VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2016 Bc. Eva Kubíčková

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

STRUKTURNÍ A MORFOLOGICKÁ CHARAKTERIZACE POLYAMIDOVÝCH SPON
STRUCTURAL AND MORPHOLOGICAL CHARACTERIZATION OF POLYAMIDE BUCKLES

DIPLOMOVÁ PRÁCE
MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR
Bc. Eva Kubíčková

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR
Ing. Radka Bálková, Ph.D.

BRNO 2016

Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno

Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	**FCH-DIP0924/2015**	Akademický rok: **2015/2016**
Ústav:	Ústav chemie materiálů	
Student(ka):	**Bc. Eva Kubíčková**	
Studijní program:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (N2820)	
Studijní obor:	Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808T016)	
Vedoucí práce	**Ing. Radka Bálková, Ph.D.**	
Konzultanti:		

Název diplomové práce:

Strukturní a morfologická charakterizace polyamidových spon

Zadání diplomové práce:

U polyamidových spon používaných k utahování popruhů určit, z jakého polyamidu jsou vyrobené a vysvětlit důvody ojedinělého praskání spon.

Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2016

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

Bc. Eva Kubíčková Student(ka)	Ing. Radka Bálková, Ph.D. Vedoucí práce	prof. RNDr. Josef Jančář, CSc. Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2016

prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.
Děkan fakulty

Abstrakt

Práce se zabývá strukturní a morfologickou charakterizací polyamidových spon, které slouží k upínání textilních řemínků, které byly vyrobené v pěti různých letech a z nichž některé spony vyrobené v roce 2000 a 2004 byly porušené. Cílem je určit, z jakého typu polyamidu jsou spony vyrobené a zjistit/navrhnout možnou příčinu praskání při používání. Spony byly charakterizované z hlediska struktury a složení pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací v módu úplného zeslabeného odrazu, diferenční kompenzační kalorimetrií, termogravimetrií a rentgenovou difrakční analýzou. Spony byly vyrobené z polyamidu 12. Porušené spony vykázaly vyšší teplotu tání, nižší teplotní stabilitu a vedle modifikace γ obsahovaly také modifikaci α, která je křehčí a pravděpodobně iniciuje praskání.

Abstract

The work deals with structrural and morphological characterization of polyamide buckles used to fasten webbins. The buckles were produced in five different years, a few of those produced in 2000 and 2004 were broken. The aime is to determine the type of polyamide and the cause of fracture of the buckles during using. The buckles were characterized in terms of structure and composition by Fourier-transform infrared spectroscopy in a mode of attenuated total reflaction, differential scanning calorimetry, thermogravimetry and X-ray diffraction. The buckles were made of polyamide 12. The broken buckles showed higher melting point, lower thermal stability and, in addition to γ modification it also contains α modification, which is more fragile and probably represents the cause of fracture.

Klíčová slova

Polyamid 12, krystalická struktura, modifikace γ a α diferenční kompenzační kalorimetrie, termická analýza, infračervená spektroskopie úplného zeslabeného odrazu, rentgenová difrakční analýza

Keywords

Polyamide 12, crystalline structure γ and α modification, differential scanning calorimetry, thermal analysis, infrared spectroscopy in a mode of attenuated total reflection, X-ray diffraction

KUBÍČKOVÁ E. *Strukturní a morfologická charakterizace polyamidových spon*. Brno:Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2016. Vedoucí bakalářské práce Ing. Radka Bálková, Ph.D.

Prohlášení

Prohlašuji, že tato diplomová práce je mým původním autorským dílem, které jsem vypracovala samostatně. Všechny zdroje, prameny a literaturu, které jsem při vypracování používala nebo z nich čerpala, v práci řádně cituji s uvedením úplného odkazu na příslušný zdroj.

Eva Kubíčková

Poděkování

Chtěla bych velmi poděkovat vedoucí mé diplomové práce Ing. Radce Bálkové, Ph.D. za její vedení, trpělivost a cenné rady, dále pak Ing. Petru Poláčkovi, Ph.D. za oponenturu a paní laborantce Janě Čížkové za pomoc při přípravě vzorků. Dále chci moc poděkovat mým nejbližším za obrovskou podporu při studiu.

OBSAH

1 Úvod 6
2 Teoretická část 7
2.1 Polyamidy 7
2.1.1 Odolnost (stárnutí) alifatických polyamidů 9
2.1.2 Odolnost vůči teplu 9
2.1.3 Odolnost vůči světlu a povětrnostnímu stárnutí 9
2.1.4 Typy alifatických polyamidů 10
2.1.5 Zpracování alifatických polyamidů 11
2.1.6 Použití polyamidů 12
2.1.7 Typy aromatických polyamidů 13
2.1.8 Mísitelnost polyamidů 14
2.2 Metody strukturní analýzy polymerů 15
2.2.1 Termogravimetrická analýza 15
2.2.2 Diferenciální kompenzační kalorimetrie 16
2.2.3 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací 17
2.2.4 Optická mikroskopie 19
2.2.5 Konfokální laserová rastrovací mikroskopie 19
2.2.6 Rentgenová difrakční analýza 20
3 Experimentální část 21
3.1 Materiál 21
3.2 Termogravimetrická analýza 21
3.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie 21
3.4 Infračervená spektrometrie v módu úplného zeslabeného odrazu 22
3.5 Termogravimetrická analýza-Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací 22
3.6 Rentgenová difrakční analýza 23
4 Výsledky a diskuse 24
4.1 Termická analýza 24
4.1.1 Termogravimetrická analýza 24
4.1.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie 26
4.2 Struktura a morfologie 31
4.2.1 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací 31

4.3 Spojení termogravimetrické analýzy s infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací 34
4.3.1 Rentgenová difrakční analýza 39
5 Závěr 44
6 Reference 45
7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK 47

1 Úvod

Studium složení a struktury polymerů je důležitým faktorem při charakterizaci známého i neznámého materiálu, protože složení a struktura řídí výsledné vlastnosti polymerních materiálů. K základní charakterizaci polymerů se využívají metody termické a strukturní analýzy, především diferenční kompenzační kalorimetrie, termogravimetrie, infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací, Ramanova spektroskopie a nukleární magnetická rezonance. V dnešní době jsou tyto metody nedílnou součástí každé laboratoře analýzy polymerů. Nalezneme je ve výzkumných ústavech a na vysokých školách i v laboratořích chemických či strojírenských firem včetně vzorkoven a zkušeben velkých mezinárodních firem. Výsledky kvalitativní a kvantitativní analýzy poskytují zpětnou vazbu k podmínkám výrobního procesu a zpracování plastů, umožňují posoudit míru stárnutí v závislosti na užitných podmínkách nebo identifikovat neznámý polymer; testy dlouhodobé, cyklické a zrychlené pak do jisté míry umožňují predikci chování materiálu v dlouhodobějším horizontu jeho následného používání. Žádná z testovacích metod ale není metodou absolutní, metody jsou k sobě často metodami doplňkovými. V případě identifikace neznámého materiálu nebo posouzení příčiny změny vlastností tak není možné použít jen jednu testovací metodu, vždy nejméně dvě.

Předložená diplomová práce se zabývá analýzou černých plastových spon vyrobených v pěti různých letech z polyamidu (PA), které slouží k upínání textilních řemínků, a z nichž některé spony vyrobené v roce 2000 a 2004 byly při používání v praxi porušené (celkem tři kusy). Cílem je zjistit z jakého typu PA jsou spony vyrobené a co je příčinou porušení při používání. Pro zjištění složení a struktury byly spony charakterizované metodou infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací v módu úplného zeslabeného odrazu, diferenční kompenzační kalorimetrií, termogravimetrií a rentgenovou difrakční analýzou (XRD). Některé neporušené spony byly sušené při 80 °C po dobu 4 nebo 5 h s cílem určit, jestli je před charakterizací spon tyto vhodné sušit. Pro XRD byly ze spon připravené tenké řezy o tloušťce do 500 nm s cílem zajistit rovinné vzorky. Metoda byla vybrána pro rozlišení strukturní modifikace α nebo γ a dále pro studium struktury materiálu některých spon po roztavení a prudkém zchlazení ve směsi vody a ledu a v kapalném dusíku. Tyto změny struktury byly provedené s cílem připravit vzorek s převažující amorfní strukturou, metodou XRD určit krystalický podíl a tento srovnat s hodnotou získanou na DSC analýze.

Diplomová práce je složena ze tří základních částí. První část se zabývá popisem základních typů polyamidů, jejich vlastnostmi, zpracováním a použitím a základními metodami termické a strukturní analýzy polymerů. Druhá, experimentální část, se zaobírá popisem testovaných spon, přípravou vzorků k testování a podmínkami testování. Třetí část shrnuje výsledky a na základě nich diskutuje možné příčiny porušování spon.

2 Teoretická část

2.1 Polyamidy

Polyamidy jsou polymerní látky s charakteristickou amidovou vazbou (–CONH–). Technicky významné jsou jak polyamidy alifatické, tak aromatické (aramidy).

Alifatické polyamidy jsou semikrystalické neprůhledné termoplasty s obsahem krystalické fáze 30 až 50 %. Za běžných podmínek jsou mléčně zakalené, houževnaté, s dobrými vlastnostmi a odolné opotřebení. Dobře tlumí nárazy a chvění [2]. Synteticky vyráběné polyamidy patří mezi tzv. konstrukční plasty, používané k výrobě namáhaných technických součástí. Vynikají vysokou mechanickou pevností při statickém a dynamickém namáhání, nízkým tečením i při dlouhodobém zatížení a použitelností v širokém rozsahu teplot [1]. Vysoká houževnatost, tvrdost, odolnost proti oděru a dobré elektroizolační charakteristiky jsou vlastnostmi, na nichž spočívá použití polyamidů jako objemových plastů i vláken. Mechanické vlastnosti jsou závislé na typu polyamidu, molekulové hmotnosti a obsahu vody. Polyamidy se identifikují názvem nebo symbolem (PA nebo Ny) a číselným údajem, který odpovídá počtu atomů uhlíku v monomeru použitých pro syntézu daného polyamidu [7].

V makromolekulách alifatických polyamidů se pravidelně opakuje amidová vazba. Alifatické polyamidy se liší počtem methylenových skupin (CH_2) mezi skupinami amidovými, na jejichž počtu závisejí vlastnosti polyamidů. Jejich lichý nebo sudý počet vnáší do produktu osobitý charakter právě tak, jako způsob situování amidových vazeb na koncích uhlovodíkových bloků. S tím úzce souvisí počet vodíkových můstků, které intermolekulárně spojují amidové skupiny. Jejich množství ovlivňuje krystalickou strukturu, bod tání, teplotu skelného přechodu (T_g), nasákavost, rozpustnost v různě koncentrované kyselině mravenčí za normální teploty (tabulka 1) a většinu dalších vlastností. Mimořádný vliv na vlastnosti polyamidů mají bloky rozvětvené, které vznikají kondenzací tri- a více funkčních polyaminů či polykarboxylových kyselin. Polyamid pak tvoří více méně rigidní, nerozpustná trojrozměrná síť. Vzhledem k relativně 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, talek, azbest a skleněná vlákna. Polyamidy mají úzký rozsah teplot tání a tuhnutí a relativně nízkou tavnou viskozitu ve srovnání s ostatními termoplasty [8].

Aromatické polyamidy (aramidy) se díky plně aromatické struktuře vyznačují výjimečnou tepelnou odolností, odolností vůči hoření a chemikáliím a mají ultravysokou pevnost a modul pružnosti. Aramidová vlákna, která netají (T_g od 250 do 400 °C), se proto používají pro výrobu ochranných obleků a rukavic. Aramidy mají dále uplatnění např. jako izolační filmy v letecké a vojenské technice a jako optická vlákna. Vyrábějí se z nich také neprůstřelné vesty. Podobně jako alifatické polyamidy, aramidy podléhají degradaci UV-záření, avšak dobře ovládají ionizačnímu záření.

Čím je vyšší symetrie a konformační tuhost strukturních jednotek, tím vyšší je teplota tání aramidu a modul pružnosti. To platí zvláště pro vysoké podíly struktur *para*. Čím nižší je symetrie, tím je lepší rozpustnost ve srovnatelných systémech rozpouštědel. Téměř všechny plně aromatické polyamidy vyžadují pro rozpuštění nebo zabránění vysrážení přítomnost anorganické nebo organické soli v amidovém rozpouštědle, méně rozpustné struktury jsou ale rozpustné i v dipolárních aprotických rozpouštědlech i bez přídavku LiCl, $CaCl_2$ aj [8].

Polyamidy se vyrábějí polykondenzací diaminů a dikarboxylových kyselin, polykondenzací aminokyselin a polymerací cyklických monomerů laktamů [7]. Z alifatických polyamidů, které se získávají polykondenzační reakcí, mají největší význam PA 66 (Nylon), PA 46 a PA 612, z polykondenzace kyselin je to PA 11 a polymerací laktamů PA 6 a PA 12. Aramidy se získávají polykondenzací chloridů aromatických dikarboxylových kyselin a aromatických diaminů především v roztoku, který je připravený pro zvlákňování. Mezi nejvýznamější aramidy patří poly(*m*-fenylenisoftalamid a poly(*p*-fenylentereftalamid) [8].

