



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# MORFOLOGIE POLYAMIDU 12 A POLYAMIDU 11 VZNIKLÁ ZA ZVÝŠENÉHO TLAKU V KALORIMETRU

MORPHOLOGY OF POLYAMIDE 12 AND POLYAMIDE 11 FORMED AT  
OVERPRESSURE AND UNDERPRESSURE

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Marie Bělašková

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radka Bálková, Ph.D.

BRNO 2017

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1079/2016  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Studentka: **Bc. Marie Bělašková**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Radka Bálková, Ph.D.**  
Akademický rok: 2016/17

### Název diplomové práce:

Morfologie polyamidu 12 a polyamidu 11 vzniklá za zvýšeného tlaku v kalorimetru

### Zadání diplomové práce zadání:

Cílem práce je studium nadmolekulární struktury polyamidu 12 (PA12) a polyamidu 11 (PA11) vzniklé za zvýšeného tlaku v kalorimetru.

### Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Marie Bělašková  
student(ka)

-----  
Ing. Radka Bálková, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **ABSTRAKT**

V této diplomové práci byla studována morfologie polyamidu 12 (PA12), polyamidu 11 (PA11) a jejich směsí v procentuálním poměru 95/5, 75/25, 50/50, 25/75 a 5/95 vzniklá za tlaku 7 MPa v kalorimetru a to jak po kontinuálním ohřevu a chlazení, tak po teplotní kondicionaci a izotermické krystalizaci. Čisté polyamidy a směsi byly dále charakterizovány pomocí termogravimetrické analýzy, diferenční kompenzační kalorimetrie za atmosférického tlaku, infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací v módu úplného zeslabeného odrazu a rentgenovou difrakční analýzou. Zvýšený tlak zlepšuje míru uspořádanosti řetězců v krystalických lamelách. Kondicionace vedla především k douspořádání PA12, izotermická krystalizace vedla k výraznému zvýšení krystalického podílu, přičemž u směsí bohatých na PA11 vedla ke zdokonalení krystalitů PA12. U čistého PA12 došlo za zvýšeného tlaku k určité míře transformace ze struktury  $\gamma$  do struktury  $\alpha$ , u čistého PA11 došlo patrně ke změně konformace řetězců a jejich těsnějšímu uspořádání, ne však ke změně krystalografické struktury.

## **ABSTRACT**

In this master thesis it was studied morphology of polyamide 12 (PA12), polyamide 11 (PA11) and their blends in the percent ratios 95/5, 75/25, 50/50, 25/75 and 5/95 formed at pressure 7 MPa in a calorimeter both after continual heating and cooling and after annealing and isothermal crystallization. Neat polyamides and blends were further characterized by thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry at atmospheric pressure, Fourier-transform infrared spectroscopy in attenuated total reflection, and X-ray diffraction analysis. The increased pressure improved level of polyamide chains ordering in crystal lamellae. Thermal annealing improved especially ordering of PA12, isothermal crystallization led to considerable increase of crystallinity, whereas PA11-rich blends supported perfection of PA12 crystals. Partial transformation of  $\gamma$ - to  $\alpha$ -structure occurred in case of neat PA12 at high pressure, the change of the chain conformation into the closer one occurred in neat PA11 without transformation of the type of crystal structure.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Polyamid, morfologie, diferenční kompenzační kalorimetrie, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací, rentgenová difrakční analýza

## **KEYWORDS**

Polyamide, morphology, differential scanning calorimetry, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction

## **CITACE**

BĚLAŠKOVÁ, M. *Morfolofie polyamidu 12 a polyamidu 11 vzniklá za zvýšeného tlaku v kalorimetru*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 89 s. Vedoucí diplomové práce Ing. Radka Bálková, Ph.D..

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracovala samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Diplomová práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....

Podpis studenta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Na tomto místě bych chtěla poděkovat své vedoucí diplomové práce Ing. Radce Bálkové, Ph.D. za nadstandardně velkou ochotu, trpělivost a odborné vedení při zpracování jak teoretické, tak experimentální části.

1	ÚVOD.....	7
2	TEORETICKÁ ČÁST .....	8
2.1	Polyamidy.....	8
2.2	Typy polyamidů .....	9
2.2.1	Polyamid 6.....	9
2.2.2	Polyamid 66.....	9
2.2.3	Polyamid 610.....	10
2.2.4	Polyamid 11.....	10
2.2.5	Polyamid 12.....	10
2.3	Základní mechanicko-fyzikální vlastnosti PA .....	11
2.3.1	Mechanické vlastnosti polyamidu .....	11
2.3.2	Chemické vlastnosti polyamidu .....	11
2.3.3	Odolnost vůči povětrnostním vlivům .....	12
2.3.4	Tepelné vlastnosti polyamidu.....	12
2.3.5	Elektrické vlastnosti polyamidu .....	12
2.4	Zpracování polyamidu .....	13
2.4.1	Vstřikování .....	13
2.4.2	Vytlačování .....	13
2.4.3	Zvlákňování.....	13
2.4.4	Nanášení na kovy .....	14
2.4.5	Rotační tváření a opracování .....	14
2.5	Použití polyamidu .....	15
2.6	Mísitelnost polymerů.....	16
2.7	Nadmolekulární struktura polyamidů.....	17
2.7.1	Polyamid 6.....	21
2.7.2	Polyamid 12.....	25
2.7.3	Polyamid 11.....	30
2.7.4	Kopolymer PA11-12 .....	32
2.8	Metody strukturní analýzy polyamidů .....	34
2.8.1	Termogravimetrická analýza.....	34
2.8.2	Diferenční kompenzační kalorimetrie .....	35
2.8.4	Konfokální laserová rastrovací mikroskopie.....	36
2.8.5	Rentgenová difrakce.....	36
2.8.6	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací .....	37
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....	39
3.1	Materiál .....	39
3.2	Metody charakterizace .....	39
3.2.1	Termogravimetrická analýza.....	39
3.2.2	Diferenční kompenzační kalorimetrie .....	40
3.2.3	Tlaková diferenční kompenzační kalorimetrie.....	41
3.2.4	Konfokální laserová rastrovací mikroskopie.....	41
3.2.5	Rentgenová difrakční analýza .....	41

3.2.6	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací .....	42
4	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	43
4.1	Termogravimetrická analýza.....	43
4.2	Tlaková diferenční kompenzační kalorimetrie.....	44
4.3	Diferenční kompenzační kalorimetrie.....	47
4.4	Konfokální laserová rastrovací mikroskopie.....	57
4.5	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací .....	58
4.6	Rentgenová difrakce.....	65
5	ZÁVĚR.....	73
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	73
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ .....	79

# 1 ÚVOD

Polymerní materiály již pár desetiletí slouží k náhradě tradičně používaných materiálů, jako je kov, dřevo, sklo a keramika. Jejich velkou předností je relativně snadná zpracovatelnost pomocí širokého spektra technologií výroby. Velkou roli v oblasti jejich použitelnosti hraje cenová dostupnost a materiálové nebo technologické možnosti, které zlepšují výsledné vlastnosti materiálu. Rozšiřuje se tak oblast použití, kdy je možné připravit materiál „na míru“. Z materiálového hlediska se jedná o nové syntézy, směsování nebo plnění a vyztužování polymerů.

Diplomová práce se zabývá studiem nadmolekulární struktury polyamidu 12 (PA12), polyamidu 11 (PA11) a jejich směsí v procentuálním poměru 95/5, 75/25, 50/50, 25/75 a 5/95 vzniklá za tlaku 7 MPa v kalorimetru, a to jak po kontinuálním ohřevu a chlazení, tak po teplotní kondicionaci a izotermické krystalizaci.

Čisté polyamidy a jejich směsi byly dále testovány diferenční kompenzační kalorimetrií za atmosférického tlaku, pomocí termogravimetrické analýzy za účelem stanovení změny hmotnosti při ohřevu a tepelné stability a pro určení typu krystalografické struktury metodami rentgenové difrakční analýzy a infračervenou spektroskopií s Fourierovou transformací v módu úplného zeslabeného odrazu.

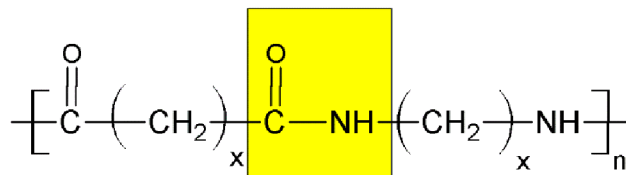
Realizace práce byla motivovaná změnou krystalické struktury polyamidů, ke které dochází při vstřikování při nedodržení technologických podmínek. Tím se mění vlastnosti výsledného produktu, především mechanické, a to ve směru materiál houževnatý na křehký.

Diplomová práce obsahuje tři základní části. První část se zabývá popisem základních typů polyamidů, jejich vlastnostmi, zpracováním a použitím a dále morfologií PA6, PA11, PA12 a kopolymerů PA11/PA12. Rovněž jsou v ní popsány základní metody termické a strukturní analýzy polymerů. Druhá, experimentální část, se zabývá popisem přípravy vzorků a podmínek testování. Třetí část popisuje dosažené výsledky a diskutuje vzniklou nadmolekulární strukturu polyamidových směsí.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Polyamidy

Polyamidy jsou polymery s dlouhým řetězcem obsahující amidové jednotky (N-H-C=O). Obecná chemická struktura pro polyamidy je na obr. 1. Patří mezi nejčastěji používané technické polymery, což je zapříčiněno především vynikajícím poměrem ceny a vlastností.



Obr. 1 Typická chemická struktura polyamidu

Polyamidy jsou semikrystalické neprůhledné termoplasty s obsahem krystalické fáze 30 až 50 %. Pro označování alifatických polyamidů se používají čísla, která udávají počet uhlíkových atomů v opakující se konstrukční jednotce [1].

Polyamidy jsou užívány jako konstrukční materiály, které mají dobré mechanické vlastnosti jako je houževnatost, pevnost, tvrdost, odolnost proti opotřebení. Silně polární amidové skupiny jsou příčinou vytváření vodíkových můstků mezi makromolekulami, a tedy velmi pevných mezimolekulárních vazeb. Nevýhodou polaritity polyamidového řetězce je absorpce vody, která je u polyamidů tím větší, čím je větší poměr amidových skupin ke skupinám  $-CH_2-$ . Díky polárnímu charakteru a vysoké nasákavosti nedochází u polyamidů ke vzniku elektrostatického náboje a k přitahování prachových částic. Polarita také usnadňuje snášenlivost s řadou plniv, jako jsou křída, mastek, azbest, skleněná vlákna. Odolávají účinkům pohodných hmot, olejů, řady technických rozpouštědel a roztoků alkálií. Koncentrované kyseliny je rozpouští až štěpí. Jednotlivé typy polyamidů se výrazně liší bodem tání,  $T_g$  a rozpustností v různě koncentrované kyselině mravenčí za normální teploty (Tabulka 1). Polyamidy mají úzký rozsah teplot tání a tuhnutí [1, 2].

Tabulka 1 Vliv poměrů  $-CONH-$  a  $-CH_2-$  na vlastnosti polyamidů [1]

Typ	$-CONH-$ / $-CH_2-$	Bod tání [°C]	$T_g$ [°C]		Nasákavost [%]		Rozpustnost v HCOOH [%]
			Za sucha	Za mokra	Při 23 °C	Po uložení ve vodě	
PA6	1/5	220	70	20	3	10	70
PA66	1/5	264	80	35	2,8	9	80
PA610	1/7	215	70	40	1,4	3,3	90
PA612	1/8	210	60	40	1,2	3	90
PA11	1/10	190	55	nezjištěno	0,8	1,8	Nerozpustný
PA12	1/11	180	55	nezjištěno	0,7	1,5	Nerozpustný



## 2.2 Typy polyamidů

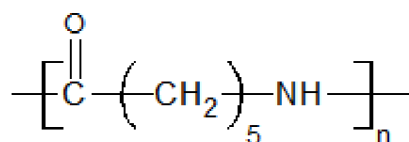
Polyamidy s alifatickými řetězci jsou nejvýznamnější a nejrozšířenějšími typy. Na trhu se však vyskytují i polyamidy s aromatickými řetězci. Polyamidy se vyrábí čtyřmi postupy [1]:

- Polykondenzací dikarboxylových kyselin a diaminu
- Polykondenzací  $\omega$ -amonokarboxylových kyselin
- Polymerací cyklických laktamů
- Polykondenzací dichloridu aromatických dikarboxylových kyselin s aromatickými diaminy

### 2.2.1 Polyamid 6

Polyamid 6 (PA6) se vyrábí z kyseliny 6-aminokapronové nebo 6-kaprolaktamu. Struktura PA6 na je obr. 2, dále je to tvrdá, světle žlutá hmota rohovitého vzhledu, která taje při 215 až 220 °C na nízkoviskózní kapalinu. Nerozpouští se v běžných rozpouštědlech, ale rozpouští se ve fenolech, kyselině mravenčí a bezvodé kyselině octové. Má dobré mechanické vlastnosti a nízký koeficient tření, mimořádnou odolnost proti otěru a dobrou rázovou houževnatost. Používá se pro výrobu textilních vláken a významné je i použití jako konstrukční materiál pro výrobu ložisek, ozubených kol cívek apod. [1].

Může se vyrábět hydrolytickou nebo aniontovou polymerací. Surový polyamid, který je vyrobený hydrolytickou polymerací vždy obsahuje volný 6-kaprolaktam, kterého je nutné se zbavit vypráním granulí vodou nebo odpařením z taveniny. U aniontové polymerace laktamů se díky katalytické reakci pomocí komplexních sloučenin, jejíž reakcí vzniká iniciátor bez vedlejších zplodin jako je vodík, voda, alkohol, které inhibují reakci, se technologie výroby alkalického polymeru zjednodušila [1, 4].

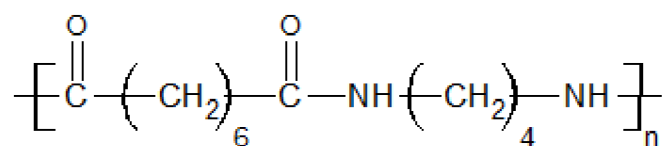


Obr. 2 Struktura PA6

### 2.2.2 Polyamid 66

Polyamid 66 (PA66) se vyrábí z hexamethyldiaminu a kyseliny adipové, jeho struktura je na obr. 3. Má vyšší bod tání a pevnost a o málo nižší navlhavost než PA6. Další výhodou je, že neobsahuje volný polymer. Využívá se jako konstrukční materiál (konektory elektrických zařízení, izolační systémy, vypínače, zásuvky apod.) a rovněž i jako materiál pro výrobu textilních vláken a fólií [3].

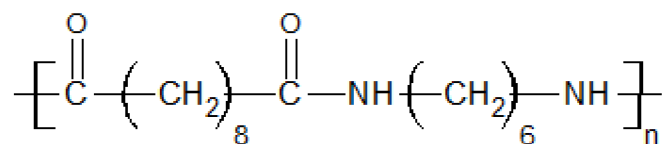
Výroba probíhá buď v diskontinuálních nebo kontinuálních autoklávech. Takto připravený PA66 neobsahuje nízkomolekulární podíly rozpustné ve vodě a jeho obsah vlhkosti je pod 0,1 % [1, 4].



Obr. 3 Struktura PA66

### 2.2.3 Polyamid 610

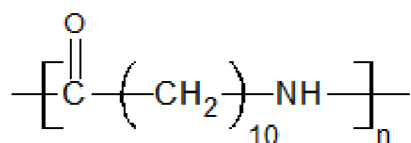
Polyamid 610 (PA610), jehož struktura je na obr. 4, se vyrábí z hexamethylendiaminu kyseliny sebakové. Připravuje se obdobnou technologií jako PA66, je však hydrofobnější a má vyšší tuhost za mokra. Je trvale použitelný od -30 až do 120 °C. Využívá se na výrobu štětín a žíní u kartáčů. Je snadno zpracovatelný běžnými plastikářskými technologiemi jako je vstřikování, vytlačování a vyfukování [1, 5].



Obr. 4 Struktura PA610

### 2.2.4 Polyamid 11

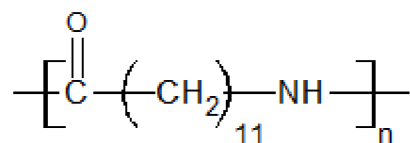
Polyamid 11 (PA11), jehož struktura je znázorněna na obr. 5, se vyrábí 11-aminoundekanové kyseliny. Výchozí surovinou pro její přípravu je ricinový olej. Polyamid se připravuje polykondenzací. Při polykondenzaci vzniká 0,4 až 0,6 % cyklického laktamu, který nijak neovlivňuje vlastnosti polymeru. Teplota tání PA11 je 185 °C a je méně navlhavý než PA6 i PA66. Použitelnost PA11 je od -50 do 90 °C. Je rovněž více odolný vůči chemickým činidlům a má dobrou stabilitu taveniny. Zpracovává se vstřikováním a vytlačováním na ozubená kola, kladky, západky aj. a využívá se pro přípravu antikoročních povlaků na kovy [1].



Obr. 5 Struktura PA11

### 2.2.5 Polyamid 12

Polyamid 12 (PA12) jehož struktura je na obr. 6 se připravuje polymerací lauryllaktamu při vyšších teplotách, než je tomu při polymeraci 6-kaprolaktamu a to nad 260 °C. Při této polymeraci je rovnováha reakce silně posunuta směrem k polymeru, takže výtěžek polymerace je téměř 100 %. Podobně jako u PA11 se i PA12 vyznačuje nižší nasákavostí. Zpracovává se vstřikováním i vytlačováním. Používá se na technické součásti, kde je potřeba vyšší houževnatost. Má dobré kluzné vlastnosti a vykazuje značnou odolnost proto opotřebení a dobrou odolnosti proti korozi za napětí [1].



Obr. 6 Struktura PA12

## 2.3 Základní mechanicko-fyzikální vlastnosti PA

### 2.3.1 Mechanické vlastnosti polyamidu

Mechanické vlastnosti PA jsou obecně řečeno velmi dobré, proto je lze využít jako konstrukční materiál. Vzhledem k tomu, že mají výborné vlastnosti v určitém směru jsou vhodné pro zvláknování. Polyamidy obsahují relativně velký podíl vody, který se v závislosti na typu a oblasti užití může měnit dle relativní vlhkosti vzduchu. Pouze s určitým podílem vlhkosti si polyamidy zachovávají svou úplnou pružnost, tuhost a rázovou pevnost. Tyto produkty by měly být skladovány na chladných tmavých místech. Přidáním krátkých skelných vláken během výroby se výrazně zvýší pevnost a tuhost. Podíl skelných vláken zvýší ohebnost a tvarovou stálost při zahřátí. Celkově mají polyamidy nízký koeficient tření a nízký sklon k opotřebení vlivem oděru [6].

### 2.3.2 Chemické vlastnosti polyamidu

Vazba  $-CO-NH-$  je nejslabším článkem polyamidového řetězce. Působením chemických činidel dochází ke štěpení této vazby. Peptidová vazba velice snadno podléhá hydrolytickému štěpení v přítomnosti kyselin a alkálií. Polyamidy jsou odolné proti běžným rozpouštědlům (např. aceton, alkohol, benzol), olejům a tukům. Nejsou však okolné vůči koncentrovaným kyselinám.

Polyamidy jsou asi z 10 % nasákové. Přítomnost  $-CO-NH-$  vazby způsobuje, že PA absorbují určité množství vody v závislosti na svém složení. S rostoucím počtem skupin  $-CH_2-$  se množství absorbované vody zmenšuje. Působením vody dochází u PA ke změně mechanických vlastností. Voda vnikající do PA uvolňuje mezimolekulové síly mezi polymerními řetězci a tím usnadňuje pohyb segmentů řetězce, které nejsou zapojeny v krystalinitech. Výsledkem tohoto působení je částečné změknutí PA a usnadnění sekundární krystalizace. Zároveň se sorpcí vody dochází v důsledku bobtnání k rozměrovým změnám polyamidu. Působením vody na PA dochází ke změnám jejich mechanických vlastností. Vzrůstá rázová houževnatost a tažnost. Naopak se ale zmenšuje pevnost v tahu a pevnost v ohybu [7].

Vodné roztoky anorganických solí svým působením na PA způsobují difúzi vody a současně difúzi iontů. Vzhledem k tomu, že voda difunduje do PA podstatně rychleji než rozpustné soli nebo jejich ionty, je poměr složek v polymeru jiný než v roztoku. Některé soli a jejich vodné roztoky vyvolávají u PA korozi za napětí, zejména pak chloridy, dusičnany a thiokyanidy [7]. Polyamidy jsou vůči působení kyselin velmi málo odolné. Jsou použitelné po styk se zředěnými roztoky slabých organických kyselin při normální či mírně zvýšené teplotě. V koncentrovaných kyselinách dochází k hydrolytickému štěpení polyamidu nebo k jeho rozpouštění.

Na rychlost a průběh hydrolyzy PA při působení kyselin má vliv počet  $-CH_2-$  skupin v polymerním řetězci. Rychlost difúze, a tím i rychlost heterogenní hydrolyzy polyamidů, je závislá na složení, koncentraci a teplotě prostředí a na stupni krystaliniky. Současně s postupující hydrolyzou polyamidu dochází ke změně mechanických vlastností. V počátcích hydrolyzy vzrůstá mez průtažnosti, mez pevnosti v tahu i tažnost. Zvýšení pevnosti v tahu je způsobeno zvětšením krystaliniky amorfního polyamidu působením vody [7].

Polyamidy jsou proti působení zásad poměrně odolné. Vyvolávají štěpení amidové vazby, podobně jako kyseliny, zejména při vyšších teplotách a koncentracích. Ovšem rychlost jejich difúze, a tím i rychlost hydrolyzy, je velmi malá [7].

### **2.3.3 Odolnost vůči povětrnostním vlivům**

Polyamidy jsou citlivé vůči povětrnostním vlivům a stárnutí. Působením UV záření PA žloutnou. Při dlouhodobém působení může toto zbarvení přejít ze světlého odstínu až na tmavý. Odolnost proti povětrnostnímu stárnutí je závislá na relativní molekulové hmotnosti polymeru. Při venkovním použití může být odolnost zvýšena pomocí speciální zbarvení např. sazemi, kdy lze dosáhnout pětikrát až osmkrát delší životnosti než u nestabilizovaného polyamidu [6, 8].

### **2.3.4 Tepelné vlastnosti polyamidu**

Tepelné vlastnosti PA závisí na obsahu krystalické fáze. I při vzrůstajícím tepelném zatížení si polyamidy udržují velmi dobrou stálost rozměrů. U polyamidů vyztuženými skelnými vlákny je roztažnost působením tepla ještě menší. V závislosti na zatížení a tvaru výrobku jsou maximální dovolené provozní teploty v rozmezí od -40 °C do 125 °C. Polyamidy se začínají tavit při teplotách nad 170 °C. Ke vznícení dochází při teplotě mezi 450 °C až 500 °C. Polyamidy špatně hoří a při hoření stékají po kapkách, ze kterých se tvoří vlákna, která po chvíli uhasnou. Některé polyamidy lze krátkodobě vystavovat teplotám do 200 °C [6].

### **2.3.5 Elektrické vlastnosti polyamidu**

Za zmínku jistě stojí i elektrické vlastnosti PA, které jsou podobné s ostatními druhy používaných polymerů. Tyto vlastnosti silně závisí na obsahu vlhkosti, kdy rostoucí obsah vlhkosti ovlivňuje hodnoty parametrů jako je dielektrická konstanta, ztrátový faktor a měrný odpor. Vzhledem k relativně vysokému polárnímí charakteru a vysoké nasákavosti nedochází u polyamidů ke vzniku elektrostatického náboje a ke přitahování prachových částic [1, 7].

## 2.3 Zpracování polyamidu

Polyamidy lze zpracovávat všemi obvyklými zpracovatelskými technologiemi pro termoplasty a zvlákňovat z taveniny.

Zpracovatelnost PA je velmi dobrá, tavenina má vysokou tekutost, ale rychle tuhne. Index toku se vzhledem k nízké viskozitě PA obvykle neuvádí, někdy se uvádí tzv. viskozitní index. Vzhledem k tomu, že některé polyamidy se vyznačují vysokou sorpcí vody, je potřeba je sušit v sušárnách. To se nejčastěji provádí při teplotách okolo 80 °C. Zamezí se tak vzniku bublin v tavenině a dojde k výraznému snížení rizika oxidace, která by mohla vést ke zkřehnutí materiálu.

Mezi nejvýznamnější postupy pro zpracování polyamidů patří vstřikování (74 %), vytlačování (22 %), zbytek poté na lití, zpracování na fólie a monofily a ostatní postupy. Polyamidy lze dále svařovat, lepit, potiskovat i pokovovat.

### 2.4.1 Vstřikování

Nejrozšířenější metodou pro zpracování polyamidů je vstřikování. Provádí se na pístových vstřikovacích strojích i na strojích se šnekovou předplastikací nebo na šnekových vstřikovacích strojích bez předplastikace při vstřikovací teplotě 230 až 270 °C. Teplota se volí zpravidla o 15 až 20 °C vyšší, než je teplota tání příslušného polyamidu. Polyamidy vyztužené skelnými vlákny se vstřikují za teploty o 25 až 30 °C vyšší, než je bod tání daného polyamidu. Vzhledem k tomu, že polyamidy mají nízkou viskozitu taveniny, lze pracovat i při nižších vstřikovacích tlacích. Krystalinitu výstřiku lze ovlivnit změnou teplotního režimu, především pak teplotou formy [8].

Technické dílce se vstřikují do vyhřáté formy. Dílce, u kterých má být zajištěna optimální pevnost, houževnatost, tažnost a lesklý povrch, se vstřikují do chladné formy. Smrštění polymeru ve formě se pohybuje v rozmezí 0,5 až 1 % [8].

Vstřikováním se vyrábějí nejrůznější technické součásti i spotřební předměty s dokonalou povrchovou úpravou, v různých barvách apod. (např. těsnění, nehlučná ozubená kola, ložiska atd.). Svými vlastnostmi mnohdy i předčí součásti dříve vyráběné z kovů nebo jiných materiálů [8].

### 2.4.2 Vytlačování

Vytlačování je zpracovatelská metoda pro výrobu trubek, fólií, vyfukovaných fólií a profilů. Velká rozmanitost se projevuje v aplikaci vytlačovaných výrobků z polyamidu, kdy vedle žíní a strun jsou předmětem pozornosti i trubičky odolné vůči chemikáliím nebo také trubky pro hydraulické systémy. Vytlačováním se také řeší opláštění vodičů speciálních kabelů o průměru až 350 mm, odolných proti oděru. Touto zpracovatelskou technologií se zpracovávají speciální druhy polyamidů typu PA6; PA66; PA11 a PA12. Ke zpracování lze použít běžných vytlačovacích strojů vybavených přesnou teplotní regulací. Používá se šneků s poměrem L/D 15 až 24 s kompresním poměrem 1:2,5 až 1:4 [8].

### 2.4.3 Zvlákňování

Polyamidová vlákna se často vyrábějí zvlákňováním z taveniny, protože při teplotách tavení se nerozkládají a lze u nich snadno dosáhnout vyhovující viskozity taveniny. Velkou výhodou zvlákňování z taveniny je třikrát až pětikrát větší odtahová rychlost než při zvlákňování

z roztoku. Nevýhodou je však složitější a materiálově náročnější zpracovatelské zařízení, protože se polymery zvlákňují při vysokých teplotách v neoxidující atmosféře. Vzhledem k tomu, že při zvlákňovacím procesu dochází k rozkladu polymeru na plynné produkty, které ve vláknech způsobují tvorbu bublin, je zapotřebí použití přetlaku před zvlákňovací tryskou. Chlazení vlákna probíhá hned za tryskou, aby se zabránilo vzniku velkých krystalů, které by měly negativní vliv na kvalitu vlákna. Chladit lze vodou nebo vzduchem. V případě vzdušného chlazení je nutné polyamidová vlákna kondicionovat pomocí vodní páry na vlhkost kolem 5 %. Účelem této operace je, aby vlákna nepřijímala vzdušnou vlhkost až po navinutí na cívku. Docházelo by k uvolňování návinu a vlákna by se sesmekávala [4].

#### **2.4.4 Nanášení na kovy**

Pro tuto technologii se používá práškového polyamidu a zpravidla metody fluidního nanášení, při níž se do polyamidového prášku čerého plynem vnáší přehřátá kovová součást, přičemž polyamidový prášek slíne na kovovém povrchu a vytvoří souvislý povlak. Pro tuto technologii nanášení je výhodný především PA12. Žárového stříkání se používá, se zřetelem na oxidaci polyamidu za zvýšených teplot, jen výjimečně. Nanášení polyamidu má význam hlavně v protikorozní ochraně [9].

#### **2.4.5 Rotační tváření a opracování**

Rotační tváření nabývá významu při výrobě dutých a tvarově náročných těles. Používá se buď práškového polyamidu, nebo se volí proces aniontové polymerace kaprolaktamu. Polyamidy lze dobře obrábět různým způsobem, např. soustružením, řezáním nebo frézováním. Je třeba dbát na to, aby nedošlo k lokálnímu zahřívání obráběných součástí (měknutí materiálu). Polyamidové součásti se také mohou spojovat lepením nebo svařovat teplem (tepelným impulsem) [9].

## 2.5 Použití polyamidu

Široké možnosti použití polyamidů ať už ve formě granulí či vláken jsou dány jejich výjimečnými vlastnostmi, jako jsou vysoká houževnatost, tepelná odolnost, pevnost, odolnost proti otěru, dobré elektroizolační vlastnosti a barvitelnost [10].

- **Konstrukční plasty:** V automobilovém průmyslu nahrazují polyamidy ocelové a hliníkové části vozů. Jsou lehké, nekorozivní a především samomazné, proto se uplatňují jako ozubená kola, ložiska a jiné součásti motorů (obr. 7). Polyamidy mají dobré elektrické vlastnosti, používají se v elektrických a elektronických zařízeních jako konektory, izolační systémy, elektrické rozvody, vypínače, zásuvky apod. [10].
- **Průmyslová vlákna:** Polyamidy se dále používají např. jako filtrační tkaniny, kordy pneumatik a pásových dopravníků, na výrobu airbagů, lan a provazů, nití, sítí, rybářských vlasců apod. [10].
- **Textilní vlákna:** Kromě průmyslových aplikací se využívají pro výrobu na omak příjemných a pohodlných potahových látek pro nábytkářský a automobilový průmysl, nášlapné vrstvy kobereců, textilií, sportovního oblečení, mimo jiné i pro výrobu extrémně odolných ochranných oděvů jako jsou kombinézy pro piloty tryskových letadel. Stále dokonalejší polyamidová vlákna jsou dnes spojována s kvalitou, pohodlím, funkčností a designem, což byly dříve vlastnosti přisuzované pouze vláknům přírodním [10].
- **Obalový materiál:** Polyamidové fólie jsou používány na balení potravin, nabízejí pevnost a nízkou propustnost plynů spolu s tepelnou odolností [10].



Obr. 7 Příklady výrobků z PA [11, 12]

## 2.6 Mísitelnost polymerů

S mísením alifatických polyamidů do směsí se setkáváme pouze vzácně. Mísení je možné díky téměř stejnému počtu methylenových jednotek mezi amidovými skupinami. Z polyamidových směsí mají význam směsi PA48/66 a PA66/6. Je však možné připravit i směs PA11/610. Co se týká mísení polyamidů s dalšími polymery, zde se již setkáváme s častějším zastoupením. Polyamidy, resp. PA6 a PA66 vytváří směsi s polystyrenem, polypropylenem a akrylonitrilbutadienstyrenem. Mísení PA s elastomery vede ke zpevnění materiálu. Mísení s reaktoplasty je pak vhodné pro snížení viskozity za účelem lepší zpracovatelnosti [13].

Mísitelnost polymerů hraje klíčovou roli při technologii zpracování polymerů. Jednofázový produkt vytvoříme v případě, kdy dva polymery budou alespoň v malém rozsahu mísitelné. Pokud by mísitelné nebyly, případně by došlo k překročení meze mísitelnosti, došlo by k vytvoření dvou fází.

Mísitelnost polyamidů, je stejně jako u ostatní polymerů, založena na volné energii směšování a vychází z integrální rovnice Gibbsovy volné energie za izotermických podmínek (1).

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (1)$$

kde  $\Delta G$  je změna Gibbsovy energie,  $\Delta H$  je změna entalpie,  $T$  je absolutní teplota a  $\Delta S$  změna entropie. Aby docházelo k mísení polymerů, je důležité, aby byla hodnota  $\Delta G$  záporná. Mísitelnost či nemísitelnost polymerů vychází z Flory-Hugginsovy rovnice (2).

$$\Delta G = R \cdot T \cdot (n_1 \cdot \ln \varphi_1 + n_2 \cdot \ln \varphi_2 + \chi \cdot n_1 \cdot \varphi_2), \quad (2)$$

kde  $R$  je univerzální plynová konstanta,  $n$  je látkové množství složek ve směsi,  $\varphi$  objemový zlomek a  $\chi$  je interakční parametr mezi složkami. Ve Flory-Hugginsově rovnici je člen  $R \cdot T$  vždy kladný ( $R$  je konstanta a  $T$  je absolutní teplota; nemůže dosáhnout nikdy záporné hodnoty), člen  $n_1 \cdot \ln \varphi_1 + n_2 \cdot \ln \varphi_2$  je člen entropický, má zápornou hodnotu a má rozhodující vliv na mísitelnost polymerů. Problémem je, že čím vyšší má polymer molekulovou hmotnost, tím více se snižuje hodnota látkového množství  $n_i$  a tím se snižují celkové možnosti na jejich mísení. Člen  $\chi \cdot n_1 \cdot \varphi_2$  je entalpický a závisí na jeho velikosti, čím větší entalpický člen bude, tím méně budou dané polymery mísitelné [14].

