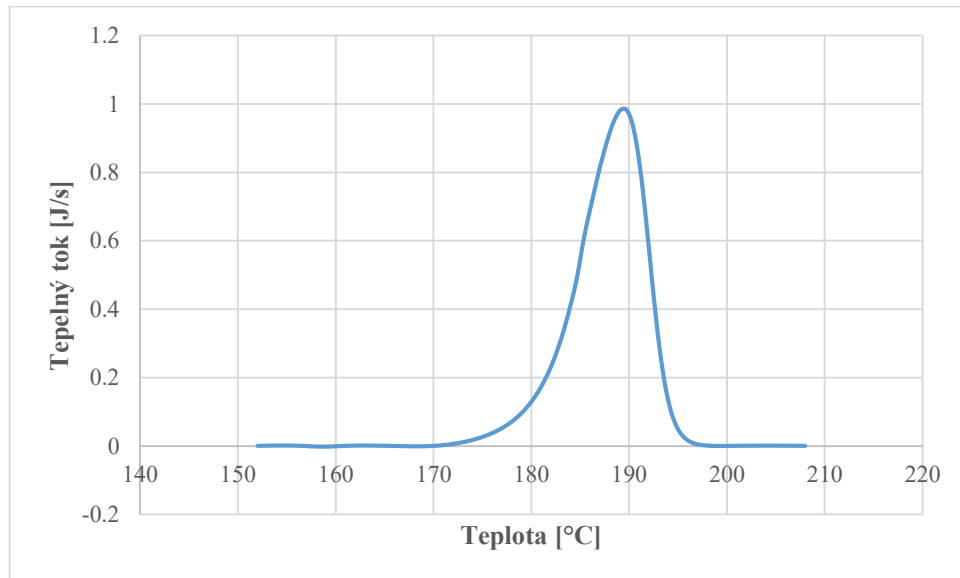
8.2 Postup při vyhodnocování DSC křivek

V dalších krocích byla vyhodnocena kinetika krystalizace v závislosti na rychlosti chlazení a zároveň změna krystalizační teploty polyamidu 6 v závislosti na rychlosti chlazení. Postup práce je vysvětlen pro čistý polyamid při rychlosti chlazení 10 K/s.



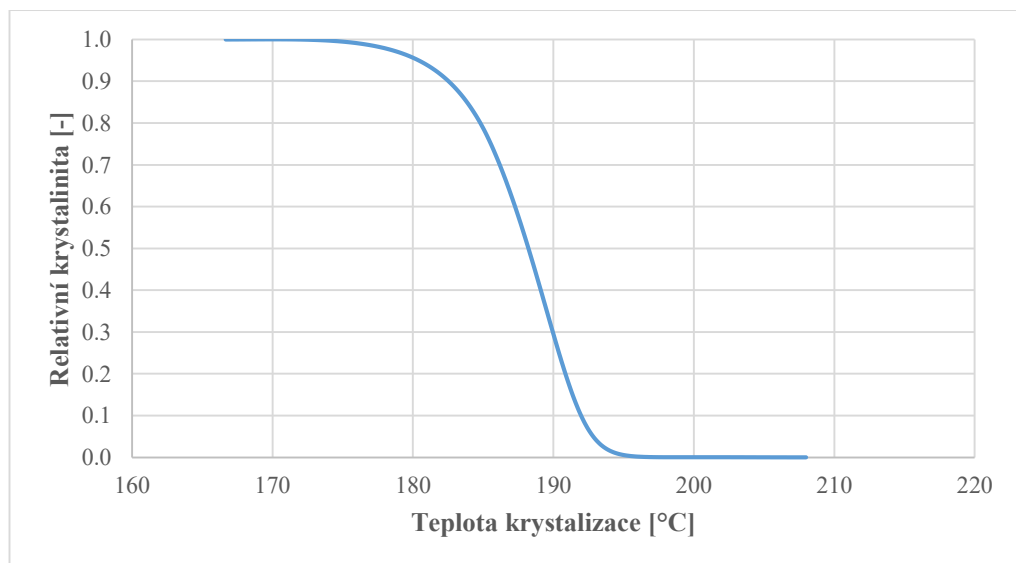
Obrázek 13 – Křivka z DSC skenu

Původní pík z DSC (Obrázek 13) byl srovnán tak, aby začínal i končil na nulové hodnotě (Obrázek 14).