První syntetický polyamid byl vyroben v USA v roce 1938. Jednalo se o polyamid 66 – první syntetické vlákno na světě, které bylo vyrobeno přímo z uhlí, vody a vzduchu. Nylon měl okamžitý komerční úspěch. Nejdříve byl používán na štětiny kartáčů a podobné předměty. V roce 1940 byly na americký trh uvedeny dámské nylonové punčochy. Během druhé světové války byla nylonová vlákna široce využívána pro výrobu vojenských padáků [17].

Vlastnosti polyamidu se mění v závislosti na výchozích monomerech. Typické polyamidy jsou v tuhém stavu z 30 až 50 % krystalické a neprůhledné. Řetězové molekuly jsou propojovány vodíkovými můstky mezi amidovými skupinami. Jejich množství ovlivňuje krystalickou strukturu, bod tání, T_g a většinu dalších vlastností. Vysoká houževnatost, tvrdost, odolnost proti oděru a dobré elektroizolační charakteristiky jsou vlastnostmi, na nichž spočívá použití polyamidů jako plastů i vláken. Mechanické vlastnosti jsou závislé na typu polyamidu, molekulové hmotnosti a obsahu vody. Nasákavost je dána koncentrací amidových skupin. Čím vyšší je poměr skupin –CONH– a $–CH_2–$, tím větší je nasákavost změkčující účinek vody (tabulka 1). Vedle nasákavosti se jednotlivé typy liší výrazně bodem tání, T_g a rozpustností v různě koncentrované kyselině mravenčí za normální teploty [8].

Tabulka 1: Základní fyzikální vlastnosti nejvýznamnějších alifatických polyamidů v závislosti na poměru skupin –CONH– a –CH_2–[8]

Typ	Poměr –CONH– –CH_2–	Bod tání [°C]	T_g [°C]		Nasákavost [%]		Rozpustnost v kyselině mravenčí [%]
			Za sucha	Za mokra	Při 23 °C	Po uložení ve vodě	
PA 6	1 : 5	220	70	20	3	10	70
PA 66	1 : 5	264	80	35	2,8	9	80
PA 610	1 : 7	215	70	40	1,4	3,3	90
PA 612	1 : 8	210	60	40	1,2	3	90
PA 11	1 : 10	190	55	–	0,8	1,8	nerozpustný
PA 12	1 : 11	180	55	–	0,7	1,5	nerozpustný

2.1.1 Odolnost (stárnutí) alifatických polyamidů

2.1.1.1 Odolnost vůči chemikáliím

Nejslabším článkem polyamidového řetězce je amidová vazba. Většina destrukčních reakcí vyvolaných působením chemických činidel, je provázena jejím štěpením. Zvlášť snadno podléhá CO-NH vazba hydrolytickému štěpení v přítomnosti kyselin a alkálií [6]. Zvlášť omezená je odolnost při pH ≤ 4, proto není možné polyamidy vystavovat kyselému prostředí.

Díky přítomnosti vodíkových můstků jsou polyamidy náchylné k absorpci vody a to již při běžných teplotách. Voda působí jako plastifikátor, což má za následek změnu mechanických vlastnosti polyamidů (houževnatost, schopnost orientace apod.), dojít může i k bobtnání.

Objemové změny mohou vyvolat vnitřní pnutí, takže při styku s vodou může výrobek náhle prasknout. Silnostěnné výrobky je proto nutné temperovat při zvýšené teplotě a klimatizovat při příslušné vlhkosti.

Polyamidy jsou velmi odolné vůči organickým rozpouštědlům, rozpouštějí se jen v silně polárních rozpouštědlech, např. ve fenolech, chlorovaných fenolech, koncentrované kyselině mravenčí a dimethylformamidu [3].

2.1.2 Odolnost vůči teplu

V chování polyamidů vůči teplu jsou zásadní rozdíly závislé na typu polyamidu. V nepřítomnosti kyslíku jsou destrukčními produkty amoniak, oxid uhličitý, voda a další látky podle složení výchozího polyamidu. V přítomnosti kyslíku probíhá degradace polyamidů již při nižších teplotách a projevuje se zhoršením mechanických vlastností. Pokles pevnosti je způsoben trháním řetězců [4].

2.1.3 Odolnost vůči světlu a povětrnostnímu stárnutí

Polyamidy jsou polymery dosti citlivé vůči povětrnostnímu stárnutí. Společný účinek světla, kyslíku, vlhkosti a kysele reagujících látek obsažených v atmosféře způsobuje

výrazné zhoršení mechanických vlastností a změnu jejich barvy a tvorbu trhlin [4]. Odolnost proti povětrnostnímu stárnutí je hlavně závislá na relativní molekulové hmotnosti polymeru. Mezi jednotlivými typy polyamidů nejsou v odolnosti ke klimatickým vlivům technicky významné rozdíly. Zvýšení odolnosti polyamidu proti povětrnostnímu stárnutí lze dosáhnout pomocí směsi jodidu draselného a naftenátu meďnatého v množství 0,5 %. Velmi dobré stabilizační účinky jeví octan měďnatý a octan manganatý. Vysokou stabilizační účinnost mají aktivní saze. Polyamid s přídavkem 1 % kanálových sazí má pětkrát až osmkrát delší životnost než polymer nestabilizovaný [6].

Polyamidy jsou zvláště citlivé na fotooxidační degradaci, která je jedním z nejdůležitějších faktorů jejich povětrnostního stárnutí. Degradaci vyvolává také záření o vlnových délkách 250 až 290 nm. [4]

2.1.4 Typy alifatických polyamidů

2.1.4.1 PA 66

Monomery pro syntézu PA 66 jsou hexamethylendiamin a kyselina adipová (hexandikarboxylová). Pro získání dostatečného polymeračního stupně je nutno použít směs uvedených látek v ekvimolárním poměru. Ani za těchto podmínek ale nevznikne z celé násady jediná makromolekula – zabrání tomu rovnovážný charakter polykondenzace, stopové terminující nečistoty a nežádoucí boční reakce, např. dekarboxylace.

Regulaci délky makromolekul se zajišťují přídavkem monofunkčních kyselin či aminů (např. kyselina octová) [9].

PA 66 má podobné vlastnosti jako PA 6, ne však identické (má asi o 10 K nižší T_g než PA 6 a o cca 45 K vyšší teplotu krystalické fáze). Je pevný, ohebný, tuhý, odolný vůči otěru. V USA je představitelem polyamidů s názvem Nylon [9]. Je dlouhodobě použitelný v rozsahu -30 °C až 120 °C, je středně houževnatý. Vyrábí se z něj vlákna a fólie [8].

2.1.4.2 PA 11

Kyselina 11-aminoundekanová, která slouží pro výrobu PA 11, se připravuje z ricinového oleje. Kyselina 11-aminoundekanová se dobře připravuje i čistí. Samotná polykondenzace probíhá při teplotě 220 °C v inertní atmosféře, za míchání vzniká 0,4 až 0,6 % cyklického laktamu [8].

PA 11 je hydrofóbnější (tedy méně navlhavý) než polyamidy s menším počtem CH_2 skupin mezi skupinami amidovými [9]. PA 11 se například používá pro výrobu hydraulických a pneumatických hadic, plynovodů, surové ropy a práškových povlaků, teplotně použitelný do 120 °C [5].

2.1.4.3 PA 6

Cyklický 6-kaprolaktam slouží pro výrobu PA 6. Polymerace se uskutečňuje buď hydrolyticky, alkalicky nebo aniontově [8]. Při hydrolytické polymeraci je délka řetězce funkcí množství přidané vody, která se v závěrečných fázích odvádí (250–280 °C, snížený tlak). Nízkomolekulární složky se odstraňují vakuovou destilací, event. extrakcí horkou vodou. Při vysokých konverzích roste počet rozvětvených makromolekul event. počet větví

na řetězcích. Polymeraci lze provést v reaktorech složitých tvarů (formách) i velkých blocích [8, 9]. Výrobky z PA 6 mají malé vnitřní pnutí, pokud vznikaly při teplotách pod bodem tání poly(ε-kaprolaktamu).

PA 6 je částečně krystalický (~50 %), tuhý a houževnatý. Při protahování tělesa z PA 6 (dloužení) mají jeho makromolekuly tendenci zmenšit úhel svých os se směrem napětí – orientují se. PA 6 je proto typický vláknotvorný materiál. Vlákna tvoří značný díl z něj vyráběných produktů. Dalšími výrobky jsou struny, fólie a strojní součásti. Je známy pod obchodními názvy Nylon 6, Silon, Kapron, Ultramid [9].

2.1.4.4 PA 610

Polyamid 610 se vyrábí z hexamethylendiaminu a kyseliny sebakové. Je hydrofobnější než PA 66 a proto má vyšší tuhost za mokra. Je trvale použitelný do 120 °C, vyrábí se převážně k výrobě štětin pro kartáčnictví [8].

2.1.4.5 PA 12

Hydrolytickou polymerací lauryllaktam se při teplotách nad 260 °C vyrábí PA 12. Jelikož je rovnováha při reakci posunuta silně doprava, je výtěžek PA 12 téměř 100% [9]. Používá se na technické součásti, které se vyznačují vyšší houževnatostí, dobrými kluznými vlastnostmi, odolnosti proti opotřebení a dobrou vlastnosti proti korozi za napětí. Je použitelný v rozsahu teplot od –70 °C do 80 °C [8].

Nadmolekulární struktura polyamidu 12

U polyamidů lze pozorovat vznik dvou fázi a to α nebo γ fáze. PA 12 je semikrystalický polymera běžně se vyskytuje v γ fázi, která je stabilnější, α modifikace je křehčí. Bylo zjištěno, že α fáze vzniká za vysokých tlaků a nižších teplot. Polyamid 12 má nižší teplotu tánípokud se nachází v α modifikaci. Okolo bodu tání PA 12 (165 °C) se α struktura mění v γ strukturu. Zatímco přeměna γ modifikace na α nebyla prokázána [27]. Modifikace α je vysokoteplotní stabilní krystalická fáze. Po ochlazení dochází k přeměně do hexagonální γ fáze [28].

2.1.5 Zpracování alifatických polyamidů

Alifatické polyamidy lze zpracovat všemi postupy obvyklými pro termoplasty a zvlákňovat z taveniny. Mezi nejvýznamnější postupy patří vstřikování a vytlačování, zpracování na fólie a monofily, které lze dále svařovat, lepit, potiskovat i pokovovat. Polyamidové plasty jsou zpracovávany ze 74 % vstřikováním, 22 % vytlačováním, zbytek litím a ostatními postupy.

Zvlákňování polyamidů protlačováním taveniny tryskami je relativně snadné, protože se při teplotách tavení nerozkládají a tavenina má vyhovující viskozitu. Vzniklé vlákno se pak dlouží a praním zbavuje monomeru. Pro výrobu polyamidových vláken je velice rozšířené zvlákňování z taveniny, protože se při tavení polyamidy nerozkládají a lze u nich snadno dosáhnout vyhovující viskozity taveniny. Velkou předností zvlákňování z taveniny jsou větší odtahové rychlosti, nevýhodou je poměrně složité a materiálově náročné zpracovatelské zařízení, protože z taveniny se polymery zvlákňují při vysokých teplotách (většinou nad 220 °C) a v neoxidující atmosféře.

Během zvlákňovacího procesu dochází k rozkladu polymeru na plynné produkty a ty pak způsobují ve vláknech tvorbu bublin. Tento jev se odstraňuje použitím přetlaku před zvlákňovací tryskou. Když vlákno opustí trysku, ochlazuje se přímo za ní vzduchem nebo vodou, aby se zabránilo vzniku příliš velkých krystalů, které by zhoršovaly jeho kvalitu. Polyamidová vlákna je nutné během vzdušného chlazení kondicionovat vodní párou na určitou stálou vlhkost, aby vlákna nepřijímala vzdušnou vlhkost a to až do procesu navinutí na cívku. Hodnota vlhkosti se pohybuje kolem 5 % [10].

Jak již bylo řečeno výše, polyamidy se zpracovávají také vstřikováním nebo vytlačováním dále pak litím, lisováním, sintrováním a to především PA 6 a PA 66, polyamidy lze rovněž obrábět. Zvláštní postavení mají technologie využívající vysoké rychlosti aniontové polymerace, která dovoluje spojit do jednoho technologického celku polymeraci a tváření výrobku, tzv. polymerační odlévání (monomer casting) ve statických nebo rotujících formách, reakční injekční vstřikování (RIM) a extruze. Tyto technologie umožňují výrobu rozměrných výrobku různých tvarů, jako desek, trubek, ozubených kol i nádrží na pohonné hmoty [7].