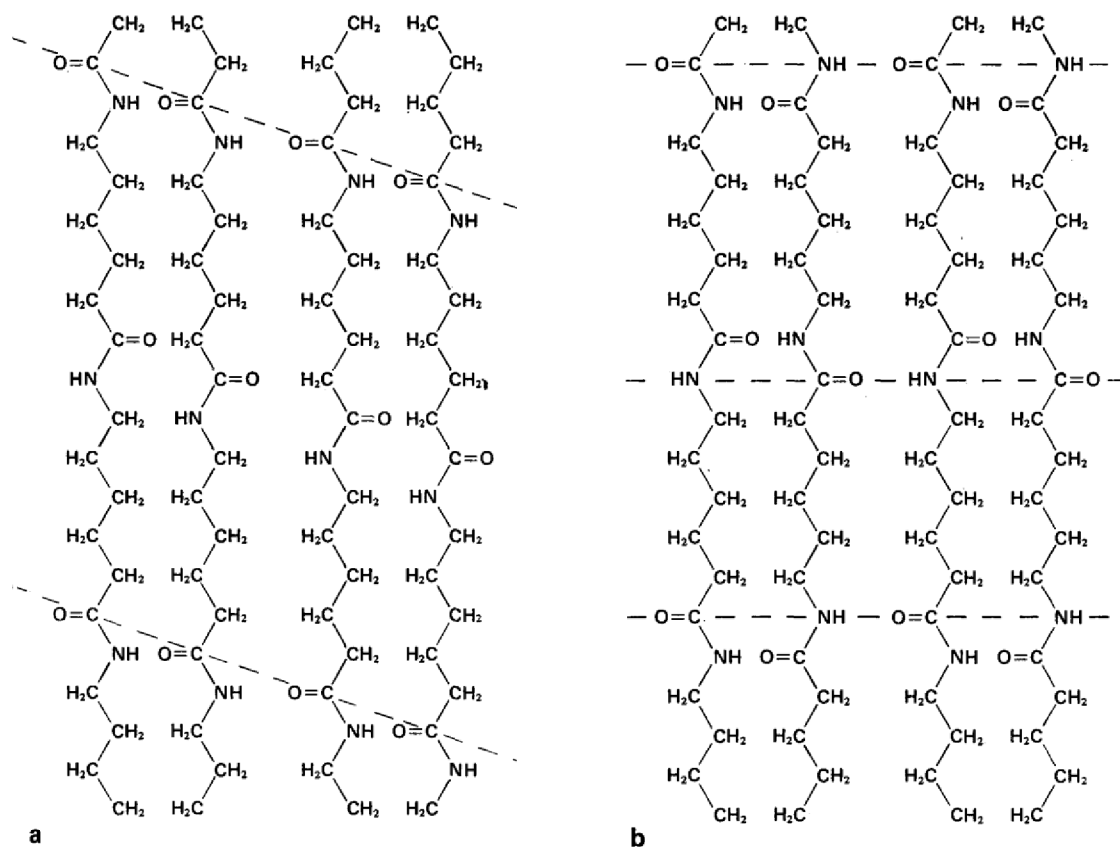


## 2.7 Nadmolekulární struktura polyamidů

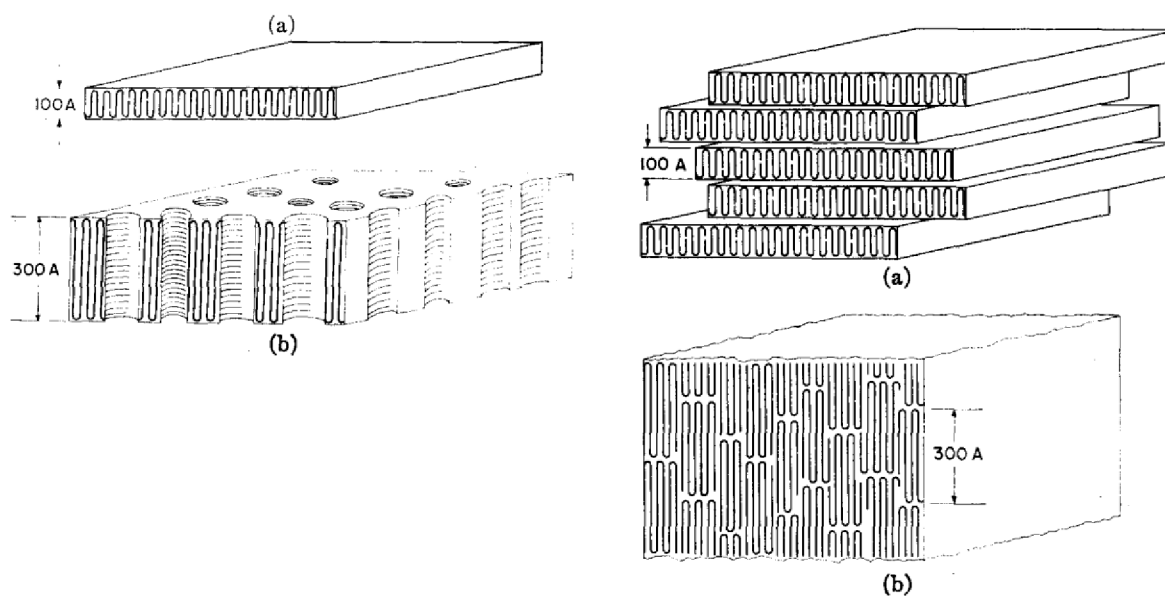
Fyzikální a mechanické vlastnosti polyamidů PA, jsou jako u ostatních polymerních materiálů, dané složením a prostorovým uspořádáním makromolekul, přičemž důležitá je jak struktura molekulární, tak nadmolekulární. Polyamidy se většinou liší v počtu amidových a metylenových skupin, jsou ale i takové, které mají stejný počet těchto skupin, např. PA6 a PA66, a přitom se jejich vlastnosti liší, např.  $T_m$  [15]. Teplota tání u polyamidů, kromě molekulové hmotnosti a její distribuce a samozřejmě podmínek přípravy, ze které se odvíjí množství krystalické a amorfní fáze, neb PA jsou semikrystalické, značně ovlivňuje počet a uspořádání vodíkových můstků tvořených mezi sousedními řetězci v krystalické fázi. Řetězce jsou vůči sobě uspořádané paralelně nebo antiparalelně (obr. 8; [16]), přičemž u paralelního uspořádání ještě záleží na tom, jestli jsou řetězce v konfiguraci cik-cak nebo jsou v místě amidové skupiny pootočené o určitý úhel („plisovaná“ struktura).

Z krystalografického hlediska se makromolekuly polyamidů uspořádávají nejčastěji do struktury monoklinické, pseudohehexagonální nebo triklinické. Jednotlivé struktury se nazývají  $\alpha$ ,  $\gamma$  nebo  $\beta$ , ale nomenklatura není pro různé typy PA jednotná. Nelze tedy říct, že např. struktura  $\gamma$  vždy odpovídá pseudohehexagonálnímu uspořádání. V modifikaci  $\alpha$  jsou řetězce plně natažené (cik-cak konformace) a vůči sobě v pozici antiparalelní, spojené napřímo vodíkovými můstky přes skupiny NH a OH., v uspořádání  $\gamma$  jsou řetězce vůči sobě paralelní. Všechny polyamidy kromě PA 12 krystalizují za atmosferického tlaku v modifikaci  $\alpha$ , polyamid 12 v modifikaci  $\gamma$ . Obě modifikace mohou vzniknout a koexistovat vedle sebe; polymorfie byla prokázána u PA10 a PA12 litých z roztoku [17]. Stabilní fázi každého PA lze převést na jinou za určitých podmínek, např. prudkým podchlazením, litím z roztoku, při kondicionaci za zvýšené teploty a/nebo tlaku anebo izotermickou krystalizací za vysokého tlaku. Tyto přechody byly ve velké míře studovány v 50.–80. letech 20. století především u PA6 a PA12 a PA11 a prokázány metodami DSC, WAXS, SAXS, SEM, FTIR (zkontrolujte si zkratky).

Polyamidy krystalizující z roztoku tvoří lamely o tloušťce 5-10 nm. Krystalizace z taveniny vede ke vzniku lamelárních sférolitů se skládanými řetězci. Porušení skladů a vznik konformace natažených řetězců v krystalitech vzniká krystalizací pod tlakem z taveniny, jakož i kondicionací pod tlakem. Změna struktury během tepelné kondicionace je vykládána mechanismem vzniku děr v lamele za současného prodlužování molekulárního skladu [18]. Díry poskytují prostor pro reorganizaci molekul. Vzniká dokonalejší krystal s vyšší pevností v tahu a tvrdostí a homogenní distribucí křehkých míst (obr. 9).



**Obr. 8** Schéma uspořádání řetězců v PA6 a) paralelní, b) antiparalelní [16]



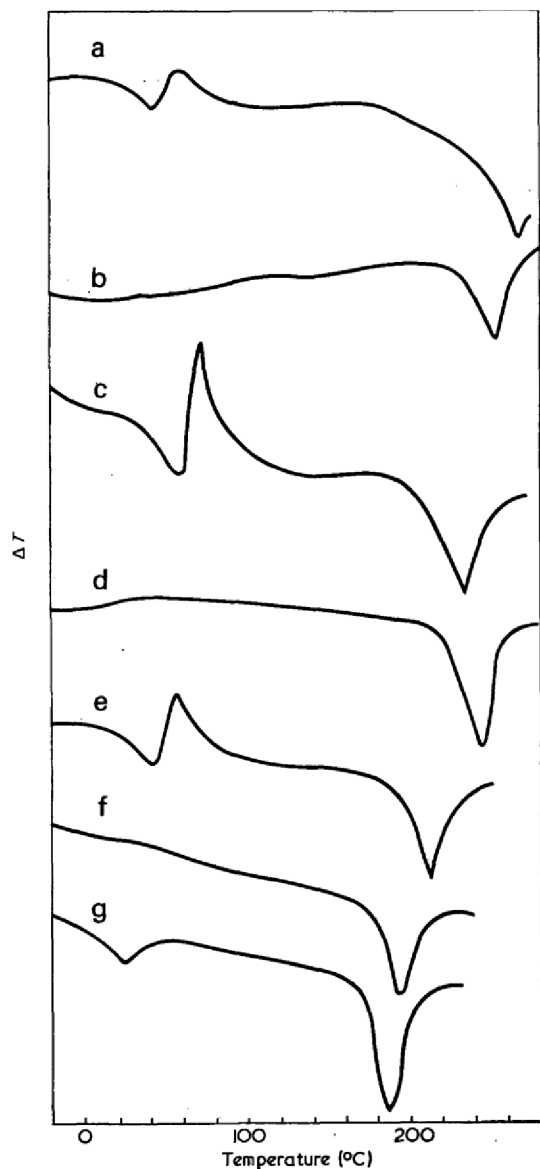
**Obr. 9** Schéma možného uspořádání makromolekul v lamele (vlevo) a více lamelách na sobě: a) před kondicionací, b) po tepelné kondicionaci nárůst tloušťky na trojnásobek délky skladu [18]

Z mnoha výzkumných prací na polyamidech vyplývá, že jejich vlastnosti nejvíce ovlivňuje počet a pozice vodíkových můstků mezi sousedními řetězci. Některé zdroje uvádí, že míra nevyvázání není větší jak 1 %, ovšem u PA vyrobených z aminokyselin se sudým počtem metylénových skupin s paralelním uspořádáním řetězců v konformaci cik-cak je možné vyvázání pouze 50 % vodíkových můstků [17]. Rentgenová analýza také prokázala, že vodíkové můstky nejsou kompletní v polyamidech vyrobených z diaminů a dikarboxylových kyselin u typů sudý-lichý, lichý-sudý, lichý-lichý. To sice vyvrací analýza FTIR pro „liché“ PA, které nemají plně nataženou planární formu, ale tato nedává stejnou strukturní odezvu jako XRD.

Rozdíl v konformaci řetězců PA z aminokyselin s lichým a sudým počtem uhlíkových atomů v monomerní jednotce byl prokázán po jejich převedení do amorfni fáze a následným ohřevem rychlostí 20 °C/min [16]. Bylo ukázáno, že sudé PA (4,8,12) vykázaly v intervalu teplot 30–40 °C endotermický přechod následovaný exotermickým přechodem (obr. 10), ne však u vzorků lichých (5,7,11). Endotermický přechod je připisován skelnému přechodu.

Sudé PA mohou být uspořádány ve dvou konfiguracích, a to paralelní, ve které jsou polymerní řetězce uspořádány ve stejném směru, a kdy je možné vyvázání pouze 50 % vodíkových můstků, pokud jsou řetězce v uspořádání rovinném cik-cak a nejsou vychýlené. Ve druhé konfiguraci jsou sousední řetězce v opačném směru (antiparalelní), vodíkové můstky jsou plně vyvázané a rovina je kolmá k ose makromolekul. U lichých PA je vodíkové vyvázání plné jak pro paralelní, tak antiparalelní konfiguraci.

Rentgenová analýza u PA6 ukázala, že po dokončení exotermického přechodu nastala krystalizace do struktury  $\gamma$ , která se dále přeměnila na strukturu  $\alpha$ . Ta byla detekována při ohřevu na teplotu 160 °C a vyšší (tabulka 2). Kalorimetrie však tuto transformaci nezachytila. Mechanismus transformace je vysvětlován takto: při ohřevu se málo sbalená amorfni struktura mění v hustší a nad  $T_g$  dochází k intermolekulárnímu uspořádání na krátkou vzdálenost. Předpokládá se, že část řetězce vykazuje náhodou rotaci. Poté se tvoří pseudohexagonální fáze obsahující elementy válcovitě uspořádaných molekul s jednotnou vzdáleností. Další zvýšení teploty vede k jistému stupni orientaci řetězců amidových skupin podél délky řetězců. Natahování  $\beta$  (hexagonální) struktury dále vede k transformaci do struktury parakrystalické monoklinické. Teplotní oblast, ve které dochází k rotaci methylových skupin, nastává při teplotě 40–50 °C a vznik exotermie je způsobený vznikem vodíkových vazeb. Krystalizace do formy  $\gamma$  nemůže nastat díky plně vyvázaným vodíkovým můstkům. Ohřev do vyšších teplot způsobuje krystalizaci antiparalelních oblastí a porušení řetězců natahované paralelní formy (klesá podíl fáze  $\gamma$  a roste podíl fáze  $\alpha$ ). U PA6 se však antiparalelní uspořádání vyskytuje pouze po dloužení při teplotách blízkých teplotě tání, a to je dáno zvýšenou stabilitou rotovaných oblastí spolu s rostoucím počtem  $\text{CH}_2$  skupin. Polyamid 6 preferuje antiparalelní uspořádání s plným zastoupením vodíkových můstků bez rotace řetězců. Nedochází však k maximálnímu intermolekulárnímu navázání. Polyamid 7 však toto dosahuje, a proto má vyšší bod tání. Polyamid 8, 10 a další existují pouze ve slabě krystalizované paralelní formě, ve které je rotace řetězců nezbytná pro vznik kompletních vodíkových můstků, to vede k nižší teplotě tání ve srovnání s lichými typy polyamidů jako je polyamid 9 a 11.



**Obr. 10** Endotermy prudce zchlazených polyamidů (ohřev 20 °C/min): a) PA4, b) PA5, c) PA6, d) PA7, e) PA8, f) PA11, g) PA12 [16]

**Tabulka 2** Popis difrakčních linií původně amorfního PA6 vyjmutého z kalorimetru při různých teplotách ohřevu

T vyjmutí PA6 z kalorimetru [°C]	Difrakční pás	Komentář
20	Široké halo	Exotermický děj
40		
60		
80		
90	Jedna docela ostrá linie	Forma $\gamma$
100		
120		
140		
150	Směs difrakce $\gamma$ -formy a dvojitě difrakce $\alpha$ -formy	Nárůst intenzity podílu $\alpha$ -formy
160		
170		
180		
190	Dvojitá difrakce	Pouze $\alpha$ -forma
195		
200		

Rozdíl ve fyzikálních vlastnostech PA6 a PA66, které byt' mají stejné množství amidových skupin i vodíkových vazeb, vykazují o 50 °C rozdílnou teplotu tání (vyšší má PA66) [15]. Stabilní modifikací PA6 je  $\alpha$ , ve které se ale většinou vyskytuje také určité množství triklinické struktury zvané  $\beta$ , která je stabilní modifikací PA66. Z pohledu konformace řetězců se jedná o paralelní uspořádání. V PA6 jsou polymerní řetězce natočené kolem roviny (001) směrem k delší diagonále elementární buňky, v PA66 jsou natočené v opačném směru. Protože nebyl nalezený vztah mezi teplem tání, entropií a konfigurací řetězců PA6 a PA66 a nebyl nalezený vztah mezi  $T_m$  různých typů PA s ohledem na počet  $\text{CH}_2$  skupin pro prekurzory diamino-dikarboxylových a amino kyselin, nebyl důvod rozdílné  $T_m$  vysvětlen a vliv úplnosti vzniku vodíkových můstků byl prohlášen za zanedbatelný.

O existenci vodíkových můstků vypovídají spektrální pásy [17] valenční vibrace NH při  $3300\text{ cm}^{-1}$  a amidu I při  $1640\text{ cm}^{-1}$ . Mírně deformovaná vibrace NH se projevuje difuzním pásem při  $700\text{ cm}^{-1}$  (pás se nazývá amid V), mnoho PA ale vykazuje pás/pásky při vlnočtu  $690\text{ cm}^{-1}$  a  $725\text{ cm}^{-1}$  (týká se pouze krystalických oblastí). Odezva pro amid V se v amorfních oblastech projevuje při vlnočtu pod  $680\text{ cm}^{-1}$ . K pásu amidu V se vztahují pásy v oblasti  $1425\text{ cm}^{-1}$  a  $1415\text{ cm}^{-1}$  (pro strukturu  $\alpha$  přítomnost pouze pásu  $690\text{ cm}^{-1}$ ), které jsou připisované deformací vibraci  $\text{CH}_2$  skupin sousedících s amidovou skupinou. Další korelace je pro pásy v oblasti  $1200\text{--}1185\text{ cm}^{-1}$  a v oblasti  $1180\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$ , kdy první je intenzivnější v přítomnosti pásu  $690\text{ cm}^{-1}$ , zatímco druhý je intenzivnější v přítomnosti pásu  $725\text{ cm}^{-1}$ . Vlnočet  $725\text{ cm}^{-1}$  je charakteristický pro modifikaci  $\gamma$  (chybí  $690\text{ cm}^{-1}$ ), ve které se vyskytují polyamidy „liché“, připravené z taveniny a ve které byly také identifikované PA sudý-lichý a lichý-sudý, připravené z taveniny prudkým zchlazením. Pokud však byly lité z roztoku, přítomný je pás  $690\text{ cm}^{-1}$ . Na základě XRD analýzy se zde předpokládá vznik nové strukturní formy ( $\delta$ ). Dalším charakteristickým pásem je deformací vibrace amidu II, která se v modifikaci  $\alpha$  vyskytuje při vlnočtu  $1543\text{ cm}^{-1}$ , zatímco v modifikaci  $\gamma$  při vlnočtu  $1557\text{ cm}^{-1}$ .

Vzorky PA6 připraveného rychlým ochlazením taveniny na  $-70\text{ }^\circ\text{C}$  a z roztoku kyseliny mravenčí nebo fenolu následně vystaveného parám jódu a roztoku jódu v  $\text{CS}_2$  ve vodném roztoku jodidu draselného vykázaly stejné FTIR spektrum díky identické konformaci polyamidového řetězce v modifikaci  $\gamma$  [19]. Původní materiál vykázal spektra s velkým množstvím  $\alpha$  krystalické fáze. V práci jsou rozlišeny charakteristické spektrální pásy pro každou ze struktur, významné jsou rozdíly pro deformací vibraci amidu V. Modifikace  $\alpha$  obsahuje napřimené řetězce, zatímco  $\gamma$  „plisované“. Amorfní vzorek vykázal slabší odezvu vodíkových vazeb, struktura elementární buňky se ale od modifikace  $\alpha$  i  $\gamma$  liší. Rozdíly ve spektrech jsou vysvětlené různou konfigurací polyamidového řetězce, ne však intermolekulárními silami. Toto je v rozporu s výsledky jiných prací patrně z důvodu přípravy polyamidu z roztoku. Spektrum PA66 připraveného z roztoku se od PA6 lišilo pouze v oblasti skeletálních vibrací (obsahuje také dvě konformace makromolekul); vystavení parám jodidu draselného nemělo na strukturu vliv.

### 2.7.1 Polyamid 6

Polyamid 6 vzniká v modifikaci  $\alpha$  při pomalém chlazení z taveniny, modifikace  $\gamma$  vzniká rychlým podchlazením taveniny nebo transformací  $\alpha$  struktury ve vodném roztoku jodidu sodného po dloužení do formy vlákna nebo tenkého filmu [20] a dále litím za laboratorní teploty. Ke zpětné transformaci struktury  $\gamma \rightarrow \alpha$  u vzorků připravených z jodidu dochází při dosažení teploty tání struktury  $\alpha$  ( $T_{m\alpha}$ ) nebo při teplotě nižší než  $T_{m\alpha}$  a za zvýšeného tlaku [21, 22]. Přejít z modifikace  $\alpha \rightarrow \gamma$  pouhým ohřevem není možná, protože přechodová teplota je blízká rovnovážné teplotě tání ( $272\text{ }^\circ\text{C}$ ) [19]. Při teplotní nebo tlakové kondicionaci (p-kondicionace) do 8 MPa [23, 24] a isothermické tlakové krystalizaci (p-krystalizace; [24, 25]) modifikace  $\alpha$ , dochází v krystalických oblastech ke změně konformace řetězců ze skládaných na natažené (těsnější uspořádání), což má za následek zvýšení  $T_{m\alpha}$ , krystalického podílu (90 %, krystalizace při  $295\text{ }^\circ\text{C}$ , 6,5 MPa, 48 h) a křehkosti materiálu [23]. Zvětšení dlouhé periody uspořádání bylo prokázáno jak pomocí SEM tak SAXS (obr. 11 a 12), snížení počtu mezimolekulárních vazeb, spojovacích molekul a ohybů řetězců metodou FTIR.

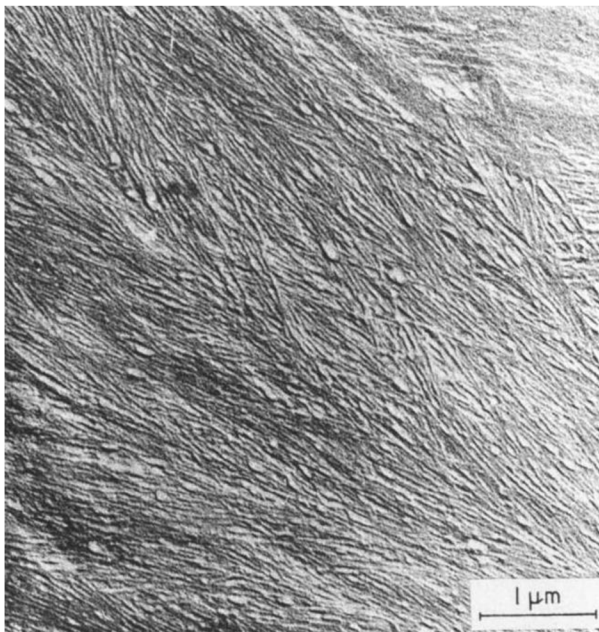
Vzorek PA6 získaný ochlazením taveniny v ledové lázni s následnou kondicionací v argonu při 200 °C po dobu 0,5–1000 h vykázal jeden široký pik tání (struktura hexagonální považována smektickou fází), který se s dobou kondicionace přeměnil na 2–3 píky tání [22]. Intenzita a  $T_m$  jednotlivých piků se měnila s časem kondicionace v důsledku přeměny na monoklinickou  $\alpha$  modifikaci. Má se za to, že transformace probíhá přes střední přechodovou fázi, která existuje mezi krystalickou a amorfni fází s tloušťkou lamel až 8 nm v případě  $\alpha$  modifikace, a která je docela stabilní. U PA6 byla existence dvou typů amorfni fáze prokázána, přičemž jedna obsahuje volnější uspořádání řetězců a jedna těsnější. Existence přechodové fáze byla detekována také pomocí XRD. Pik tání s nejvyšší teplotou je přisuzován rekrystalizované  $\alpha$ -fázi, která je spojena s existencí krystalizace schopné mezifáze u nedokonale kondicionovaných vzorků.

Gama modifikace byla připravena z  $\alpha$ -vzorků po vystavení vodnému roztoku jodidu sodného po několik hodin s následným ponořením do vodného roztoku tiosulfátu sodného po několik desítek hodin. Vzorky pak byly ještě kondicionované při 200 °C po dobu 3–144 h v argonu. Dva píky tání pro vzorky v modifikaci  $\gamma$  jsou také funkcí času kondicionace, přičemž po 44 h při 200 °C vzniká jeden ostrý pik tání. Existence střední fáze se předpokládá i u tohoto vzorku.

Krystalická struktura a tepelné vlastnosti původního a frakcionovaného PA6 byly stejné. Teplota tání vzorků připravených v teplotním intervalu 260–290 °C kondicionací pod tlakem ( $\leq 6,5$  kbar) byla vždy větší (obr. 13) jak u vzorků pod tlakem krystalizovaných ( $> 5$  kbar), pik tání byl vždy jeden [24]. Z toho plyne, že krystality skládaných řetězců jsou pravděpodobně transformovány do pravidelnější struktury s nataženými řetězci, nebo že dochází k chemické reakci, kdy kratší molekuly mohou být zabudovány do lamel natažených řetězců. U kondicionovaných vzorků dochází ke vzniku lépe uspořádaných krystalů za kratší čas. Nárůst  $T_m$  byl s rostoucím tlakem krystalizace téměř lineární, krystalický podíl rostl zpočátku pomaleji a poté prudce až do ustálení. Po 70–80 h došlo u všech vzorků k ustálení  $T_m$  nebo přeuspořádání krystalů jako důsledek tepelné degradace (pokles  $T_m$ ). Protože nebyl pozorován vliv  $T_m$  pod tlakem na molekulové hmotnosti a její distribuci, má se za to, že vznikl jeden typ krystalitů s nataženými řetězci nebo že probíhá konkurenční krystalizační děj, který mění molekulovou hmotnost polymeru.

Změna v molekulové hmotnosti a její distribuci je pravděpodobně důsledek transamidační reakce způsobené štěpením řetězců (dochází k rozšíření distribuce molekulových hmotností). Z toho vyplývá, že protažení řetězců v krystalitech je dáno porušením ohybů krystalitů vytvořených v počáteční fázi krystalizace [24]. Toto bylo prokázáno na lomových plochách vzorků pomocí SEM.

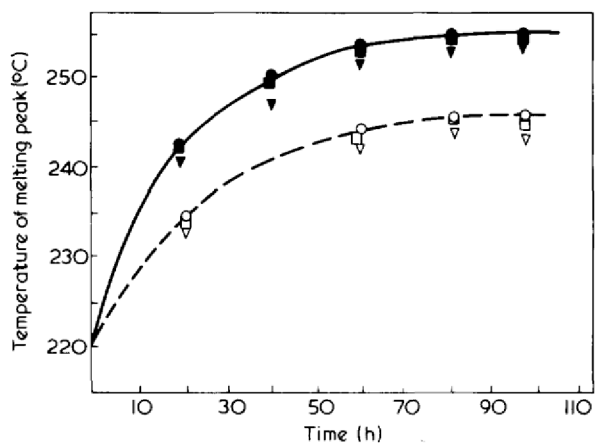
Představen byl model vzniku natažených krystalů v PA pod tlakem (obr. 14). V první fázi dochází k porušení ohybů a transamidací dochází ke vzniku nových v místě  $-\text{CO}-\text{NH}-$  vazeb mezi řetězci porušenými a vedlejšími lamelami, což může vést k protažení řetězce. Současně dochází ke vzniku dislokací krystalu. Pokud je vzdálenost mezi CO a NH skupinami příliš velká na obnovu  $-\text{CO}-\text{NH}-$  vazby, dochází ke vzniku defektu krystalové mříže. Přítomnost nevyvázaných NH skupin jakož i nepravidelné uspořádání cik-cak řetězců v některých místech krystalů je důvodem nekompletního vzniku vodíkových můstků, jak potvrzuje FTIR.



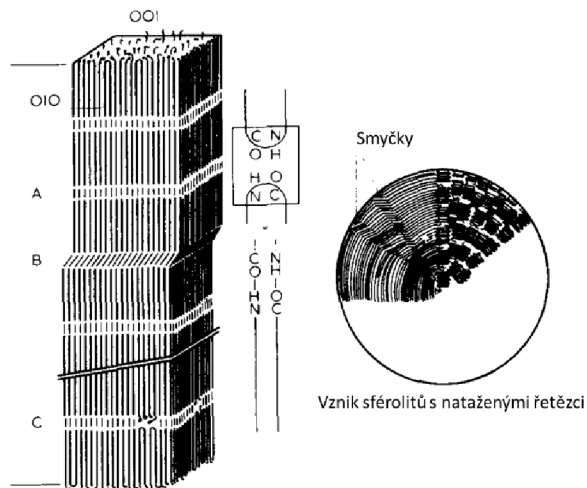
**Obr. 11** TEM snímek repliky lomové plochy PA6 vzniklého izotermickou krystalizací z taveniny za atm. tlaku při 215 °C po dobu 48 h; struktura skládaných lamel [23]



**Obr. 12** SEM snímek repliky lomové plochy PA6 vzniklého izotermickou krystalizací z taveniny za při 295 °C po dobu 48 h a tlaku 6,5 kbar [23]



**Obr. 13** Teplota tání PA6 v čase p-kondicionace (plné symboly) a izotermické p-krystalizace při 285 °C a tlaku 6,5 kbar [24]



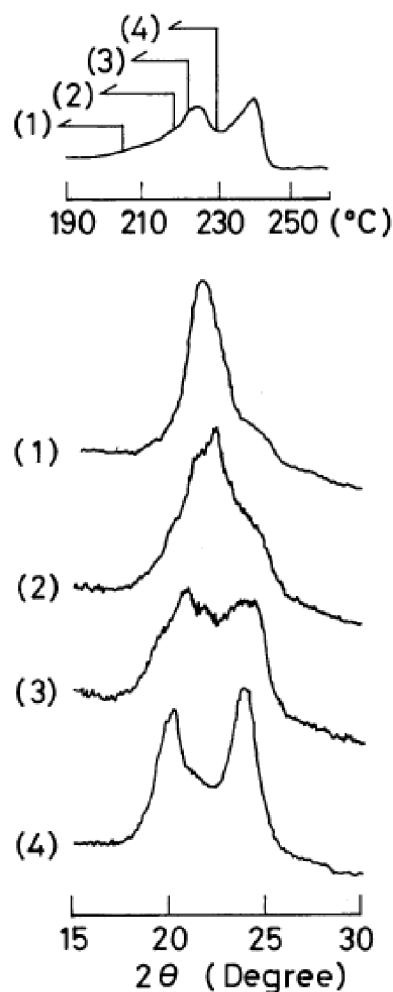
**Obr. 14** Schéma modelu přeměny lamel skládaných řetězců polyamidů na natažené [24]

Tlaková krystalizace PA6 až do 8 kbar příliš nezvedla  $T_m$  v případě vzorků obsahující 8 % kaprolaktamu (vzorek A připraven polymerací kaprolaktamu bez  $TiO_2$ ), přičemž jako jediný vykazuje dva píky tání [25].

Nízkoteplotní pík je přiřazený nízkomolekulární frakci a zesítené frakci, která mohla vzniknout termickou degradací při ohřevu nad 250 °C. Má se za to, že molekuly kaprolaktamu stabilizují sklady řetězců. V nepřítomnosti kaprolaktamu se  $T_m$  zvyšuje z 220 °C na 250 °C při tlaku vyšším jak 5 kbar do doby krystalizace 80 h (vzorek B, který vznikl ze vzorku A v kyselině mravenčí a vysrážením v acetonu a vodě; vzorek C byl připraven extruzí původního granulátu, vzorek D syntézou bez  $TiO_2$ ). Pík tání je jeden a v pořadí vzorků B, C, D se zvyšuje jeho intenzita a snižuje se jeho šířka. Teplota tání vzorků C a D se s rostoucím tlakem zvyšovala a u obou vzorků byla přibližně stejná. Prudkého nárůstu  $T_m$  dosáhly vzorky B, C a D v intervalu tlaků 3–5 kbar za současného zvýšení krystalického podílu.

Transformace modifikace  $\gamma \rightarrow \alpha$  je u PA6 za vysokého tlaku vysvětlována procesem monotropické transformace z metastabilního do stabilního stavu natažením řetězců do konformace cik-cak [21]. Při ohřevu vzorků PA6 v modifikaci  $\gamma$  standardní rychlostí 10 °C/min v rozmezí tlaků 16–323 MPa došlo k transformaci  $\gamma \rightarrow \alpha$  vždy před  $T_{m\alpha}$ , přičemž při tlacích  $\leq 196$  MPa docházelo k tání  $\gamma$  struktury za současné transformace do  $\alpha$  struktury, která následně tála; při tlacích  $> 196$  MPa k tání  $\gamma$  struktury nedošlo, transformace na strukturu  $\alpha$  se projevila exotermickým píkem. Teplota tání struktury  $\alpha$  rostla s rostoucím tlakem (obr. 15), přičemž u PA 6 je v literatuře uveden nárůst  $T_{m\alpha}$  z 225 na 256 °C [21, 23].

Studium transformace struktury  $\alpha \rightarrow \gamma$  u PA6 předkládá [20]. Připravené byly tři typy vzorků. Vzorek A v modifikaci  $\alpha$  vznikl extruzí a následným dlužením (3,5x, 130 °C), vzorek B byl připraven ze vzorku A po týdenním vystavení ve vodném roztoku jód-jodid draselný (vznik komplexu, ve kterém je konfigurace řetězců podobná uspořádání v  $\gamma$ -formě u PA6) a vzorek C vznikl ze vzorku B po vystavení vodnému roztoku tiosulfátu sodného. Mechanismus  $\alpha \rightarrow \gamma$  transformace díky jodidu je tento: jod vstupuje do krystalické mřížky do prostoru mezi vodíkovými můstky a koordinuje se ke kyslíku v amidové skupině a vytváří můstek mezi bočními rovinami; vodíková vazba je porušena, amidová skupina se natáčí kolmo k molekulární rovině a po odstranění jódu se amidová skupina navazuje na nejbližší amidovou skupinu namísto původní za vzniku nového vodíkového můstku. Uspořádání řetězců je charakteristická pro  $\gamma$ -formu v „plisované“ konfiguraci. Gama forma má pseudohexagonální



**Obr. 15** Endotermická křivka PA6 vzniklého izotermickou krystalizací z taveniny při tlaku 117 MPa a difraktogramy vzorků při různé teplotě ohřevu: 1) 204 °C, 2) 218 °C, 3) 222 °C a 4) 229 °C (z dané teploty prudké ochlazení na laboratorní teplotu; [21])



jednotku s rovinou polárních skupin kolmou k ose řetězců, mezi řetězci je kratší vzdálenost, což umožňuje rotaci amidových skupin asi o 60° kolem vazby C-C a C-N kolem hlavního řetězce.

Po otočení amidových skupin po vzniku komplexu zůstává tato orientace i po desorbci jódu. Molekulární struktura řetězců byla hodnocena na základě charakteristických FTIR pásů pro amid V a rovinná vibrace –CO–NH–.