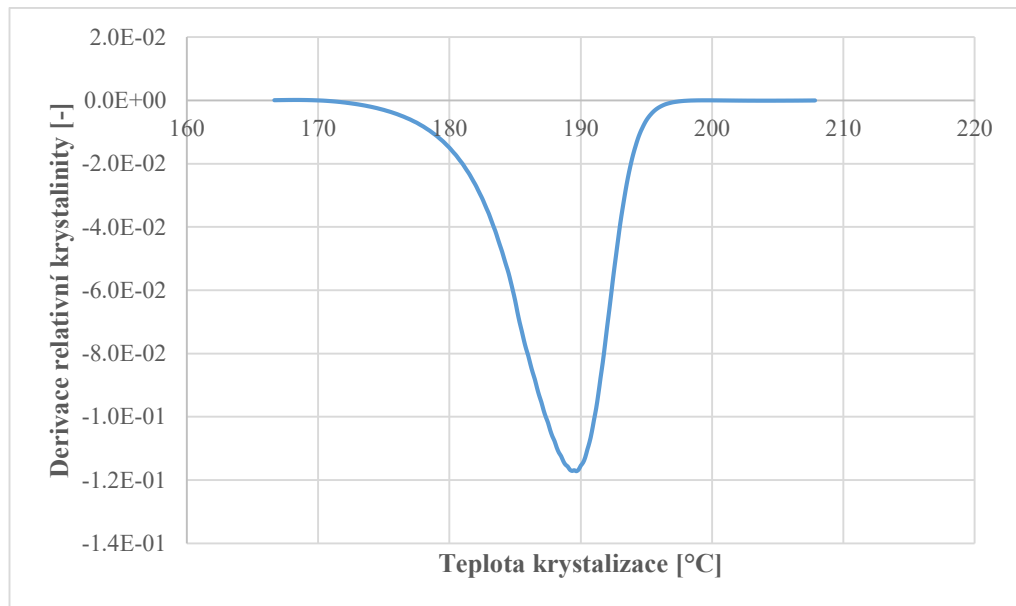


Obrázek 14 – Srovnaný krystalizační pík

Poté byla vynesena závislost relativní krystalinity na teplotě krystalizace (Obrázek 15). Následně byly hodnoty zderivovány a vyneseny do grafu závislosti zderivované relativní krystalinity na teplotě krystalizace (Obrázek 16). Z tohoto píku byl v jeho vrcholu odečten inflexní bod, jehož směrnice je úměrná kinetice krystalizace [16].