2.1.6 Použití polyamidů

Polyamidy se používají pro výrobu vláken i jako objemové plasty. Nylony se řadí mezi nejdůležitější nejen pro své výjimečné vlastnosti ale i pro objemem celosvětové roční produkce přes 7 Mt (na PA 6 připadá cca 55 %, na PA 66 cca 40 %) [7]. Vstřikované výrobky jsou určeny pro elektrotechnický průmysl (21 %), vozidla (30 %), strojírenství (10 %), stavebnictví (5 %) a další odvětví (8 %). Vytlačované výrobky slouží jako fólie (11 %), polotovary (4 %), monofily (4 %) a další výrobky (3 %). Fólie slouží převážně pro balení potravin (salámu, masa, sýru, uzených ryb aj.), neboť výborně brání přístupu kyslíku. Pro zvýšení houževnatosti se vyrábí směsi, např. PA 66/ABS 50 : 50 (např. *Triax* firmy Monsanto, USA) [8].

Z polyamidů se dále vyrábějí kluzná ložiska a ozubená kola pro provoz bez mazání (výhodné v textilním a potravinářském průmyslu, kde by mazivo znečišťovalo výrobky), šrouby, pojistné matice, řemenice, kladky, kluzná obložení rukojetí, kliky a závěsy. Vysokou pevnost a dobrou rozměrovou stabilitu má polyamid plněný skleněnými vlákny (dá se vstřikovat, ale nesmí se obrábět, protože by přeřezaná skleněná vlákna způsobovala velký otěr při provozu součásti). Vhodný je na kryty ručních elektrických vrtaček, rotory ventilátorů stejně tak pro tepelně mechanicky namáhané vnější součásti automobilových motorů a další součásti pod kapotou. Významným výrobkem jsou polyamidová vlákna, jak jemné textilie (silon, nylon), tak rybářské vlasce, tak struny. Vyrábějí se z nich textilie všeho druhu (i míchané s přírodními vlákny), lana, vyztužující kordy do pneumatik, fólie, hnací řemeny a dopravní pásy [2].

2.1.7 Typy aromatických polyamidů

2.1.7.1 Poly(m-fenylenisoftalamid)

Poly(*m*-fenylenisoftalamid) se připravuje buď emulzní polykondenzací za míchání roztoku dichloridu kyseliny isoftalové v tetrahydrofuranu či cykloheaxanonu s roztokem *m*-fenylendiaminu ve vodném 5 až 10 % roztoku Na_2CO_3, nebo polykondenzací obou monomerů v roztoku dimethylacetamidu při −10 °C. Roztoková polykondenzace má v praxi větší význam, neboť se jí získá přímo roztok vhodný pro zvlákňování. Při suchém zvlákňování je třeba z vlákna odstranit sůl, při mokrém difunduje většina soli do lázně. Vlákna obsahující zbytky soli mají horší vlastnosti [8].

Polymer se nerozpouští ve většině organických rozpouštědel. Za normální teploty se rozpouští v koncentrované kyselině sírové a kyselině chlorsulfonové, za tepla v dimethylacetamidu za přídavku 3 % $CaCl_2$. Z tohoto rozpouštědla se také zvlákňuje. Netaje, teprve nad 370 °C se rychle rozkládá. Nedá se proto zpracovávat vstřikováním nebo vytlačováním, ale pouze lisováním. Je trvale tepelně odolný v rozmezí 200 až 250 °C. Modul pružnosti je čtyřikrát větší než u PA 66. Vlákna slouží jako tepelně i hydrolyticky odolný filtrační materiál, pro nehořlavé oděvy a zejména pro výrobu speciálního elektroizolačního papíru natíraného polyimidovým lakem, který se používá pro izolace při teplotách 180 °C a vyšších. Ve formě papíru je materiál použitelný po 40 h při 300 °C, 1 400 h při 250 °C a 10 000 h při 180 °C.

Poly(*m*-fenylenisoftalamid) se vyrábí v USA (firma DuPont, označení *Nomex*) a v Japonsku (firma Teijin, označení *Conex*) [8].

2.1.7.2 Poly(p-fenylentereftalamid)

Příprava poly(*p*-fenylentereftalamidu) spočívá v reakci *p*-fenylendiamidu s dichloridem kyseliny tereftalové v prostředí směsi hexamethylfosforamidu $PO[N(CH_3)_2]_3$ a N-methylpyrrolidonu (v poměru 2 : 1) při −10 °C. I když je polymer vysoce krystalický, netaje – za vysokých teplot uhelnatí, podobně jako poly(*m*-fenylenisoftalamid) je samozhášivý, má ale značné vyšší modul pružnosti a vyšší pevnost. Modul pružnosti vláken je schopný konkurovat oceli a E-sklu .

Polymer ve formě vláken vyrábí od roku 1973 firma DuPont pod obchodním názvem Kevlar. Kevlarová vlákna mají při 260 °C pevnost v tahu jako běžná textilní vlákna při pokojové teplotě. Již dlouho se tato vlákna používají k vyztužování pneumatik, hadic, dopravních pásů, kabelů a řemenů, dále se používají jako tkané textilie pro letectví a kosmonautiku. Spojkové obložení pro automobily zesílené Kevlarem používají přední světoví výrobci automobilů. Termoplasty vyztužené aramidovými vlákny představují novou generací konstrukčních materiálu [8]. Je to polymer vysoce krystalický, jeho vlákna mají po orientaci větší pevnost než ocelové drátky stejného průřezu. Jsou z něj vynikající kordy v pneumatikách. Je cennou složkou (vyztužující) některých kompozitů [9].

2.1.8 Mísitelnost polyamidů

Směsi alifatických polyamidů jsou velmi vzácné. Význam má směs PA 48/PA 66 a PA 66/PA 6. Mísení je možné díky téměř stejnému počtu methylenových jednotek mezi amidovými skupinami. Polyamidy se dále směsují s dalšími polymery, např. PA 6 nebo PA 6,6 se polystyrenem, polypropylenem (PP) a akrylonitrilbutadienstyrenem (ABS) [5].

Vzhledem k reaktivitě polyamidů s Lewisovými kyselinami, jsou polyamidy vhodné k mísení se všemi materiály patřícími do skupiny spotřebních, technických a speciálních polymerů. Existuje spousta směsí PA s elastomery, termoplasty a méně často reaktoplasty. Mísením PA s elastomery, dokonce, i když PA je ve směsi minoritně zastoupený, se dosahuje zpevnění. Většina směsí PA s reaktoplasty byla vyvinuta pro snížení viskozity a tím zlepšení zpracovatelnosti PA. Dalšími důvody jsou zvýšení modulu a rázové houževnatosti [23].

Mísitelnost polyamidů a stejně tak jako jiných polymerů se popisuje pomocí změny Gibbsovy volné energie ΔG a říká, že systém je mísitelný, je-li změna Gibbsovy volné energie záporná.

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \qquad 1.1$$

kde ΔH_M a ΔS_M jsou směsovací entalpie a entropie.

Binární polymerní směs popisuje Flory-Hugginsův vztah, a jeho úprava, pro molární Gibbsovu volnou energii:

$$\frac{\Delta G_M}{RTV} = \frac{\varphi_1}{V_1}\ln\varphi_1 + \frac{\varphi_2}{V_2}\ln\varphi_2 + \frac{\chi_{12}}{V_1}\varphi_1\varphi_2 \qquad 1.2$$

$$\Delta G_M = RTV\left(\frac{\varphi_1}{V_1}\ln\varphi_1 + \frac{\varphi_2}{V_2}\ln\varphi_2\right) + B_{\varphi 1\varphi 2} \qquad 1.3$$

$$\frac{\chi_{12}}{V_1} = \dot{\chi}_{12};\ B = \frac{\chi_{12}RTV}{V_1}$$

Kde index 1 se používá pro rozpouštědlo a index 2 pro polymer. φ_i je objemový zlomek složky i, V_i je molární objem složky i, B je binární interakční parametr. První dva členy rovnice vyjadřují kombinační směšovací entropii, zatímco třetí člen vyjadřuje směšovací entalpii. U polymerních systému je V_i vysoké obrovské. To znamená, že po dosazení nabyde entropická složka zanedbatelně malých hodnot a proto rozhodujícím faktorem pro mísitelnost nebo nemísitelnost systému se stává entalpická, respektive třetí člen Flory-Hugginsonovy rovnice [5, 23].

2.2 Metody strukturní analýzy polymerů

2.2.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrická analýza (TGA) slouží k měření hmotnosti nebo změny hmotnosti vzorku jako funkci teploty nebo času. Ke změnám hmotnosti vzorku dochází během sublimace, vypařování, rozkladu, chemické reakce a při magnetických a elektrických přeměnách. Klíčovými faktory jsou výběr měřící atmosféry (dusík, vzduch) a podmínky přítomné v komoře (rychlost ohřevu, průtok inertního plynu), kde je umístěn vzorek. Měření
se provádí na termogravimetrickém analyzátoru nebo termováhách, přičemž je pevný vzorek umístěný v pánvičce, která slouží jako nosič vzorku.

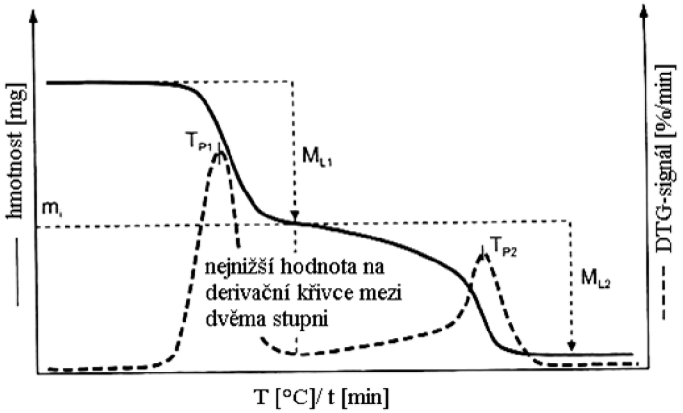
Termováhy detekují sílu, která udržuje stav hmotnostní nuly pomocí elektromagnetické silové zpětné vazby. Uspořádání může být vertikální nebo horizontální [11].

Výstupem měření je závislost změny hmotnosti na teplotě a času – TGA křivka. Její charakter může být vícestupňový a přechody mezi těmito stupni ve změnách hmotnosti je často nevýrazný. K jejich odlišení slouží derivovaná křivka. Bodem odlišení je teplota odpovídající nejnižší hodnotě úbytku hmotnosti mezi dvěma kroky (bod M_{LI} na obr. 1) [11].

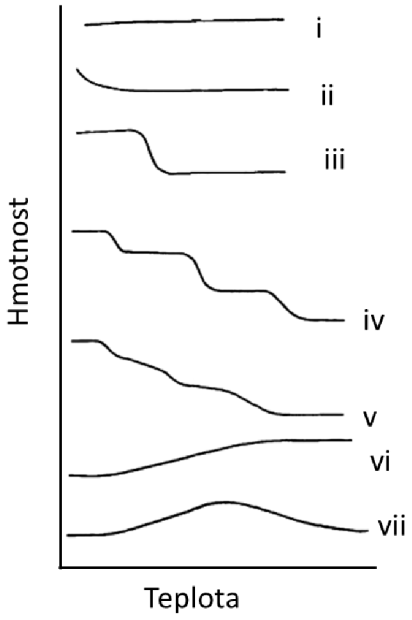
Standardně se TGA křivka znázorňuje v procentech původní hmotnosti (výhoda vzájemného porovnání výsledku z jiných experimentů) vůči teplotě.

Na TGA křivce pozorujeme:

- oblasti změn hmotnosti (úbytek, nárůst)
- oblast beze změny hmotnosti (oblast termické stability)
- dílčí hmotností úbytek (%, g)
- celkový hmotnostní úbytek (%, g)



Obr. 1: Závislost změny hmotnosti na teplotě/času [11]



Obr. 2: Typy rozkladných křivek při TGA analýze [12]

Součet všech dílčích hmotnostních úbytků daného termického rozkladu se pak rovná hmotnostnímu úbytku celkovému [12].

Obr. 2 ukazuje základní typy termogravimetrických křivek. Křivka (*i*) ukazuje takový případ, kdy ve vzorku neprobíhá žádný děj, nebo probíhá takový děj (tání, polymerizace), který není doprovázen změnou hmotnosti. Křivka (*ii*) znázorňuje úbytek hmotnosti, je typických pro ztrátu vlhkosti a desorpci.

Křivka (*iii*) je příkladem termického rozkladu probíhajícím v jednom kroku, který charkterizuje termicky stabilní výchozí látku a finální produkt termického rozkladu.

Na křivce (*iv*) vidíme situaci, kdy termický rozklad probíhá ve více krocích, přičemž ty jsou vždy odděleny platy (termicky stabilní výchozí látka, meziprodukty a finální produkt termického rozkladu).

Křivka (*v*) reprezentuje podobný termický rozklad probíhající ve více dílčích krocích, nicméně ty již nejsou oddělené platy odpovídajícími výchozí studované látce a finálnímu produktu termického rozkladu.