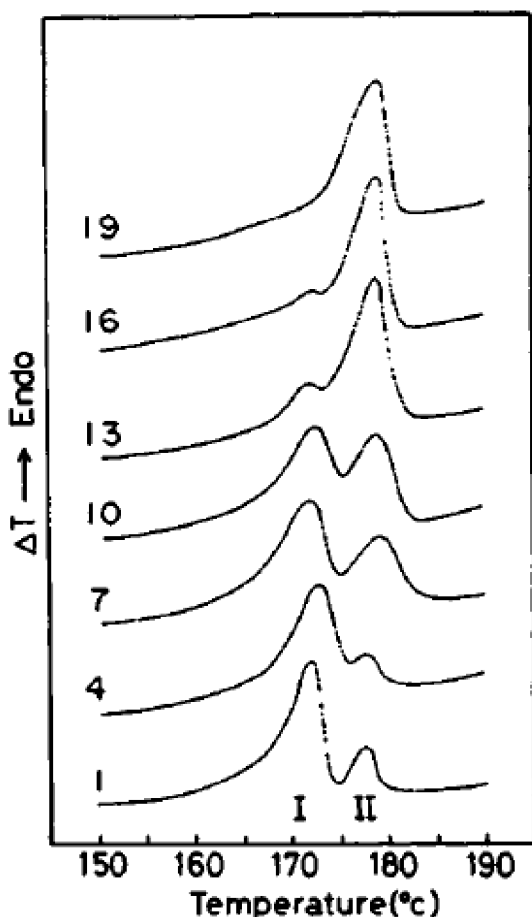
### 2.7.2 Polyamid 12

Polyamid 12 krystalizuje za atmosférického tlaku v modifikaci  $\gamma$ . Vznik modifikace  $\alpha$  byl vedle modifikace  $\gamma$  prokázán metodou XRD, DSC, FTIR a SEM u vzorků vzniklých krystalizací nebo kondicionací za tlaků  $\geq 490$  MPa a teploty  $\geq 240$  °C [21, 26, 27], přičemž polymorfie byla prokázána při tlacích 200–490 MPa [21], litím z roztoku směsi fenol-ethanol při 30 °C (v intervalu teplot 40–80 °C vznikají modifikace obě, nad 90 °C pouze modifikace gama; [28]), u vzorků dlužených při teplotě blízké teplotě tání (155–177 °C; [29]) a u monokrystalu [30].

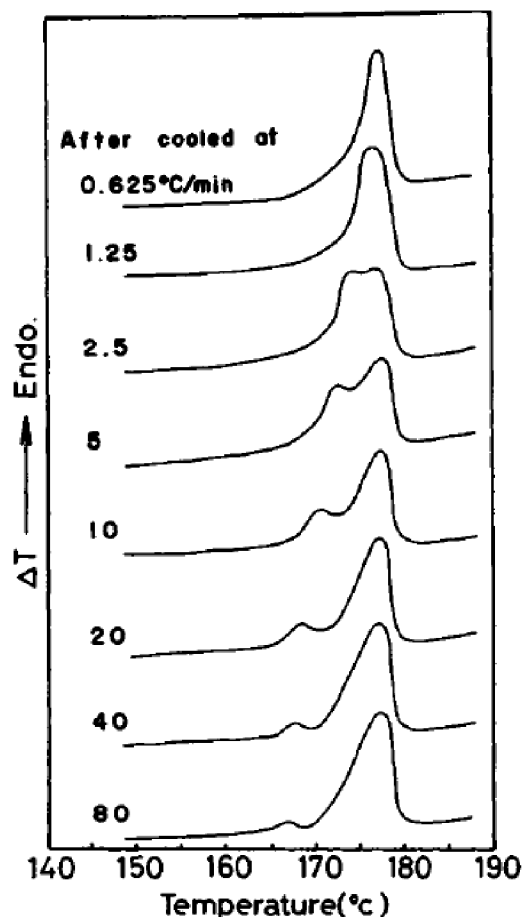
U vzorků PA12 kondicionovaných při teplotě 165–173 °C po dobu 10 až 2500 h za atmosférického tlaku nedošlo ke změně modifikace  $\gamma$  [26, 27], pouze ke zdokonalení původní struktury (zvýšení rozměrů krystalů) a to mechanismem zabudování částečně natavených méně uspořádaných útvarů do již existujících krystalů jakož i přeuspořádáním řetězců. To se projevilo zvýšením  $T_m$  a v čase kondicionace vyšší než 1000 h také vznikem níže teplotního píku tání (174 °C), proměnou difrakčního ramene hlavního pásu PA12 v modifikaci  $\gamma$ , který je připsaný nově vzniklým vodíkovým můstkům mezi antiparalelními řetězci (charakteristické pro modifikaci  $\alpha$ ). To je v rozporu s výsledky práce [29], který zmiňovaný pás přiřadil modifikaci  $\gamma$ . Přítomnost vodíkových můstků ovšem brání rozplétání lamel na dlouhou vzdálenost. Zvýšení uspořádanosti krystalitů je ale stále nižší než při p-krystalizaci.

Modifikace  $\alpha$  u PA12 vzniklá litím z roztoku směsi fenol-ethanol při 30 °C vykazala dva píky tání stejně tak jako vzorky vzniklé litím v intervalu teplot 40–80 °C, kdy vedle sebe koexistuje modifikace  $\alpha$  a  $\gamma$  [28]. Jeden pík tání vykazuje vzorek lité nad 90 °C, který se nachází pouze v modifikaci  $\gamma$  (obr. 16). Pík s nižší teplotou tání (173 °C) přísluší modifikaci  $\alpha$ . Pík tání, který přísluší modifikaci  $\gamma$ , pravděpodobně vznikl až po tání  $\alpha$  krystalů; rekrystalizace z modifikace  $\alpha$  na  $\gamma$  byla prokázána při rychlosti ohřevu 1,25 °C/min u vzorku s původní strukturou  $\alpha$  procesem tání-rekrystalizace. Prudkým zchlazením vzorků v modifikaci  $\alpha$  z teploty 173 °C došlo k polymorfii, z teploty vyšší vznikla pouze modifikace  $\gamma$ .

Nadmolekulární struktura modifikace  $\gamma$  se do určité míry mění s rychlostí ohřevu a chlazení. Pokud ale vzniknou dva píky tání, nemusí se vždycky jednat o dvě modifikace. Příkladem je struktura vzniklá při chlazení roztavené modifikace  $\gamma$  rychlostí 2,5 až 80 °C/min (obr. 17), která přísluší opět modifikaci  $\gamma$ . Nižší pík tání je přiřazen malým nebo méně dokonalým krystalitům vzniklých během chlazení modifikace  $\gamma$ , pík s vyšší teplotou tání, která se s rychlostí chlazení nemění, je přiřazena rekrystalizaci během ohřevu. Alfa modifikace u litéch vzorků přechází do modifikace  $\gamma$  až při teplotě vyšší než 150 °C.



**Obr. 16** Endotermie PA12 litého z roztoku směsi fenol-etanol při různých teplotách 30 (1), 40 (4), 50 (7), 60 (10), 70 (13), 80 (16) a 90 °C (19); pík I přísluší modifikaci  $\alpha$ , pík II modifikaci  $\gamma$  [28]



**Obr. 17** Endotermie PA12 chlazeného z taveniny různou rychlostí [28]

Míra vzniku modifikace  $\alpha$  se u PA12 dlouženého při teplotě blízké teplotě tání (155–177 °C) se zvyšovala s teplotou dlužení a dlužícím poměrem [29] a to téměř nezávislé na rychlosti dlužení (25–500 mm/min). S rostoucí teplotou a dlužícím poměrem se zvyšoval i krystalický podíl. Vznik modifikace  $\alpha$  je připisován transformaci původní modifikace  $\gamma$ . Modifikace  $\alpha$  se na DSC projevila jako nízkoteplotní rameno tání a na XRD difrakčními pásy s úhlem 19,9° a 23,6° 2 $\theta$ , modifikace  $\gamma$  se projevila dvěma pásy v úhlovém intervalu výskytu modifikace  $\alpha$ . Prokázáno také bylo, že za atmosférického tlaku a při teplotách nad 50 °C nevzniká modifikace  $\alpha$  (kondicionace amorfního vzorku PA12).

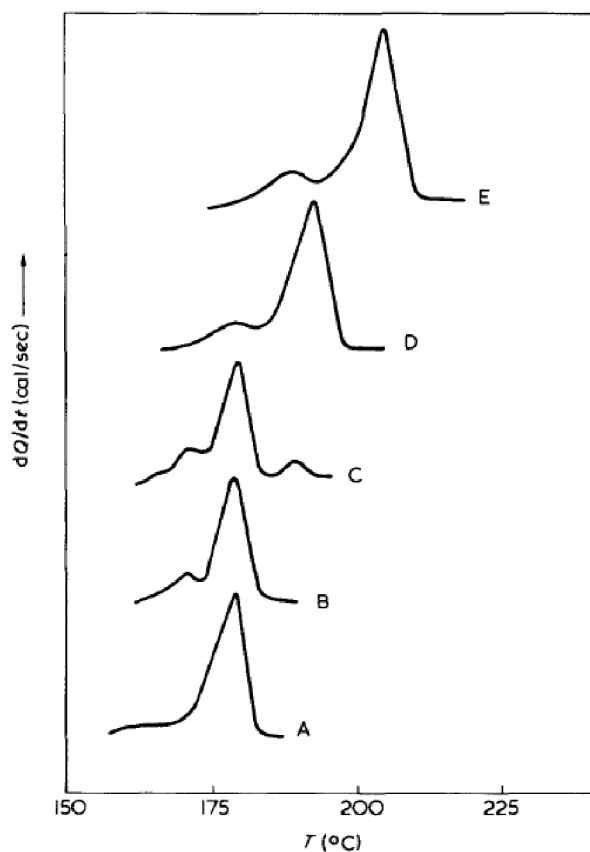
U vzorků vzniklých p-krystalizací za tlaků  $\geq 490$  MPa a teploty  $\geq 240$  °C vykázala modifikace  $\alpha$  dva až tři píky tání (obr. 18), u vzorků p-kondicionovaných byl pík tání pouze jeden (obr. 19; [26]). Změna struktury se projevila vzrůstem  $T_m$  až o 30 °C. Při p-kondicionaci se struktura příliš neměnila během prvních 30 min, pak se změnila rychle až do 50 h trvání za současného zvýšení krystalického podílu, který je připsán značnému rozšíření distribuce velikosti krystalitů. Po kondicionaci 16 h byla prokázána větší odezva na přítomnost modifikace  $\alpha$  (obr. 20). Vzorky p-kondicionované byly mnohem křehčí než vzorky p-krystalizované a původní (lisovaný granulát). Tlakově krystalizované vzorky vykázaly, na

rozdíl od původních vzorků, sférolitickou strukturu, přičemž velikost sférolitů se lišila s podmínkami krystalizace. Pozorován byl jak trans, tak inter sférolitický lom. Sférolity krystalizované při 260 °C a 4,9 kbar po dobu 36 h vykázaly pozitivní sférolity, ty krystalizované nebo kondicionované při nižší teplotě vykázaly dva typy sférolitů. Pozorovány byly i sférolity nevykazující dvojlom. Často se vyskytující rýhování na lomových plochách poukazuje na krystality tvořené napřimenými řetězci.

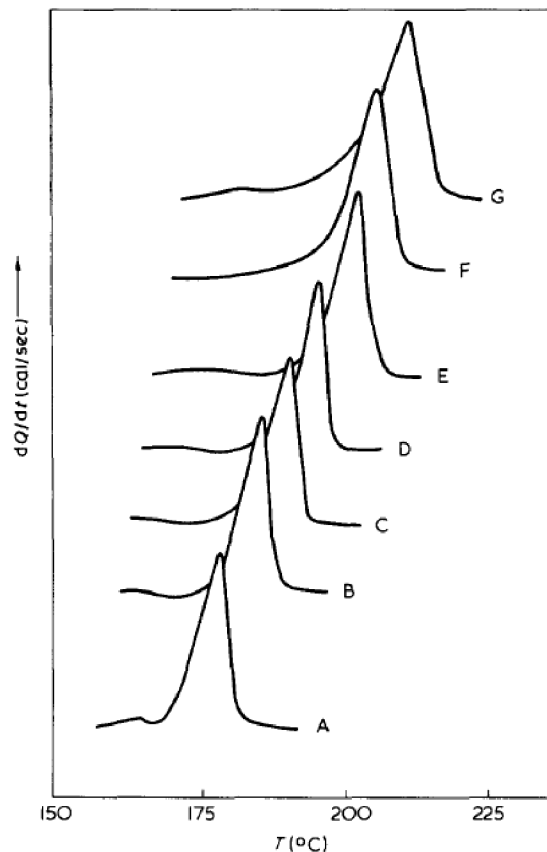
I když je vznik modifikace  $\alpha$  u PA12 po p-krystalizaci doprovázen zvýšením počtu píků tání a difrakčních pásů [21], výsledky spolu zcela nekorespondují. Prudce zchlazené vzorky byly do modifikace  $\alpha$  transformované za vysokého tlaku (610 MPa) při ohřevu rychlostí 5 °C/min při teplotách nižších než  $T_m$  modifikace  $\alpha$ . Modifikace  $\alpha$  může být v modifikaci  $\gamma$  transformována při nízké teplotě ohřevu, aniž by modifikace  $\alpha$  roztála (monotropický přechod). Modifikace  $\gamma$  nebyla do modifikace  $\alpha$  převedena. Difrakční záznam prudce zchlazeného vzorku je sice totožný se záznamem modifikace  $\gamma$ , měření však prokázalo, že se o modifikaci gama nejedná, stav vzorku se nazývá smektický.

Co se týká  $T_m$  modifikace  $\alpha$ , literatura udává hodnotu o 6–7 °C nižší než  $T_m$  modifikace  $\gamma$  [28], ale také o 12 °C vyšší [26]. Hiramatsu [21] pouze tvrdí, že  $T_m$  modifikace  $\alpha$ , je nižší, přesně ji ale nelze určit pro transformaci do modifikace  $\gamma$ .

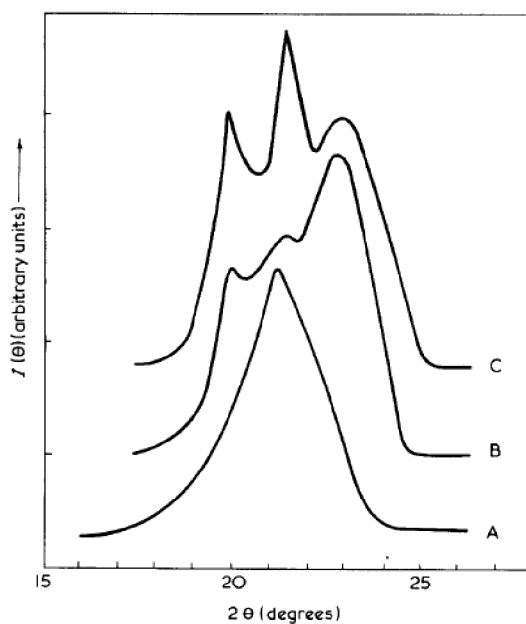
Elementární buňka krystalické struktury PA12 ve formě dlouzeného (3,6x) a kondicionovaného (150 °C, 10 h) vlákna je monoklinická a obsahuje čtyři monomerní jednotky [30]. Řetězce jsou v planární konfiguraci zig-zag ve většině částí krystalitů, jsou ale natočené v místě amidových skupin (vnitřní rotace), kdy tvoří vodíkové můstky mezi sousedními řetězci. Prokázána byla vedle sebe koexistence dvou konformací řetězců. Řetězce jsou v rovině paralelní, ale vůči řetězcům z vedlejší roviny jsou antiparalelní (obr. 21). Tento fakt umožňuje transformaci struktury  $\gamma$  do struktury  $\alpha$ . Po převodu monofilamentu na dvousměrně orientovaný nedošlo k transformaci do  $\alpha$  formy ani po tažení při teplotě blízké 150 °C, ani vystavení vodnému fenolu. Má se za to, že  $\gamma$  modifikace PA12 je stabilnější než v případě PA6, PA8 nebo PA10 z čehož plyne že, čím delší je molekulární řetězec se sudým počtem CH<sub>2</sub> skupin, tím je  $\gamma$  modifikace stabilnější. Paralelní orientace vodíkových řetězců v rovině prokazují infračervené pásy 945, 1120, 1160 cm<sup>-1</sup>, zatímco mimorovinný mód prokazuje pás 728 cm<sup>-1</sup>.



**Obr. 18** Endotermny PA12: A) původní materiál, B–E krystalizované při 4,9 kbar po dobu 16 h při B) 260 °C, C) 250 °C, D) 240 °C a E) 240 °C po dobu 48 h [26]

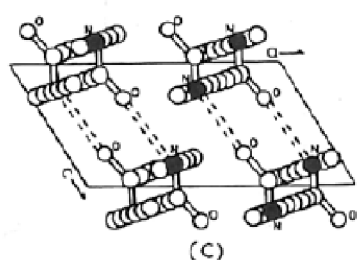
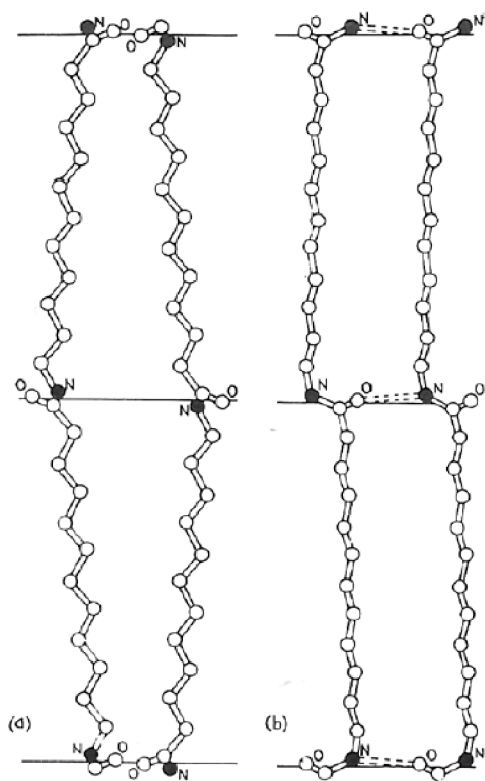


**Obr. 19** Endotermny PA12 kondicionované po dobu 48 h za různých tlaků: A) původní materiál, B) 200 °C, 2 kbar, C) 220 °C, 2,9 kbar, D) 241 °C, 2,9 kbar, E) 260 °C, 4,9 kbar, F) 287 °C, 7,2 kbar a G) 320 °C, 9,8 kbar [26]

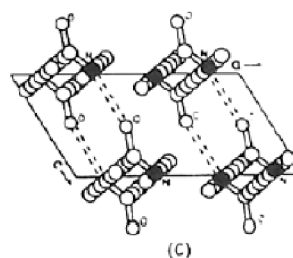
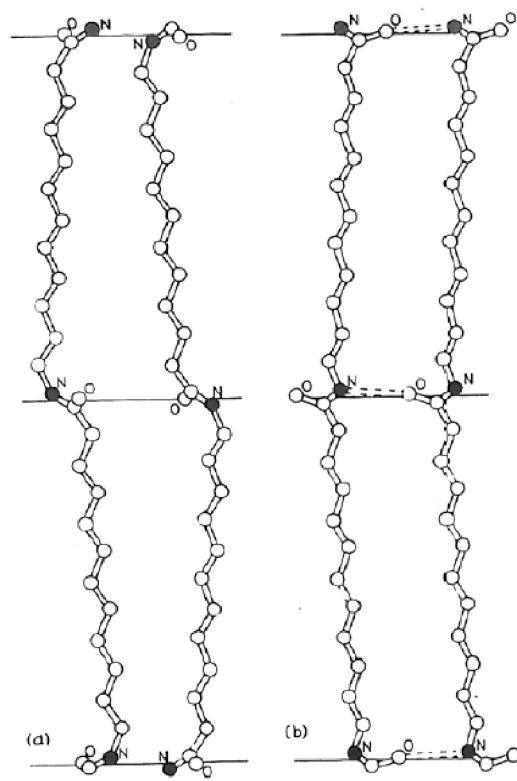


**Obr. 20** Difraktogramy PA12: A) původní, B) kondicionovaný při 240 °C, 4,9 kbar po dobu 16 h a C) krystalizovaný při 240 °C, 4,9 kbar po dobu 16 h [26]

U tlakové krystalizace se má za to, že nejdříve dochází ke vzniku struktury pseudohehexagonální, která je částečně transformovaná do  $\alpha$  modifikace [26]. Při transformaci dochází k porušení vodíkových vazeb, přeskupení a vzniku nových. Převzata je analogie z transformace struktury PA6, tedy vznik planární zig-zag struktury, kdy vlivem vysokého tlaku dochází ke stlačování a prodlužování okolních řetězců. Vzhledem ke značnému zvýšení krystalického podílu nedochází pouze k přemístění skladů řetězců, ale také napřímených částí řetězců z amorfni fáze, která tvoří hlavní podíl polyamidu. Vzhledem k tomu, že nárůst  $T_m$  je po p-kondicionaci nebo po p-krystalizaci velmi podobný, není proces rekrystalizace funkcí koncentrace amidových skupin.



**Obr. 21** Schéma konformace A řetězců PA12: a) projekce v rovině  $ab$ , b) projekce roviny kolmé na  $a$ -osu a c) projekce v rovině  $ac$  [30]

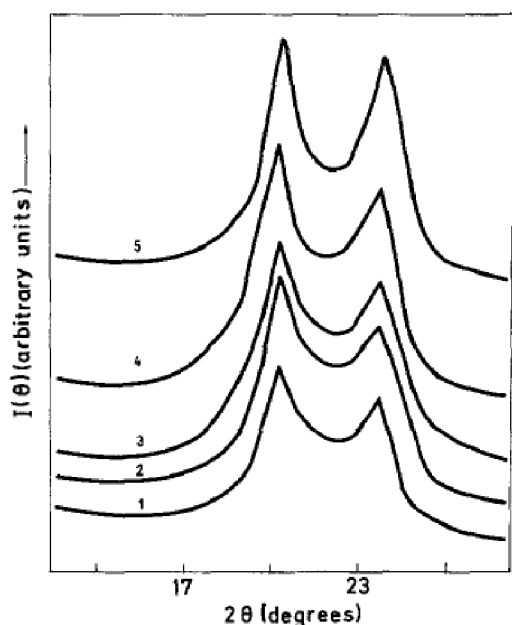


**Obr. 22** Schéma konformace B řetězců PA12: a) projekce v rovině  $ab$ , b) projekce roviny kolmé na  $a$ -osu a c) projekce v rovině  $ac$  [30]

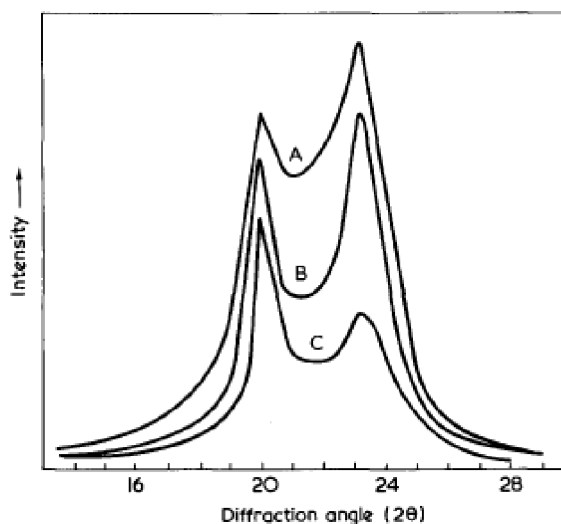
### 2.7.3 Polyamid 11

Polyamid 11 při chlazení z taveniny běžnými rychlostmi tvoří sférolitickou strukturu (negativní typ sférolitu), ve kterém je rovina vodíkových můstků v tangenciálním směru a řetězce jsou dobře sbalené (vyšší hustota). Krystalografická modifikace je monoklinická ( $\alpha$ ). Při liti z roztoku, např. z trifluoroctové kyseliny nebo při prudkém podchlazení, krystalizuje PA11 v modifikaci pseudohexagonální ( $\gamma$ ). Studium transformace krystalické struktury PA11 se zabýval např. Gogolewski [24, 27, 31]. Výsledky jeho práce ukazují, že teplotní kondicionace za dlouhých časů ani vysokých tlaků ani izotermická tlaková krystalizace nevede k přeměně modifikace  $\alpha$  na  $\gamma$ , ale pouze ke změně uspořádání řetězců v lamelách z uspořádání skládaného (vznikají za atmosférického tlaku) do nataženého (pík tání je jeden, mění se poměr difrakčních linií  $\alpha_1$  a  $\alpha_2$  a intenzivnější jsou spektrální pásy ne vazebných CO-NH mezi lamelami).

Teplota tání se u PA11 v modifikaci  $\alpha$  pohybuje v rozmezí 189–194 °C, po kondicionování při vyšších teplotách mírně roste. Nárůstu  $T_m$  až na 226 °C je dosaženo po kondicionování při tlaku 6,5 kbar a 48 h a při tlakově indukované krystalizaci z taveniny nad 3 kbar. S rostoucím tlakem a s teplotou p-kondicionace došlo ke zvyšování uspořádanosti krystalitů; při teplotě blízké 170 °C byl efekt podobný u obou. Krystality vykazují relativně dlouhou délku ohybů, ovšem jak krystality ohýbaných, tak natažených řetězců vykazují  $\alpha$  modifikaci, difraktogram vykazuje dva základní pásy ( $\alpha_1$  a  $\alpha_2$ ), přičemž intenzita těchto pásů se s podmínkami krystalizace nebo kondicionování mění (obr. 23 a 24). Teploty tání 230 °C je dosaženo po kondicionování při 320 °C a tlaku 10 kbar po dobu 48 h v důsledku porušení ohybů v krystalitech a vzniku nových CO-NH vazeb mezi řetězci sousedních lamel [24, 31]. Vzniklý materiál je zcela nerozpustný v rozpouštědlech běžných pro PA11, což je přičítáno síťování polymeru, byť tento je možný extrudovat a vstříkovat.



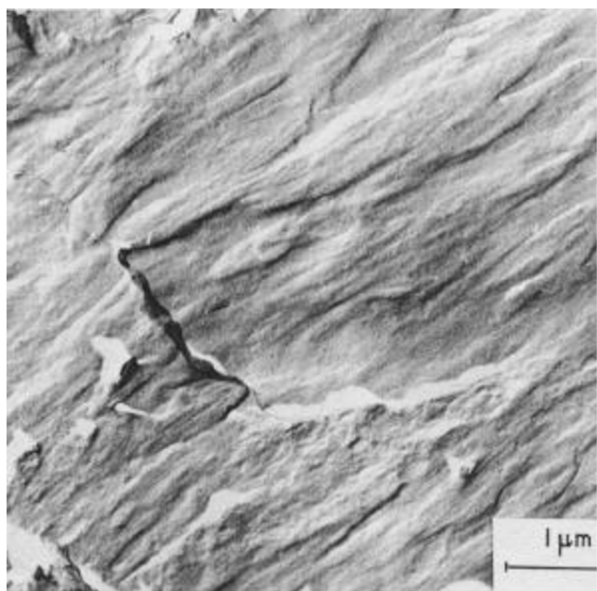
**Obr. 23** Difraktogramy PA11: 1) původní materiál, 2–5) kondicionovaný při 180 °C po dobu 50, 500, 1000 a 2000 h [31]



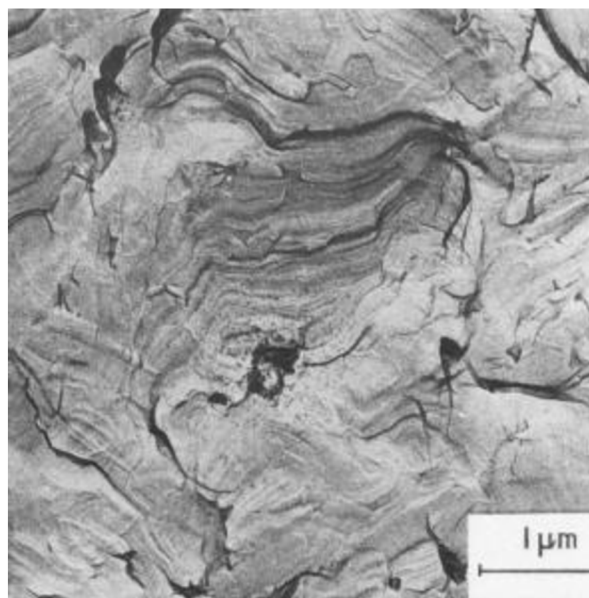
**Obr. 24** Difraktogramy PA11: A) kondicionovaný při 260 °C, 6,5 kbar po dobu 48 h, B) krystalizovaný při 260 °C, 6,5 kbar po dobu 48 h a C) krystalizovaný při 180 °C, atmos. tlaku a 48 h [24]

Vzorky PA11 připravené z komerčního granulátu izotermně krystalizované při 180 °C po dobu 5 až 2000 hodin vykázaly tyto charakteristiky: kondicionace do 1000 h neměla vliv na viskozitu, do 2000 h klesla viskozita povrchu, ale stoupla viskozita středu, nad 2000 h došlo k degradaci a post-polykondenzaci. S časem kondicionace došlo ke vzrůstu velikosti krystalitů za současného nárůstu vodíkových vazeb a ke zvýšení dlouhé periody z 5 až na 16,5 nm (2000 h). Bylo zjištěno, že uspořádání řetězců v rámci krystalů je ukončeno po 50 h kondicionace. Původní vzorek vykázal dvě teploty tání, z nichž níže teplotní pik (185 °C) je připsán tání rekrystalizovaného amorfního materiálu nebo materiálu s nižší mírou uspořádání krystalitů. Obě  $T_m$  rostly s časem kondicionace; nižší  $T_m$  dosáhla po 20 h kondicionaci 190 °C a dál se neměnila, po 2000 h zcela vymizela patrně v důsledku sekundární krystalizace. Vyšší  $T_m$  dosáhla hodnoty 211 °C po 2000 h, což je ale o 15 °C méně než pro PA11 krystalizovaný pod tlakem vzhledem k nižšímu stupni uspořádanosti [24, 31].

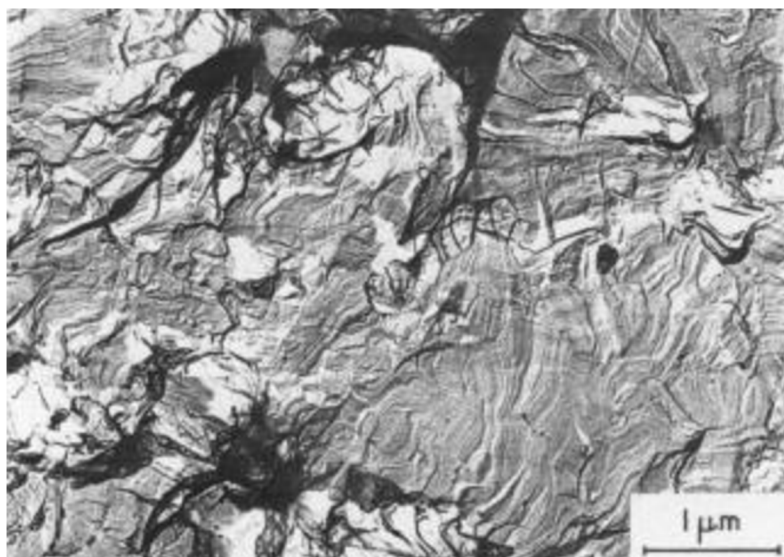
Separace pásů je největší pro p-krystalizované vzorky, což svědčí o vyšším podílu vodíkových vazeb; současně se snižuje šířka pásů  $\alpha_2$ , což odráží větší velikost a uspořádanost krystalitů. O těchto strukturních změnách vypovídají i spektrální pásy. Výskyt ramene valenčního pásu CO-NH při vlnočtu kolem 3350  $\text{cm}^{-1}$  upozorňuje na výskyt nevazebných NH skupin. Přítomnost skladů je posuzována z intenzity pásu 1225  $\text{cm}^{-1}$  (amid III) a 1420  $\text{cm}^{-1}$  (vibrace  $\text{CH}_2$ ). Rozdíl v uspořádání krystalitů je dále patrný z lomových ploch, kdy typická lamelární struktura skládaných řetězců je uvedena na obr. 25, ta krystalizovaná pod tlakem 6,5 kbar při 260 °C po dobu 12 h je na obr. 26 a ta z kondicionace při 6,5 kbar a 260 °C po dobu 50 h je na obr. 27. Poslední dva obrázky vykazují určitou náhodnou distribuci lamel natažených řetězců, které tvoří žlábkování (rýhy). U vzorků kondicionovaných je délka žlábků kratší než u vzorků tlakově krystalizovaných.