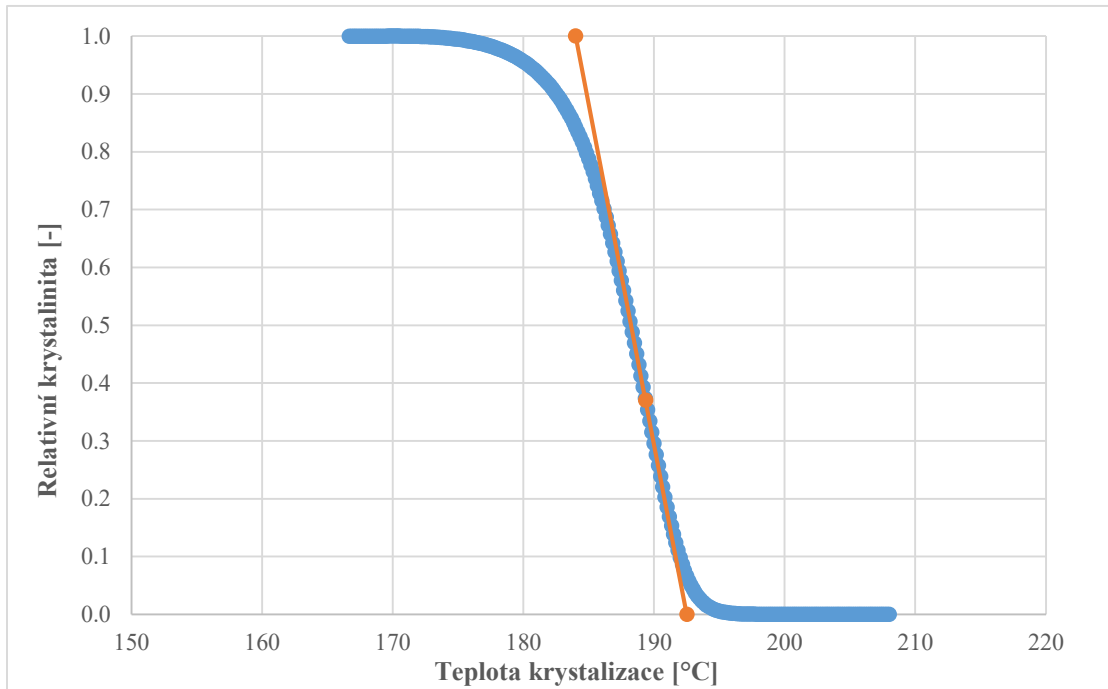


Obrázek 15 – Závislost relativní krystalinity na teplotě krystalizace

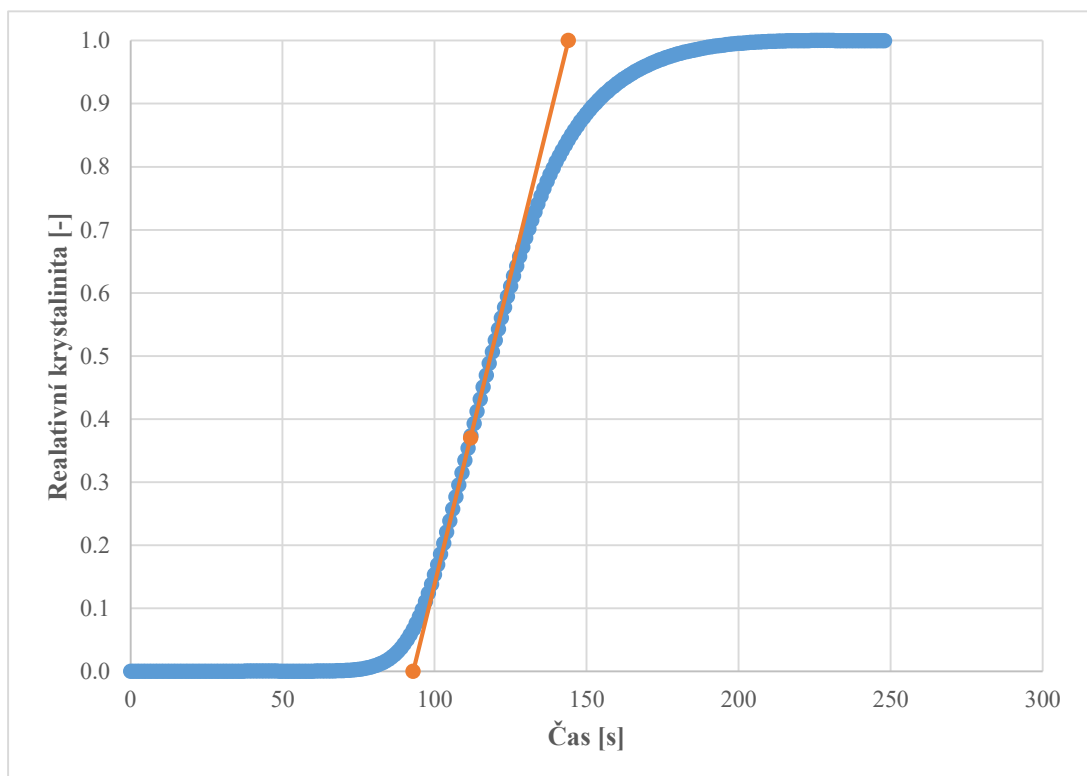


Obrázek 16 – Závislost derivace relativní krystalinity na teplotě krystalizace

Křivkou závislosti relativní krystalinity na teplotě krystalizace byla vedena přímka, která protínala tuto křivku v inflexním bodě, který představoval teplotu krystalizace (Obrázek 17). Kinetiku krystalizace v tomto bodě představuje směrnice vedené přímkou. Obdobným způsobem byla vytvořena i křivka pro závislost relativní krystalinity na čase (Obrázek 18), pouze byl místo teploty hodnocen čas.



Obrázek 17 – Závislost relativní krystalinity na teplotě krystalizace s proloženou přímkou v inflexním bodě pro určení její směrnice – originální Kratochvílova metoda [16]