Na TGA – křivkách lze pozorovat jak hmotnostní úbytky, tak i nárůst hmotnosti (křivka *vi*). To bývá způsobeno reakcí studované látky s plyny v komoře vzorku.

Na křivce (*vii*) pozorujeme nepříliš častý případ, kdy se produkt oxidace při dalším zvýšení teploty rozkládá (např. stříbro se oxiduje na AgO, které se při vyšších teplotách rozkládá zpět na prvky [12].

Sledování rozkladných procesů během termogravimetrické analýzy podá informaci o rozkladných procesech, umožňuje stanovení obsahu vody nebo jiných nízkomolekulárních látek, např. olejů, plastifikátorů, povrchové úpravy plniva nebo výztuže a rovněž slouží k určení obsahu plniv nebo výztuže ve zkoumaném materiálu [11].

2.2.2 Diferenciální kompenzační kalorimetrie

Diferenciální kompenzační kalorimetrie (DSC) je jedna z metod termické analýzy. Její princip je založen na měření změny dodané respektive uvolněné tepelné energie, přestože je teplota měřeného vzorku a referenčního vzorku udržována na stejné hodnotě. Pomocí DSC se určuje především teplota a měrné skupenské teplo fázové změny.

Při stanovení tepelných vlastností pomocí DSC se vychází ze vztahu

$$\Delta H = KA \tag{1.4}$$

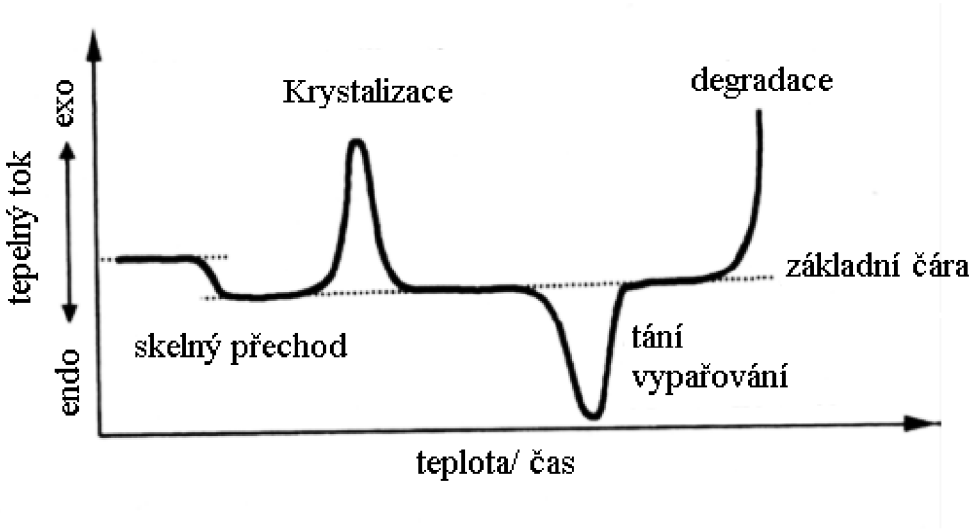
kde ΔH je skupenské teplo (entalpie) tání čisté látky, K je kalorimetrická konstanta závislá na teplotě tání čisté látky a A je plocha pod respektive nad DSC křivkou.

Vlastní měření začíná umístěním velmi malého množství (mg) měřeného vzorku na jednu pánvičku diferenčního kompenzačního kalorimetru. Na druhou pánvičku je umístěn referenční vzorek o známé tepelné kapacitě mimo teplotní interval měření. Do měřícího programu příslušného diferenčního skenovacího kalorimetru je třeba zadat teplotní režim (chlazení nebo ohřev), teplotní interval, rychlost teplotního režimu a počet

měření respektive cyklů. Měření se provádí v inertní atmosféře (dusík, argon) nebo v oxidační atmosféře (kyslík), přičemž měření v oxidační atmosféře slouží k určení oxidační stability.

Pro metodu DSC existují dva typy kalorimetrů, kalorimetr s tepelným tokem, u kterého se měří teplota vzorku a referenčního materiálu a tepelný tok se počítá z rozdílu teplot. Kalorimetr s kompenzací výkonu, kde se měří přímo tepelný tok.

Výstupem z měření je DSC křivka, tedy závislost tepelného toku na teplotě a času. Pokud dojde k fyzikální přeměně nebo chemické reakci projeví se to jako odchylka tepelného toku od základní čáry. Základní čára charakterizuje stav, kdy nedošlo k žádné entalpické nebo fázové přeměně. Na DSC křivce lze pozorovat fázové přechody, jako jsou změna skupenství (vypařování, tání), krystalizace, skelný přechod [12].



Obr. 3: Kalorimetrický křivka znázorňující tepelně zabarvené základní přechody fyzikální a chemické přeměny materiálů [11]

Metoda DSC nachází velmi široké uplatnění v oblasti charakterizace polymerů. Pomocí diferenční kompenzační kalorimetrie je možné zjistit průběh entalpických přechodů testovaných vzorků a určit charakteristické teploty těchto přechodů, především teplotu tání (T_m), teplotu krystalizace (T_c) a teplotu skelného přechodu (T_g), které nepřímo vypovídají o nadmolekulární struktuře a napomáhají k identifikaci polymerů. Dále je možné určit stupeň krystalinity, stanovit měrnou tepelnou kapacitu a lze studovat degradaci a stárnutí polymerů a faktory, které tyhle procesy ovlivňují.

2.2.3 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací zaznamenává absorpci infračerveného záření při průchodu vzorkem v závislosti na vlnové délce. Jedná se o analytickou metodu používanou k identifikaci neznámých organických a polymerních materiálu. Dále umožňuje kontrolovat kvalitu a konzistenci vzorku nebo určit množství jednotlivých složek ve směsi a identifikovat případné nečistoty či příměsi. K určení složení je nejvhodnější metodou v módu úplného zeslabeného odrazu (FTIR-ATR). Díky této

metodě můžeme určit funkční skupiny a typy vazeb přítomných ve vzorcích pevných a kapalných materiálů [13].

Vzorek podrobený FTIR analýze může být v pevném, kapalném i plynném skupenství. Pro měření pomocí FTIR analýzy jsou využívány transmitanční nebo reflektační metody. Transmitační metoda je založena na průchodu paprsku vzorkem. Kapalný vzorek je umístěn do kyvety, jejíž okénka jsou z chloridu sodného. Pevný vzorek je pro analýzu potřeba namlet v malém množství s přídavkem bromidu draselného, která slouží jako nosná látka. Poté je tato směs slisována do tablety, která je umístěna do držáku umožňujícím transmitaci paprsku. Při reflektanční technice ATR se záření odráží od vzorků a proniká pouze do hloubky několika mikrometrů vzorku [14].

Při měření pomocí FTIR je potřeba odstranit vliv prostředí a přístroje na měření. Vzhledem k tomu je nezbytné provést měření bez umístění vzorku, čímž zjistíme frekvenční spektrum prostředí, jež může být následně srovnáno se spektrem měřeného vzorku. Tímto postupem lze získat frekvenční spektrum pouze daného vzorku bez dalších vlivů. Měření frekvenčního spektra prostředí může být provedeno pouze jednou pro více měření spekter vzorků, jelikož toto spektrum je charakteristické pro přístroj samotný a určitou měřicí atmosféru [19].

Princip

Princip této metody je založený na interakci infračerveného záření o vlnové délce λ v rozsahu 0,78–1000 μm (což odpovídá vlnočtu $\bar{\nu}$ 13000–10 cm^{-1} se vzorkem. Část záření je vzorkem absorbována a část záření vzorek propustí. Pro popis absorbovaného záření a proniklého záření se zavádí veličiny absorbance a transmitace. Trasmitace je určena podílem intenzity jeho záření, které prošlo vzorkem (I) k intenzitě, k intenzitě záření vydávaného zdrojem (I_0). Absorbance A je vyjádřena dekadickým logaritmem z převracené hodnoty transmitance. Výsledné spektrum zobrazuje závislost energie (v případě transmitance vyjádřená v procentech, absorbance je bezrozměrná) na vlnové délce záření [15].

$$T = \frac{I}{I_0}[\%] \tag{1.5}$$

$$A = -\log\frac{1}{T} \tag{1.6}$$

Každá látka nebo materiál má své charakteristické spektrum. Díky této skutečnosti můžeme infračervenou spektometrii využívat k identifikaci vzorku, přičemž nejdůležitější je pásmo o vlnočtu 1500–400 cm^{-1}, které se nazývá oblast otisku palce. Pomocí kvalitativní identifikace materiálu je infračervené spektrum neznámé látky porovnáno se spektry známých materiálu, které jsou uložené v databázích (tzv. knihovnách spekter). Kvantitativní analýza není příliš častá, ale lze ji provést k určení koncentrace jednotlivých složek materiálu. Jejich množství je zjištěno z velikosti oblasti pod křivkou spektra. Kalibrace této metody se provádí určením koncentrace ze standartní křivky spektra se známou koncentraci [16].

Spojení infračervené spektrometrie a termogravimetrické analýzy

V dnešní době je při výzkumu hojně využívána kombinace infračervené spektrometrie a termogravimetrické analýzy. Spojení těchto dvou technik poskytuje významné informace nejen o průběhu termického rozkladu vzorku, ale umožňuje rychlou a efektivní kvalitativní a kvantitativní analýzu vznikajících plynů. Kombinace TGA křivek a infračervených spekter získaných v průběhu experimentu poskytuje výjimečný pohled na složení a vlastnosti vzorku [26].

2.2.4 Optická mikroskopie

Optická světelná mikroskopie je jednoduchá zobrazovací metoda, která nachází široké uplatnění v průmyslových, výzkumných, ale i klinických laboratořích, právě pro svou relativní nenáročnou na přístrojové vybavení, tak i snadné ovládání. Slouží pro zobrazení a hlavně zvětšení (přiblížení) širokého spektra barevných i nebarevných materiálů (rostlinné a živočišné buňky, horniny, vlákna, polymery, stavební materiály).

Optický mikroskop umožňuje rozeznat struktury, které nejsou viditelné pouhým okem. Skládá se z osvětlovací části (zdroj světla, kondenzor, clona), mechanické části (podstavec, stojan a stolek s křížovým posunem) a optické části – objektivů a okulárů. K zobrazení se využívá viditelná část spektra (o vlnové délce 420–760 nm). Světelný mikroskop umožňuje zvětšit obraz vzorku až tisíckrát a rozlišit detaily až na úrovni 0,2 μm. Toto omezení je dáno vlnovou povahou světla, tedy ani v případě použití kvalitnějších čoček se rozlišovací schopnost nezlepší. Pro kvalitní zobrazení preparátu je potřeba, aby jim procházelo světlo, které se dále soustředí na vzorek pomocí kondenzoru. Objektiv tvoří soustava čoček s velmi krátkou ohniskovou vzdáleností, která vytváří skutečný, převracený a zvětšený obraz objektu, ten se promítá mezi ohnisko okuláru a okulár. Okulárem je pak tento obraz pozorován zdánlivě zvětšený. Výsledný obraz je tedy zdánlivý, zvětšený a převracený.

Optický mikroskop umožňuje měřit s několika různými kontrastními metodami. Pozorování ve světlém poli patří mezi základní a nejjednodušší zobrazovací metody. Světlo prochází vzorkem nebo je od něj odraženo, při tom nejsou měněny jeho vlastnosti použitím polarizačních nebo jiných filtrů. Používá se u barevných nebo přirozeně pigmentovaných preparátů s vysokým kontrastem. Zobrazování vzorků v tmavém poli zvyšuje kontrast snímaného objektu, a proto je vhodné pro průhledné nebarevné preparáty, např. živé buňky. Do objektivu vstupuje pouze světlo, které interakcí se vzorkem pozměnilo směr šíření (zorné pole je tmavé a objekty září na temném pozadí) [20, 21, 22].

2.2.5 Konfokální laserová rastrovací mikroskopie

Konfokální laserová mikroskopie je optická zobrazovací metoda, která má řadu výhod jako jsou výborný kontrast a rozlišení. Nutná není ani potřebná speciální příprava vzorku díky velkému rozsahu zvětšení. Metoda využívá optickou soustavu čoček a bodový rastr monochromatického paprsku. Díky tomuto principu lze získat 3D zobrazení povrchu. Laser rastruje nejčastěji v ose X-Y, a u jednoduchých typů v ose X a u mikroskopů

určených pro biologii v ose X-Y-Z. Pozorování se prování za laboratorní teploty a atmosférického tlaku [20].