**Obr. 25** SEM snímek lomové plochy PA11 krystalizovaný při 180 °C, atmos. tlaku po 48 h [24]



**Obr. 26** SEM snímek lomové plochy PA11 krystalizovaný při 260 °C, 6,5 kbar po 12 h [24]

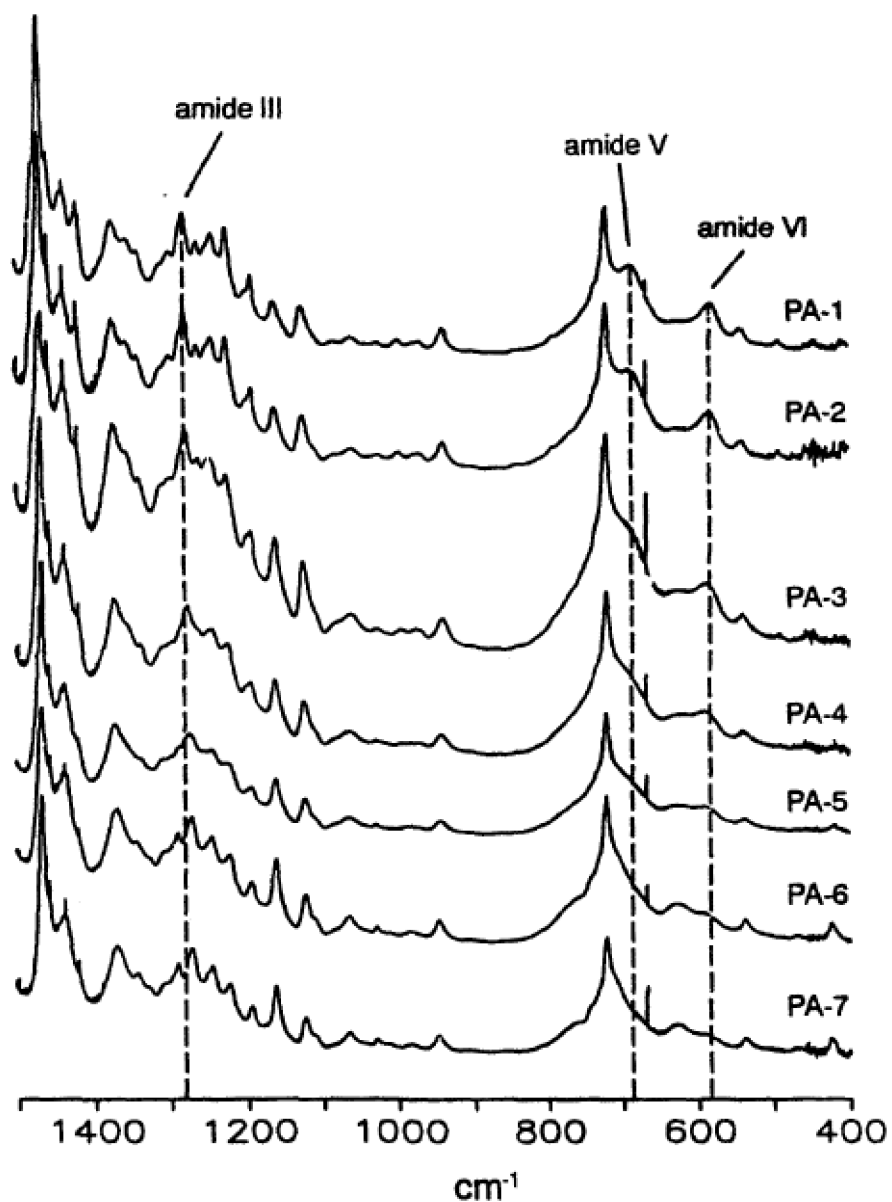


**Obr. 27** SEM snímek lomové plochy PA11 kondiciovaný při 260 °C, 6,5 kbar po dobu 50 h [24]

#### 2.7.4 Kopolymer PA11-12

Z hlediska vývoje nových materiálů s řízenými vlastnostmi byly připravené a charakterizované také kopolymery PA11 a PA12 [32] připravené z 11-aminoundekanové a 12-aminododekanové kyseliny kondenzací při 210 °C pod vakuem obsahem monomeru PA12 v molech 0, 15, 35 50, 65, 85 a 100 %. Teplota tání klesá s rostoucím obsahem PA12 stejně tak jako krystalický podíl; oba parametry dosahují minima pro obsah 65 % PA12, krystalinita je nejnižší (pokles o 10 %). Míra polymorfie byla vyhodnocena z FTIR a XRD; u první metody z přítomnosti/nepřítomnosti nebo posunu některých pásů, u metody druhé z přítomnosti jednoho nebo dvou difrakčních pásů (modifikace  $\alpha$  je charakteristická pásy  $20,2^\circ$  a  $22,8^\circ$   $2\theta$ , zatímco modifikace  $\gamma$  pásem  $21,3^\circ$   $2\theta$ ). Přítomnost modifikace  $\alpha$  potvrzují pásy  $1354\text{ cm}^{-1}$ ,  $1340\text{ cm}^{-1}$ ,  $1280\text{ cm}^{-1}$ ,  $1262\text{ cm}^{-1}$ ,  $1199\text{ cm}^{-1}$ ,  $1083\text{ cm}^{-1}$ ,  $997\text{ cm}^{-1}$ ,  $974\text{ cm}^{-1}$  a  $667\text{ cm}^{-1}$ . Tyto pásy nejsou přítomné v modifikaci  $\gamma$ , její přítomnost však potvrzují pásy  $1380\text{ cm}^{-1}$ ,  $1342\text{ cm}^{-1}$ ,  $1288\text{ cm}^{-1}$ ,  $1270\text{ cm}^{-1}$ ,  $1011\text{ cm}^{-1}$ ,  $962\text{ cm}^{-1}$ , a  $905\text{ cm}^{-1}$ , které zase nejsou přítomné v modifikaci  $\alpha$ . Polymorfie se projevuje různě intenzivními pásy od obou modifikací včetně výskytu ramen a mírného vlnočtového posunu některých pásů obr. 27. Výsledky poukazují na vhodně se doplňující metody uspořádání na molekulární a mikroskopické úrovni. Například u kopolymeru s 50% obsahem PA12 vykázala XRD přítomnost pouze modifikace  $\gamma$ , metoda FTIR ale prokazuje polymorfni charakter vzorku. Tentýž kopolymer litý po rozpuštění z roztoku vykázal silnou modifikaci  $\gamma$ , která nebyla v modifikaci  $\alpha$  transformována kondicionací při 115 °C po 2 dny.





**Obr. 28** Infračervená spektra PA11 (PA1), PA12 (PA7) a jejich kopolymerů (85, 65, 50, 35 a 15 % PA11) ve spektrální oblasti 1500–400  $\text{cm}^{-1}$  [32]

## 2.8 Metody strukturní analýzy polyamidů

Pro strukturní analýzu polymerů, existují metody, které dělíme na přímé a nepřímé. Pomocí přímých metody pozorujeme atomovou a nadmolekulární strukturu, popřípadě určujeme elektronovou a molekulovou strukturu. Řadí se sem metody jako jsou konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM), rastrovací elektronová mikroskopie (SEM), polarizační optická mikroskopie (POM) a další. Nepřímé metody slouží ke studiu semikrystalické struktury polymerů, popisu vlastností a k jejich identifikaci. Mezi tyto metody lze zařadit diferenciální kompenzační kalorimetrii (DSC), rentgenovou difrakci (XRD), infračervenou spektroskopii s Fourierovou transformací (FTIR) a termogravimetrickou analýzu (TGA).

### 2.8.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) slouží především k určení termické stability materiálu a stanovení frakcí těkavých podílů na základě sledování úbytku hmotnosti vzorku při jeho ohřevu.

Úbytek hmotnosti vzorku je sledován v závislosti na teplotě nebo času. Základem termogravimetru jsou velmi přesné váhy. Konstrukční uspořádání termovah může být v principu dvojího typu, a to buď horizontální nebo vertikální.

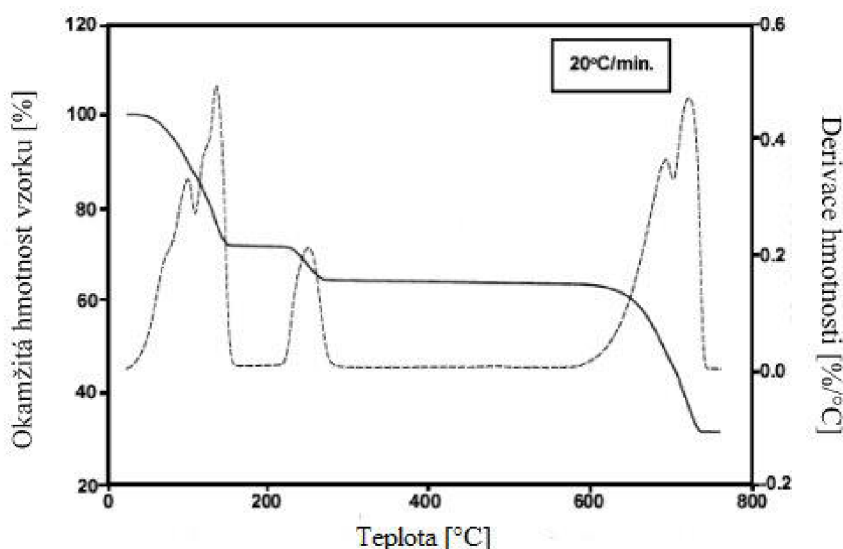
Měření se provádí v inertní atmosféře (argon, dusík, helium) nebo oxidační atmosféře (kyslík, vzduch). Vzorek je umístěn do nosiče vzorku (pánvičky), které jsou nejčastěji vyráběny z hliníku, platiny nebo keramiky.

Termogravimetrická analýza se nejčastěji v oblasti polymerů využívá pro studium rozkladných kroků, ke stanovení obsahu plniva (sazí, vápence, skleněných vláken, aj.), ke studiu rychlosti rozkladných procesů, stanovení teploty a času potřebného pro vysušení, stanovení obsahu vody a nízkomolekulárních látek. Nejedná se o absolutní metodu, tudíž není možná identifikace polymerů. Rozmezí teplot, při kterých analýza probíhá je široké. Ve speciálně konstruovaných pecích je umožněn rychlý ohřev i chlazení vzorku. Analýzu je možno provádět v teplotním rozmezí od  $-150^{\circ}\text{C}$  až do  $2000^{\circ}\text{C}$ . Pro analýzu polymerů se používají přístroje s ohřevem do  $1000^{\circ}\text{C}$ .

Velkou výhodou je možná kombinace termogravimetrické analýzy s infračervenou spektrometrií. Spojením těchto dvou technik je možné charakterizovat látky, které se v průběhu tepelného namáhání vzorku v průběhu rozkladu uvolňují.

Výsledkem měření je termogravimetrická křivka (obr. 29), která znázorňuje grafickou závislost změny hmotnosti na teplotě. Tvar křivky je ovlivňován rychlostí ohřívání. Vysoká rychlost ohřevu může vést k opominutí malých změn. U polymerních materiálů se často vyskytuje vícestupňová závislost hmotnostního úbytku na teplotě. K odlišení jednotlivých rozkladných kroků slouží minima derivované křivky.

Termogravimetrická analýza je běžná metoda analýzy v chemickém a farmaceutickém průmyslu a při kontrole kvality polymerních materiálů [33, 34, 35].



**Obr. 29** Termogravimetrická křivka (plná křivka) a její první derivace [33]

### 2.8.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC) je metoda měřící míru absorbovaného nebo uvolněného tepla vzorkem při fyzikální či chemické změně reference, kterou se přístroj snaží okamžitě kompenzovat. To poté způsobuje vygenerování signálu, který úzce souvisí s fázovou změnou ve vzorku. Je to jedna z nejrozšířenějších metod termické analýzy polymerů, při níž jsou zkoumány tepelné vlastnosti vzorku vystaveného teplotnímu režimu. Vzorek je ohříván nebo chlazen definovanou rychlostí společně s vybraným referenčním vzorkem. Měření probíhá v inertní atmosféře dusíku, přičemž rozsah teplot se liší dle použitého typu přístroje. Obvyklé teplotní rozmezí je od  $-90\text{ °C}$  do  $600\text{ °C}$ .

Rozlišujeme hlavní dva typy kalorimetrů, a to s tepelným tokem, kde dochází přímo k měření tepelného toku a kalorimetr s kompenzací výkonu, kde se měří teplota vzorku a referenčního materiálu. Pro analýzu látek citlivých na světelné záření se používá fotokalorimetr, kdy se sleduje tepelná odezva materiálů po ozáření světlem o vhodné vlnové délce, příkladem jsou světlem tvrditelné pryskyřice využívané pro dentální aplikace [36, 37, 38].

Další alternativou je měření za zvýšeného nebo sníženého tlaku. Příkladem takového tlakového kalorimetru je Q 20, TA Instruments, který umožňuje měření za vakua a za tlaků do 7 MPa. Při tlakovém měření je kromě standardní inertní atmosféry možné použít helium, argon, vzduch, kyslík, ale také oxid uhelnatý a oxid uhličitý. Jednotlivá měření lze provádět v módu konstantního objemu (cela se natlakuje na požadovaný objem a měří se buď za izotermické teploty nebo za ohřevu či kombinace), konstantního tlaku (cela je natlakovaná na požadovaný objem za současného odpouštění atmosféry přes průtokoměr) nebo dynamického tlaku (cela je natlakovaná na požadovanou hodnotu tlaku za současného stálého průtoku měřícího plynu) [39].

Metodou DSC může být vyhodnocena celá řada sktrukturních vlastností materiálu jako je teplota tání  $T_m$ , teplota skelného přechodu  $T_g$ , různé druhy krystalizací, teplota degradace a tepelná kapacita. Vzorek může být pevného či kapalného skupenství a aplikuje se do nosičů. Pro zaručení větší intenzity tepelného toku, jsou pánvičky vyrobeny z vodivého kovového materiálu, nejčastěji z hliníku. Před samotným měřením je nutné zařízení správně nakalibrovat. Výstupem měření je DSC křivka, která vyjadřuje závislost tepelného toku na teplotě nebo času [36, 38].

Stabilitu polymerů vůči termooxidaci lze studovat pomocí metody OIT (angl. Oxidative Induction Time/Temperature). Tato metoda je prováděna v oxidační atmosféře (kyslík, vzduch). Tuto metodu je možné využít díky tomu, že reakce polymerů s kyslíkem a volnými radikály je exotermní. Oxidace může být spuštěna např. vlivem působení tepla, záření apod. Měření se může provádět také za zvýšeného tlaku s cílem simulace provozních podmínek.

Statická metoda OIT slouží k určení charakteristického času potřebného k zahájení oxidační degradace. Dynamická metoda OIT slouží k určení charakteristické teploty potřebné k zahájení oxidační degradace [40].

#### **2.8.4 Konfokální laserová rastrovací mikroskopie**

Konfokální laserová rastrovací mikroskopie (CLSM) nabízí výborný kontrast, vynikající rozlišení a velký rozsah zvětšení bez nutnosti speciální úpravy vzorku. Touto technikou lze dosáhnout trojrozměrného zobrazení. K zobrazení se využívá optické soustavy čoček a bodového rastrovacího laserového paprsku. Technika je tedy kombinovaná a dovoluje rastrování ve všech prostorových souřadnicích X, X-Y a X-Y-Z. Samotné pozorování je prováděno za pokojové teploty, atmosférického tlaku a na vzorek dopadá viditelná část světla [41, 42].

Konfokální optika představuje systém, kde je v místě, které je opticky sdružené s polohou zaostření (konfokální rovina), umístěna clona se štěrbinou. Přicházející světlo z míst mimo polohu zaostření (místa mimo obrazovou rovinu objektivu) je clonou odstraněno. Díky tomu se část, kde bylo světlo odstraněno, zcela zatemní a prostorový vzorek je možné rozdělit na optické řezy, tedy snímat roviny zaostřených bodů v optické ose Z. Složením optických řezů poté vznikají výškové obrazy [42, 43].

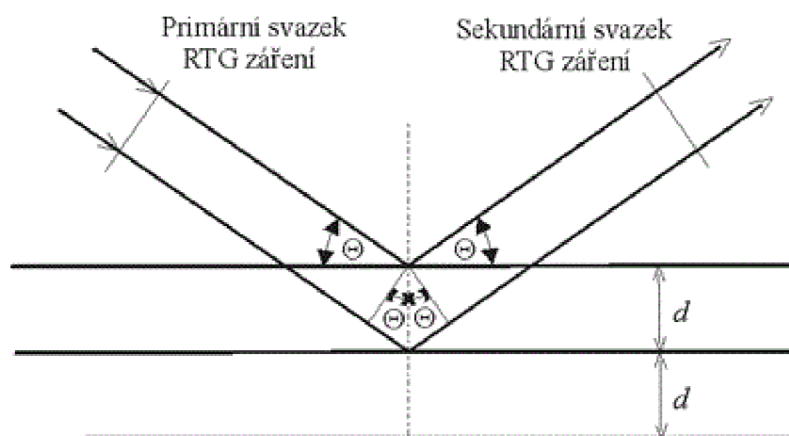
#### **2.8.5 Rentgenová difrakce**

Rentgenová prášková difrakce (XRD) je rychlá analytická metoda používaná především pro identifikaci fází krystalického materiálu a může poskytnout informace o rozměrech elementárních buněk. Při dopadu rentgenova záření (RTG) na atomy studovaného materiálu dochází k jeho difrakci a rozptylu v nejrůznějších směrech. Za určitých podmínek dochází ke konstruktivní interferenci difraktovaného záření a směr difraktovaného svazku je přesně definován. Tyto podmínky stanovuje Braggův zákon (3).

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (3)$$

kde  $d$  je mezirovinná vzdálenost,  $\theta$  je úhel dopadu RTG svazku,  $n$  je řád difrakce a  $\lambda$  je vlnová délka RTG záření.

Z podmínek difrakce RTG záření vyplývá vlastní postup celé metody. Budeme-li otáčet zkoušeným vzorkem tak, aby se plynule měnil úhel dopadu monochromatického svazku RTG záření na jeho povrch, dojde pod určitým úhlem ke splnění Braggovy podmínky a zesílení odraženého sekundárního záření interferencí (obr. 30). Pokud tedy známe vlnovou délku a úhel dopadu monochromatického záření, lze vypočítat z Braggovy rovnice mezivinnou vzdálenost „ $d$ “. Při rentgenové difrakční analýze se volí takové monochromatické záření, které délkou jedné vlny řádově odpovídá mezivinným vzdálenostem v krystalech [44, 45].



**Obr. 30** Schéma difrakce RTG záření na rovinách atomů [46]

### 2.8.6 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) patří mezi analytické metody, které poskytují informaci o složení organického i anorganického vzorku na základě určení charakteristických funkčních skupin a vazeb po absorpci infračerveného záření vzorkem. Pro měření se nejvíce využívá střední oblast IČ záření v rozsahu vlnočtů  $12\,500 - 20\text{ cm}^{-1}$ . Ve zkoumaném materiálu dochází k excitaci (energetické změně) rotačně vibračních stavů, jejichž lokace je v chemické vazbě, v závislosti na změnách dipólového momentu. Získané hodnoty vibračních energií tedy souvisí s pevností chemické vazby, molekulovou geometrií a hmotnostmi jader.

Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením závislosti energie vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance (propustnost) je definována jako poměr intenzit záření, zatímco absorbance je záporně vzatý dekadický logaritmus transmitance. Tato závislost je ovšem logaritmická, proto se častěji vlnová délka nahrazuje za vlnočť, který představuje její inverzní hodnotu. Výsledná závislost energie na vlnočtu je poté funkcí lineární.

Klasické spektrometry pracující na disperzi světla neumožňovaly analýzu silně absorbujících matic. Analýza pevných látek byla omezena jen na práškové materiály ve formě tablet nebo jako suspenze prášku v lehkém alifatickém oleji. Měření bylo prováděno jen na průchod. Interferenční spektrometry pracují na principu interference světla, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem (obr. 31). Tyto přístroje vyžadují aplikaci matematické metody Fourierovy transformace pro

získání klasického spektrálního záznamu. Metodu FTIR je možné rozlišit dle schopnosti světelný tok odrážet (FTIR-ATR) nebo ho propouštět (FTIR-MIR). Technika odrazu je založena na principu jedno nebo násobného zeslabeného úplného odrazu (angl. attenuated total reflection, ATR) záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřícího krystalu z materiálu o vysokém indexu lomu. Krystal je většinou planární, ve tvaru lichoběžníkového hranolu. Svazek paprsků je přiveden do krystalu soustavou zrcadel tak, aby úhel dopadu na fázové rozhraní vyhověl podmínce totálního odrazu. Měřený vzorek je v dokonalém kontaktu s ATR krystalem a záření proniká částečně do analyzovaného materiálu do hloubky 0,5–5  $\mu\text{m}$ . Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém světle zeslabena. Takto získané spektrum se do značné míry podobá spektru změřenému v transmittančním režimu. Tato metoda je vhodná pro měření vzorků, které silně absorbují infračervené záření např. pryže, vodné roztoky, emulze apod.) [47, 48].

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 Materiál

Jako testovaný materiál byl použit komerční granulát PA12 černé barvy VESTAMID LX9002 od firmy Evonik. Jedná se o měkčený, teplotně a světelně stabilizovaný PA, určený pro výrobu vícevrstvého potrubí. Snadno se zpracovává a vykazuje vysokou rázovou houževnatost i při nízkých teplotách [49]. A dále PA11 černé barvy RILSAN BESN Noir P210 TL od firmy Rilsan. Jedná se o PA vyrobený z obnovitelného zdroje. Jedná se o měkčený PA, který je určený pro vytlačování [50]. Z granulátu byly následně připraveny směsi polyamidů na jednošnekovém extrudéru 19/25 D, Brabender, kdy teplotní profil zón byl 190 °C, 220 °C, 230 °C a 235 °C a materiál byl následně vytlačován rychlostí 30 ot/min. Ze strun vytlačeného materiálu byly připraveny granule o délce cca 0,5 cm a tloušťce cca 2 mm. Poměry jednotlivých složek polyamidů jsou uvedeny v tabulce 2.

**Tabulka 3** Procentuální zastoupení jednotlivých typů PA ve směsích

	Složení [%]						
PA12	100	95	75	50	25	5	0
PA11	0	5	25	50	75	95	100

### 3.2 Metody charakterizace

K charakterizaci vzorků PA bylo použito šest metod. Termogravimetrická analýza byla provedena za účelem zjištění tepelné stability materiálu a obsahu případných plniv. Diferenční kompenzační kalorimetrie za atmosférického a zvýšeného tlaku sloužila k charakterizaci vstupního materiálu a měla za úkol zjistit změny nadmolekulární struktury při isotermické krystalizaci a kondicionaci. Konfokální laserový rastrovací mikroskop byl použit za účelem přímého pozorování mikrostruktury materiálu. Rentgenová difrakční analýza a FTIR analýza měla za úkol charakterizovat změnu krystalografické struktury po analýze na DSC a tlakovém diferenciálním skenovacím kalorimetru (pDSC). Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací byla rovněž použita za účelem identifikace funkčních skupin zastoupených ve vzorcích.

#### 3.2.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza vzorků byla provedena na přístroji Q 500, TA Instruments. Měření bylo provedeno v atmosféře dusíku o průtoku 60 ml/min. Vzorky o hmotnosti cca 5 mg byly ohřívány na platinových pánvičkách při kontinuálním ohřevu rychlostí 10 °C/min do teploty 800 °C. Po dosažení cílové teploty byla dusíková atmosféra přeprnuta na vzdušnou a vzorky tak byly ponechány izotermně po dobu 5 min za účelem rozkladu případně obsaženého pyrogenního uhlíku, a nebo obsahu sazí.

### 3.2.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Kalorimetrická měření probíhala na přístroji Discovery DSC, TA Instruments. Vzorky o hmotnosti cca 5 mg byly naváženy do hliníkových pánviček, uzavřeny víčkem a zalisovány. Měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku při průtoku 25 ml/min.

(i) První měření probíhalo za účelem charakterizace materiálu, a to rychlostí ohřevu 10 °C/min do teploty 220 °C pro vzorky s majoritním podílem PA12, a do teploty 235 °C pro vzorky s majoritním podílem PA11. Následovala izotermická výdrž po dobu 10 min. Poté byl vzorek zchlazen na teplotu 0 °C rychlostí 10 °C/min. U všech vzorků byly provedeny dva cykly ohřevu. První ohřev slouží ke studiu tepelné historie vzorku a druhým ohřevem je pak možné materiál charakterizovat.

(ii) Druhý typ měření představovala izotermická krystalizace, která probíhala po ochlazení taveniny po prvním ohřevu. První ohřev probíhal rychlostí ohřevu 10 °C/min do teploty 220 °C pro vzorky s majoritním podílem PA12, a do teploty 235 °C pro vzorky s majoritním podílem PA11. Po ochlazení taveniny rychlostí 50 °C/min na teploty, které byly na základě prvního měření (tabulka 4) byly vzorky ponechány izotermě 24 h a následně zchlazeny rychlostí 10 °C/min na teplotu 0 °C. Následoval druhý cyklus ohřevu rychlostí 10 °C/min, izotermická výdrž 10 min a následné zchlazení rychlostí 10 °C/min na 30 °C. Pro vzorky s obsahem 75/25, 50/50 a 25/75 PA12/PA11 byly zvoleny dvě teploty krystalizace a vzorky tak při každé teplotě byly ponechány izotermě 12 h.

**Tabulka 4** Teploty krystalizace pro izotermická měření a kondicionaci vzorků PA

PA12/PA11 [%]	100/0	95/5	75/25	50/50	25/75	5/95	0/100
$T_c$ [°C]	161	161	171 a 161	174 a 157	173 a 154	174	174
$T_d$ [°C]	152	150	145	132	145	170	172

(iii) Třetí typ měření kondicionace probíhal rychlostí ohřevu 10 °C/min do teploty těsně před začátkem tání materiálu (Tabulka 4). Po dosažení této teploty byly vzorky izotermě ponechány 24 h a následně ohřáty rychlostí ohřevu 10 °C/min do teploty 220 °C pro vzorky s majoritním podílem PA12, a do teploty 235 °C pro vzorky s majoritním podílem PA11. Následovala izotermická výdrž po dobu 10 min a chlazení rychlostí 10 °C/min do teploty 30 °C.

Byly vyhodnoceny teploty studené krystalizace ( $T_{cc}$ ) a teploty tání ( $T_m$ ) vyhodnocené z maxima endotermy, teploty krystalizace ( $T_c$ ) a krystalický podíl ( $x_c$ ) testovaných směsí polyamidů po obou ohřevech charakterizace, obou ohřevech izotermické krystalizace a po kondicionaci. Pro výpočet krystalického podílu bylo pro PA12 počítáno s hodnotou rovnovážného tepla tání 246 J/g a pro PA11 s hodnotou 244 J/g [51, 52].



### 3.2.3 Tlaková diferenční kompenzační kalorimetrie

Tlaková kalorimetrická měření byla provedena na přístroji Q20P, TA Instruments. Vzorky o hmotnosti cca 5 mg byly naváženy do otevřených hliníkových pánviček. Měření probíhalo v inertní atmosféře dusíku, po natlakování cely na 6,5 MPa. Tlak v průběhu měření stoupal až na hodnotu 7,3 MPa. Byly provedeny tři typy měření stejným způsobem jako na DSC.

(i) První měření probíhalo za účelem charakterizace materiálu, a to rychlostí ohřevu 10 °C/min do teploty 220 °C pro vzorky s majoritním podílem PA12, a do teploty 235 °C pro vzorky s majoritním podílem PA11. Následovala izotermická výdrž po dobu 10 min. Poté byl vzorek zchlazen na teplotu 110 °C. Dochlazení materiálu probíhalo pomocí ledu a vody na laboratorní teplotu.

(ii) Druhý typ měření izotermická krystalizace, která probíhala po ochlazení taveniny po prvním ohřevu. První ohřev probíhal rychlostí ohřevu 10 °C/min do teploty 220 °C pro vzorky s majoritním podílem PA12, a do teploty 235 °C pro vzorky s majoritním podílem PA11. Po ochlazení taveniny rychlostí 50 °C/min na teploty, které byly na základě prvního měření (tabulka 5). Vzorky tak byly ponechány isotermě 24 h a následně zchlazeny rychlostí 10 °C/min na teplotu 110 °C a poté dochlazeny ledem a vodou na laboratorní teplotu.

**Tabulka 5** Teploty krystalizace pro izotermická měření a kondicionaci vzorků PA

PA12/PA11 [%]	100/0	95/5	75/25	50/50	25/75	5/95	0/100
$T_c$ [°C]	162	161	173 a 154	174 a 157	171 a 161	176	175
$T_a$ [°C]	152	150	145	132	145	170	172

(iii) Třetí typ měření kondicionace probíhal rychlostí ohřevu 10 °C/min do teploty těsně před začátkem tání materiálu (Tabulka 5). Po dosažení této teploty byly vzorky izotermě ponechány 24 h a následně ohřáty rychlostí ohřevu 10 °C/min do teploty 220 °C pro vzorky s majoritním podílem PA12, a do teploty 235 °C pro vzorky s majoritním podílem PA11. Následovala izotermická výdrž po dobu 10 min a chlazení rychlostí 10,0 °C/min do teploty 110 °C a dochlazení ledem a vodou na laboratorní teplotu.

Vzorky jak po charakterizaci, izotermické krystalizaci i kondicionaci byly změřeny na CLSM, XRD a FTIR a poté byl u všech vzorků proveden druhý ohřev za stejných podmínek jako tomu bylo při charakterizaci.

Data byla vyhodnocena stejným způsobem jako tomu bylo u DSC.

### 3.2.4 Konfokální laserová rastrovací mikroskopie

Nově vzniklá struktura PA u vybraných vzorků po měření na DSC, pDSC a rovněž struktura původních vzorků byla sledována pomocí konfokálního laserového rastrovacího mikroskopu LEXT OLS 3000, Olympus po leptání ve směsi etanolu a hydroxidu draselného namíchaného ve složení 30 ml etanolu a 2 mg hydroxidu draselného za laboratorní teploty po dobu 1 h + 2 h.

### 3.2.5 Rentgenová difrakční analýza

Krystalografická struktura vzorků PA jak původních, tak po změření na DSC a pDSC byla proměřena na rentgenovém difraktometru Miniflex 600, Rigaku. Pro měření bylo použito

rentgenové záření buzené měděnou rentgenkou při napětí 40 kV a proudu 15 mA. Detekce difrakce byla pořízena v rozsahu  $2\text{--}50^\circ 2\theta$  úhlovou rychlostí  $10^\circ/\text{min}$  s krokem  $0,1^\circ$ . Vzorky byly uchyceny v nosiči pomocí moduritu tak, aby jejich povrch byl v jedné rovině s nosičem vzorku.

### **3.2.6 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací**

Měření infračervených spekter vzorků PA jak původních, tak po změření na DSC a p-DSC bylo provedeno na vzduchu za atmosférického tlaku při laboratorní teplotě na přístroji Tenzor 27, Bruker při rozlišení  $4\text{ cm}^{-1}$  a počtu skenů 32. Byla použita technika ATR za použití diamantového krystalu. Měření bylo provedeno ve spektrálním rozsahu  $4000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ . Před každým měřením byl diamantový krystal očištěn isopropanolem.

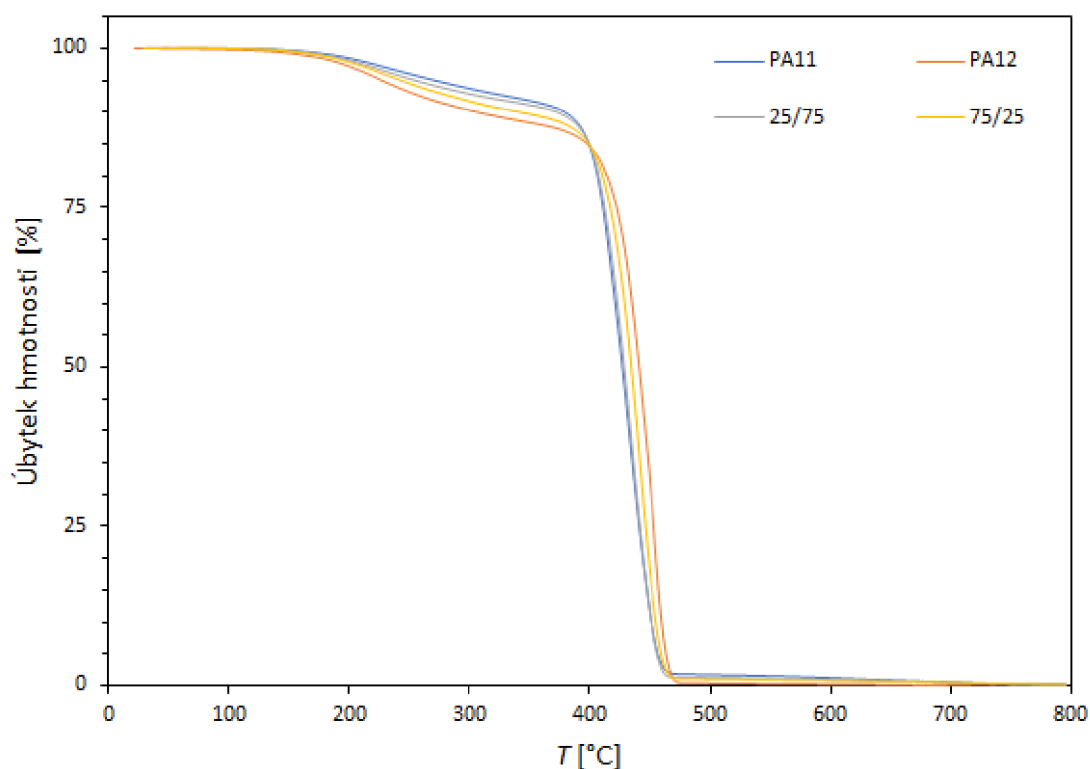
## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Termogravimetrická analýza

Vyhodnocená data z termogravimetrického měření jsou uvedena v tabulce 6. Rozkladný proces je u všech testovaných směsí třístupňový. V prvním rozkladném kroku došlo k úbytku hmotnosti při teplotě v rozmezí 218–242 °C, který přísluší rozkladu plastifikátorů a dalších aditiv, jejichž větší obsah o cca 4 % byl zaznamenán u PA12. K hlavnímu rozkladnému kroku, který přísluší rozkladu polyamidu, došlo u PA12 při teplotě 443 °C, u PA11 při teplotě 432 °C. U směsí tato teplota odpovídala procentuálnímu zastoupení jednotlivých typů PA a pohybovala se v rozmezí čistých PA (obr. 32) – rozkladný proces jednotlivých PA nebyl oddělený. Třetí rozkladný krok přísluší pyrogennímu uhlíku, k jehož rozložení došlo v kyslíkové atmosféře; jeho množství činilo u všech testovaných vzorků do 1 % celkové hmotnosti.

**Tabulka 6** Úbytky hmotnosti a teploty rozkladu PA vzorků

	Úbytek hmotnosti 1. kroku	Úbytek hmotnosti 2. kroku	$T$ 1. kroku [°C]	$T$ 2. kroku [°C]	Celkový úbytek
Granulát PA12	10,8	88,9	218,0	442,8	100
Granulát PA11	6,5	92,3	234,3	425,4	99,9
PA12	10,7	89,0	224,2	453,7	100,0
95/5	10,7	89,3	224,1	441,4	99,8
75/25	7,8	91,1	230,7	434,7	99,8
50/50	7,9	91,5	239,4	437,0	99,9
25/75	7,9	91,9	230,7	434,7	99,8
5/95	6,4	92,3	240,3	433,5	99,9
PA11	6,4	92,4	242,1	432,24	99,8



Obr. 32 TGA křivky PA11, PA12 a směsi 75/25 a 25/75

## 4.2 Tlaková diferenční kompenzační kalorimetrie

Vyhodnocená data z prvního a druhého ohřevu kalorimetrického měření na pDSC jsou uvedena v tabulce 7. Všechny vzorky při prvním ohřevu vykazovaly několik endotermických přechodů a jeden přechod exotermický.

První endotermický přechod u prvního ohřevu, který u kalorimetrických měření za atmosférického tlaku byl připisován skelnému přechodu zde není možné vyhodnotit, protože signál v této teplotní oblasti ještě nebyl ustálen a vykazoval šum na křivce.

Při prvním ohřevu vykázal PA12 a směsi do jeho obsahu 50 % studenou krystalizaci při teplotě 156 °C, přičemž se snižujícím se obsahem PA12  $T_{cc1}$  klesá. To svědčí o tom, že chlazení při extruzi bylo příliš rychlé a všechny krystalizace schopné řetězce nestihly uspořádat. Za  $T_{cc1}$  následovaly 2–3 endotermické přechody. Nejdříve byl zaznamenán endotermický přechod při teplotě kolem 95 °C, jehož tvar připomíná skelný přechod, ale nejedná se o něj. Při této teplotě dochází k tání defektních a rozměrově malých krystalitů. Poslední endotermický přechod přísluší tání polyamidu/polyamidů. Směsi PA se podle  $T_m$  chovají jako téměř nemísitelné, protože  $T_m$  se po směsování u obou typů PA snižují jen velmi málo. Odezva obsahu jednotlivých typů PA není lineární ve smyslu plochy tání jednotlivých typů PA. Zcela názorným příkladem je směs 25/75. Protože PA11 krystalizuje první, je jeho odezva při tání zastoupená vždy, ale se zvyšujícím se množstvím do určité míry pravděpodobně brání krystalizaci.