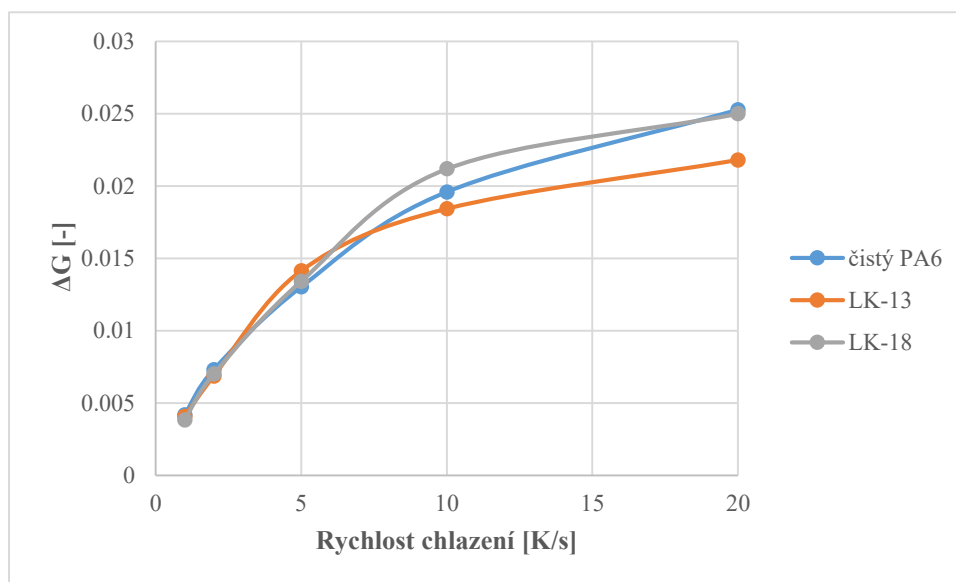


Obrázek 18 – Závislost relativní krystalinity na čase krystalizace s proloženou přímkou v inflexním bodě pro určení její směrnice – modifikovaná Kratochvílova metoda [16]

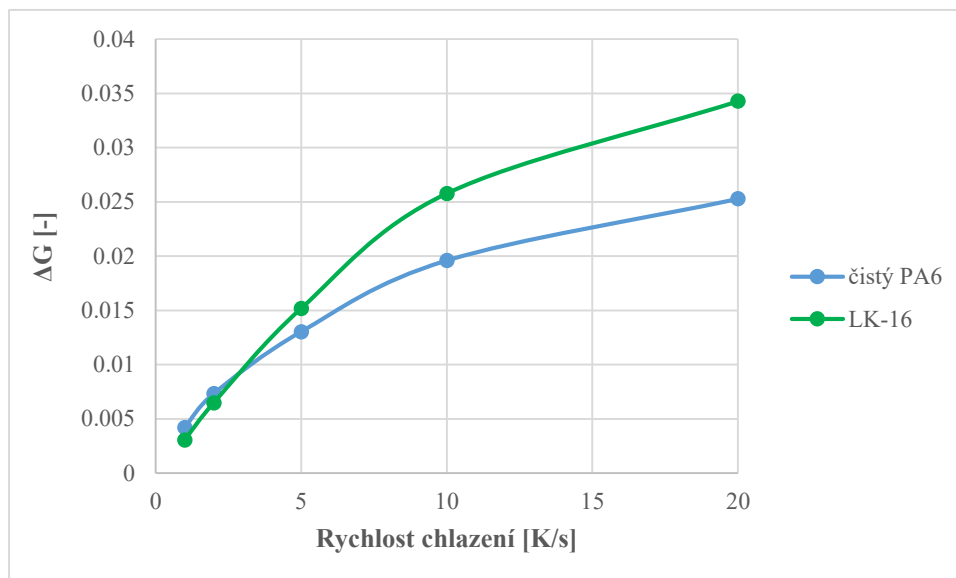
8.3 Hodnocení změn kinetiky krystalizace

Při vyhodnocování kinetiky krystalizací jednotlivých směsí za daných rychlostí byla vynešena do grafu závislost změny ΔG (odpovídá směrnici v inflexním bodě v grafu závislosti relativní krystalinity na čase – popisuje kinetiku krystalizace) na rychlosti chlazení.

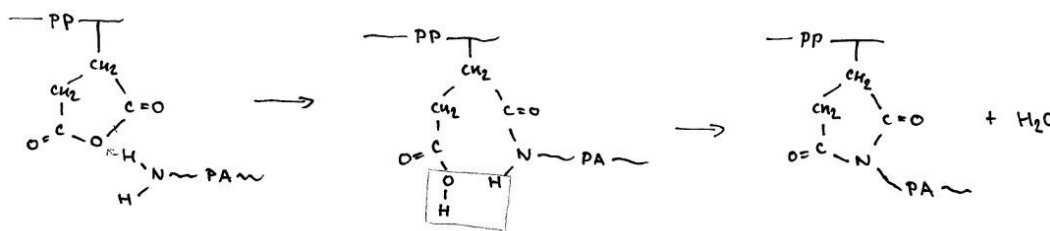
Jak lze vidět na obrázku 19 u směsí LK-13 a LK-18 v porovnání se vzorkem čistého polyamidu neproběhly v kinetice krystalizace žádné významné změny, zatímco u směsi LK-16 (Obrázek 20) se kinetika krystalizace polyamidu 6 posunula směrem nahoru, což je nejspíše způsobeno zreagováním polypropylen maleinanhidridu a samotného polyamidu 6 ve směsi. Tato pravděpodobná reakce je popsána na Obrázku 21 .