2.2.6 Rentgenová difrakční analýza

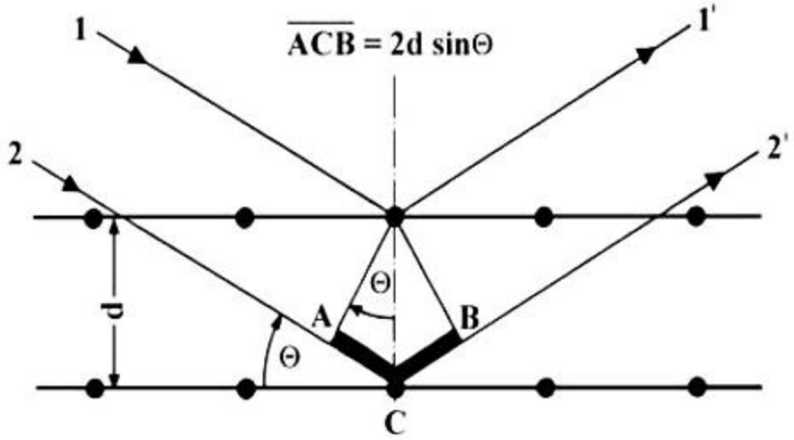
Rentgenová difrakce je technologicky vyspělá, nedestruktivní metoda pro analýzu široké škály materiálu zahrnující tekutiny, minerály, polymery, katalyzátory, plasty, tenké vrstvy, keramické materiály, solární články a jiné. Rentgenová difrakční analýza (XRD) je nepostradatelná metoda pro výzkum a charakterizaci materiálů. Příklady aplikací zahrnují kvalitativní a kvantitativní fázovou identifikaci, krystalografii, určování struktury a relaxace. Dopadá-li na krystal monochromatický svazek rentgenových paprsků (takový, který má jen jednu vlnovou délku), rozptyluje se na atomech do všech směrů uvnitř krystalu.

Protože jsou atomy v krystalu pravidelně uspořádány, vybuzené rozptýlené sekundární záření se interferencí (skládáním) v některých směrech zesiluje a produkuje tzv. difraktované záření. Princip tohoto děje vystihuje Braggův zákon:

$$2d\sin\theta = n\lambda \qquad 1.8$$

kde d je mezirovinná vzdálenost, θ je úhel dopadu rentgenového svazku, n je řád difrakce a λ je vlnová délka rentgenového záření.

Výstupem z měření je závislost intenzity difrakce na úhlu 2θ, což je úhel mezi dopadem a odrazem rentgenova záření.



Obr. 4: Schéma difrakce rengtgenova záření na rovinách atomů [25]

Látky, které jsou analyzované XRD metodou je nutné převést do velmi jemného práškovitého stavu. Velikost částic by měla být nejméně pod 0,063 mm. Takto upravený vzorek se vloží do tzv. nosiče vzorku (plošná formička obdélníkového tvaru). Povrch vzorku v nosiči se zarovná do jedné roviny přitlačením krycího sklíčka. Vzorek se převádí do práškovitého stavu, protože malý objem látky obsahuje velké množství mikroskopických zrn (krystalitů) nejrůzněji orientovaných [24].

3 Experimentální část

3.1 Materiál

Černé plastové spony používané k utahování textilních popruhů, neporušené a prasklé, vyrobené vstřikováním polyamidu v průběhu let 1998–2014. Neporušené spony pochází z let 1998, 2000, 2002, 2004, 2006 a 2014, porušené spony z let 2000 a 2004. Porušená spona z roku 2000 byla jedna, z roku 2004 byly dvě (označení 2004-lomA, 2004-lomB). Tyto spony praskly v průběhu používání v praxi. Neporušené spony používané nebyly. Podrobnější informace o výrobě nejsou známé.

Spony byly testovány metodou infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací v módu úplného zeslabeného odrazu (FTIR-ATR), diferenční kompenzační kalorimetrií (DSC), termogravimetrií (TGA) a rentgenovou difrakční analýzou (XRD) s cílem identifikovat materiál, ze kterého byly vyrobené. Materiál spon z roku 2000, porušené i neporušené, byl testovaný na přístrojovém komplexu TGA-FTIR s cílem analyzovat rozkladné plyny vzniklé při rozkladu. Vzorky k TGA, DSC FTIR-ATR a TGA-FTIR analýze byly připravené z dodaných spon vždy uříznutím/ukrojením potřebného množství a velikosti. Materiál neporušených spon byl měkký, materiál porušených spon křehký. U porušených spon 2004-A a 2004-B byl měřený jak materiál v místě lomu, tak materiál diagonálně vzdálený od místa porušení. Takový vzorek byl označený jako protimísto (tabulka 2). Na základě výsledů z TGA analýzy byly neporušené spony z roku 1998, 2000 a 2014 sušené při 80 °C a charakterizovány metodou TGA a DSC s cílem zjistit, zda je vhodnější spony před analýzou sušit. Pro XRD analýzu byly ze spon 2000 a 2004, porušené i neporušené, připravené tenké řezy o tloušťce do 500 nm s cílem zajistit vzorky s rovným povrchem. Metodou XRD byly analyzovány také vzorky po DSC a vzorky vzniklé po roztavení na vzduchu (zabalené v alobalu) a zchlazení ve směsi vody a ledu a v kapalném dusíku s cílem charakterizovat změnu struktury. Roztavení a prudké zchlazení vzorků bylo provedeno s cílem připravit vzorky s převažujícícm amorfním podílem a metodu XRD stanovit krystalické podíl. Tento pak srovnat s hodnotou získanou z DSC analýzy.

Označení studovaných spon pro charakterizaci TGA a DSC je uvedeno v tabulce 2.

3.1 Termogravimetrická analýza

Teplotní stabilita testovaných spon byla stanovena z rozkladných křivek při ohřevu vzorků (9–12 mg) rychlostí 10 °C/min v inertní dusíkové atmosféře (60 ml/min) na přístroji Q500, TA Instruments z laboratorní teploty do 650 °C. Protože u většiny spon nedošlo k rozkladu beze zbytku, a černá barva spon poukazuje na možný obsah sazí, byly vzorky dále ohřívané v atmosféře vzduchu do 750 °C rychlostí 10 °C/min.

3.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Z každé spony byl uříznutý kousek o hmotnosti 10–12 mg, který byl zalisovaný do standartního hliníkového nosiče vzorků a proměřený na kalorimetr 204 F1, Netzsch, v inertní atmosféře dusíku (40 ml/min). Vzorek spony byl ohřát rychlostí 10 °C/min na

220 °C s výdrží 10 min, poté ochlazen na 0 °C a znovu ohřát stejnou rychlostí 10 °C/min na 220 °C. Vzorky porušených spon byly ohřáty až do teploty 250 °C. Pro výpočet krystalického podílu bylo pro PA 12 počítáno s hodnotou rovnovážného tepla tání 246 J/g [11].

Tabulka 2: Označení testovaných spon pro charakterizaci TGA a DSC

Rok výroby spon a další značení	Informace o sponě
1998	neporušená
1998-A sušená	neporušená, sušená 4 h při 85 °C (odříznutý kousek)
1998-B sušená	neporušená, sušená celá 5 h při 85 °C
2000	neporušená
2000-lom	porušená
2000-sušená	neporušená, sušená 5 h při 85 °C
2002	neporušená
2004	neporušená
2006	neporušená
2014	neporušená
2004-lomA	porušená, spona jedna
2004-lomA-protimísto	porušená, vzorek odebrán z místa naproti prasklého místa sponyA
2004-lomB	porušená, spona druhá
2004-lomB-protimísto	porušená, vzorek odebrán z místa naproti prasklého místa spony B
2014-sušená	neporušená, sušená 5 h při 85 °C

3.3 Infračervená spektrometrie v módu úplného zeslabeného odrazu

Měření bylo provedeno na spektrometru Tensor 27, Bruker s použitím diamantového krystalu ve spektrální oblasti 4000–600 cm^{-1} při rozlišení 4 cm^{-1}; koncové spektrum bylo získáno z 32 skenů. U každé neporušené spony byly měřené dva povrchy a dva průřezy (krájení žiletkou). Příslušné vzorky byly označené jako dosud s příponou povrch1, povrch2, střed1 a střed2.

3.4 Termogravimetrická analýza-Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

Měření materiálu neporušené spony 2000 (11 mg) a porušené spony 2000 (12,2 mg) bylo provedeno ohřevem z laboratorní teploty do 750 °C rychlostí 10 °C/min v inertní dusíkové atmosféře (25 ml/min) na termogravimetru Discovery, TA Instruments; rozkladné plyny byly analyzované na spektrometru iS10, Nicolet (cela i přepravní kapilára plynů byla ohřívaná na 250 °C).

3.5 Rentgenová difrakční analýza

Krystalografická struktura spon 2000 porušená i neporušená, 2004-lomA a 2004-lomB, 2004 a 2014 byla proměřena na stolním rentgenovém difraktometru Miniflex 600, Rigaku. Rentgenové záření bylo buzené měděnou rentgenkou při 40 kV a 30 mA. Difrakční záznam byl pořízen v rozsahu 2–50° 2θ. Tenké řezy spon byly na hliníkový nosič vzorku s výřezem 2×2 cm uchycené pomocí krepové pásky a moduritu, na plný nosič s odleptanou plochou pro vzorek (2×2 cm, hloubka 0,5 mm) vyrobený z polymetylmetakrytálu pomocí moduritu. Tenké řezy byly uchyceny tak, aby jejich povrch byl v jedné rovině s nosičem vzorku.

Difrakční záznam krepové pásky, moduritu a obou byl pořízený za stejných podmínek jako spon s cílem odlišit jejich odezvu na difrakčních záznamech spon.

Byla provedena analýza jak původních vzorků, tak vzorků po DSC analýze. Za účelem převedení materiálu spon 2000 a 2004, porušených i neporušených, do co nejvíc amorfního stavu, byly tenké řezy původních vzorků roztaveny a následně zchlazeny ve vodě s ledem. Protože nedošlo ke značným změnám v podílu krystalické struktury, bylo provedeno další roztavení a chlazení v kapalném dusíku. Po XRD analýze byly vzorky podrobeny DSC analýze a na XRD znovu změřeny. Příklad značení vzorků pro XRD analýzu je uvedeno v tabulce 3.

Tabulka 3: Značení vzorků tenkých řezů spon z roku 2000 pro XRD analýzu

Označení spony	vysvětlivky
2000-řez1	na nosič připevněn 1 tenký řez
2000-řez3	na nosič připevněny 3 tenké řezy vedle sebe
2000-led	na nosič připevněn 1 vzorek vzniklý po roztavení a ochlazení tenkého řezu ve směsi vody a ledu
2000-led-dusík	na nosič připevněn 1 vzorek vzniklý po znovu roztavení a zchlazení vzorku 2000-led v kapalném dusíku
2000_po DSC-led-dusík	vzorek, který byl po dvojím chlazení podroben DSC analýze
2000_po DSC	původní vzorek po DSC analýze

4 Výsledky a diskuse

4.1 Termická analýza

4.1.1 Termogravimetrická analýza

Termogravimetrické křivky spony 2000 jsou uvedené na obr. 5–6, vyhodnocená data všech spon jsou shrnutá v tabulce 4.

Tvar rozkladných křivek spon ze všech let výroby je podobný s úbytkem hmotnosti 98–99 % (u spon 2006 a 2004-lomA-protimísto 100%). Nerozložený zbytek přísluší pyrogennímu uhlíku, který se rozložil v kyslíkové atmosféře. Rozkladný proces je u všech spon třístupňový, s hlavním rozkladným krokem polyamidu.

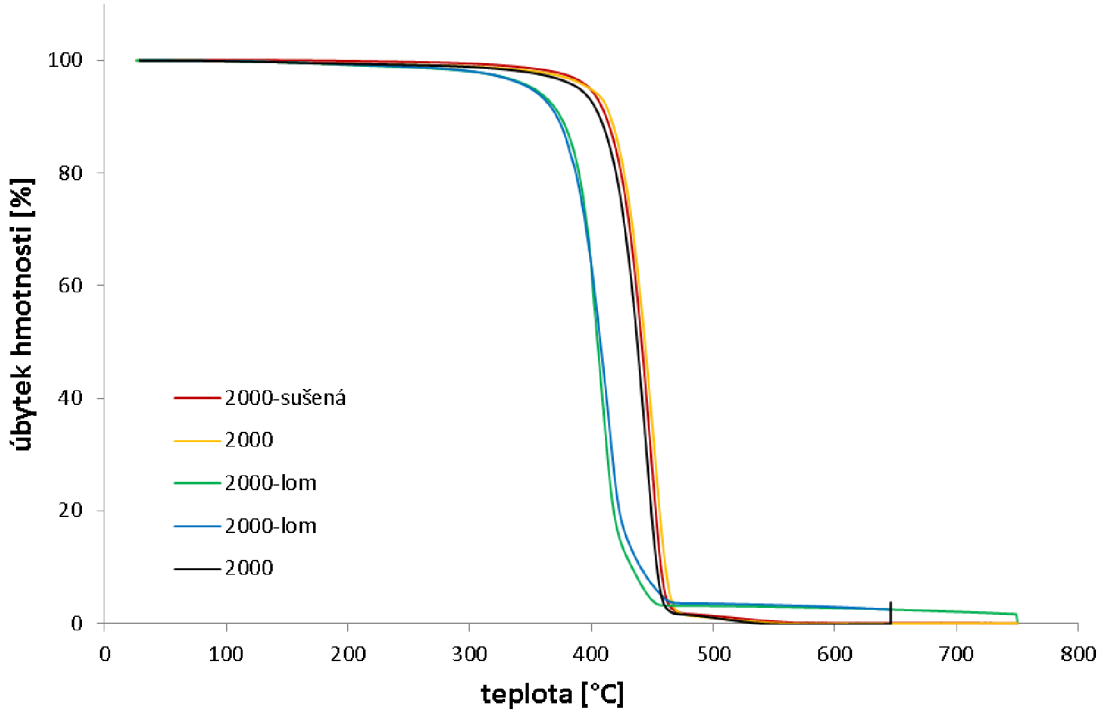
První rozkladný krok se projevuje při ohřevu do 200 °C, kdy došlo k uvolnění vody popřípadě jiných nízkomolekulárních látek v množství 0,2 až 1 %, přičemž vyšší obsah vykázaly vzorky spon porušených.