Při chlazení taveniny po prvním ohřevu došlo ke krystalizaci jednotlivých typů PA; v tabulce 7 je uvedena pouze jedna hodnota  $T_c$ , protože teploty krystalizace byly při prvním a druhém chlazení totožné (jedná se o průměrnou hodnotu). O částečné mísitelnosti polyamidů

svědčí pouze pokles  $T_c$  PA11, ne však PA12, jehož  $T_c$  také klesá a zřejmě svědčí o horším/pomalejším procesu krystalizace PA12.

Po prvním chlazení došlo ke směně struktury, protože u všech vzorků kromě směsi 95/5 se  $T_m$  snížila, což svědčí o vzniku menších lamel. U směsi 25/75 se po druhém ohřevu projevil pík tání PA12.

Krystalický podíl PA12 byl 22 %, PA11 19 %. U směsi 50/50 došlo k poklesu krystalického podílu na polovinu. U PA11 a u směsi s nadpolovičním podílem PA11 se krystalický podíl neměnil (19 %).

Při změně struktury po prvním chlazení došlo k nárůstu krystalického podílu u PA12 o 1/3, u PA11 o 20 %. Krystalický podíl u směsi s převažujícím podílem PA12 zůstává stejný. Se snižujícím se obsahem se mírně snižuje. U původních vzorků nebyl PA12 dokrystalizován; k jeho dokrystalizování dochází při prvním chlazení.

Nestejný trend ve změně krystalického podílu u prvního a druhého ohřevu je daný příliš rychlým chlazením po extruzi, přičemž rychlost chlazení více ovlivňuje krystalický podíl PA12.

**Tabulka 7** Vyhodnocená data polyamidu a jejich směsí polyamidů z pDSC po prvním a druhém ohřevu charakterizace a po prvním ohřevu isothermické krystalizace

	$T_{cc1}$ [°C]	$T_{m1}$ [°C]	$T_{m2}$ [°C]	$T_c$ [°C]	$x_{c1}$ [%]	$x_{c2}$ [%]
PA12	155,8 ± 0,3	94,1 ± 1,3	-	149,2 ± 0,2	22 ± 2	36
	-	174,6 ± 1,4	172,4 ± 1,3			
95/5	153,6 ± 0,9	96,8 ± 0,5	-	148,1 ± 0,3	21 ± 1	35
	-	173,7 ± 0,8	172,1 ± 0,6	131,3 ± 0,2		
	-		179,4 ± 0,8			
75/25	148,3 ± 2,4	98,1 ± 4,2	-	157,6 ± 0,5	16 ± 2	35
		173,2 ± 0,2	172,3 ± 1,3	146,6 ± 0,7		
		185,0 ± 0,2	182,5 ± 0,9			
50/50	150,6 ± 3,6	96,9 ± 0,6	-	160,8 ± 0,3	11 ± 1	30
	-	173,4 ± 0,3	171,4 ± 0,7	141,7 ± 0,5		
	-	187,4 ± 0,8	184,5 ± 1,2			
25/75	-	98,0 ± 0,6	-	161,7 ± 0,3	18 ± 3	27
	-	-	171,38 ± 0,9	-		
	-	186,4 ± 0,9	185,1 ± 1,5	-		
5/95	-	100,8 ± 1,6	-	163,8 ± 0,1	19 ± 2	23
	-	187,1 ± 1,9	185,8 ± 1,8	-		
PA11	-	97,4 ± 0,7	-	163,7 ± 0,2	19 ± 5	23
	-	187,6 ± 0,2	186,1 ± 3,3	-		

Vzorky, které byly kondicionované, jsou srovnány s daty prvního ohřevu (Tabulka 8). Cílem kondicionace bylo dokrystalizování krystalizace schopných řetězců v amorfní fázi. Pohyblivost řetězců by měla být značně uvolněná díky vysoké teplotě kondicionace. U PA11 a u směsi 5/95 došlo velmi pravděpodobně k sekundární krystalizaci, tedy ke zvýšení tloušťky lamel, protože došlo ke zvýšení  $T_m$ . Krystalický podíl zůstal stejný. U směsi 25/75 dokrystalizoval určitý podíl PA12, který vykázal tání při 160 °C. Protože je  $T_m$  o asi 10 °C nižší, lze předpokládat vznik

menších a defektních krystalů ve srovnání s isothermickou krystalizací. Stejný pík tání vznikl také u směsi 75/25, u které se navíc neobjevil pík tání PA11. Hlavní tání PA12 proběhlo při  $T_m$  stejné jako u směsi 95/5 patrně díky sekundární krystalizaci. U směsi 50/50 se sice zvýšil krystalický podíl, ale nelze říct, že vlivem sekundární krystalizace, protože  $T_m$  obou polyamidů klesly.

Data po isothermické krystalizaci jsou srovnána s daty druhého ohřevu charakteristického měření. Isothermická krystalizace měla největší vliv na PA11, u kterého vzrostl krystalický podíl o 80 ° spolu s  $T_m$ . to svědčí o vzniku dokonalých krystalitů. Podobná situace byla u směsi 5/95, kdy se navíc objevil níže teplotní pík tání, který pravděpodobně přísluší méně dokonalým krystalickým oblastem.

Výraznou změnou se projevila i směs 95/5, kdy vzrostla  $T_m$  PA12 o 6 °C a krystalický podíl o 23 %. U této směsi se lze domnívat, že krystalické oblasti PA11 působily jako krystalizační zárodky pro PA12. U PA12 vzrostla  $T_m$  za současného vzniku níže teplotního píku tání při 160 °C. Z tvaru kalorimetrických křivek je zřejmé, že při isothermické krystalizaci nevykrystalizovaly všechny řetězce, ale určitý podíl dokrystalizoval během chlazení, což se u všech vzorků projevilo endotermickými stupni při různých  $T$  jakožto důsledek tání dokrystalizovaných krystalických oblastí. U směsi 50/50 došlo k výraznému nárůstu krystalického podílu o 1/3 za současného zvýšení  $T_m$  PA11.

Z výsledků isothermické krystalizace je zřejmé, že u směsi bohaté na PA11, a to i ve směsi s obsahem 25 % vznikají dokonalejší/větší krystality PA12, jejichž dokonalost se zvyšuje se zvyšujícím se obsahem PA11 (nárůst  $T_m$ ). Jedinou výjimkou je směs 5/95, kdy níže teplotní pík tání při 184 °C patrně přísluší méně dokonalým krystalitům PA11.

**Tabulka 8** Vyhodnocená data polyamidů a jejich směsí polyamidů z pDSC po druhém ohřevu isothermické krystalizace a po prvním ohřevu po kondicionaci

Směs	Isothermická krystalizace		Kondicionace	
	$T_m$ [°C]	$x_c$ [%]	$T_m$ [°C]	$x_c$ [%]
PA12	159,7 176,4	30	175,8	16
95/5	177,9	43	175,8	18
75/25	175,2 187,7	30	162,1 175,1	18
50/50	172,3 187,9	40	172,3 185,3	17
25/75	172,7 188,2	26	160,2 185,6	16
5/95	184,0 189,6	38,4	191,8	17
PA11	189,9	42	190,4	18

### 4.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Kalorimetricky měřené vzorky za atmosférického tlaku vykázaly při prvním ohřevu skelný přechod při 40 °C pro PA11 a pro PA12 při 42 °C. Směsi vykázaly  $T_g$  v rozsahu čistých PA. Při prvním ohřevu vykázaly vzorky stejné endotermické přechody jako u měření pod tlakem. Nižší však byla  $T_m$  PA12 a jeho směsí do obsahu až 25 % PA12. Z toho plyne, že zvýšený tlak při ohřevu patrně zapříčinil rekrystalizaci během procesu tání, protože  $T_{cc}$  byla stejná. Krystalický podíl zůstal stejný kromě směsi 50/50, kde je dvojnásobný. Tento je pokládán za reálný; vzorek měření při pDSC mohl být vzat z rychle tažené a tím rychle chlazené struny. Teplota studené krystalizace byla pozorována u stejných vzorků při stejné teplotě.

Při chlazení došlo ke krystalizaci polyamidů, jejichž teplota byla stejná pro PA12 a směs 95/5, u všech ostatních vzorků byla mírně nižší. Vyšší tlak tedy urychlil začátek krystalizace, respektive nukleace.

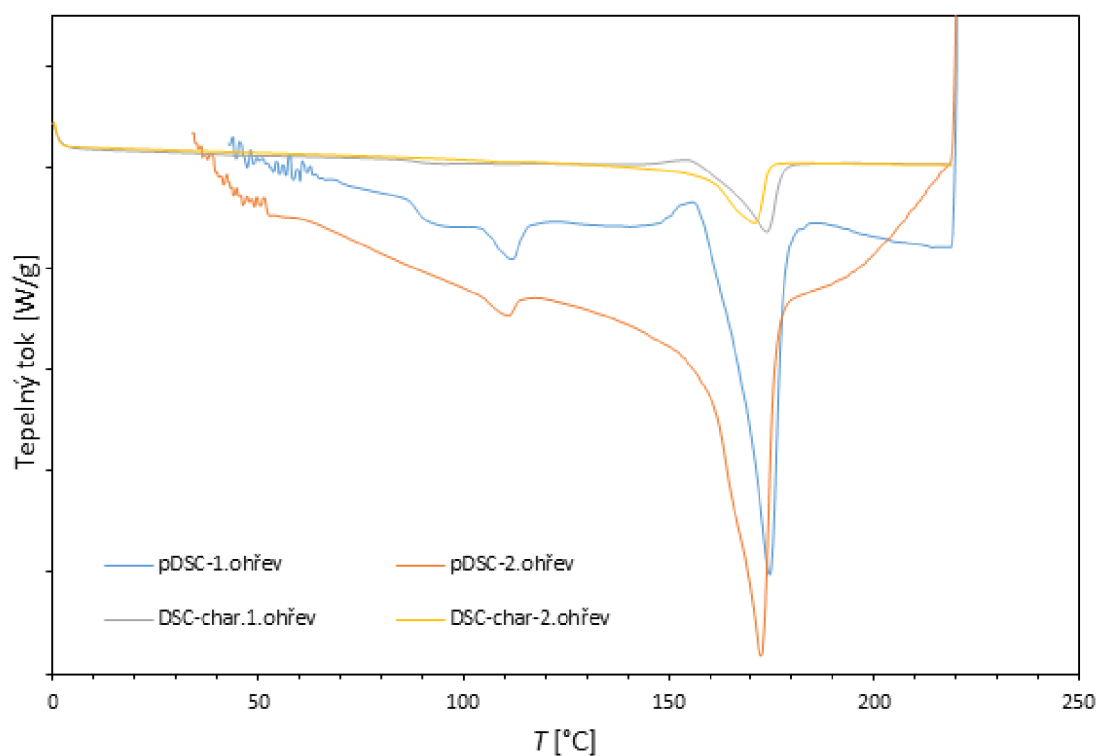
Struktura vzorků po prvním chlazení byla co do  $T_m$  stejná jako u pDSC, kromě směsi 95/5 a 25/75, kdy byla nižší teplota  $T_m$  PA12. Zásadní rozdíl je ale v krystalickém podílu PA12, který je ve srovnání s pDSC nižší o 42 %, stejně je tomu u směsí 95/5 a 75/25. O jednu třetinu nižší krystalickým podíl vykázaly směsi 50/50 a 25/75. Z toho plyne, že tlak 7 MPa značně usnadňuje krystalizaci PA12. V tabulce 9 je uvedena jedna hodnota  $T_c$  jakožto průměr z prvního a druhého chlazení, neboť teploty byly stejné. Krystalický podíl se pohyboval u prvního ohřevu od 19-25 % a od 19-22 % u druhého ohřevu, přičemž nejnižší vykazuje směs 25/75.

Hodnoty  $T_{m1}$  a  $T_{m2}$  získané při měření za atmosférického tlaku nevykázaly rozdíl kromě PA12 a směsi 5/95, kdy  $T_m$  mírně klesla. Krystalický podíl lze v rámci chyby považovat za stejný.

Endotermické křivky prvního a druhého ohřevu charakterizace z DSC a pDSC jsou uvedeny na obr. 33 až 39.

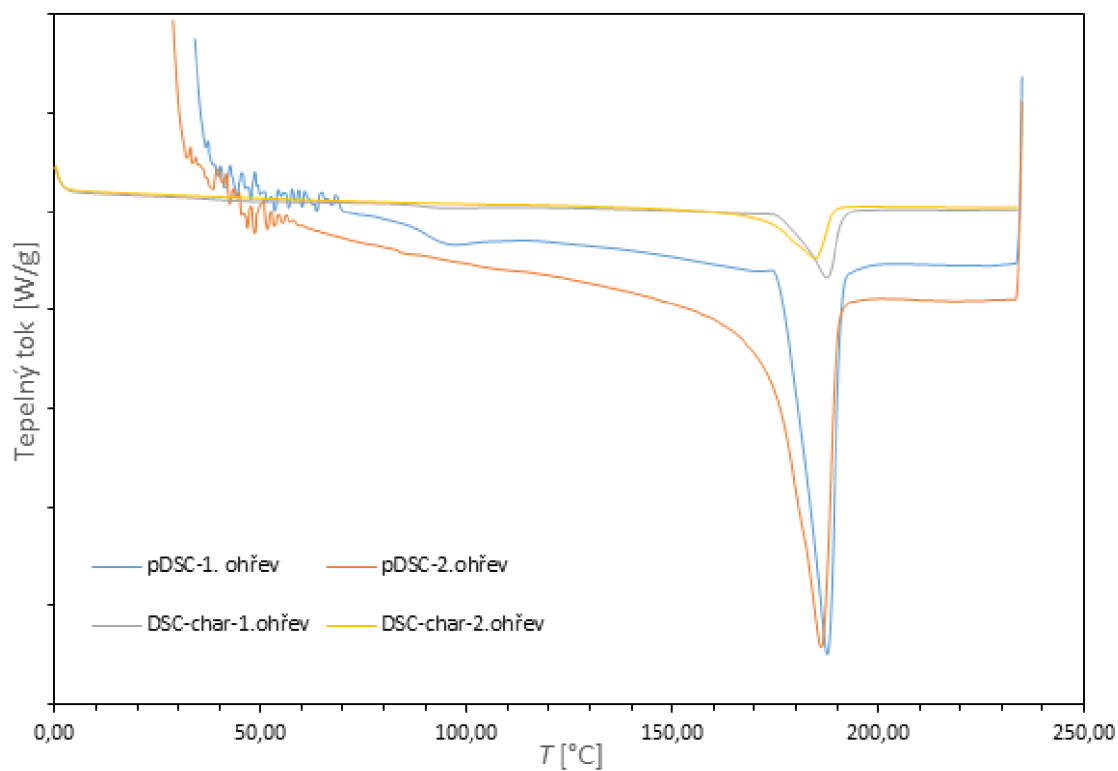
**Tabulka 9** Vyhodnocená data polyamidů a jejich směsí polyamidů z DSC po prvním a druhém ohřevu charakterizace a po prvním ohřevu isothermické krystalizace

Směs	$T_g$ [°C]	$T_{cc}$ [°C]	$T_{m1}$ [°C]	$T_{m2}$ [°C]	$T_c$ [°C]	$x_{c1}$ [%]	$x_{c2}$ [%]
PA12	41,6 ± 1,3	153,2 ± 0,8	95,6 ± 3,3	-	148,3 ± 4,2	25 ± 3	21
	-	-	172,5 ± 1,5	-	-		
	-	-	-	173,2 ± 1,0	-		
95/5	41,4 ± 0,9	152,6 ± 1,0	94,5 ± 0,1	-	147,9 ± 0,3	23 ± 1	21
	-	-	173,2 ± 1,8	170,1 ± 0,7	-		
	-	-	-	-	-		
75/25	42,4 ± 1,6	145,1 ± 2,4	95,5 ± 0,3	-	155,2 ± 0,5	22 ± 2	21
	-	-	171,8 ± 0,2	170,1 ± 1,1	145,1 ± 0,6		
	-	-	183,0 ± 0,4	180 ± 3,3	-		
50/50	41,2 ± 0,8	147,2 ± 2,8	171,4 ± 0,9	-	160,8 ± 0,3	22 ± 1	19
	-	-	184,3 ± 0,9	171,4 ± 0,7	141,7 ± 0,5		
	-	-	-	184,5 ± 1,2	-		
25/75	40,2 ± 1,0	-	96,4 ± 0,7	-	159,9 ± 0,3	19 ± 2	19
	-	-	-	168,9 ± 0,3	139,1 ± 0,3		
	-	-	185,7 ± 0,9	185,1 ± 0,7	-		
5/95	40,2 ± 0,9	-	96,5 ± 1,3	-	162,2 ± 0,1	25 ± 1	22
	-	-	186,8 ± 0,3	185,1 ± 0,4	-		
	-	-	-	-	-		
PA11	40,1 ± 1,3	-	95,5 ± 3,2	-	162,6 ± 0,3	23 ± 1	22
	-	-	186,6 ± 1,5	184,8 ± 1,2	-		
	-	-	-	-	-		

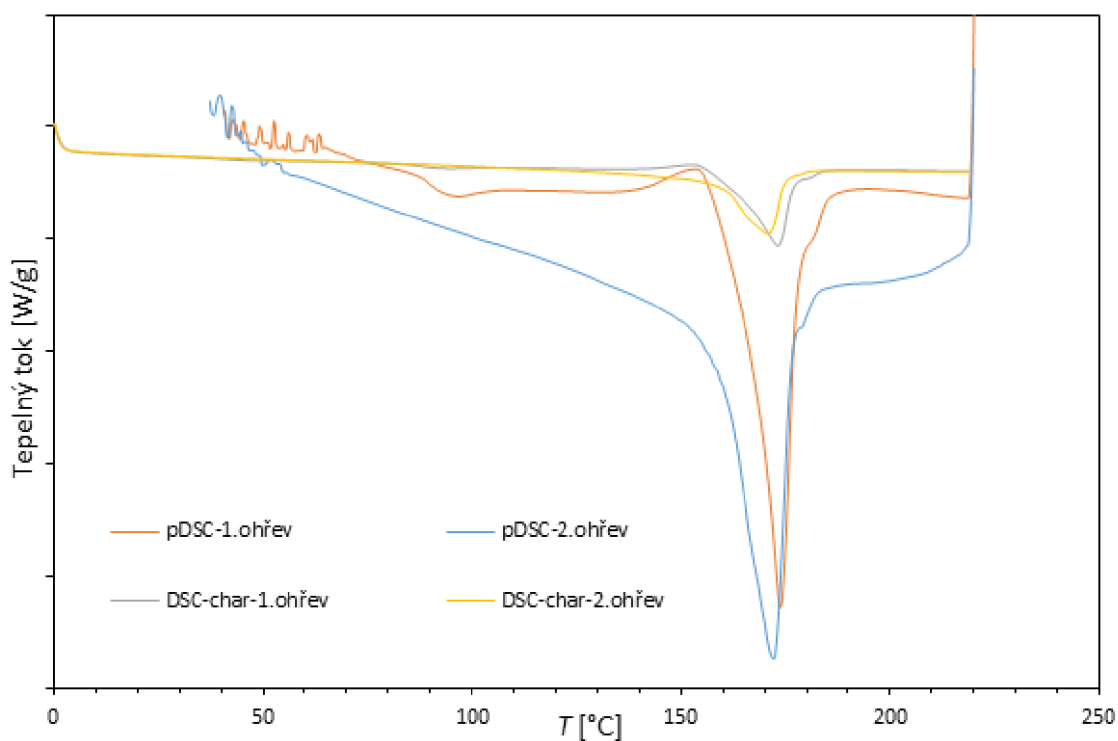


**Obr. 33** Endotermické křivky prvního a druhého ohřevu charakterizace z DSC a pDSC PA12; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy y odpovídá 1 W/g

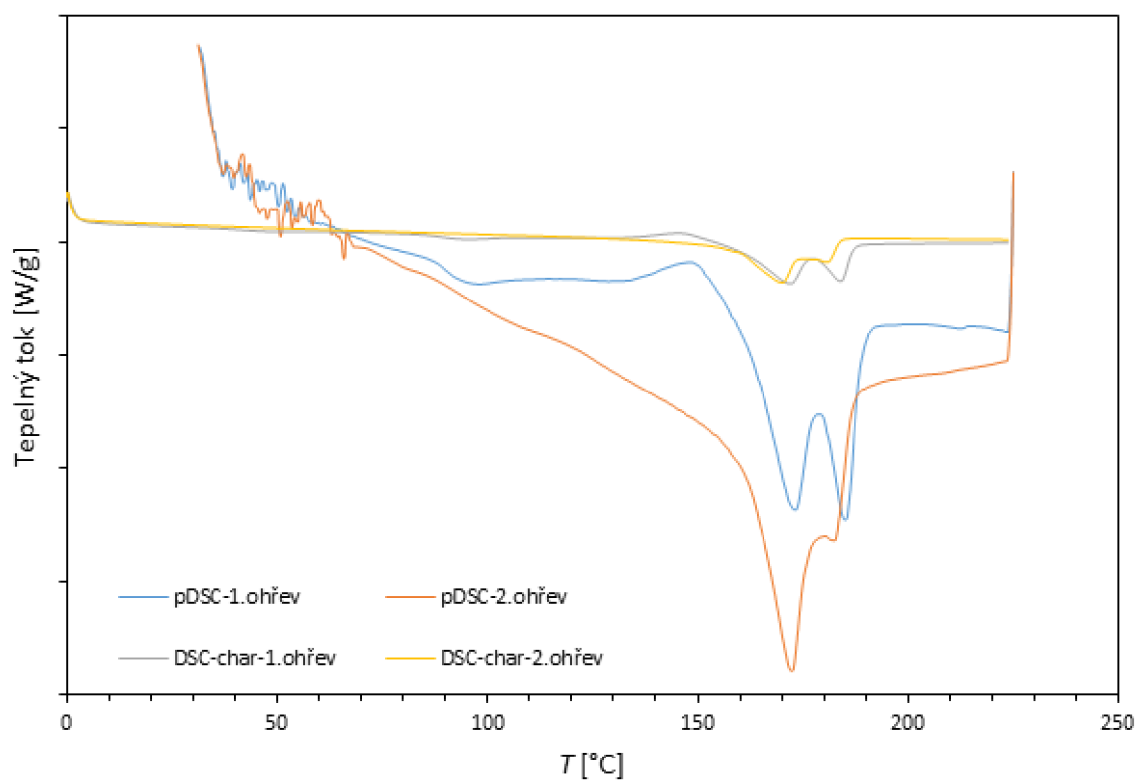




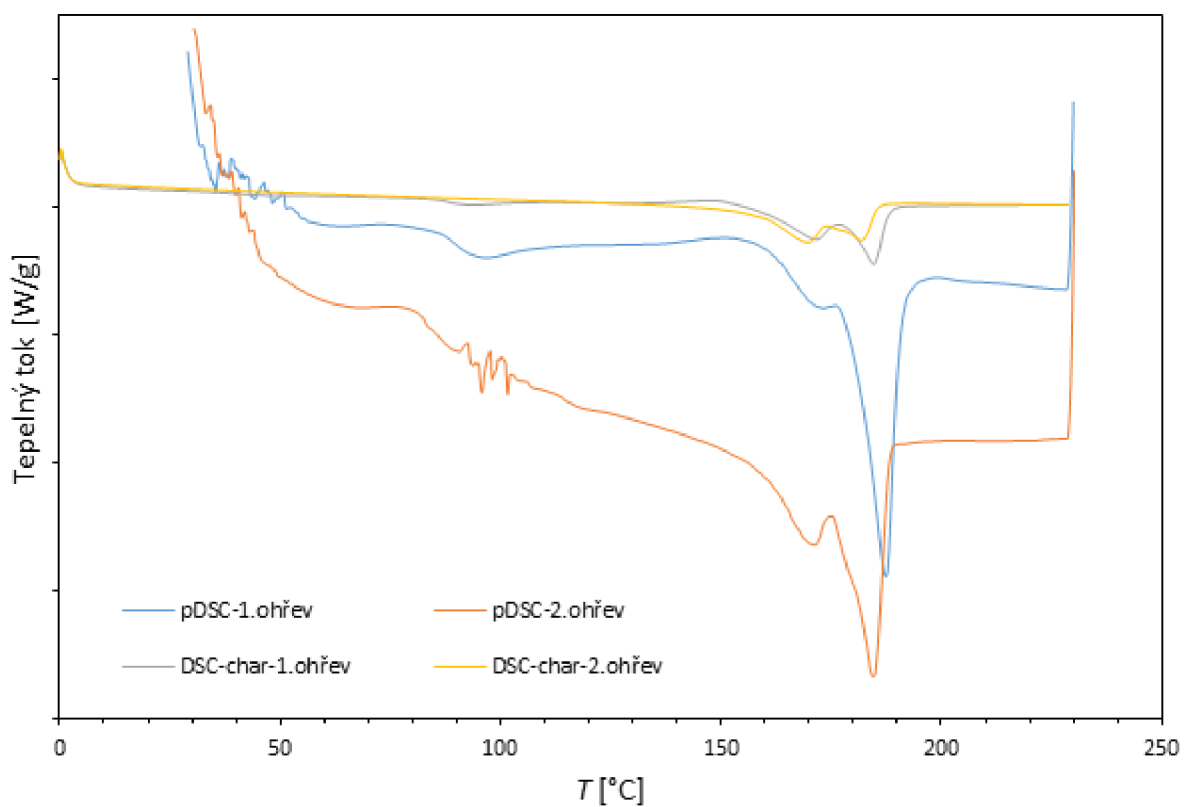
**Obr. 34** Endotermické křivky prvního a druhého ohřevu charakterizace z DSC a pDSC PA11; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy y odpovídá 1 W/g



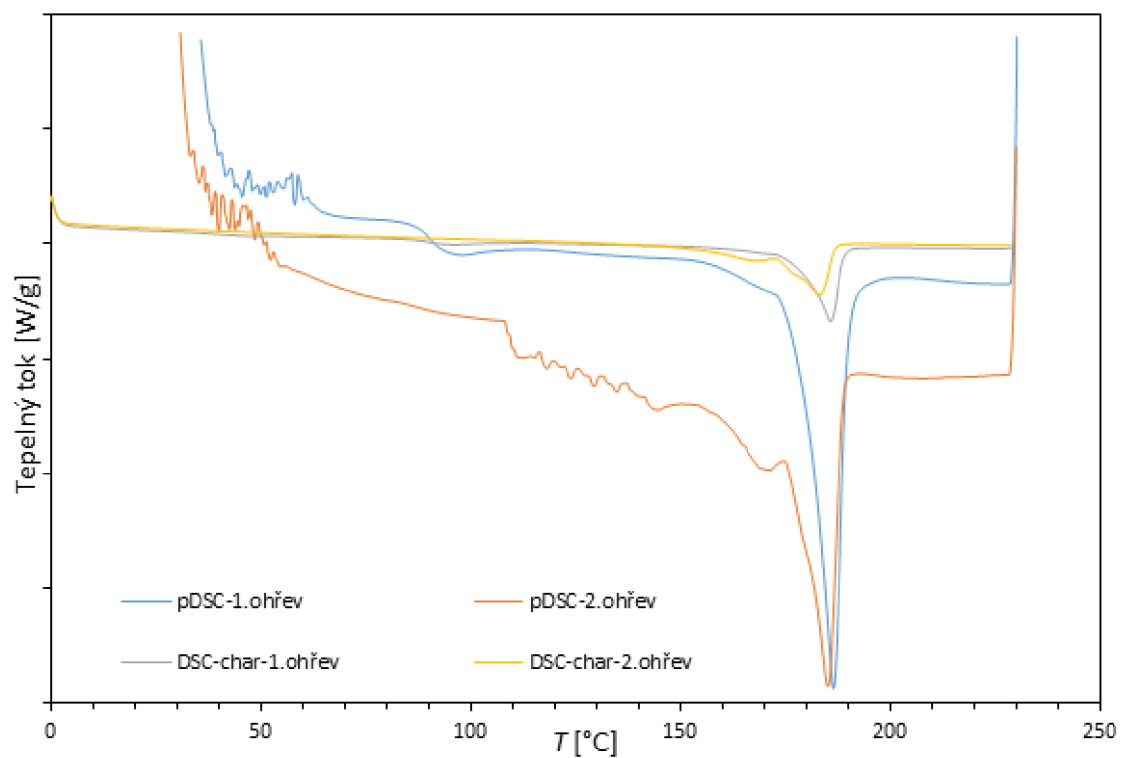
**Obr. 35** Endotermické křivky prvního a druhého ohřevu charakterizace z DSC a pDSC směsi 95/5; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy y odpovídá 1 W/g



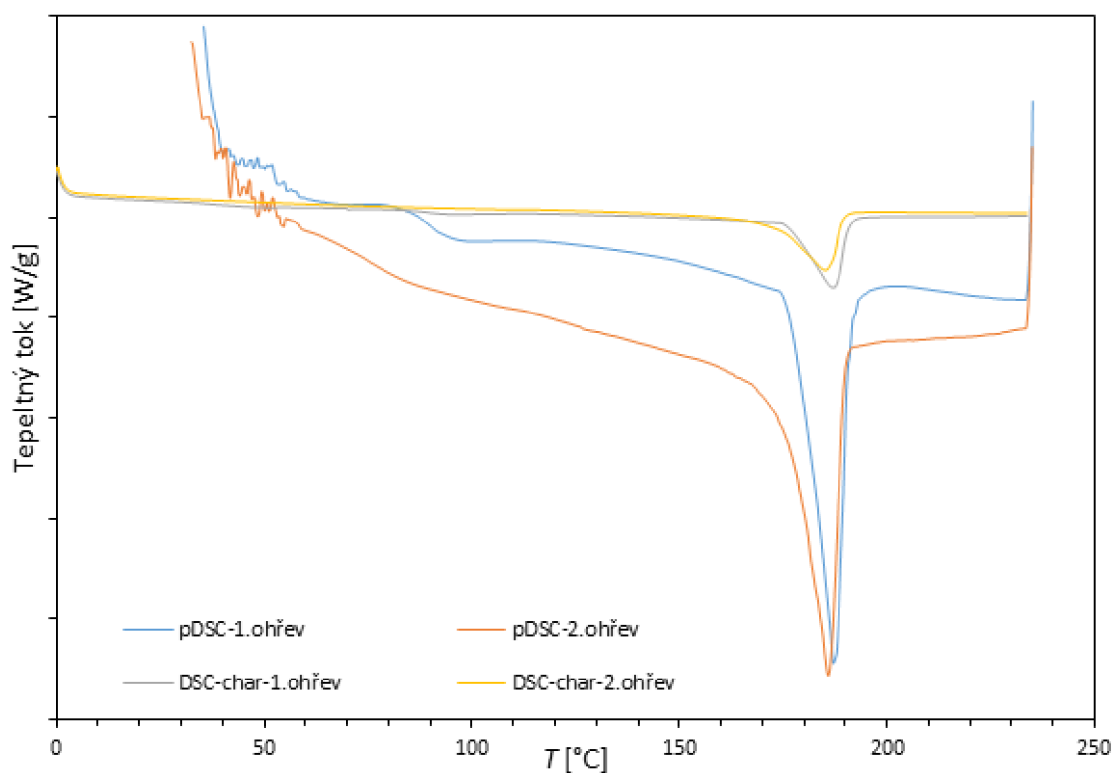
**Obr. 36** Endotermické křivky prvního a druhého ohřevu charakterizace z DSC a pDSC směsi 75/25; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy y odpovídá 1 W/g



**Obr. 37** Endotermické křivky prvního a druhého ohřevu charakterizace z DSC a pDSC směsi 50/50; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy y odpovídá 1 W/g



**Obr. 38** Endotermické křivky prvního a druhého ohřevu charakterizace z DSC a pDSC směsi 25/75; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy y odpovídá 1 W/g



**Obr. 39** Endotermické křivky prvního a druhého ohřevu charakterizace z DSC a pDSC směsi 5/95; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy y odpovídá 1 W/g

Vzorky, které byly kondicionované, jsou srovnány s daty prvního ohřevu (tabulka 10) Kondicionace vedla ke snížení krystalického podílu i snížení  $T_m$  PA11 ve směsích, anebo tyto teploty zůstaly stejné. Za atmosférického tlaku tedy k dosupořádání řetězců nedošlo. Jedinou výjimku tvoří PA11 a směs 5/95, kdy došlo ke zvýšení  $T_m$ , což svědčí o sekundární krystalizaci, krystalický podíl se však nezvýšil.

Endotermické křivky isotermické krystalizace a ohřevu po isotermické krystalizaci a endotermické křivky kondicionace z DSC a pDSC jsou uvedeny na obr. 40 až 46.

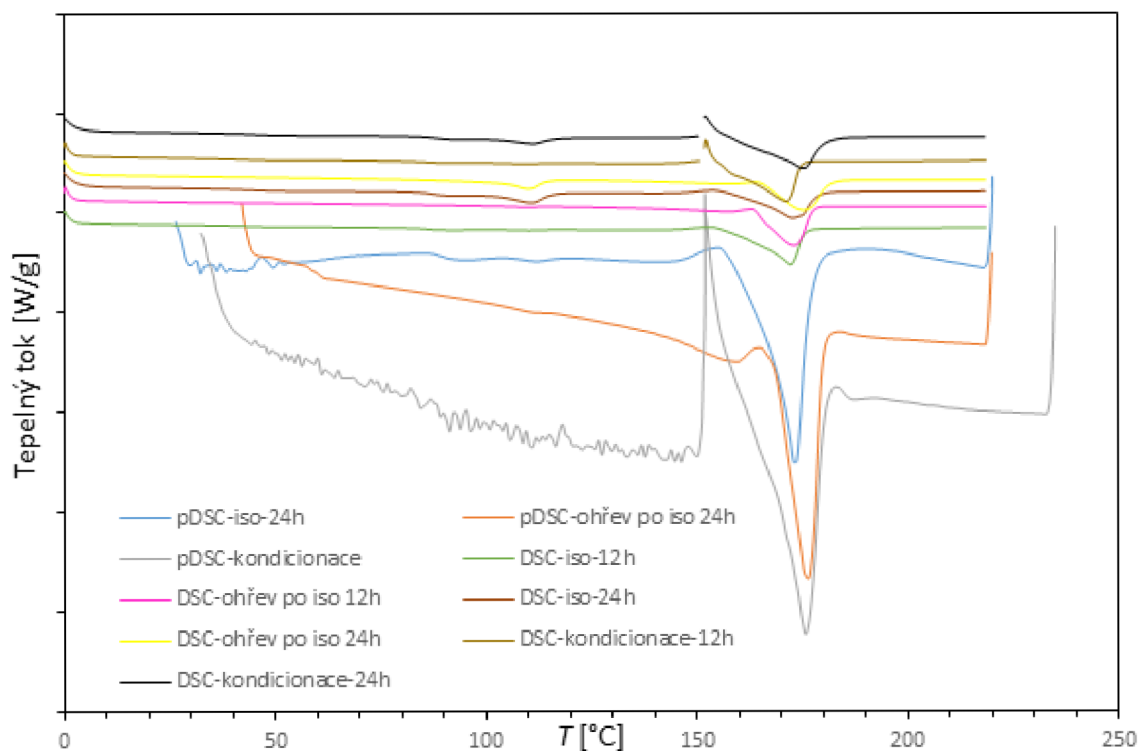
Srovnání s isotermickou krystalizací za atmosférického tlaku vedla u všech vzorků k nárůstu krystalického podílu v rozsahu 9-28 %. O 9 % se zvýšil podíl u směsi 25/75 a 75/25, o 15 % u PA11 a směsi 5/95. Největší nárůst o 28 % byl dosažen u PA12 a směsi 95/5 a 50/50. U PA11 a u směsi 5/95 došlo zároveň ke zvýšení  $T_m$ , stejně tak jako u směsi 75/25 a 95/5. U směsi 25/75 došlo k tání při 95 °C, který lze připsat méně dokonalé krystalické frakci PA12, tání této frakce bylo pozorováno také po kondicionaci. Z měření plyne, že PA12 potřebuje na dosažení vysokého krystalického podílu buď pomalého chlazení anebo dlouhých krystalizačních časů. Čisté PA a směsi s obsahem jedné složky do 95 % krystalizují do vysokého krystalického podílu. Stejná situace platí pro směs 50/50. U směsi, ve kterých je jedna složka zastoupená pouze v obsahu 25 % se ale krystalizace obou typů PA značně ovlivňuje a krystalický podíl je tak nízký.