Obrázek 19 – Závislost kinetiky krystalizace na rychlosti chlazení pro směsi LK-13, LK-18 a čistý polyamid 6



Obrázek 20 – Závislost kinetiky krystalizace na rychlosti chlazení pro směs LK-16 a čistý polyamid 6



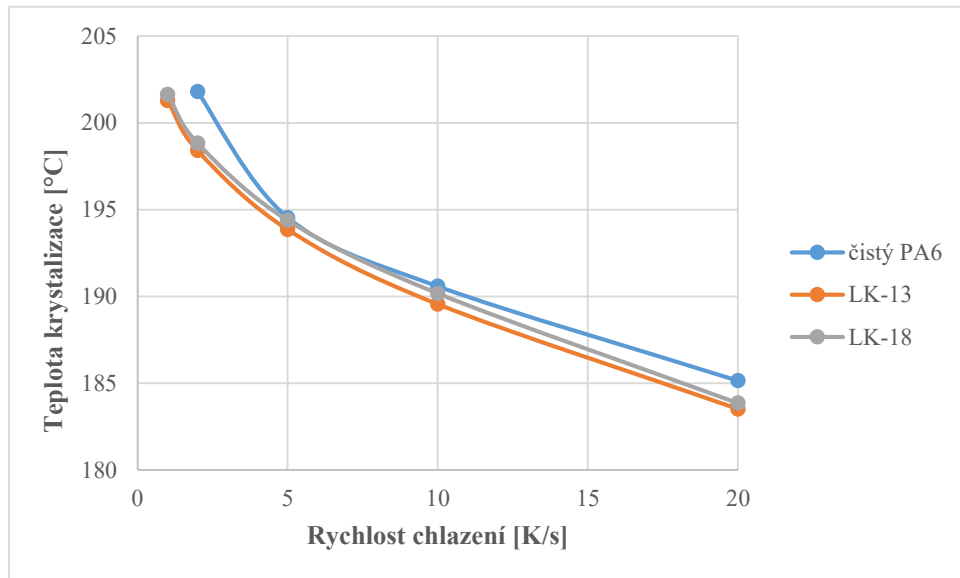
Obrázek 21 - Pravděpodobná reakce PP-MA s PA6

8.4 Hodnocení změn teploty krystalizace

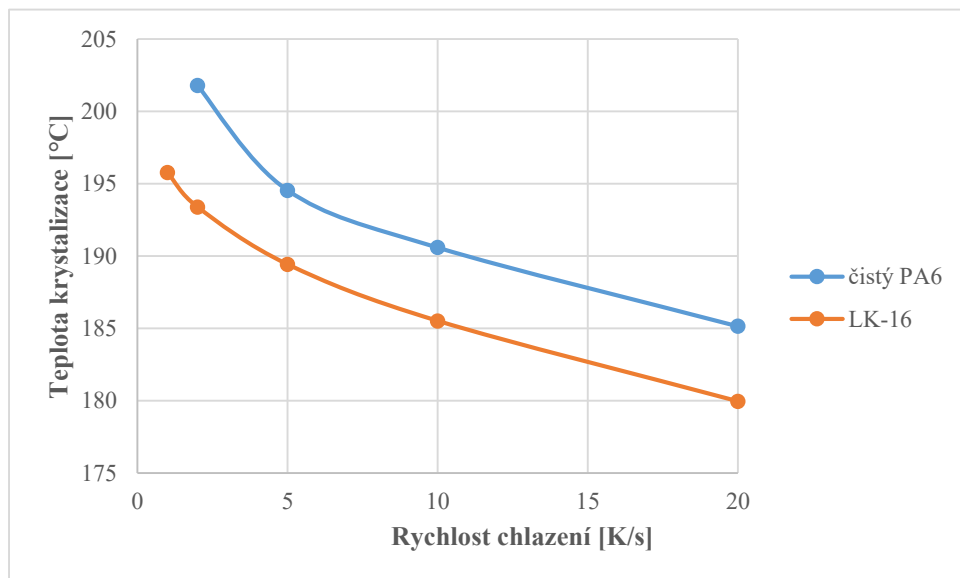
Podobně jako hodnocení změn v kinetice krystalizací bylo provedeno také hodnocení změn teploty krystalizace polyamidu 6 (polohy píku). Toto srovnání bylo vyneseno do grafů závislosti teploty krystalizace na rychlosti chlazení. Obdobně probíhaly také změny.