Tabulka 4: Úbytek hmotnosti a teploty rozkladu jednotlivých spon

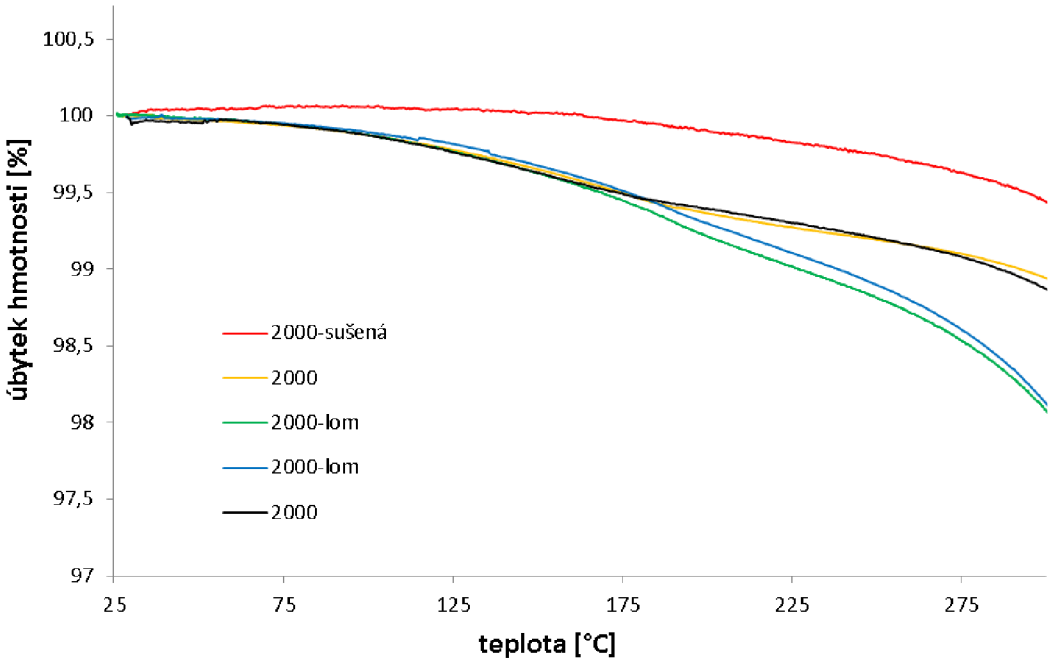
Spona	Úbytek hmotnosti do 750 °C [%]	Úbytek hmotnosti do 200 °C [%]	T_{onset} [°C]	T_i [°C]
1998	99,0 ± 0,5	0,7 ± 0,1	425,0 ± 3,0	444,0 ± 2,6
1998-A sušená	99,6	0,2	424,0	440,8
1998-B sušená	99,5	0,2	425,0	439,5
2000	99,9 ± 0,1	0,6	426,0 ± 9,9	448,3 ± 4,6
2000-sušená	99,4	0,2	428,0	448,6
2000-lom	98,9 ± 1,2	0,8 ± 0,1	391,0 ± 5,0	405,0 ± 7,0
2002	99,9 ± 0,0	0,6 ± 0,1	428,0 ± 5,0	446,0 ± 3,7
2004	99,9 ± 0,0	0,6 ± 0,0	421,0 ± 4,2	446,0 ± 2,8
2006	100	0,5 ± 0,1	426,0 ± 5,0	447,0
2014	99,9 ± 0,1	0,6 ± 0,1	426,0 ±7,5	447,0 ± 3,8
2014-sušená	99,8	0,1	427,0	448,5
2004-lomA	99,9 ± 0,5	0,8 ± 0,1	424,5 ± 3,5	450,0 ± 3,5
2004-lomA-protimísto	100,0	0,9	425,0	452,0
2004-lomB	98,7	0,9	389,0	415,0
2004-lomB protimísto	98,2	1,0	388,0	407,0

K hlavnímu rozkladnému kroku všech vzorků spon neporušených a spony prasklé 2004-lomA došlo při teplotě 439–450 °C (T_i, teplota hlavního rozkladného kroku). U spon porušených, kromě 2004-lomA, došlo k hlavnímu rozkladnému kroku při teplotě o asi 40 °C nižší. O 40 °C byla nižší i teplota počátku rozkladu (T_{onset}) hlavního rozkladného kroku, jak je zřetelné na obr. 5, což svědčí o tom, že materiál porušených spon je teplotně méně stabilní. Třetí rozkladný krok u spon porušených navazuje na hlavní rozkladný krok, zatímco u spon neporušených a spony 2004-lomA je posunutý za hlavní rozkladný krok. Toto spolu s odlišnou T_i spon porušených svědčí o jiné struktuře, jak dále prokázala FTIR-ATR, DSC a XRD analýza. Spona 2004-lomA a 2004-lomA-protimísto vykazuje oproti sponám neporušeným pouze vyšší obsah nízkomolekulárních látek (stabilizátory, plastifikátory nebo jiná aditiva). Stejné rozkladné parametry materiálu protimísta u spony 2004-lomA a 2004-lomB svědčí o tom, že materiál je stejný v celé sponě.

Sušením spon došlo ke snížení úbytku hmotnosti do 200 °C o 0,5 % (obr. 6); teploty rozkladu polyamidu ovlivněné nebyly.



Obr. 5: TGA křivky spony 2000 porušené, neporušené a sušený při 85 °C po dobu 4 h

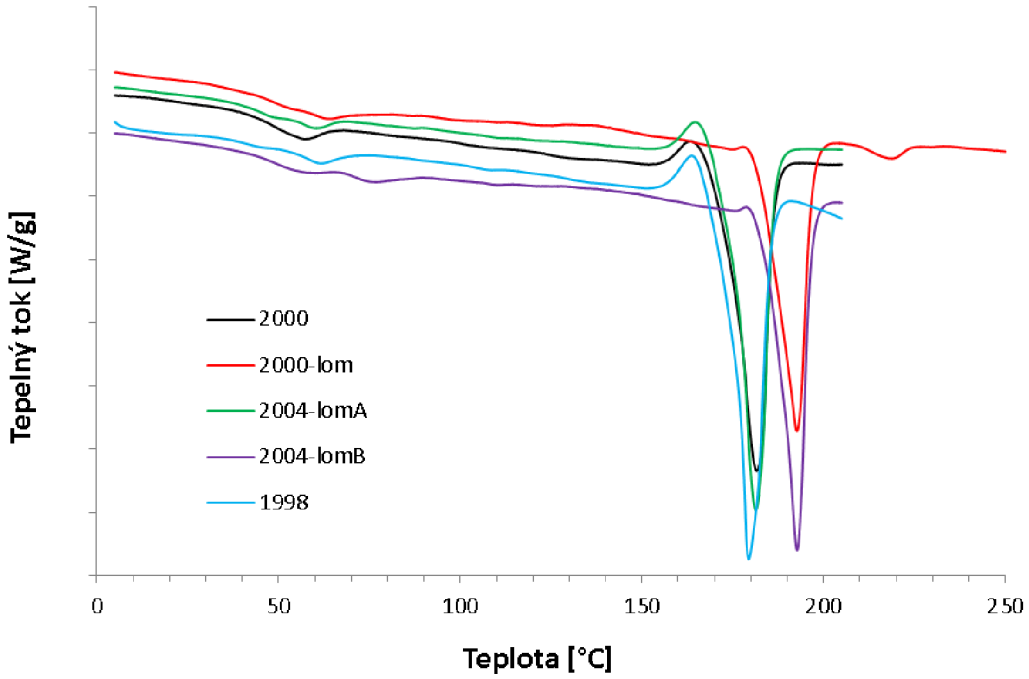


Obr. 6: Výřez TGA křivek spony 2000 v teplotním rozsahu 25 do 300 °C

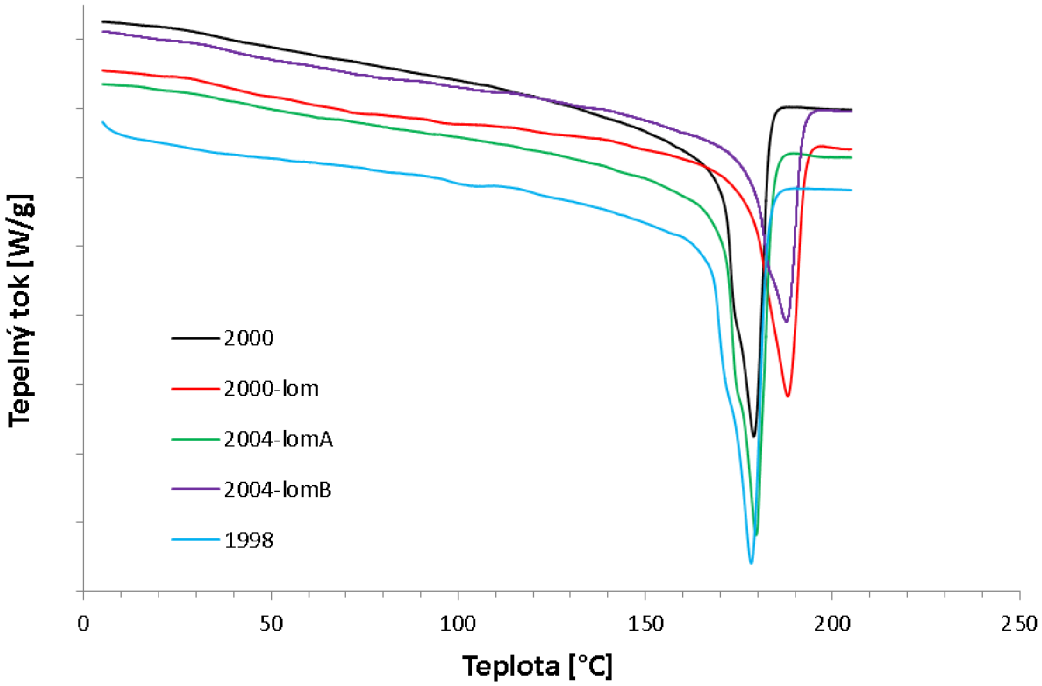
4.1.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Data vyhodnocená z prvního a druhého ohřevu kalorimetrických měření jsou uvedena v tabulce 5, křivky prvního a druhého ohřevu spon 1998, 2000 a 2004, porušené i neporušené, na obr. 7 a 8. Z obrázků i tabulky je zřejmé, že polymerní materiál spon vykázal několik endotermických a jeden exotermický přechod. U prvního ohřevu je první endotermický přechod připsaný skelnému přechodu, na který navazuje pík tání popřípadě sušení aditiv nebo dokrystalizovaného podílu polyamidu (PA) vlivem skladování. U spon neporušených, včetně 2004-lomA, se dále kolem 164 °C vyskytuje studená krystalizace, na kterou navazuje hlavní pík tání PA (178–182 °C). U porušených spon ke studené krystalizaci nedochází. Hlavním pík tání s T_{m1} vyšší než u spon neporušených předchází při teplotě asi 177 °C tání malého podílu méně dokonalých krystalitů. Po hlavním píku tání je přítomný ještě jeden, méně intenzívní s teplotou kolem 215 °C. Studená krystalizace (T_{cc}) vypovídá o tom, že chlazení při výrobě neporušených spon bylo dost rychlé a všechny krystalizace schopné řetězce se neupořádaly a došlo k tomu až při ohřevu. Proto bylo také možné detekovat teplotu skelného přechodu (T_{g1}), kterou ve většině případu nebylo možné vyhodnotit u druhého ohřevu, protože se podíl amorfní fáze nové struktury vzniklé po prvním ohřevu a chlazení snížil. S tím souvisí nárůst krystalického podílu (X_{c2}) cca o 4 %. Teplota tání zůstala při druhém ohřevu (T_{m2}) u neporušených spon, včetně 2004-lomA, stejná a její hodnota svědčí o tom, že jsou spony vyrobené z PA 12, který krystalizuje v modifikaci γ, což prokázalo FTIR-ATR a XRD analýza.