Při srovnání dat isotermické krystalizace za atmosférického tlaku je zřejmé, že za atmosférického tlaku nedošlo k nárůstu  $T_m$ , ani výraznému nárůstu krystalického podílu, tento zůstal stejný u PA12 a jen o něco nižší byl pro směs 25/75. Vliv tlaku je zde zcela zásadní nejenom u procesu krystalizace, jakožto zvýšení krystalického podílu, ale také velikostí lamel v krystalitech, protože  $T_m$  je u struktury vzniklé při isotermické krystalizaci u všech vzorků nižší o 2–3 °C, u směsi 95/5 o 5 °C.

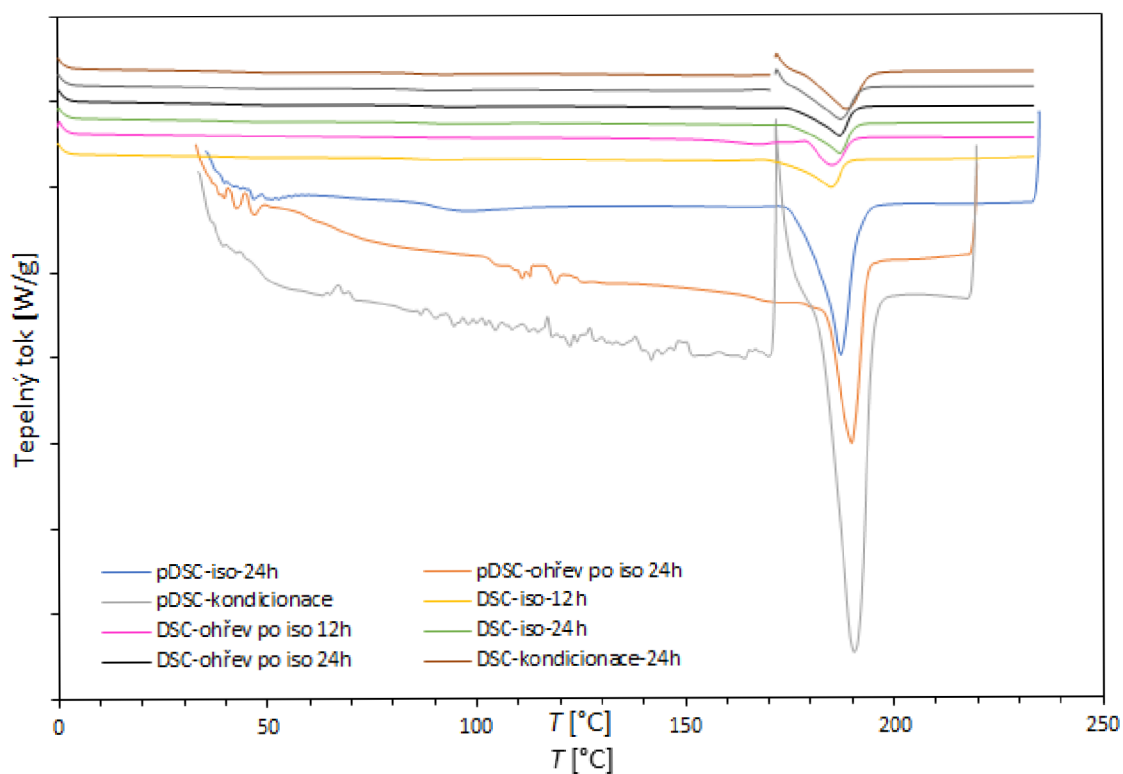
Při srovnání  $T_m$  kondicionovaných vzorků je  $T_m$  opět nižší asi o 2 °C, kromě PA11, který zůstal stejný. Krystalický podíl se ale u všech vzorků zvýšil v rozsahu 19-21 % oproti hodnotám 16–18 % u pDSC. Je možná spekulativní domněnka, že při kondicionaci za zvýšeného tlaku došlo k přeuspořádání v rámci již existujících krystalizačních oblastí za atmosférického tlaku v rámci amorfních částí.

**Tabulka 10:** Vyhodnocená data polyamidů a jejich směsí polyamidů z DSC po druhém ohřevu isothermické krystalizace a po prvním ohřevu po kondicionaci

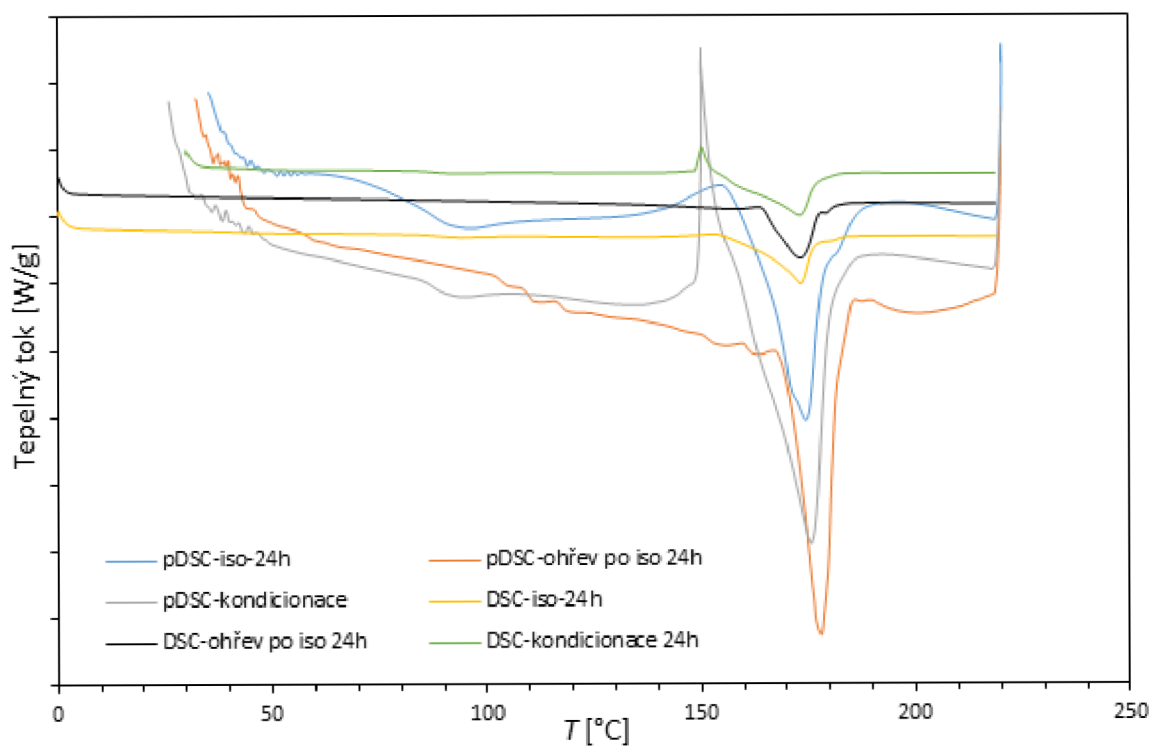
Směs	Izothermická krystalizace		Kondicionace	
	$T_m$ [°C]	$x_c$ [%]	$T_m$ [°C]	$x_c$ [%]
PA12	173,5	29	173,1	21
95/5	173,2	29	173,5	21
75/25	185,0	23	171,0 182,3	20
50/50	170,5 185,3	26	170,9 182,3	19
25/75	95,4 185,2	23	160,5 184,9	20
5/95	186,3	26	188,2	21
PA11	187,5	25	188,9	22



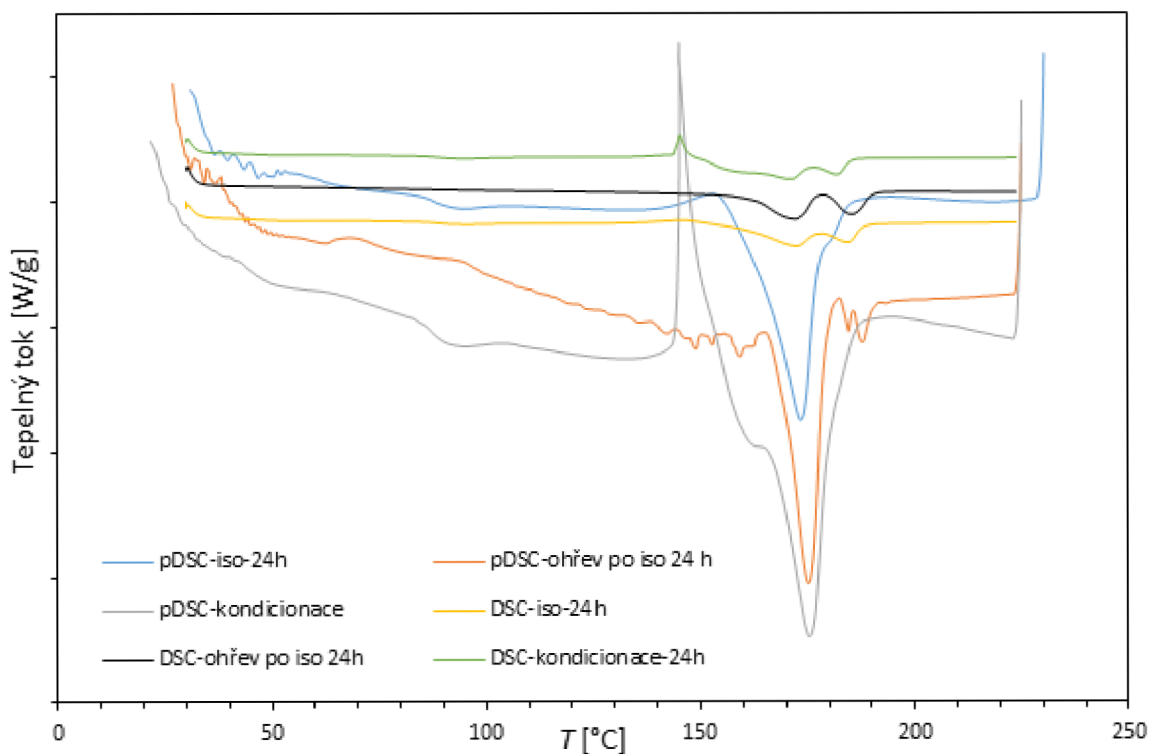
**Obr. 40** Endotermické křivky isothermické krystalizace a ohřevu po isothermické krystalizaci, endotermické křivky kondicionace z DSC a pDSC PA12; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy y odpovídá 2 W/g



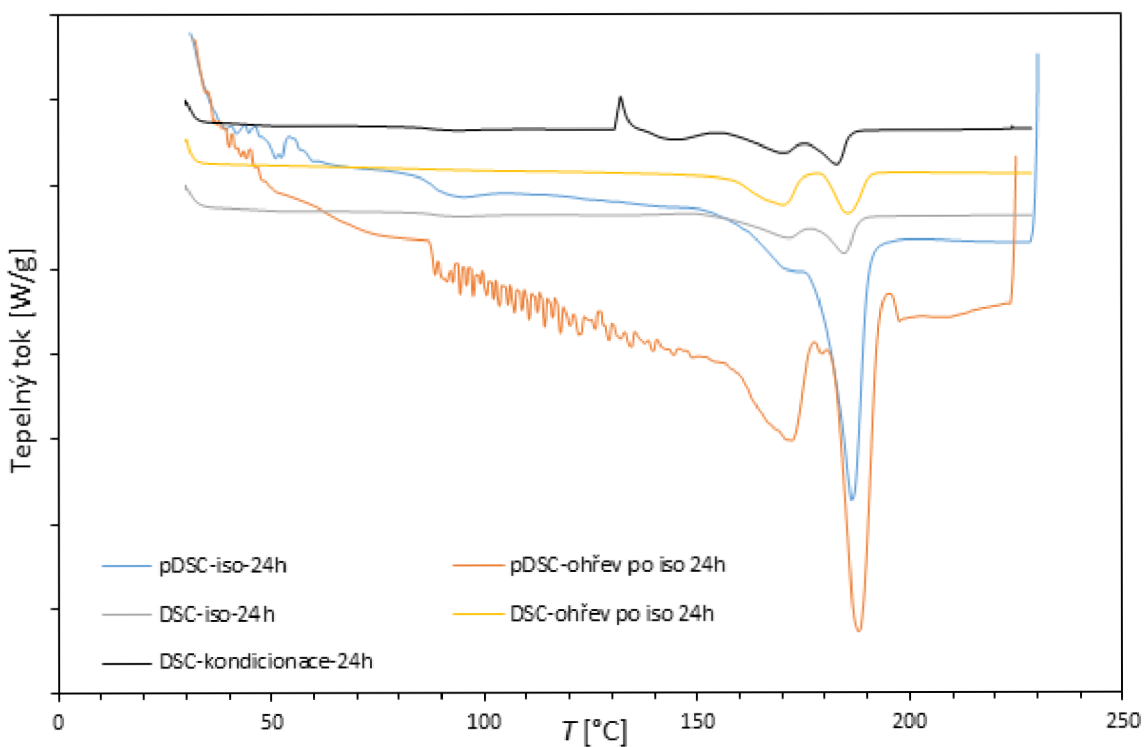
**Obr. 41** Endotermické křivky isotermické krystalizace a ohřevu po isotermické krystalizaci, endotermické křivky kondicionace z DSC a pDSC PA11; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy y odpovídá 2 W/g



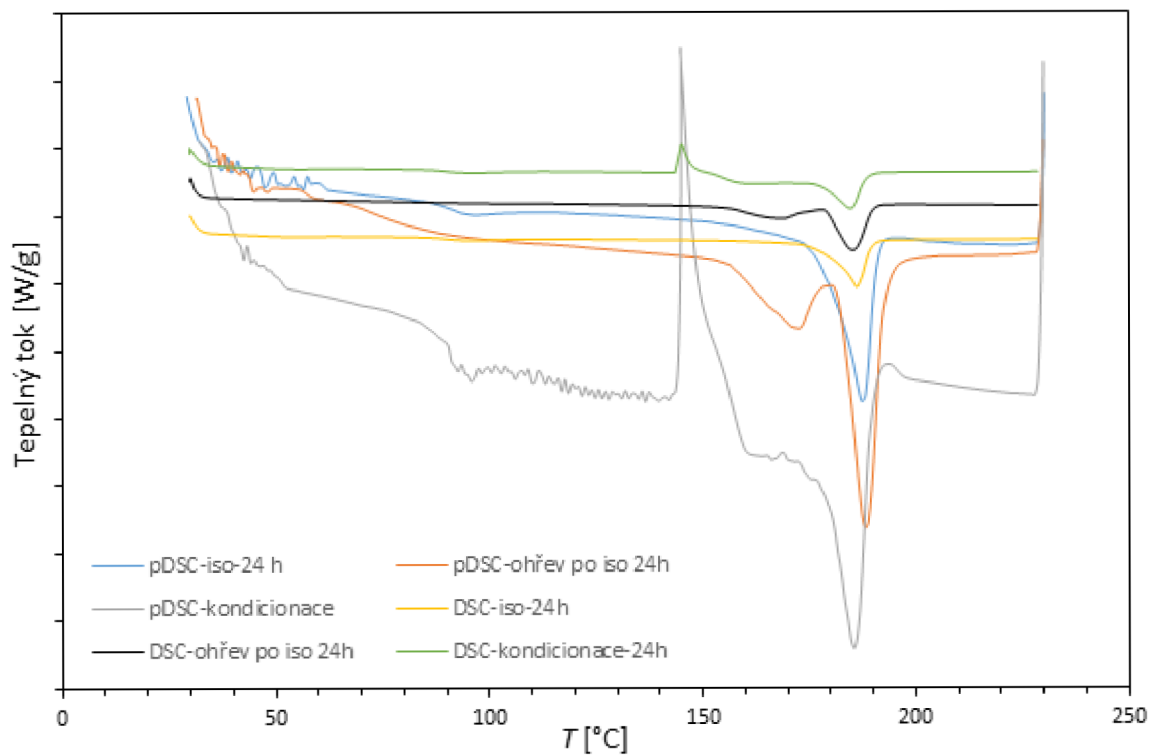
**Obr. 42** Endotermické křivky isotermické krystalizace a ohřevu po isotermické krystalizaci, endotermické křivky kondicionace z DSC a pDSC směsi 95/5; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy y odpovídá 1 W/g



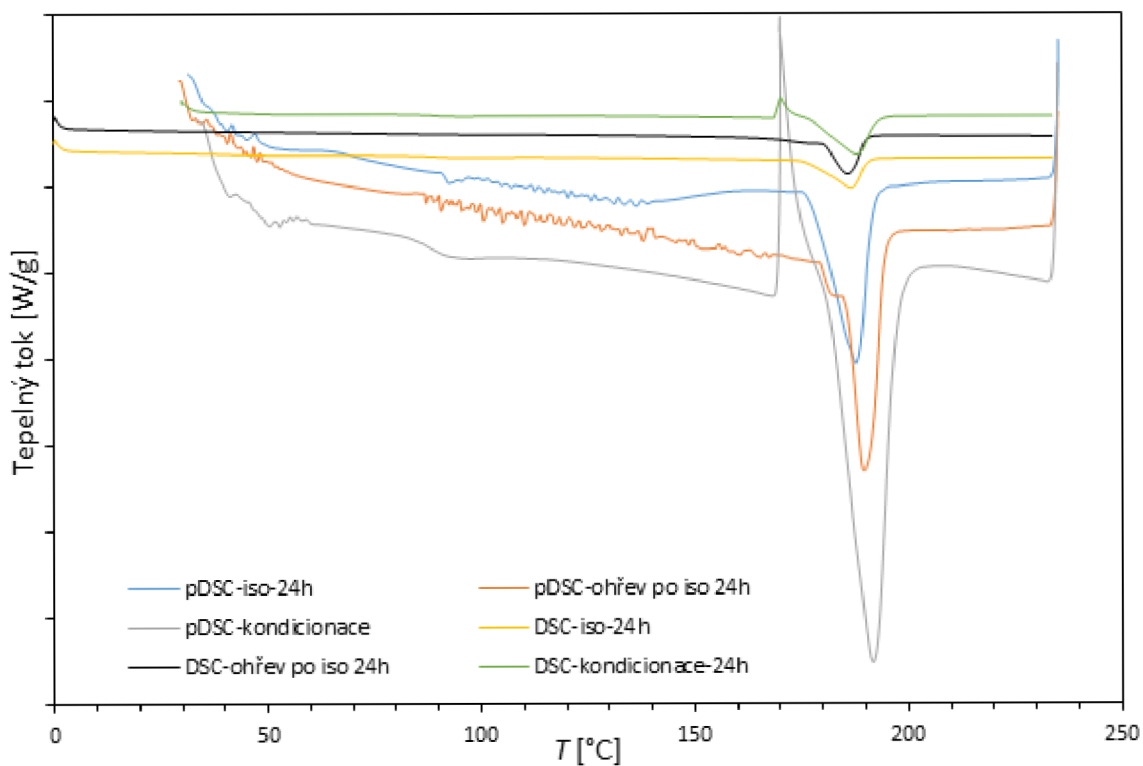
**Obr. 43** Endotermické křivky isotermické krystalizace a ohřevu po isotermické krystalizaci, endotermické křivky kondicionace z DSC a pDSC směsi 75/25; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy y odpovídá 2 W/g



**Obr. 44** Endotermické křivky isotermické krystalizace a ohřevu po isotermické krystalizaci, endotermické křivky kondicionace z DSC a pDSC směsi 50/50; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy y odpovídá 1 W/g



**Obr. 45** Endotermické křivky isotermické krystalizace a ohřevu po isotermické krystalizaci, endotermické křivky kondicionace z DSC a pDSC směsi 25/75; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy y odpovídá 1 W/g



**Obr. 46** Endotermické křivky isotermické krystalizace a ohřevu po isotermické krystalizaci, endotermické křivky kondicionace z DSC a pDSC směsi 5/95; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy y odpovídá 2 W/g



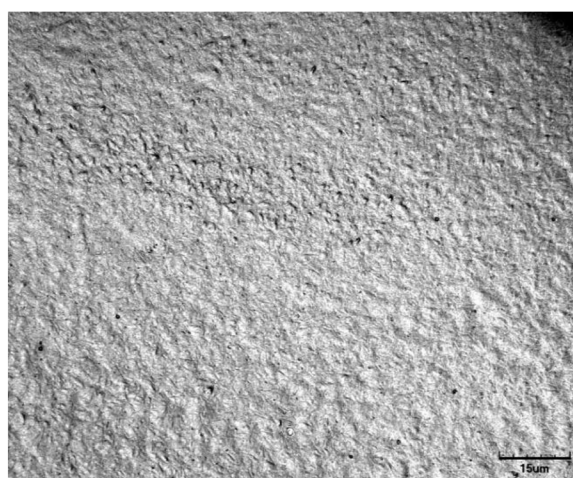
#### 4.4. Konfokální laserová rastrovací mikroskopie

Povrch původních vzorků po leptání nevykázal žádné znaky uspořádanosti. Vznik sférolitické struktury byl předpokládán u vzorků po kalorimetrickém měření, u vzorků tlakově měřených i na jejich povrchu, protože vzorky nebyly uzavřené v pánvičkách. Uspořádanou strukturu vykázal pouze PA12 po tlakovém charakterizačním měření (obr. 47). Na něm jsou vidět tyčinky struktury  $\gamma$ , ale sporadicky i sférolity struktury  $\alpha$ . U ostatních vzorků nebyly pravidelné útvary tak zřetelné a jejich rozměr byl také mnohem menší. Leptáním se však strukturu nepodařilo odhalit.

U vzorků z kalorimetrických měření za atmosférického tlaku nebyla sférolitická ani tyčinkovitá struktura zviditelněna po leptání; u některých vzorků byl ale náznak uspořádané struktury patrný, jak je tomu na obr. 48 pro směs 5/95.



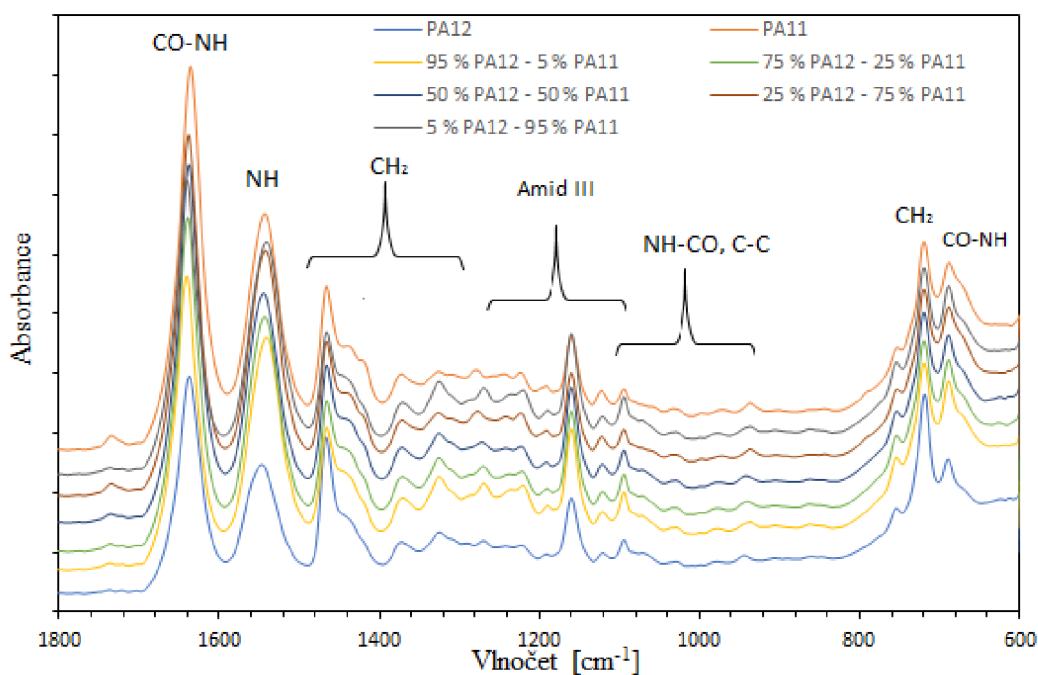
**Obr. 47** CLSM snímek PA12 po tlakovém charakterizačním měření



**Obr. 48** CLSM snímek směsi 5/95 po isotermické krystalizaci 24 h na DSC

## 4.5 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Pozice pásů infračervených spekter čistých PA potvrzují, že se jedná o PA11 a PA12. Spektra obou PA se liší přítomností/nepřítomností některých pásů a/nebo posunem vlnočtů některých pásů. Na obr. 49 jsou tyto rozdíly vyznačené šedou čarou. Spektra jednotlivých směsí PA jsou spolu s čistými polyamidy, které nebyly podrobeny ohřevu na kalorimetrech, jsou uvedeny na obr. 49 spolu s uvedením hlavních funkčních skupin. Uváděná budou dále pouze spektra v oblasti vlnočtu  $1800\text{--}600\text{ cm}^{-1}$ , protože zde se vyskytují rozdílné pásy pro jednotlivé polyamidy. Změna v počtu nebo pozici pásů odpovídá zastoupení jednotlivých typů polyamidů ve směsi.



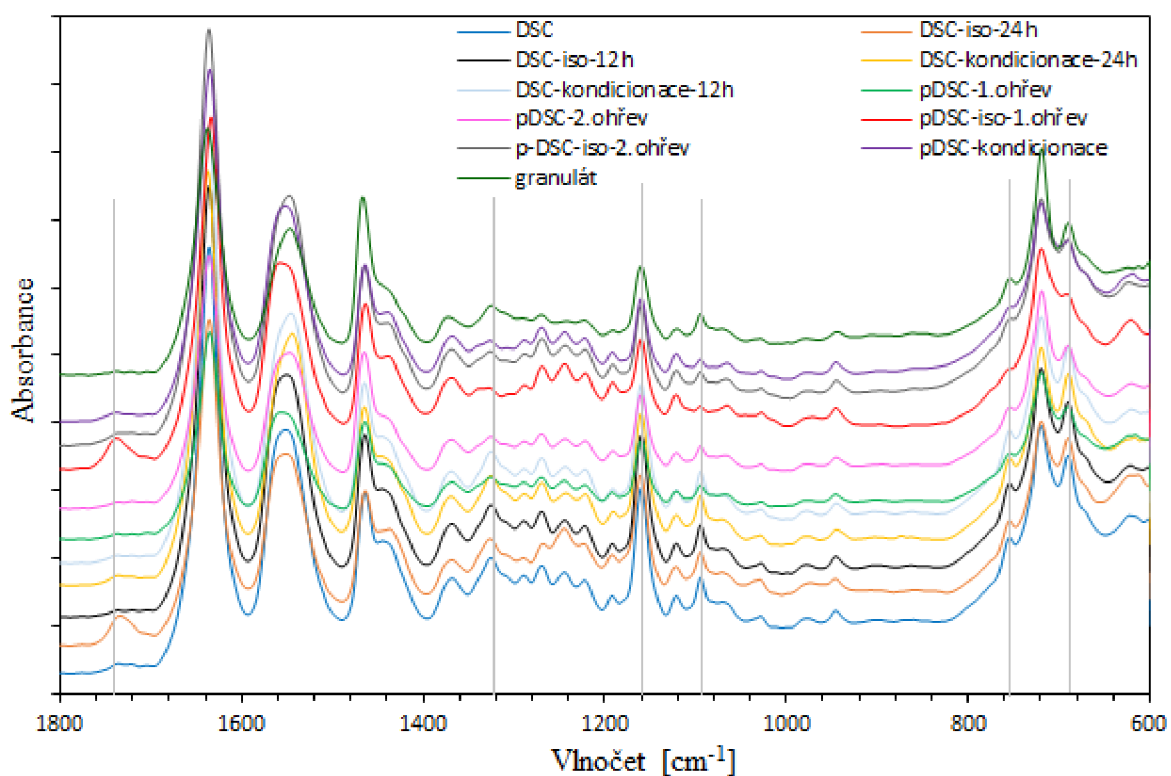
**Obr. 49** FTIR-ATR spektra směsí PA12 a PA11, hlavní jednotka osy y odpovídá hodnotě absorbance 0,05

## PA12

Infračervená spektra PA12 jsou po kalorimetrickém izotermické krystalizaci a kondicionaci jak za atmosférického, tak zvýšeného tlaku uvedena na obr. 50. Po izotermní krystalizaci za atmosférického tlaku trvající 24 h, stejně tak i za zvýšeného tlaku došlo ke vzniku pásu při vlnočtu  $1734\text{ cm}^{-1}$ , který přísluší karbonylové skupině. K jiným změnám ve srovnání s původním čistým PA12 nedošlo.

Za zvýšeného tlaku navíc došlo k posunu pásu z vlnočtu  $1071\text{ cm}^{-1}$  na  $1066\text{ cm}^{-1}$ , k posunu pásu z vlnočtu  $1551\text{ cm}^{-1}$  na  $1547\text{ cm}^{-1}$  a snížila se intenzita pásů při vlnočtech  $1326\text{ cm}^{-1}$ ,  $1244\text{ cm}^{-1}$ ,  $1094\text{ cm}^{-1}$ ,  $752\text{ cm}^{-1}$  a  $690\text{ cm}^{-1}$ . Všechny tyto změny vypovídají o částečné přeměně struktury z čistě  $\gamma$  na  $\alpha$ , zvláště potom pás amidu II ( $1551\text{ cm}^{-1}$ ), pás amidu III ( $1094\text{ cm}^{-1}$ ) s odezvou na skeletální vibraci při vlnočtu  $1071\text{ cm}^{-1}$  a pás Amidu V ( $690\text{ cm}^{-1}$ ).

Po prvním ohřevu za zvýšeného tlaku došlo oproti měření za atmosférického tlaku ke snížení intenzity pásu u vlnočtu  $1324\text{ cm}^{-1}$  a také značné snížení intenzity pásu při vlnočtu  $692\text{ cm}^{-1}$  a jeho posunu na  $690\text{ cm}^{-1}$



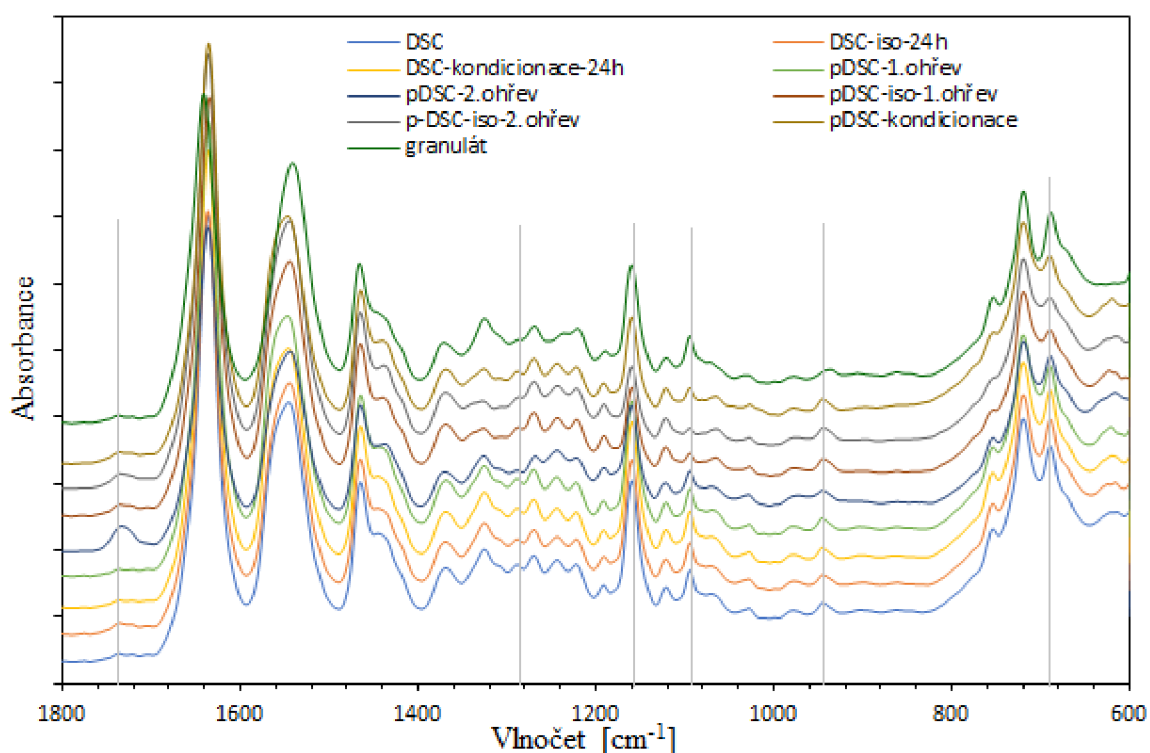
**Obr. 50** FTIR-ATR spektra PA12, hlavní jednotka osy y odpovídá hodnotě absorbance 0,05

### Směs 95/5

Infračervená spektra směsi složené 95/5 jsou uvedena na obr. 51. Po kalorimetrických měřeních za atmosférického tlaku se spektra neliší a není tak detekována změna ve struktuře.

Po druhém kalorimetrickém ohřevu za zvýšeného tlaku došlo k navýšení pásu karboxylové skupiny při vlnočtu  $1734\text{ cm}^{-1}$ .

U tlakových měření po izotermické krystalizaci a kondicionaci došlo k posunu pásu z vlnočtu  $1445\text{ cm}^{-1}$  na  $1438\text{ cm}^{-1}$  a také dochází ke snížení intenzity pásů při vlnočtech  $1327\text{ cm}^{-1}$ ,  $1286\text{ cm}^{-1}$ ,  $1160\text{ cm}^{-1}$ ,  $1094\text{ cm}^{-1}$ ,  $754\text{ cm}^{-1}$  a  $690\text{ cm}^{-1}$ . Změna ve struktuře se týká především PA12. Kalorimetrické měření ukázalo, že PA11 ovlivňuje krystalizaci PA12, proto se změny neprojeví pouze při charakterizačních tlakových měřeních; určitou malou změnu ve struktuře PA11 naznačuje změna intenzity pásu  $1160\text{ cm}^{-1}$ .