U směsí LK-13 a LK-18 nejsou patrné žádné důležité změny v teplotě krystalizací (Obrázek 22), protože zde mezi jednotlivými polymery ve směsích neproběhla žádná reakce a přidané polymery teda nemají vliv na teplotu krystalizace samotného polyamidu 6.

Ve směsi LK-16 se teplota krystalizace polyamidu výrazně snížila (Obrázek 23). Toto je nejspíše způsobeno vlivem uváděné reakce (viz hodnocení změn kinetiky krystalizace Obrázek 21), v důsledku které se stala krystalizace pro polyamid 6 obtížnější a bylo tedy nutné větší podchlazení směsi, aby jí bylo umožněno zkrystalizovat.



Obrázek 23 – Závislost teploty krystalizace na rychlosti chlazení pro směsi LK-13, LK-16 a čistý polyamid 6



Obrázek 22 – Závislost teploty krystalizace na rychlosti chlazení pro směs LK-16 a čistý polyamid 6

9 DISKUZE VÝSLEDKŮ

V této práci jsem se zabývala sledováním a popisem kinetiky krystalizací pro polyamid 6 samotný a ve směsích. Tato kinetika byla hodnocena metodou Jaroslava Kratochvíla [16]. Na rozdíl od často využívané Avramiho metody je tato metoda určena pro popis neizotermních krystalizací, a proto je tento popis poté přesnější, protože zároveň snižuje možnost chyb lidského faktoru. Ze směrnice přímky v inflexním bodě grafu závislosti relativní krystalinity na teplotě krystalizace je možno získat tyto parametry: teplotu začátku krystalizace, teplotu při maximální rychlosti krystalizace a výslednou krystalinitu po ochlazení [16]. Pro vyhodnocení výsledků jsem však nepoužila klasickou Kratochvílovu metodu, ale její modifikaci spočívající v popisu výsledků z křivky závislosti relativní krystalinity na čase, zatímco originální Kratochvílova metoda pracuje s křivkou závislosti relativní krystalinity na teplotě. Domnívám se, že takto zobrazená data jsou lépe uchopitelná a závislost relativní krystalinity na čase lépe popisuje samotnou kinetiku krystalizací.

Při hodnocení změn krystalinity byl u všech vzorků pozorován jasný trend v podobě rostoucí krystalinity s klesající rychlostí chlazení, přestože se zde vyskytlo několik chyb. Jednou nepřesností je nezměřená hodnota krystalinity u čistého polyamidu 6, což bylo způsobeno chybou již při měření na diferenciálním skenovacím kalorimetru. Další chybou je u vzorků LK-13 (při rychlosti 2 K/s) a LK-18 (při rychlosti 1 K/s) výrazný propad hodnot vůči výše zmiňovanému trendu. Tyto nedostatky jsou nejspíše způsobeny nepřesným odečtením krystalizačního píku.

Významné změny proběhly především ve vyhodnocování změn kinetiky krystalizace a změn teploty krystalizace. V obou případech se polyamid 6 ve směsích LK-13 a LK-18 choval podobně, jako by v žádné směsi nebyl, což příkládám tomu, že v těchto směsích neproběhla žádná reakce. Překvapením byly změny ve směsi LK-16, kde se kinetika krystalizace polyamidu 6 posunula směrem nahoru a teplota krystalizace byla naopak snížena. Oba případy nejspíše podléhají reakci mezi polyamidem 6 a polypropylen maleinanhidridem popsané na obrázku 21.

V důsledku nouzového stavu České republiky a uzavření škol nebylo bohužel možné vyzkoušet sledování krystalizace za pomoci širokouhlého rozptylu rentgenového záření a polarizační světelnou mikroskopii. I tak považuji tyto metody za další zajímavé možnosti sledování krystalizace, a přestože jejich výsledky již nebudou součástí této práce doufám, že je využiji k dalšímu zkoumání kinetiky krystalizací.

ZÁVĚR

V teoretické části této práce jsem se zabývala popisem jednotlivých polymerů, které byly použity do směsí, jejichž základní složku tvořil vždy polyamid 6. U každého z nich byly popsány jeho základní vlastnosti, možnosti výroby a využitelnost v praxi. Dále zde byla popsána morfologie polymerů (amorfní a krystalická fáze), krystalinita a to, jak probíhá krystalizace polymerů. Také je zde popsán princip měření diferenciálního skenovacího kalorimetru.

V praktické části je popsáno jakým způsobem byly připraveny použité vzorky směsí, způsob jakým byly měřeny na DSC a postup, kterým byly získané neizotermní DSC skeny vyhodnoceny.