U porušených spon došlo při druhém ohřevu ke snížení hlavního píku tání ze 192 na 188 °C a ke snížení krystalického podílu. Pík tání při 177 °C se při druhém ohřevu projevil jako levé rameno tání hlavního píku nebo samostatný pík tání s T_{m2} 183 °C. Pík tání při 213 °C vymizel nebo se jeho intenzita značně snížila, jak je tomu u vzorku 2004-lomB-protimísto. Je zřejmé, že materiál spon porušených je jiný než u spon neporušených. Analýza FTIR-ATR prokázala, že materiálem neporušených spon je také polyamid, tento má ale strukturu α. Teplota tání poukazuje na polyamid 11, který obsahuje méně CH_2 skupin a více NH skupin, pročež je materiál méně stabilní, jak prokázala analýza TGA. Změna teploty a počtu píků tání může svědčit o přítomnosti příměsi a/nebo recyklátu polyamidu. Stejné kalorimetrické parametry materiálu protimísta u spony 2004-lomA a 2004-lomB svědčí o tom, že materiál je stejný v celé sponě.



Obr. 7: Endotermické křivky prvního ohřevu spony 1998, 2000 a 2004, exo děje nahoru; hlavní jednotka osy *y* odpovídá 0,2 W/g



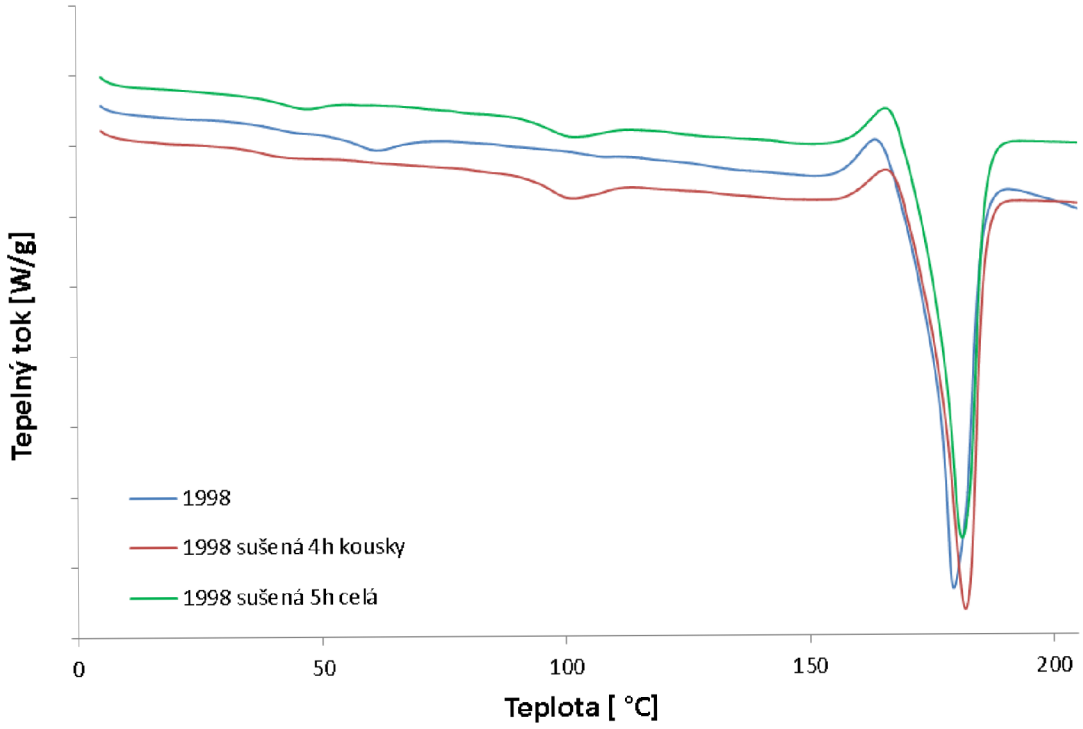
Obr 8: Endotermické křivky druhého ohřevu spon 1998, 2000 a 2004; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy *y* odpovídá 0,2 W/g

Sušení neporušených spon 1998 a 2000 prokázalo, že endotermický pík prvního ohřevu kolem 62 °C (obr. 9) může příslušet vypaření aditiv, která ze vzorků odešla při sušení a jejichž úbytek prokázala TGA analýza, tento je ale nízký na to, aby se projevil na DSC, takže víc pravděpodobně bude příslušet tání málo dokonalých krystalitů, které vznikly douspořádáním řetězců polyamidu vlivem skladování, protože u sušených vzorků se při asi 104 °C objevil endotermický pík, který je tání douspořádaných řetězců při teplotě sušení přiřazený. Materiál krystalizace schopné řetězce obsahuje, jinak by při ohřevu nedošlo ke studené krystalizaci, a krystalické domény vzniklé douspořádáním při určité teplotě vykazují tání při teplotě o 15–20 °C vyšší. Z důvodu nízkého obsahu nízkomolekulárních látek a douspořádání řetězců polyamidu nebyly vzorky před testováním sušeny.

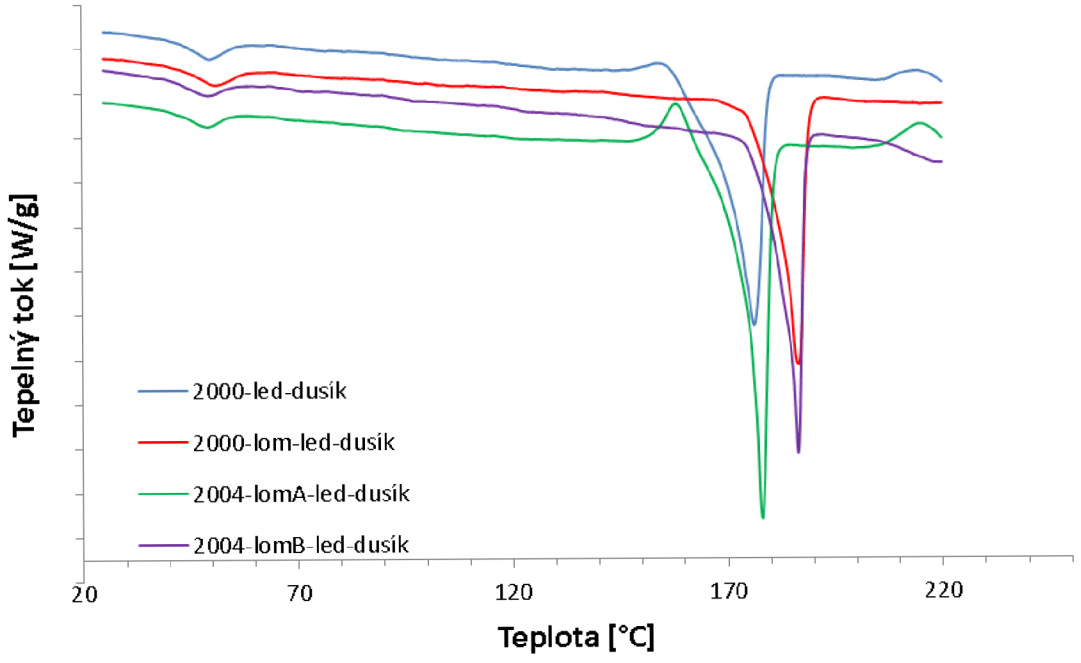
Vzorky porušených spon, kromě 2004-lomA, které byly po roztavení na vzduchu prudce zchlazené ve směsi vody a ledu a pak i v kapalném dusíku vykázaly dle teplot tání (tabulka 5) strukturu, která u původních vzorků vznikla po prvním ohřevu a chlazení. První ohřev vykázal u spony neporušené 2000 a spony 2004-lomA studenou krystalizaci, tak jako v případě původních vzorků, teplota tání se nezměnila. Krystalický podíl se změnil pouze u vzorků spon zchlazených v kapalném dusíku a to snížením o max. 5 %. Za zmínku stojí vznik krystalitů s užší distribucí velikostí pro užší pík tání (obr. 10). Druhý ohřev změnu teploty tání nevykázal; u všech vzorků došlo k navýšení krystalického podílu (v průměru 8,5 %).

Tabulka 5: Teploty skelného přechodu (T_g), teploty krystalizace (T_{cc}) a teploty tání (T_m) vyhodnocené z maxima endotermy prvního a druhého ohřevu a krystalický podíl (X_c) testovaných spon

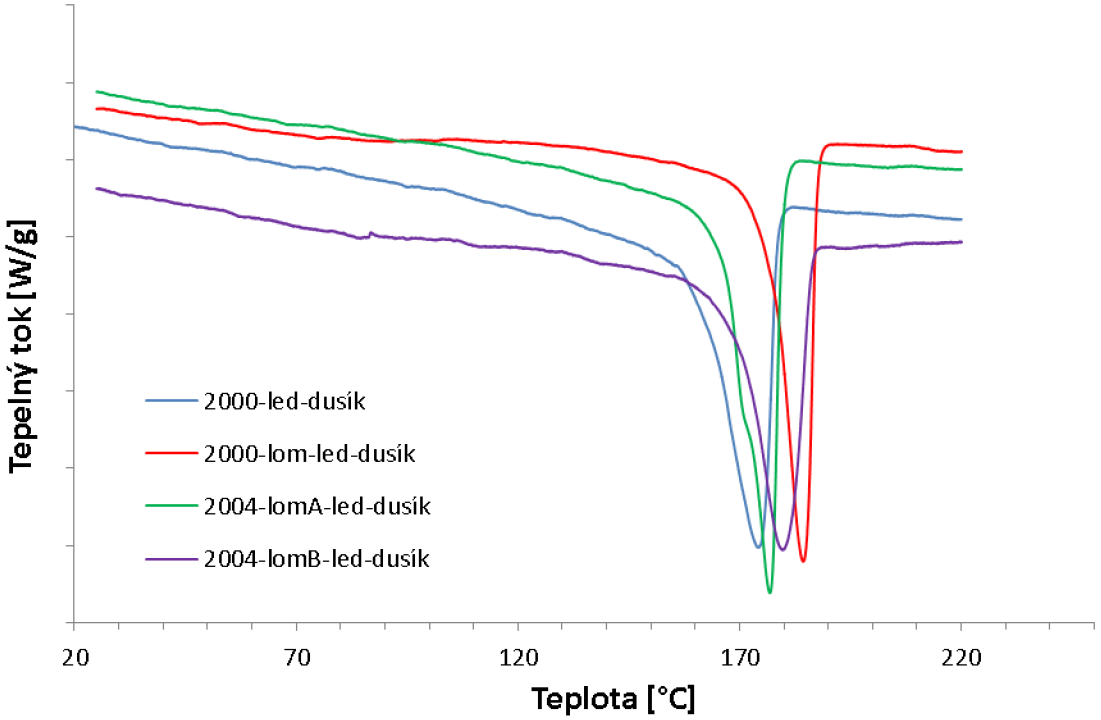
Spona	T_{g1} [°C]	T_{cc} [°C]	T_{m1} [°C]	T_{m2} [°C]	X_{c1} [%]	X_{c2} [%]
1998	45,7 ± 9,0	164	61,5 178,7 ± 1	178,2 ± 0,2	23	32
1998-A-sušená	38,5	166	181,8	179,2	23	30
1998-B-sušená	43,0	166	102,5 181,0	179,0	22	30
2000	47,5 ± 2,0	164	180,4 ± 2	179,0 ± 0,1	25 ± 0	30 ± 3
2000-lom	40,6 45,3 ± 0,4	-	63,6 177 ± 0 192,6 ± 0 218,8	183,0 ± 1,0	25 ± 3	23 ± 0,
2000-sušená	39,7	165	103,5 184,0	180,0	22	29
2002	50,5 ± 4,8	165 ± 0	61,8 ± 1 181,5	180,0 ± 0,5	26 ± 1	31 ± 3
2004	52,5 ± 5,0	165	180,0 ± 1,0	179,0 ± 0,0	26 ± 1	31 ± 1
2006	53,9 ± 6,0	165± 1	61,6 ± 0,4 180,7 ± 1,7	179,3 ± 0,8	25 ± 2	31 ± 3
2014	51,7 ± 7,0	163 ± 0	180,5 ± 1,3	178,9 ± 0,6	25 ± 2	31 ± 4
2004-lomA	47,3 ± 6,0	163	60,8 ± 1,0 180,0 ± 1,0	179,0 ± 0,6	25 ± 1	33 ± 4
2004-lomA-protimísto	56,0	165	180,0	179,0	24	31
2004-lomB	53,4 ± 1,2	-	77,0 191,4 ± 2,0 215,0	187,9 ± 0,2	26 ± 4	24 ± 0
2004-lomB-protimísto	67,0	-	176,0 190,0 213,0	182 188 213	29	26
2004-lomA-led	42,5	164	177,0	177	27	36
2004-lomA-led-dusík	44,6	158	49,0 178,0	177	26	37
2004-lomB-led	43,0	-	188,5	187	22	28
2004-lomB-led-dusík	41,0	-	49,0 186,0	179,8	22,5	35
2000-led-dusík	43,0	154	50,0 176,0	174	27	36
2000-lom-led-dusík	49,0	-	50,9 186,0	184	21	26