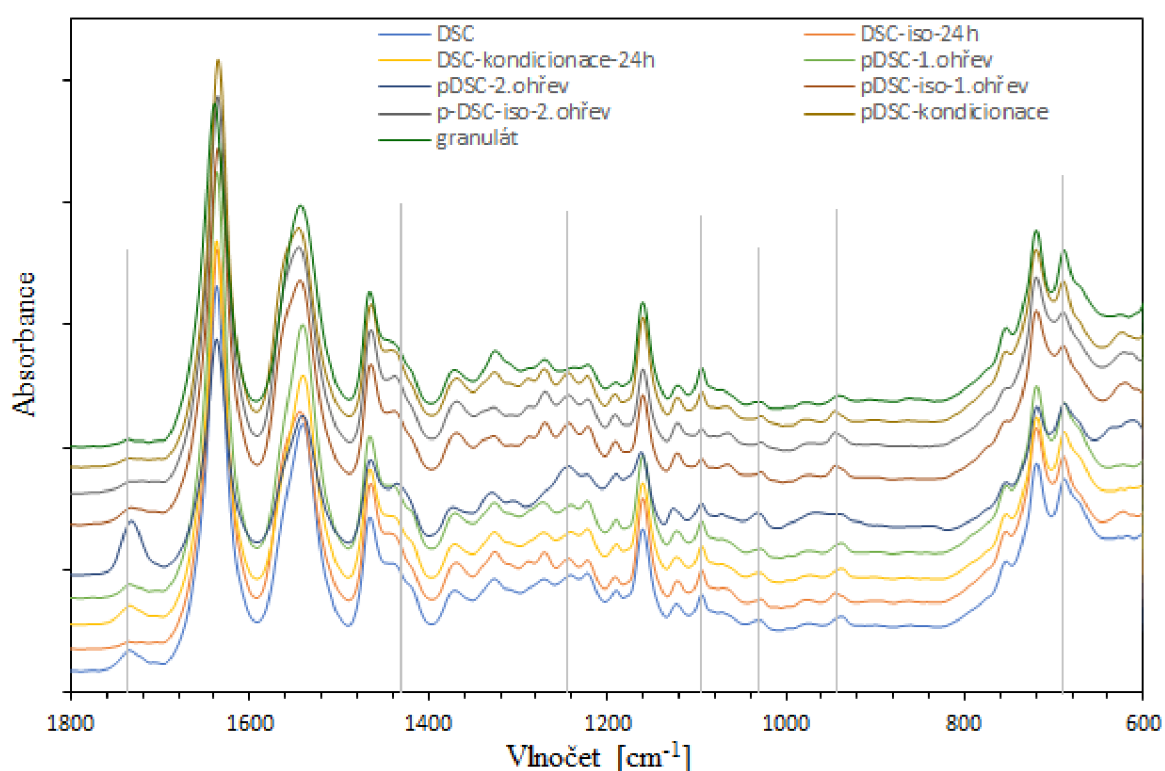


**Obr. 51** FTIR-ATR spektra směsi 95/5, hlavní jednotka osy y odpovídá hodnotě absorbance 0,05

### Směs 75/25

Infračervená spektra směsi 75/25 jsou uvedena na obr. 52. Výskyt karbonylové skupiny byl zaznamenán u měření za atmosférického tlaku kromě izotermické krystalizace a po prvním ohřevu charakterizačního měření za zvýšeného tlaku.

Hlavní strukturální změny se ale projeví při tlakovém měření, a to posunem pásu z vlnočtu 1541  $\text{cm}^{-1}$  na 1545  $\text{cm}^{-1}$ , z 1070  $\text{cm}^{-1}$  na 1065  $\text{cm}^{-1}$ , také z 976  $\text{cm}^{-1}$  na 971  $\text{cm}^{-1}$  a z 938  $\text{cm}^{-1}$  na 944  $\text{cm}^{-1}$ ; vznikem pásů při vlnočtu 1288  $\text{cm}^{-1}$  a 623  $\text{cm}^{-1}$  a snížením intenzity ramene při vlnočtu 1438  $\text{cm}^{-1}$  a pásů u vlnočtů 1160  $\text{cm}^{-1}$ , 1094  $\text{cm}^{-1}$ , 752  $\text{cm}^{-1}$ , 690  $\text{cm}^{-1}$ . U tlakových měření převažuje struktura gama. Nejvýraznější změna byla po izotermické krystalizaci. Tyto změny se projeví také za atmosférického tlaku po izotermické krystalizaci 24 h.



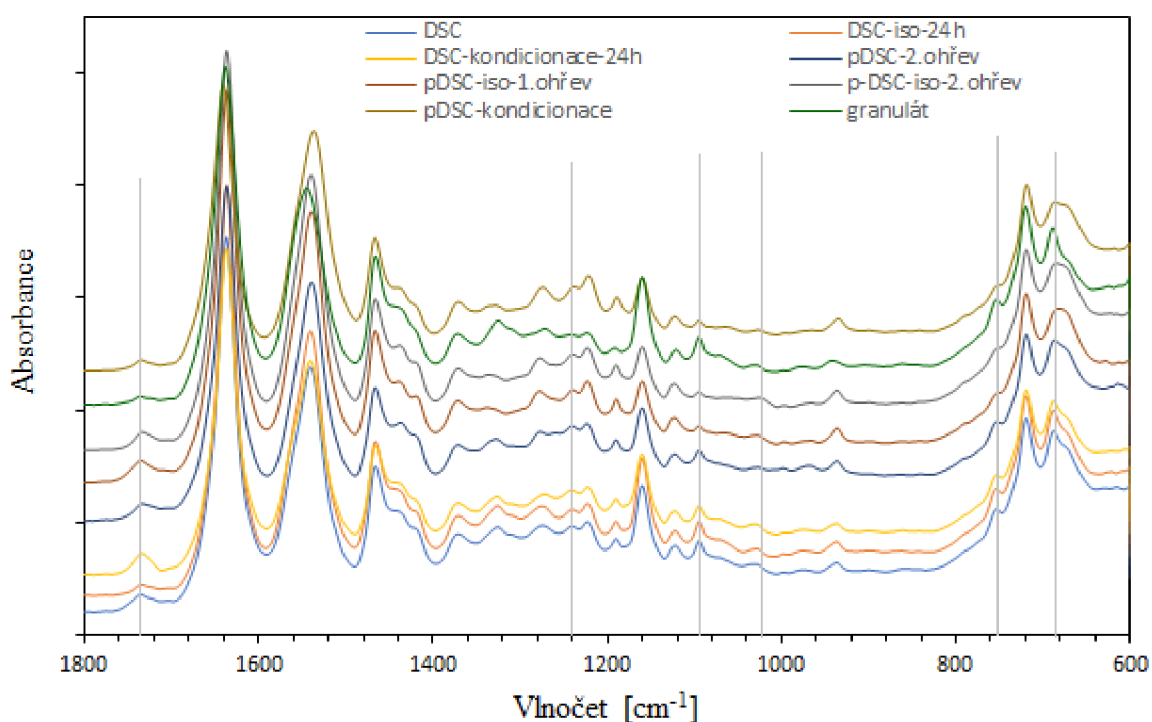
**Obr. 52** FTIR-ATR spektra směsi 75/25, hlavní jednotka osy y odpovídá hodnotě absorpance 0,05

### Směs 50/50

Infračervená spektra směsi 50/50 jsou uvedena na obr. 53. Po kalorimetrických měřeních za atmosférického tlaku se spektra nelišila, kromě snížení intenzity karbonylové skupiny po izotermické krystalizaci při  $1734\text{ cm}^{-1}$ , po kondicionaci došlo naopak k jejímu navýšení, je třeba ale uvést, že u této směsi a u směsi s převažujícím obsahem PA11 byl u všech vzorků přítomný pás karbonylové skupiny, a to jak za atmosférického, tak zvýšeného tlaku.

Po kalorimetrickém měření za zvýšeného tlaku došlo po prvním a druhém ohřevu k těmto změnám: zvýšila se intenzita pásu při vlnočtu  $1437\text{ cm}^{-1}$  a nově vznikly pásy  $1276\text{ cm}^{-1}$  a  $1259\text{ cm}^{-1}$ , tyto změny svědčí o mnohem silnější projev modifikace alfa. To je v soulasu s odezvou kopolymeru PA12/PA11 v poměru 50/50, kdy pás  $1276\text{ cm}^{-1}$  při nižší koncentraci PA11 nebyl detekovaný [32]. Došlo k zániku pásu při vlnočtu  $1241\text{ cm}^{-1}$  a k posunu pásů z vlnočtu  $975\text{ cm}^{-1}$  na  $968\text{ cm}^{-1}$  (změna odezvy skeletální vibrace CO-NH).

Ještě silněji se odezva struktury alfa projevila u vzorků po izotermické tlakové krystalizaci (pokles intenzity pásů  $1327\text{ cm}^{-1}$ ,  $1094\text{ cm}^{-1}$ ,  $1072\text{ cm}^{-1}$  a  $752\text{ cm}^{-1}$ ); pás při vlnočtu  $687\text{ cm}^{-1}$  se posunul a zakulatil na vlnočtet  $681\text{ cm}^{-1}$ .



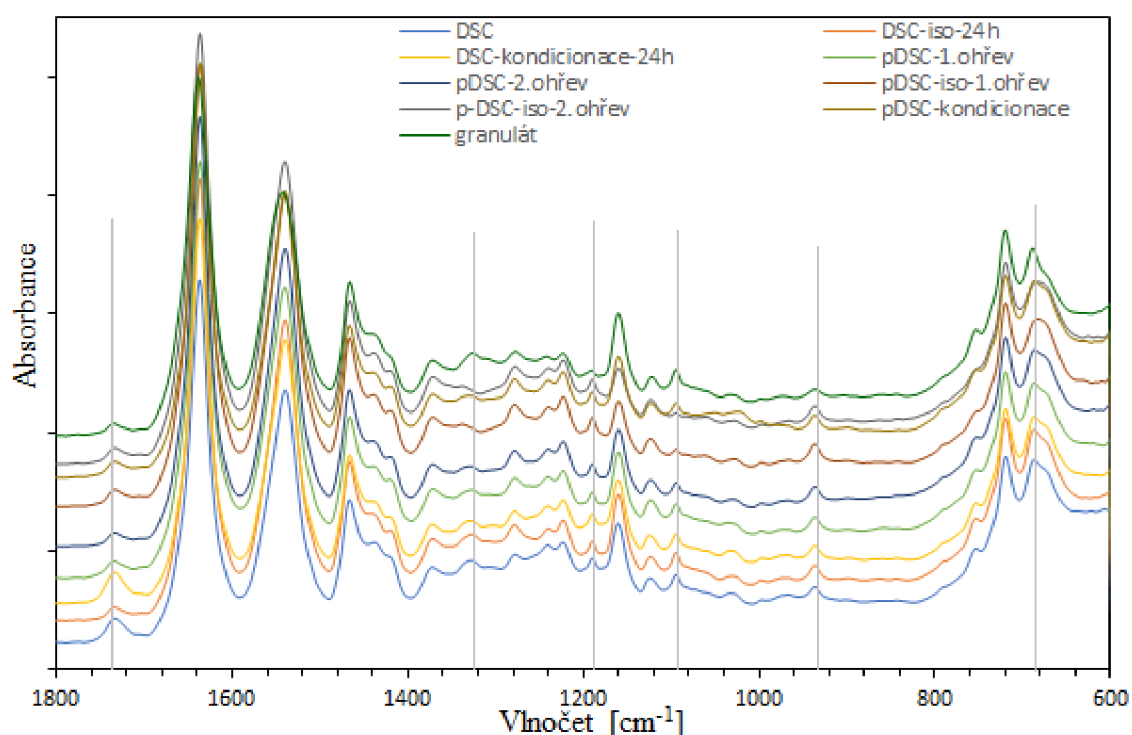
**Obr. 53** FTIR-ATR spektra směsi 50/50, hlavní jednotka osy y odpovídá hodnotě absorbance 0,05

### Směs 25/75

Infračervená spektra směsi 25/75 jsou uvedena na obr. 54. Spektra po kalorimetrických měřeních za atmosférického tlaku jsou stejná jako u směsi 50/50, stejně tak jako tlaková spektra po prvním a druhém ohřevu.

Po kondicionaci za zvýšeného tlaku došlo k zániku pásu při vlnočtu  $1060\text{ cm}^{-1}$  a ke vzniku nového při vlnočtu  $1050\text{ cm}^{-1}$ , rovněž došlo k mírnému posunu pásů z  $1026\text{ cm}^{-1}$  na  $1024\text{ cm}^{-1}$  a snížení intenzity pásů u vlnočtu  $752\text{ cm}^{-1}$ . U pásu při vlnočtu  $687\text{ cm}^{-1}$  došlo ke změně posunem na a rozšířením na vlnočet  $681\text{ cm}^{-1}$  (vznikl tak pás bez ramene).

Po izotermické krystalizaci za zvýšeného tlaku navíc došlo ke snížení intenzity u pásu  $1327\text{ cm}^{-1}$  a jeho posunu na  $1338\text{ cm}^{-1}$ ; rovněž došlo ke snížení intenzity pásu  $1094\text{ cm}^{-1}$ , i zde se více projevila modifikace alfa.



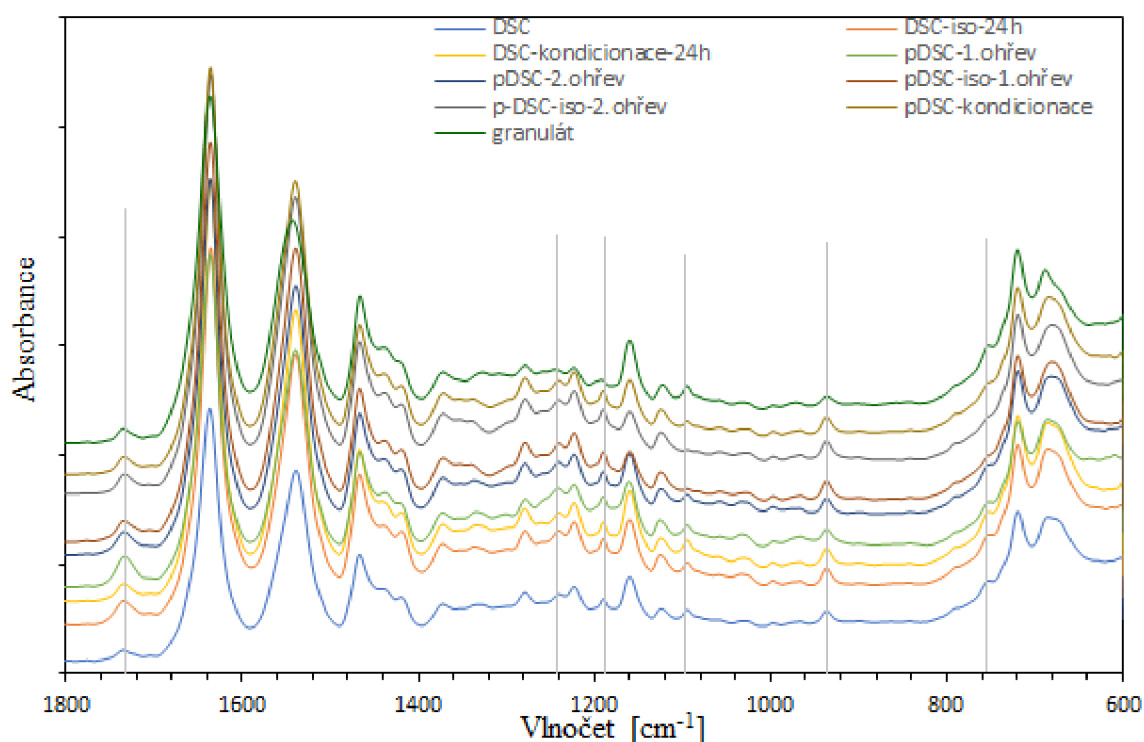
**Obr. 54** FTIR-ATR spektra směsi 25/75, hlavní jednotka osy y odpovídá hodnotě absorbance 0,05

### Směs 5/95

Infračervená spektra směsi 5/95 jsou uvedena na obr. 55 V rámci kalorimetrických měření za atmosférického tlaku se spektra neliší (není patrná změna ve struktuře). Jediný rozdíl je v nárůstu intenzity pásu při vlnočtu  $1734\text{ cm}^{-1}$ .

Po druhém ohřevu za zvýšeného tlaku dochází vzhledem k prvnímu k posunu pásu z  $685\text{ cm}^{-1}$  na  $681\text{ cm}^{-1}$  a jeho zakulacení, které je charakteristické pro všechna měření za zvýšeného tlaku.

Po izotermické krystalizaci i kondicionaci za zvýšeného tlaku dochází ke snížení intenzity pásu při vlnočtu  $1334\text{ cm}^{-1}$  a jeho posunu na  $1338\text{ cm}^{-1}$  a zároveň dochází ke snížení intenzity pásů při vlnočtech  $1300\text{ cm}^{-1}$ ,  $1094\text{ cm}^{-1}$  a  $1033\text{ cm}^{-1}$ . Je zřejmé, že ve struktuře převažuje modifikace alfa a k jejímu zdokonalení opět přispěl zvýšený tlak.



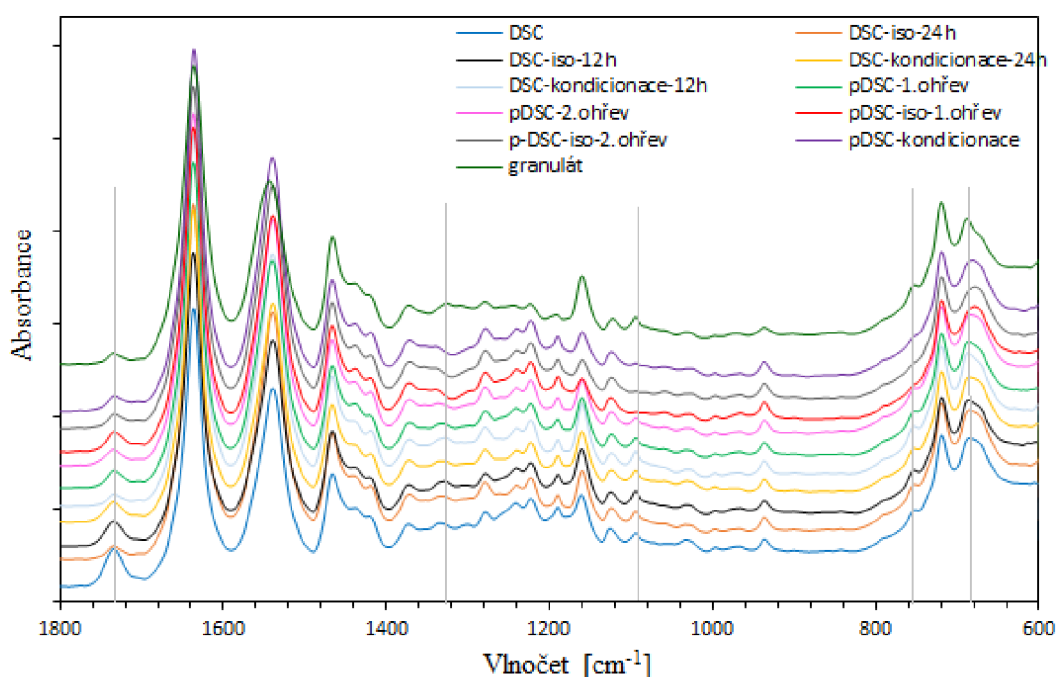
**Obr. 55** FTIR-ATR spektra směsi 5/95, hlavní jednotka osy y odpovídá hodnotě absorbance 0,05



## PA11

Infračervená spektra PA11 jsou uvedena na obr. 56. Ve spektrech byly pozorovány pouze minoritní změny v intenzitě několika pásů ( $1734\text{ cm}^{-1}$ ,  $1333\text{ cm}^{-1}$ ). Po měřeních za atmosférického tlaku se mění pouze odezva karbonylové skupiny ( $1734\text{ cm}^{-1}$ ).

Po měřeních za zvýšeného tlaku došlo k posunu pásu  $1333\text{ cm}^{-1}$  na  $1340\text{ cm}^{-1}$  a k vymizení pásů při vlnočtech  $1094\text{ cm}^{-1}$  a  $752\text{ cm}^{-1}$  u vzorků izotermicky krystalizovaných a kondicionovaných. Tato změna patrně souvisí se změnou orientace řetězců v lamelách, o tom svědčí výsledky s XRD i DSC. Pás při vlnočtu  $685\text{ cm}^{-1}$  se zakulacuje (rameno) a posouvá k nižším vlnočtům ( $678\text{ cm}^{-1}$ ).



**Obr. 56** FTIR-ATR spektra PA11, hlavní jednotka osy y odpovídá hodnotě absorbance 0,05

## 4.6 Rentgenová difrakce

Rentgenová analýza potvrdila u PA11 existenci modifikace  $\alpha$ , která vykazuje dvě hlavní difrakční linie v oblasti  $20^\circ 2\theta$  ( $\alpha_1$ ) a  $22^\circ 2\theta$  ( $\alpha_2$ ). U PA12 byla potvrzena existence modifikace  $\gamma$ , která vykazuje hlavní difrakční linii v oblasti  $21^\circ 2\theta$ . Intenzita difrakčních linií byla výrazně ovlivněna plochou měřených vzorků, která se lišila, tudíž nebylo možno provést kvantifikaci difrakčních linií vůči sobě a vyhodnotit krystalický podíl. Jediné, co bylo posuzováno, je poměr výšky linií vůči sobě. Změna poměru pásu  $\alpha_1$  a  $\alpha_2$ , kdy u základní struktury se skládanými řetězci v lamelle je vyšší pás  $\alpha_1$ , svědčí o přeuspořádání řetězců doprovázené zvýšeným množstvím mezimolekulárních vodíkových vazeb, dokonalosti lamel a zvětšení velikosti krystalů [24]. Difraktogramy jsou prezentovány pouze do úhlu  $35^\circ 2\theta$ , protože při vyšších úhlech se neprojevily linie, které by nesly informaci o změnách v krystalické struktuře.

## PA11

Krystalografická modifikace PA11 u původního granulátu vykazala pouze náznak existence struktury  $\alpha$  – intenzita pásů  $\alpha_1$  a  $\alpha_2$  byla nízká – materiál se jeví jako málo krystalický nebo je krystalická struktura velmi defektní.

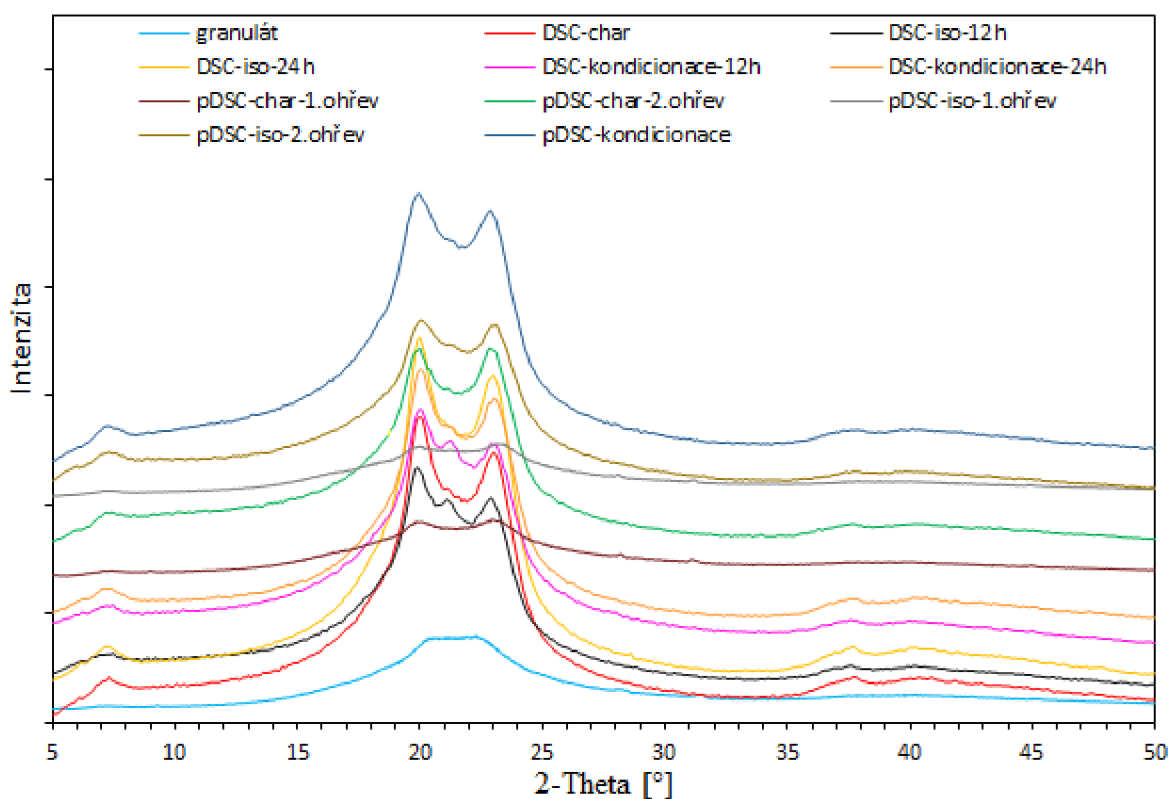
Po kalorimetrickém charakterizačním měření za atmosférického tlaku je alfa struktura zřetelná díky pásům  $\alpha_1$  a  $\alpha_2$ , z nichž vyšší intenzitu má pás  $\alpha_1$ .

Po isothermickém měření (12 h) byl pás  $\alpha_1$  vyšší a současně došlo ke vzniku pásu při  $21^\circ 2\theta$  (mezi pásy  $\alpha_1$  a  $\alpha_2$ ), který tak naznačuje přítomnost modifikace  $\gamma$ . Její přítomnost nebyla detekována ve spektru FTIR-ATR. Prostřední pás se neobjevil po isothermickém měření 24 h (vzorek po druhém ohřevu na kalorimetru). Intenzita pásu  $\alpha_1$  byla vyšší.

Po kondicionaci 12 h vykazoval PA11 tři difrakční linie v oblasti  $20^\circ$ ,  $21^\circ$  a  $22^\circ 2\theta$ , jejichž intenzita měla sestupnou tendenci od  $\alpha_1 > \gamma > \alpha_2$ . Po kondicionaci 24 h byla intenzita  $\alpha_1$  opět vyšší, ale v případě modifikace  $\gamma$  byl zaznamenán pouze náznak existence tohoto pásu.

Po kalorimetrickém měření za zvýšeného tlaku po prvním ohřevu byla intenzita  $\alpha_2$  nepatrně vyšší, po druhém ohřevu došlo k jejímu vyrovnání s  $\alpha_1$ . Stejný jev byl zaznamenán i po isothermické krystalizaci (24 h). Toto svědčí o změně přeuspořádání vnitřní struktury s nataženými řetězci v lamelách. Tomu odpovídá mírně vyšší  $T_m$  a téměř dvojnásobě větší krystalický podíl.

Tlaková kondicionace (24 h) neměla na změnu vnitřní struktury takový vliv, protože je vyšší pás  $\alpha_1$ . Zde patrně došlo k sekundární krystalizaci, krystalický podíl se však nezvýšil (obr. 57).

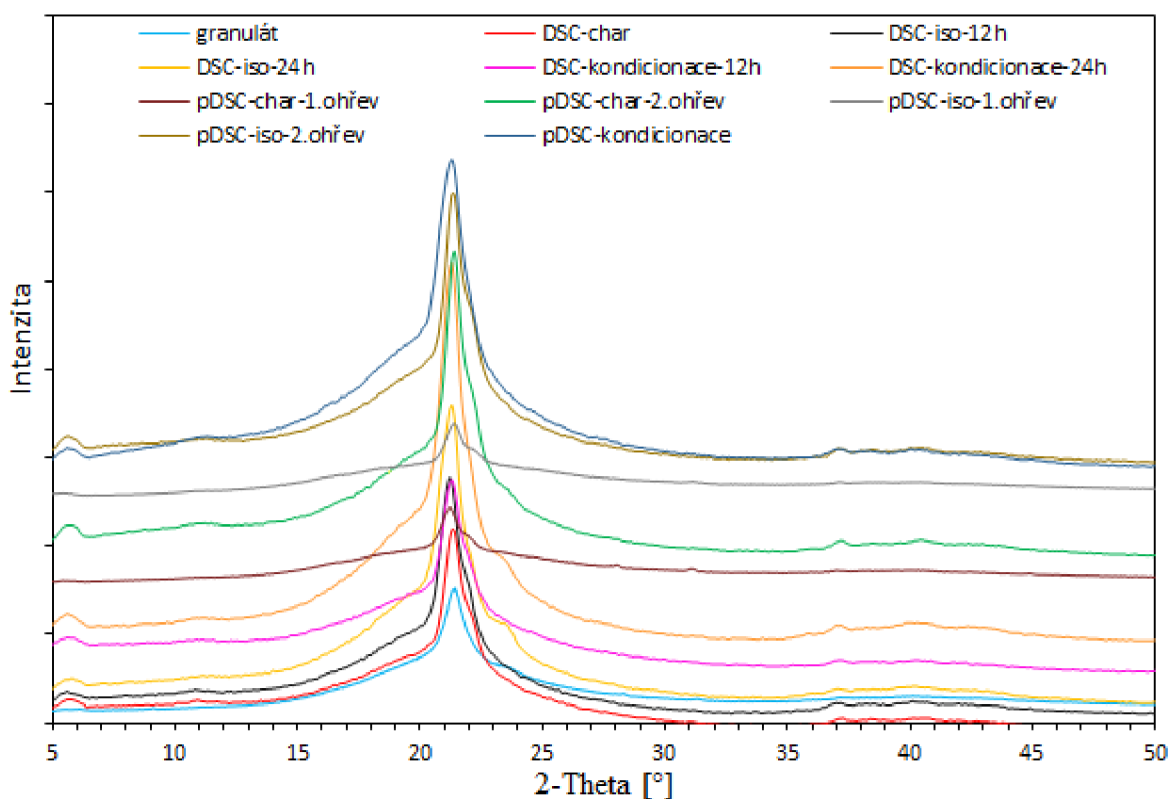


**Obr. 57** XRD difraktogramy PA11; hlavní jednotka osy y odpovídá hodnotě intenzity 20 000

## PA12

Krystalografická modifikace PA12 vykazovala po všech měřeních strukturu  $\gamma$ , které přísluší intenzivní linie  $21^\circ 2\theta$  (obr. 58), včetně původního granulátu. U téměř všech vzorků po kalorimetrickém měření jak za atmosférického, tak zvýšeného tlaku se na hlavním pásu objevilo rameno v oblasti asi  $22,5^\circ 2\theta$ , které lze přiřadit difrakci na rovině [200] struktury  $\gamma$ .

Na difraktogramech u vzorků po isothermické krystalizaci 24 h, po kondicionaci 24 h za atmosférického tlaku, po prvním a druhém ohřevu za zvýšeného tlaku a po isothermické tlakové krystalizaci bylo zaznamenáno další rameno při  $24,5^\circ 2\theta$ , které značí strukturu  $\alpha$ . Tyto výsledky korespondují s FTIR-ATR, byť kalorimetrické měření pravděpodobně vznikající modifikace  $\alpha$  nezaznamenalo.

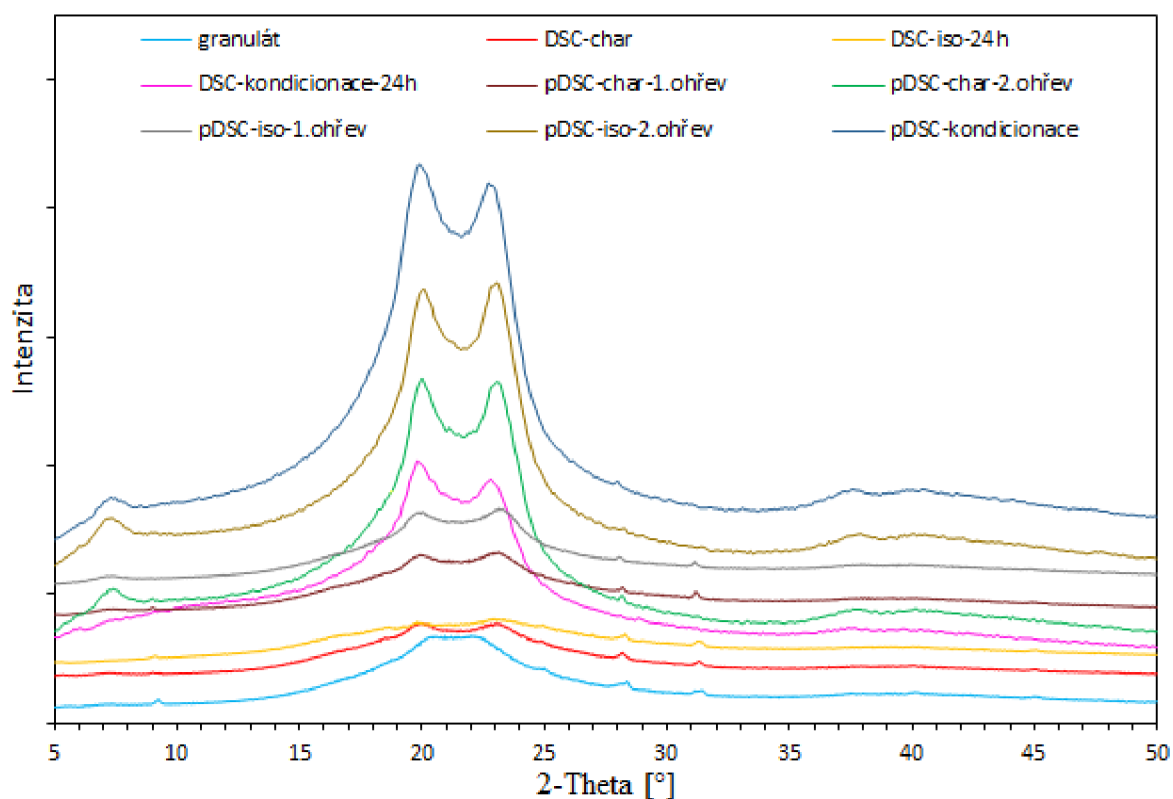


Obr. 58 XRD difraktogramy PA12; hlavní jednotka osy y odpovídá hodnotě intenzity 20 000

### Směs 5/95

Krystalografická struktura u směsi 5/95 (obr. 59) vykazovala u původního granulátu stejný záznam jako pro PA11. Struktura byla po všech kalorimetrických měřeních pouze v modifikaci  $\alpha$  (neobjevil se pás příslušející modifikaci  $\gamma$ ).