Při vyhodnocování změn krystalinity polyamidu 6 bylo prokázáno, že se krystalinita zvyšuje spolu s klesající rychlostí chlazení, protože při delším časovém úseku má polymer více času zkrystalizovat. Krystalinita pro čistý polyamid 6 chlazeného rychlostí 1 K/s nebyla změřena kvůli poruše na přístroji DSC. U směsi LK-13 (při rychlosti 2 K/s) a LK-18 (při rychlosti 1 K/s) došlo k nečekanému poklesu krystalinity, protože byla chyba nejspíše způsobena chybným odečtením krystalizačního píku, nepovažuji je za tolik důležité, protože ostatní hodnoty prokazují jasný trend. Přestože směsi LK-13 a LK-18 obsahovaly stejné množství polyamidu 6, krystalinita byla vyšší u směsi LK-18 a zároveň významněji se měnila.

Při hodnocení změn kinetiky krystalizace a změn teplot krystalizace polyamidu 6, nebyly u směsí LK-13 a LK-18 pozorovány významnější změny oproti hodnotám chování polyamidu 6, který nebyl ve směsích s jinými polymery. Nejzajímavější změny probíhaly u směsi LK-16. Na obrázku 20 můžeme vidět změnu kinetiky krystalizace polyamidu 6, která se posunula směrem nahoru a na obrázku 23 posunutí teploty krystalizace směrem dolů (z uvedeného grafu vyplývá, že bylo nutné větší podchlazení směsi, aby bylo umožněno polyamidu 6 zkrystalizovat). Obě tyto varianty mohou být způsobeny reakcí polyamidu 6 s polypropylen maleinanhydridem.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] NAVRÁTILOVÁ, Jana, 2018. *Přednášky z předmětu Makromolekulární chemie II* [online]. Zlín [cit. 2020-05-17].
- [2] DUCHÁČEK, Vratislav, 2006. *Polymery výroba, vlastnosti, zpracování, použití* [online]. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 80-7080-617-6. Dostupné také z: http://147.33.74.135/knihy/uid_isbn-80-7080-617-6/pages-img/
- [3] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK, 2000. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. Praha: Sobotáles. ISBN 80-8520-72-7.
- [4] GAËTAN et al., A Practical Way of Grafting Maleic Anhydride onto Polypropylene Providing High Anhydride Contents Without Sacrificing Excessive Molar Mass. *Wiley InterScience* [online]. 2008 12 [cit. 2020-05-18]. DOI: 10.1002/pola.22628. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pola.22628>
- [5] BERKYOVÁ, Ingrida, 2016. *Polypropylén roubovaný maleinanhydridem*. Zlín. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Vedoucí práce Jana Navrátilová.
- [6] ZAHÁLKA, Martin, 2017. *Metody analýzy radikálově roubovaného polypropylenu*. Brno. Bakalářská práce. VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ. Vedoucí práce Mgr. František Kučera, Ph.D.
- [7] ENGAGE™ 8150 Polyolefin Elastomer. *DOW* [online]. 2020 [cit. 2020-05-19]. Dostupné z: <https://www.dow.com/en-us/pdp.engage-8150-polyolefin-elastomer.102453z.html>
- [8] ENGAGE™ 8150 Technical Data Sheet. *DOW* [online]. 2020 [cit. 2020-05-19]. Dostupné z: <https://www.dow.com/documents/en-us/productdata-sheet/400/400-00030951en-engage-8150-tds.pdf>
- [9] GARCÍA-FRANCO, Ce'sar A., Bruce HARRINGTON a David LOHSE. On the rheology of ethylene-octene copolymers. *Rheologica Acta* [online]. 2005, 9 [cit. 2020-05-19]. DOI: 10.1007/s00397-005-0441-8. Dostupné z: <https://link.springer.com/article/10.1007/s00397-005-0441-8>

- [10] BĚHÁLEK, Luboš, 2016. *Polymery* [online]. Code Creator [cit. 2020-05-19]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>
- [11] PROKOPOVÁ, Irena, 2007. *Makromolekulární chemie II* [online]. 2. Praha: VŠCHT Praha [cit. 2020-05-19]. ISBN 978-80-7080-662-3. Dostupné z: https://vydavatelstvi.vscht.cz/katalog/publikace?uid=uid_isbn-978-80-7080-662-3
- [12] SLIŽOVÁ, Marta a Berenika HAUSNEROVÁ, 2018. *Přednášky a laboratoře z předmětu Fyzika polymerů I a II*.
- [13] STOKLASA, Karel, 2005. *MAKROMOLEKULÁRNÍ CHEMIE I.: Skripta*. UTB Zlín.
- [14] KLOUŽKOVÁ, A., P. ZEMENOVÁ, J. KLOUŽEK a W. PABST. *Termická analýza* [online]. VŠCHT PRAHA, 2016, , 66 [cit. 2020-05-22]. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>
- [15] HUANG, Jiann-Wen et al., 2008. Crystallization of Poly(butylene terephthalate)/ Poly(ethylene octene) Blends: Isothermal Crystallization. *Wiley InterScience*. 10. DOI: 10.1002/app.27628. Dostupné také z: <http://www.interscience.wiley.com/>
- [16] KRATOCHVÍL, Jaroslav a Ivan KELNAR, 2015. A simple method of evaluating non-isothermal crystallization kinetics in multicomponent polymer systems. *Elsevier* [online]. (47), 8 [cit. 2020-05-23]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2015.07.010>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0142941815001762>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PA6	Polyamid 6
PA66	Polyamid 66
PA610	Polyamid 610
Kg	Kilogram
m ⁻³	Metr krychlový
°C	Stupeň Celsia
Pa	Polyamid
PP-MA	Polypropylen maleinanhydrid
PP	Polypropylen
MAH	Maleinanhydrid
EOC39	Ethylen-oktenový kopolymer s obsahem oktenu 39%
PA	Pascal
Ø	Zlomek nezkrystalizované fáze
K	Rychlostní konstanta
t	Doba krystalizace
n	Exponent krystalizace
t _{1/2}	Poločas krystalizace
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
g	Gram
LK-13	Směs obsahující 30 % PP a 70 % PA6
LK-16	Směs obsahující 66,67 % PP, 28,57 % PA6 a 4,76 % PP-MA
LK-18	Směs obsahující 30 % EOC39 a 70 % PA6
K	Kelvin
s	Sekunda

ΔH_m	Krystalizační teplo
w	Hmotnostní procento
ΔH_m^0	Krystalizační teplo 100% krystalické látky
X	Krystalinita

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 – Vzorec funkční amidové skupiny [1]	9
Obrázek 2 – Vzorec PA6 [1].....	10
Obrázek 3 – Schéma přípravy PA6.....	10
Obrázek 4 – Vzorec PP-MA [1]	12
Obrázek 5 – Ukázka konformace v krystalickém stavu [13].....	14
Obrázek 6 – Ukázka růstu sférolitu [13].....	15
Obrázek 7 – Rostoucí sférolity PA6 v polarizovaném světle	15
Obrázek 8 – Křivka závislosti rychlosti krystalizace na teplotě.....	16
Obrázek 9 – Modelová křivka DSC skenu [12].....	17
Obrázek 10 – Plán DSC měření	20
Obrázek 11 – Křivky z DSC skenu pro čistý PA6.....	21
Obrázek 12 – Závislost krystalinity na rychlosti chlazení pro všechny směsi	23
Obrázek 13 – Křivka z DSC skenu.....	23
Obrázek 14 – Srovnání krystalizační pík	24
Obrázek 15 – Závislost relativní krystalinity na teplotě krystalizace	24
Obrázek 16 – Závislost derivace relativní krystalinity na teplotě krystalizace	25
Obrázek 17 – Závislost relativní krystalinity na teplotě krystalizace s proloženou přímkou v inflexním bodě pro určení její směrnice – originální Kratochvílova metoda [16].....	26
Obrázek 18 – Závislost relativní krystalinity na času krystalizace s proloženou přímkou v inflexním bodě pro určení její směrnice – modifikovaná Kratochvílova metoda [16].....	26
Obrázek 19 – Závislost kinetiky krystalizace na rychlosti chlazení pro směsi LK-13, LK-18 a čistý polyamid 6.....	27
Obrázek 20 – Závislost kinetiky krystalizace na rychlosti chlazení pro směs LK-16 a čistý polyamid 6	28
Obrázek 21 - Pravděpodobná reakce PP-MA s PA6	28
Obrázek 23 – Závislost teploty krystalizace na rychlosti chlazení pro směs LK-16 a čistý polyamid 6	29
Obrázek 22 – Závislost teploty krystalizace na rychlosti chlazení pro směsi LK-13, LK-16 a čistý polyamid 6.....	29

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 – Původ použitých polymerů	19
Tabulka 2 – Připravené směsi a procentuální poměr polymerů v nich.....	19
Tabulka 3 – Rychlosti chlazení jednotlivých kroků	21
Tabulka 4 – Hodnoty krystalinity pro jednotlivé směsi a rychlosti chlazení.....	22