Po kalorimetrickém měření za atmosférického tlaku se intenzita  $\alpha_1 = \alpha_2$ . Stejně tak jako po druhém ohřevu za tlakového měření. Mírně vyšší intenzita pásu  $\alpha_2$  se vyskytovala u všech ostatních materiálů kromě kondicionace, jak za zvýšeného, tak za sníženého tlaku. Protože ale jsou rozdíly v intenzitách pásů minoritní, lze předpokládat vznik natažených řetězců. Změny ve struktuře  $\alpha$  především potom u tlakových měření byly zaznamenány také v infračervených spektrech.

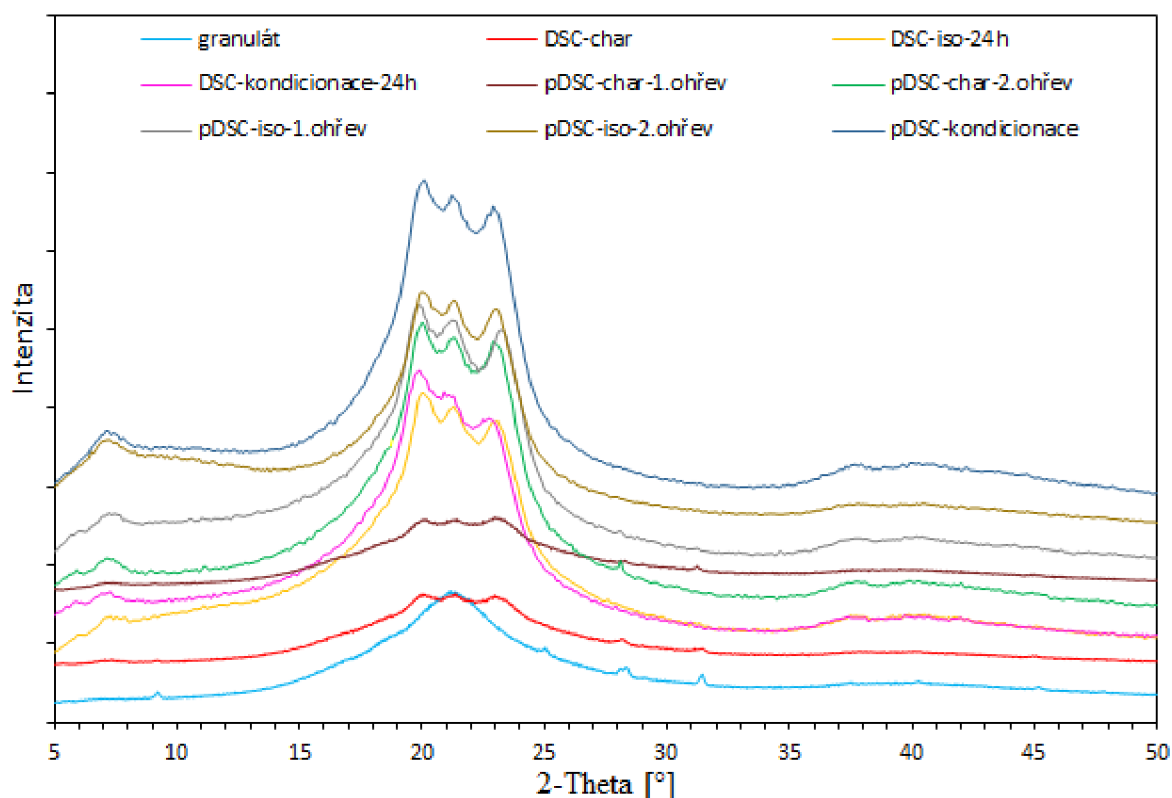


**Obr. 59** XRD difraktogramy směsi 5/95; hlavní jednotka osy y odpovídá hodnotě intenzity 20 000

### Směs 25/75

Všechny difraktogramy směsi 25/75 kromě původního granulátu vykázaly tři pásy ( $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ , a  $\gamma$ ), kdy vyšší intenzitu vykazovala modifikace  $\alpha$  (pás  $\gamma$  byl vždy nižší než jeden z pásů alfa, což koresponduje s převažujícím obsahem PA11) (obr. 60). U původního granulátu se z tohoto měření lze domnívat, že krystalická struktura je spíše v modifikaci  $\gamma$ , protože ale není zřetelný difrakční pás, bude krystalická fáze značně defektní. To může být odrazem nejnižšího krystalického podílu ze všech vzorků a píku tání při 96 °C za atmosférického tlaku, který pravděpodobně přísluší tání malých a defektních krystalů v PA12. Protože byly stejné teploty tání detekované po 24h izotermické krystalizaci za atmosférického tlaku, lze se domnívat, že defektní struktura přece jen přísluší PA12. Tento v rámci všech směsí vykázal nejnižší teplotu tání také po 24h kondicionaci (161 °C) jak za atmosférického, tak zvýšeného tlaku.

Všechny difraktogramy kalorimetrických měření kromě prvního ohřevu za zvýšeného tlaku vykázaly tuto intenzitu pásů:  $\alpha_1 > \gamma > \alpha_2$ . U pDSC po prvním ohřevu je poměr pásů tento:  $\alpha_1 < \gamma < \alpha_2$ . U všech vzorků převažuje modifikace  $\alpha$ , jasně přítomná je však modifikace  $\gamma$ . Nárůst intenzity pásu  $\alpha_2$  u tlakově měřených vzorků a to jak po charakterizaci, tak zvláště po izotermické krystalizaci a svědčí o dokonalejším přeuspořádání struktury  $\alpha$ . O tom svědčí nejvyšší  $T_m$  PA11 v této směsi.

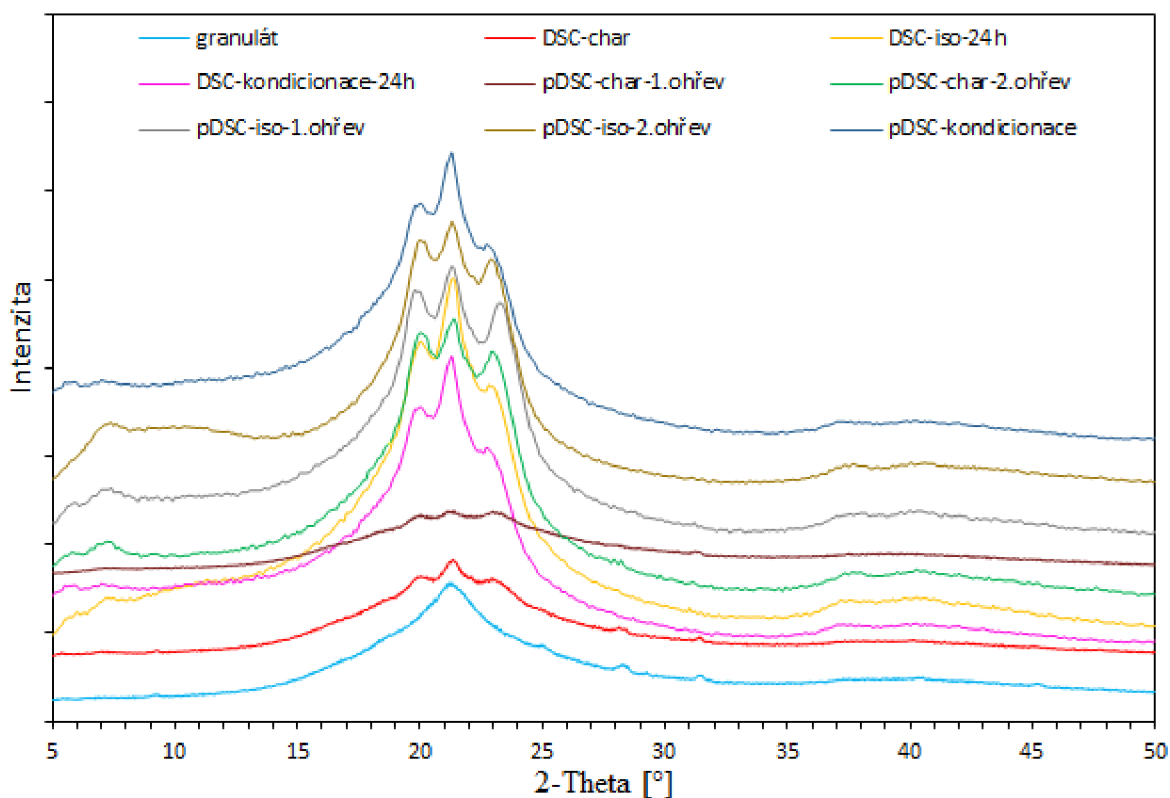


**Obr. 60** XRD difraktogramy směsi 25/75; hlavní jednotka osy y odpovídá hodnotě intenzity 10 000

## Směs 50/50

Tři difrakční pásy byly pozorovány u všech kalorimetricky měřených směsí 50/50 kromě původního granulátu, jehož odezva se velmi podobala směsi 25/75, ovšem s tím rozdílem, že nejintenzivnější je pás modifikace  $\gamma$  (obr. 61).

U všech vzorků kromě pDSC po prvním ohřevu a charakterizačním DSC měření vykazuje u modifikace  $\alpha$  vyšší intenzitu pás  $\alpha_1$ . Nárůst intenzity pásu  $\alpha_2$  vykazují vzorky po isothermické tlakové krystalizaci stejně tak jako po prvním a druhém ohřevu (zde je pás  $\alpha_2$  vyšší jak  $\alpha_1$ ). Toto svědčí o zdokonalování modifikace  $\alpha$  (intenzita pásu modifikace  $\gamma$  je ve srovnání s kalorimetrickými měřeními za atmosférického tlaku vždy nižší). Intenzivnější odezva modifikace  $\alpha$  je v souladu s výsledky FTIR-ATR. Ty také prokázaly, že u vzorků isothermicky krystalizovaného za atmosférického tlaku a u vzorků kondicionovaných jak za atmosférického, tak zvýšeného tlaku je zdokonalení  $\alpha$  struktury značně menší, více se projevila struktura  $\gamma$ . Výsledky zcela korespondují s kalorimetrickým měřením jak s teplotou tání, tak se změnou krystalického podílu.



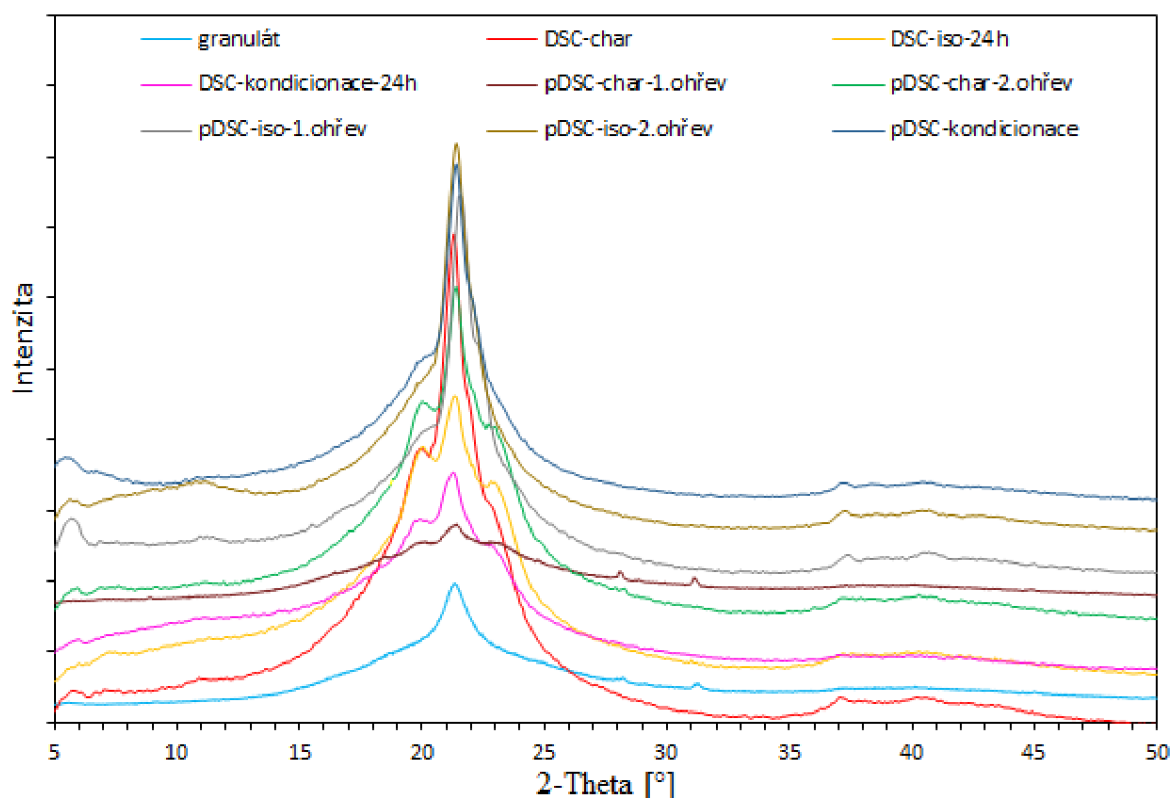
**Obr. 61** XRD difraktogramy směsi 50/50; hlavní jednotka osy y odpovídá hodnotě intenzity 10 000

### Směs 75/25

U směsi 75/25 převládá modifikace  $\gamma$  (obr. 62). Struktura  $\alpha$  má různě intenzivní odezvu u všech vzorků měřených kalorimetricky, její odezva však není u původního granulátu patrná.

Za atmosférického tlaku se modifikace  $\alpha$  projevuje pásem  $\alpha_1$  a ramenem pásu  $\alpha_2$ , pouze u vzorku krystalizovaného 24 h se objevují oba pásy modifikace  $\alpha$  a nižší je pás modifikace  $\gamma$ . To dokazuje první a dokonalejší krystalizaci PA11, což koresponduje s výsledky isothermické krystalizace za atmosférického tlaku.

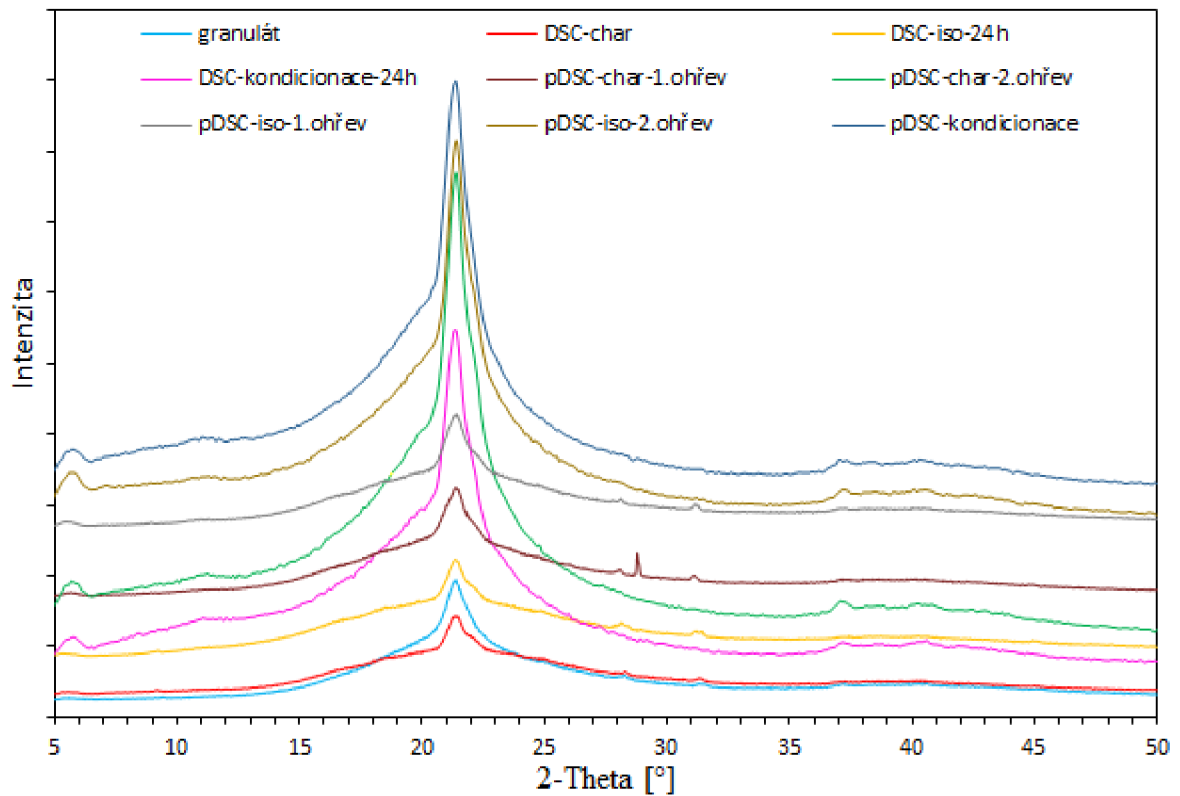
U tlakových měření se intenzita modifikace  $\gamma$  snižovala v pořadí následujícím pořadí: 1.ohřev>2.ohřev>kondicionace>isothermická krystalizace>ohřev po isothermické krystalizaci. Po druhém ohřevu isothermické krystalizace se pás  $\alpha_1$  projevuje pouze ramenem, pás  $\alpha_2$  není přítomný vůbec. Tyto výsledky zcela korespondují s FTIR-ATR.



Obr. 62 XRD difraktogramy směsi 75/25; hlavní jednotka osy y odpovídá hodnotě intenzity 10 000

### Směs 95/5

Krystalografická modifikace směsi 95/5 vykazovala po všech měřeních strukturu  $\gamma$ , včetně původního granulátu. (obr. 63). Odezva struktury  $\alpha$  nebyla prokázána, a to ani metodou infračervené spektroskopie a kalorimetrie.



**Obr. 63** XRD difraktogramy směsi 95/5; hlavní jednotka osy y odpovídá hodnotě intenzity 10 000



## 5 ZÁVĚR

U polyamidu 11 (PA11) podrobeného na kalorimetru různým teplotním programům za atmosférického tlaku nebyla detekována změna krystalické struktury – infračervená spektra byla stejná stejně tak jako difraktogramy, teplota tání se mírně zvedla pouze po 24h kondicionaci a krystalický podíl stoupl po 24h isotermické krystalizaci. Zvýšení tlaku při kondicionaci i isotermické krystalizaci podpořilo sekundární krystalizaci.

U polyamidu 12 (PA12) za atmosférického tlaku došlo pouze k navýšení krystalického podílu po isotermické krystalizaci. Charakterizační měření za zvýšeného tlaku vedlo k výraznému navýšení krystalického podílu, nic však nepoukazuje na sekundární krystalizaci. Ke vzniku větších a dokonalejších krystalitů došlo při termické kondicionaci a isotermické krystalizaci. Ta vedla ke zvýšení krystalického podílu stejně tak jako za atmosférického tlaku, ne však u kondicionace (krystalický podíl nižší než za atmosférického tlaku). Spektrální analýza i difratografie naznačili existenci modifikace  $\alpha$  u všech vzorků po tlakovém kalorimetrickém měření. Modifikace  $\alpha$  se neprojevila samotným píkem tání, ale její vznik může být schovaný v nárůstu krystalického podílu a zvýšení teploty tání PA12 zvláště po isotermické krystalizaci a kondicionaci. Je zřejmé, že ke transformaci krystalické struktury dochází již u relativně nízkých tlaků (literaturu podává údaje o 10–100krát vyšších tlacích).

Z hlediska kalorimetrických měření se struktura směsi 5/95 neliší od struktury PA11 za stejných podmínek měření. Data lze navíc interpretovat tak, že při kondicionaci dochází jak za atmosférického, tak zvýšeného tlaku k sekundární krystalizaci, zatímco při isotermické krystalizaci k navýšení krystalického podílu z amorfni fáze především za zvýšeného tlaku. Na rozdíl od PA11 ale dochází ke zdokonalování modifikace  $\alpha$ , jak o tom svědčí difraktogramy i infračervená spektra.

Směs 25/75 původně obsahovala patrně pouze defektní krystality PA12 (teplota tání 95 °C), u nichž došlo za atmosférického i zvýšeného tlaku ke stejnému zdokonalení struktury po 24h kondicionaci (teplota tání 161 °C) ne však na úroveň ostatních směsí. Isotermická krystalizace za obou tlaků vedla ke stejnému nárůstu krystalického podílu, za zvýšeného tlaku navíc došlo k sekundární krystalizaci PA11, což prokázala všechna měření.

U směsi 50/50 převažovala modifikace  $\gamma$ , u které nelze tvrdit, že by došlo ke zdokonalování její krystalické struktury. Míra uspořádání modifikace  $\alpha$  se ale měnila. Kondicionace za obou tlaků krystalický podíl nijak zásadně nezvýšila (ve srovnání s isotermickou krystalizací je nízký). Ta vede k navýšení krystalického podílu zvláště za zvýšeného tlaku (o 35 %) a současně dochází ke zdokonalení struktury  $\alpha$ .

U směsi 75/25 převažuje odezva modifikace  $\gamma$ ; modifikace  $\alpha$  je výrazná u vzorků ohříváných a chlazených za atmosférického tlaku, kdy nedochází ke změně krystalického podílu ani teplot tání. Za zvýšeného tlaku došlo po prvním ohřevu a chlazení k navýšení krystalického podílu o 40 %. Isotermická krystalizace i kondicionace však vedou ke značnému snížení až vymizení odezvy modifikace  $\alpha$ . Zcela zásadní je změna u kondicionace za zvýšeného tlaku, kdy došlo ke snížení krystalického podílu a chybí teplota tání PA11, naopak vzniká níže teplotní pík tání, který je připisán méně dokonalým krystalitům PA12. U isotermické tlakové krystalizace sice mizí odezva modifikace  $\alpha$  na difraktogramech, současně však dochází k sekundární krystalizaci, a to jak u PA12, tak u PA11, což se projevuje vysokým krystalickým podílem.

U směsi 95/5 byla detekována odezva pouze modifikace gama. Kondicionace a izotermická krystalizace za atmosférického tlaku vede patrně k sekundární krystalizaci; mírný nárůst krystalického podílu nastal po isotermické krystalizaci. Krystalický podíl se za zvýšeného tlaku zvýšil po prvním ohřevu a chlazení o 40 %, stejně tak jako po isotermické krystalizaci za zvýšeného tlaku. Kondicionace za zvýšeného tlaku sice patrně vedla k sekundární krystalizaci modifikace  $\gamma$ , krystalický podíl byl ovšem nízký.

## 6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. Vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-8520-72-7.
- [2] MACEK, Karel a Petr ZUNA. *Nauka o materiálu*. Praha: České vysoké učení technické, 1996. ISBN 80-010-1507-6.
- [3] VALENTA Tomáš. *Měření mikrotvrdosti modifikovaného PA6*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2013. Vedoucí diplomové práce Ing. Martin Ovsík. [online]. [cit. 2017-05-09]. Dostupné z [http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/24386/valenta\\_2013\\_dp.pdf?sequence=1](http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/24386/valenta_2013_dp.pdf?sequence=1)
- [4] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. Str. 94. ISBN 80-7080-617-6.
- [5] VESELÝ, Karel. *Polymery: struktura, syntézy, vlastnosti, zpracování*. Brno: Česká společnost průmyslové chemie, 1992, 177 s. ISBN 8002009517.
- [6] Heyman. *Všeobecné vlastnosti materiálu polyamidu*. [online]. [cit. 2017-05-09]. Dostupné z: [http://www.heyman.de/media/useruploads/files/de/documentation/eigenschaften\\_kunststoffen.pdf](http://www.heyman.de/media/useruploads/files/de/documentation/eigenschaften_kunststoffen.pdf)
- [7] KOLEKTIV AUTORŮ: *Základy fyziky polymerů*. Praha: Macro, 1998.
- [8] ŠTĚPEK, Jiří, ZELINGER, Jiří, KUTA, Antonín. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. 1. vyd. Praha: SNTL, 1989. 638 s.
- [9] PŘIKRYL, Martin. *Vliv ozařování na vlastnosti polyamidů*. Zlín. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2008. Vedoucí diplomové práce doc. Ing. Miroslav Maňas, Csc. Dostupné z [http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/7585/p%C5%99ikryl\\_2008\\_dp.pdf?sequence=1](http://digilib.k.utb.cz/bitstream/handle/10563/7585/p%C5%99ikryl_2008_dp.pdf?sequence=1)
- [10] Happy materials. *Polyamid 11*. [online]. [cit. 2017-05-09]. Dostupné z [http://www.happymaterials.com/imgs/articles/153-12\\_11\\_PA.pdf](http://www.happymaterials.com/imgs/articles/153-12_11_PA.pdf)
- [11] MM Spektrum. *Perspektivy plastových ozubených převodů*. 2014/7. 25.06.2014 v rubrice Trendy/Pohony. Str. 22. [online]. [cit. 2017-05-09]. Dostupné z: <http://www.mmspektrum.com/clanek/perspektivy-plastovych-ozubenych-prevodu.html>
- [12] STEIDL, Josef. *Perspektivy plastových ozubených převodů. MM průmyslové spektrum*. [online]. [cit. 2017-05-09]. 2014(7). Dostupné z: <http://tenart.cz/technicke-plasty/produkty/polyamid-pa-6-g/>
- [13] RUEHLE, David A., Clay PERBIX, Monica CASTAÑEDA, John R. DORGAN, Vikas MITTAL, Peter HALLEY a Darren MARTIN. *Blends of bi orenewable polyamide-11 and polyamide-6,10*. Polymer [online]. 2013, 54(26), 6961-6970 [cit. 2017-02-07]. DOI:10.1016/j.polymer.2013.10.013. ISSN 00323861. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386113009555>

- [14] Entropic corrections to the Flory-Huggins Theory of Polymer Blends: *Architectural and Conformation Effects*. *Macromolecules*. 1994, vol. 27, issue. 9, p. 2503-2511. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00087a019>
- [15] HOLMES, D. R., C. W. BUNN, A D. J. SMITH, *The Crystal Structure of polycapromide:Nylon 6*. *Journal of Polymer Science*. Vol. 17, 150 (1955).
- [16] LORD, F. W. *Transition and relaxation processes in co-amino acid polyamides*. *Polymer*. Vol. 15, 42 (1974)
- [17] AKIHISA, MIYAKE. *Infrared Spectra and Crystal Structures of Polyamides*. *Journal of Polymer Science*, Vol. 44, 223-232 (1960)
- [18] STATTON, W. O. *Coherence and Deformation of Lamellar Crystals after Annealing*. *Journal of Applied Physics*. 1967, **38**(11), 4149-4151. DOI: 10.1063/1.1709098. ISSN 0021-8979. Dostupné také z: <http://aip.scitation.org/doi/10.1063/1.1709098>
- [19] SCHNEIDER, B., SCHMIDT, P., WICHTERLE, O. *On the structure and properties of polyamides. I. Infrared spektra of polycaprolactam*. Vol. 27 (1961)
- [20] ARIMOTO, H.  $\alpha \rightarrow \gamma$  Transition of Nylon 6. *Journal of Polymer science*. Vol. 2, 2283-2295 (1964)
- [21] HIRAMATSU, N., HIRAKAWA, S. *Melting and Transformation Behavior  $\gamma$  Form Nylon under High Pressure*. *Polymer Journal*, Vol. 14, 165-171 (1982)
- [22] ITOH, T., MIYAJI, H., ASAI, K. *Thermal Properties of  $\alpha$ - and  $\gamma$ - Forms of Nylon 6*. *Japanese Journal of Applied Physics*., Vol. 14 (1975)
- [23] GOGOLEWSKI, S., PENNINGS, A. J. *Crystallization of polyamides under elevated pressure: 5. Pressure-induced crystallization from the melt and annealing of folded-chain crystals of nylon-11, poly(aminoundecaneamide) under pressure*. *Polymer*. Vol. 18 (1976)
- [24] GOGOLEWSKI, S., PENNINGS, A. J. *Crystallization of polyamides under elevated pressure: 3. The morphology and structure of pressure-crystallized nylon-6 (polycapramide)*. *Polymer*. Vol. 18 (1977)
- [25] GOGOLEWSKI, S., PENNINGS, A. J. *Crystallization of polyamides under elevated pressure: 2. Pressure-induced crystallization of nylon-6 (polycapramide) from the melt*. *Polymer* (1974)
- [26] STAMHUIS, J. E., PENNINGS, A. J. *Crystallization of polyamide under elevated pressure: 6. Pressure-induced crystallization from the melt and annealing of folded-chain crystals of nylon-12, polylauro lactam under pressure*. *Polymer*. Vol. 18 (1977)
- [27] GOGOLEWSKI, S., CZERNIAWSKA, K., GASIOREK, M. *Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamide. Nylon 12 (polylauro lactam)*. *Colloid and Polymer Science*. 258, 1130-1136 (1980)
- [28] ISHIKAWA, T., NAGAI, S. *Effect of Casting Condition on polymorphism of Nylon-12*. *Journal of Polymer Science*. Vol. 18, 291-299 (1980)
- [29] ISHIKAWA, T., NAGAI, S. *The  $\gamma \rightarrow \alpha$  Partial Transformation in Nylon 12 by Drawing*. *Makromol. Chem*. Vol 182, 977-988 (1981)
- [30] INOUE, K., HOSHINO, S. *Crystal Structure of Nylon 12*. *Journal of Polymer Science*, Vol. 11, 1077-1089. (1973)

- [31] GOGOLEWSKI, S. *Effect of annealing on thermal properties and crystalline structure of polyamides. Nylon 11 (polyendecaneamide)*. Colloid and Polymer Science. Vol. 257, 811-819 (1979)
- [32] GREGORY JOHNSON, C., MATHIAS, Lon J., *Synthesis and characterization of copolymers of nylon 11 and nylon 12*. Department of Polymer Science. (1992)
- [33] Katedra textilních materiálů, TF, TÚ, Liberec. *Metody termické analýzy: Termická gravimetrie a termická mechanická analýza* [online]. 2010, č. 6, s. 4 [cit. 2017-05-09]. Dostupné z: [http://www.kmi.tul.cz/studijni\\_materialy/data/2013-04-17/08-43-33.pdf](http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-33.pdf)
- [34] ŠTARHA, P., TRÁVNÍČEK, Z. *Termická analýza*. Olomouc: Univerzita Palackého v Olomouci, 2011.
- [35] KLOUŽKOVÁ, A., ZEMANOVÁ P., KLOUŽEK J., PABST W. Termická analýza. *Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy*. 2012, s. 66. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>
- [36] KLOUŽKOVÁ, A., ZEMANOVÁ P., KLOUŽEK J., PABST W. Termická analýza. *Zřízení laboratoře pro praktickou výuku termické analýzy*. 2012, s. 66. Dostupné z: <http://tresen.vscht.cz/sil/sites/default/files/Termick%C3%A1%20anal%C3%BDza.pdf>
- [37] VANÍČEK, Jiří. KATEDRA TEXTILNÍCH MATERIÁLŮ. *Diferenční termická analýza (DTA) a diferenční scanovací kalorimetrie (DSC)* [online]. TF Liberec, 2014 [cit. 2017-02-05]. Dostupné z: [http://www.kmi.tul.cz/studijni\\_materialy/data/2013-04-17/08-43-03.pdf](http://www.kmi.tul.cz/studijni_materialy/data/2013-04-17/08-43-03.pdf)
- [38] EHRENSTEIN, G. W.; RIEDEL, G.; TRAWIEL, P. *Thermal analysis of plastics : theory and practice*. Germany: Hanser Gardner Publications, 2004. 368 s. ISBN 1-56990-362-X.
- [39] TA Instruments. *Differential Scanning Calorimeters*. Q20P. Dostupné z: <http://www.tainstruments.com/q20p/>
- [40] Praktikum z instrumentální a strukturní analýzy. *Teplota a čas počátku oxidace (OIT)*. Dostupné z elearningu FCH VUT
- [41] CLARKE, A. R., EBERHARDT, C. N. *Microscopy Techniques for Materials Science*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2002. 424 s. ISBN 1 85573 5873.
- [42] CLAXTON, N. S.; FELLERS, T. J.; DAVIDSON, M. W. *Laser scanning confocal microscopy*. The Florida State University. 37 s.
- [43] *Fluorescenční mikroskopie: Konfokální mikroskop* [online]. 2012 [cit. 2017-02-05]. Dostupné z: <http://web.natur.cuni.cz/~parazit/parpages/mikroskopickatechnika/fluorescencni.htm>
- [44] LACH, Vladimír; DAŇKOVÁ, Marcela. *Mikrostruktura stavebních látek*. 2. vydání. Brno: VUT, 178 s.
- [45] DUTROW, B., CLARK, Ch. M. *Geochemical Instrumentation and Analysis. X-Ray Powder Diffraction*. [online]. [cit. 2017-05-09]. Dostupné z: [http://serc.carleton.edu/research\\_education/geochemsheets/techniques/XRD.html](http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/XRD.html)

- [46] Muzeum Mineral. *Obecná mineralogie – Difrakce rentgenového záření na krystalech*. [online]. [cit. 2017-05-09].  
Dostupné z:  
[http://muzeum.mineral.cz/mineralogie/ucebnice/obecna\\_min/o\\_351.php#](http://muzeum.mineral.cz/mineralogie/ucebnice/obecna_min/o_351.php#)
- [47] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- [48] VŠCHT. *Infračervená spektroskopie a její techniky: FTIR měření* [online]. Praha, 2010. [cit. 2017-05-09]. Dostupné z:  
<http://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm#Výběr>
- [49] Materiálový list. *VESTAMID LX9002*. Evonik Industries
- [50] Materiálový list. *RILSAN BESN Noir P210 TL*. Rilsan
- [51] EHRENSTEIN, Gottfried W, Gabriela RIEDEL a Pia TRAWIEL. *Thermal analysis of plastics: theory and practice*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications [distributor], c2004. ISBN 3446226737.
- [52] Praktikum z instrumentální a strukturní analýzy. *Diferenční kompenzační kalorimetrie*. Dostupné z elearningu FCH VUT

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

PA – polyamid

CLSM – konfokální laserová rastrovací mikroskopie

DSC – diferenční kompenzační kalorimetrie

pDSC – tlaková diferenční kompenzační kalorimetrie

FTIR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

SAXS – maloúhlová difrakce

SEM – rastrovací elektronová mikroskopie

TGA – termogravimetrická analýza

UV – ultrafialové záření

XRD – rentgenová difrakční analýza

WAXS – širokouhlá difrakce

p-kondicionace – tlaková kondicionace

p-krystalizace – tlaková krystalizace

RTG záření – rentgenové záření

FTIR-ATR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací v módu zeslabeného

$d$  – mezirovinná vzdálenost

$\theta$  – úhel dopadu RTG záření

$\lambda$  – vlnová délka RTG záření

$\Delta G$  – změna Gibbsovy energie

$\Delta H$  – změna entalpie

$\Delta S$  – Změna entropie

$R$  – univerzální plynová konstanta

$n$  – látkové množství

$\chi$  – interakční parametr

$\varphi$  – objemový zlomek

$T$  – teplota

$T_g$  – teplota skelného přechodu

$T_m$  – teplota tání

$T_c$  – teplota krystalizace

$T_{cc}$  – teplota studené krystalizace

$x_c$  – krystalický podíl