Obr. 9: Endotermické křivky prvního ohřevu sušené a nesušené spony 1998, exo děje nahoru; hlavní jednotka osy *y* odpovídá 0,2 W/g



Obr 10: Endotermické křivky prvního ohřevu chlazených vzorků spon 2000, a 2004; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy *y* odpovídá 0,2 W/g



Obr 11: Endotermické křivky druhého ohřevu chlazených vzorků spon 2000, a 2004; exo děje nahoru; hlavní jednotka osy *y* odpovídá 0,2 W/g

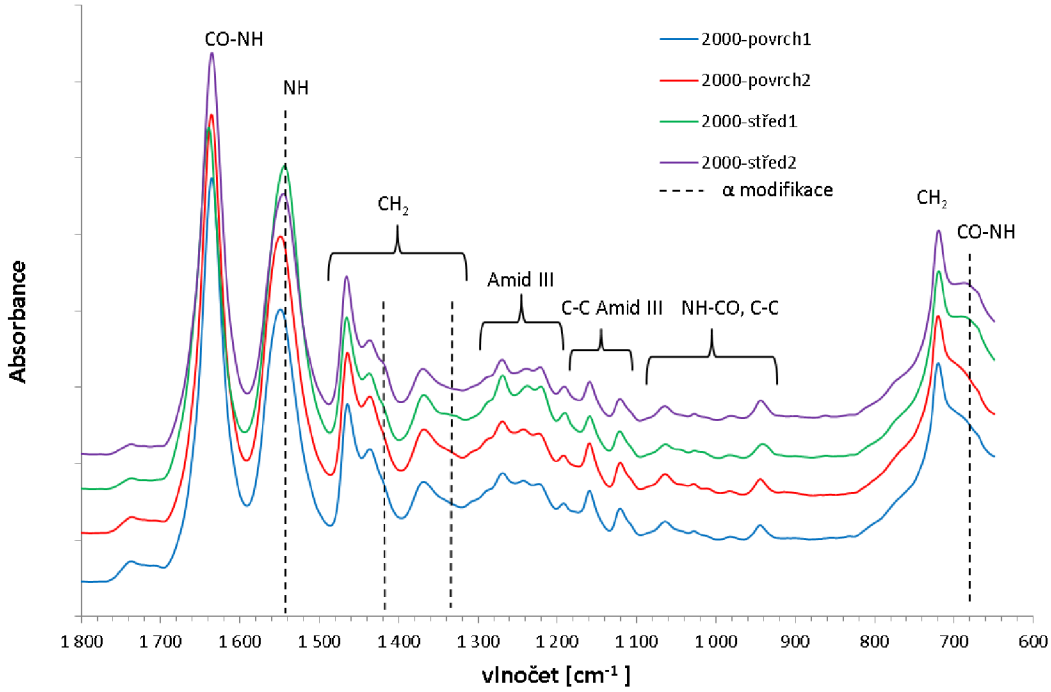
4.2 Struktura a morfologie

4.2.1 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací

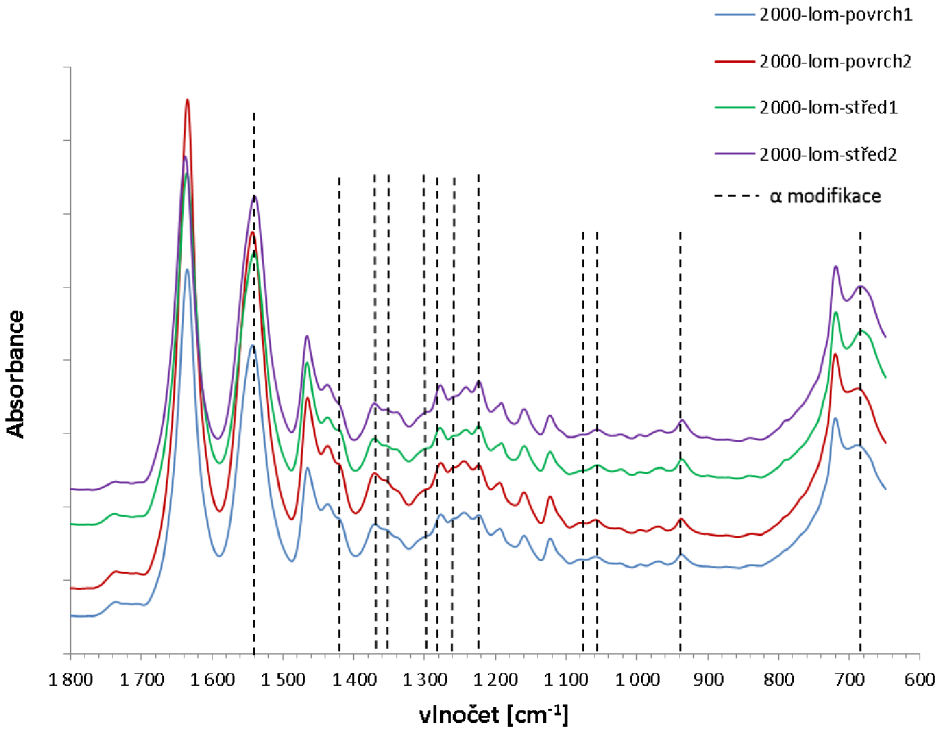
Pozice infračervených pásů ve spektrech vzorků 2000 a 2000-lom uvedených na obr. 12 a 13 potvrzují, že polymerní spony porušené i neporušené jsou vyrobeny z polyamidu. Dle teploty tání (viz. kapitola 4.1) se jedná o PA 11 a PA 12. Spektra všech vzorků se na první pohled neliší, při podrobnějším zkoumání jsou ale v oblasti vlnočtů 1600–600 cm^{-1} zřejmé rozdíly a to v posunu pozic některých pásů a vzniků pásů nových (1540, 1420, 1372, 1341, 1278, 1260, 1224, 1058, 937 a 682 cm^{-1}), které svědčí u vzorků porušených spon, kromě 2004-lomA, o přítomnosti modifikace α. Výskyt této modifikace je u jednotlivých vzorků shrnutý v tabulce 6 a na obr. 10 a 11 ji vyznačuje čárkovaná čára.

Pás 1540 cm^{-1} se u spony 1998 vyskytuje pouze v místě střed1 stejně tak jako pásy 937 cm^{-1} a 682 cm^{-1}. Pás 1420 cm^{-1} je pozorován ve středu1 a středu2 a rovněž tak pás 1341 cm^{-1}. U spony 2002 je pozorován podobný jev, modifikaci α navíc potvrzuje pás vlnočtu 1540 cm^{-1} a 682 cm^{-1} ve střed2 a u vlnočtu 1341 cm^{-1} v místě povrch1. Spona 2014 má modifikaci α v místech střed1 a střed2 u vlnočtů 1420 cm^{-1} a 1341 cm^{-1}. Porušená spona 2004-lomA vykazuje výskyt modifikace α pouze ve středu vzorku jak je tomu u spon neporušených a to v malé míře, o čem svědčí pouze výskyt některých pásů.

Spektra spon 2000-lom a 2004-lomB obsahují všechny pozice infračervených pásů v modifikaci α a to jak na povrchu, tak ve středu vzorků.



Obr. 12: FTIR-ATR spektra povrchu a středů spony 2000, hlavní jednotka osy *y* odpovídá hodnotě absorbance 0,05



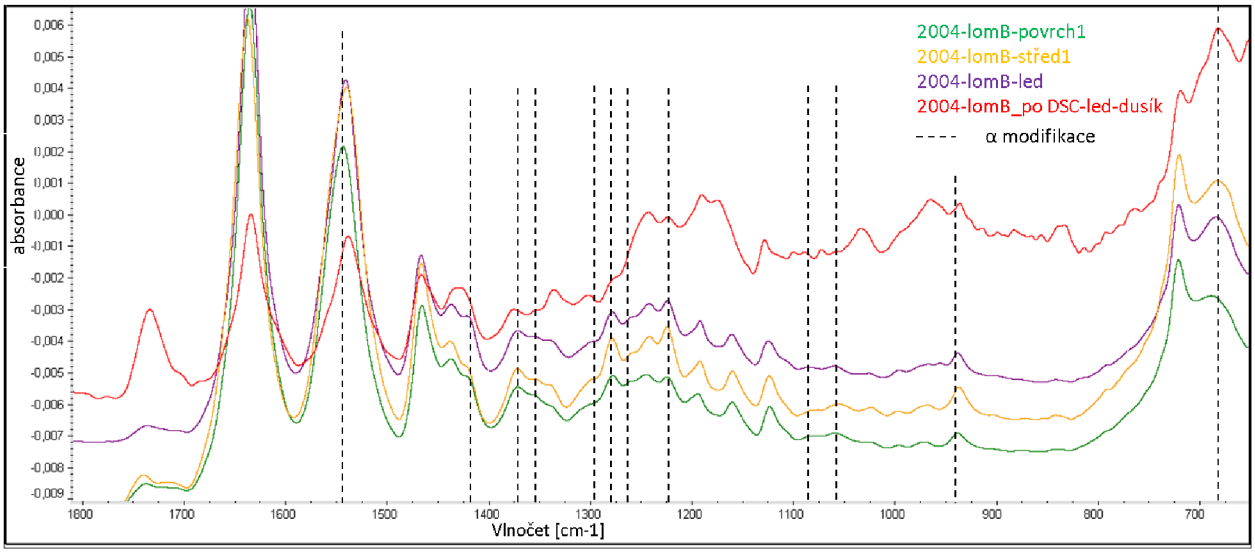
Obr. 13: FTIR-ATR spektra lomové plochy a středů spony 2000-lom; hlavní jednotka osy *y* odpovídá hodnotě absorbance 0,05

Tabulka 6: Přehled výskytu modifikace α v různých místech spon

Spona	měřené místo	Hodnota vlnočtu pásu modifikace α (cm^{-1})									
		1540	1420	1372	1341	1278	1260	1224	1058	937	682
1998	střed 1	ano	ano	–	ano	–	–	–	–	ano	ano
	střed 2	–	ano	–	ano	–	–	–	–	–	–
	povrch 1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	povrch 2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2002	střed 1	ano	ano	–	ano	–	–	–	–	–	ano
	střed 2	ano	ano	–	ano	–	–	–	–	–	ano
	povrch 1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	povrch 2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2006	střed 1	ano	ano	–	ano	–	–	–	–	–	ano
	střed 2	ano	ano	–	ano	–	–	–	–	–	ano
	povrch 1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	povrch 2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2014	střed 1	–	ano	–	ano	–	–	–	–	–	ano
	střed 2	–	ano	–	ano	–	–	–	–	–	–
	povrch 1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	povrch 2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2000	střed 1	ano	ano	–	ano	–	–	–	–	–	ano
	střed 2	ano	ano	–	ano	–	–	–	–	–	ano
	povrch 1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	povrch 2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2000-lom	střed 1	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano
	střed 2	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano
	povrch 1	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano
	povrch 2	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano
2004-lomA	střed 1	ano	ano	–	–	–	–	–	–	ano	ano
	střed 2	ano	ano	–	ano	–	–	–	–	ano	ano
	povrch 1	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
	povrch 2	–	–	–	–	–	–	–	–	–	–
2004-lomB	střed 1	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano
	střed 2	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano
	povrch 1	–	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano
	povrch 2	–	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano	ano

Struktura materiálu spony neporušené i porušené 2000 a spon porušených 2004 se po roztavení a zchlazení ve směsi led-voda téměř nezměnila. Materiál spony porušené 2000 a 2004-lomB vykázal modifikaci α, kterou ve středu vzorku spony 2000 neporušené a 2004-lomA vykázal pouze pás 1340 cm^{-1}. U tohoto vzorku po opětovném roztavení a zchlazení v kapalném dusíku a po DSC analýze je však zřejmá změna ve struktuře. Vzorek spony 2004-lomA-led-dusík vykázal nové pásy v oblasti vlnočtu 1340 cm^{-1}, které by mohly náležet modifikaci α, u ostatních pásu došlo ke zvětšení intenzity nebo k mírnému posunutí pásu k vyšším hodnotám (obr. 14). U porušených spon, kromě 2004-lomB, se zvýšila intenzita pásu příslušející skupině CO (1730 cm^{-1}), dále pásu CH_3 a OH skupin, CH_2 skupin

a NH vazeb a některé pásy oproti původnímu vzorku vymizely (1420 cm^{-1}, 1278 cm^{-1}, 1255 cm^{-1}). Zdá se tedy, že došlo k degradaci polyamidu, k oxidaci a/nebo ke štěpení vazeb. Na obr. 14 je jako příklad uvedeno porovnání spekter vzorku spony 2004-lomB povrchu a středu původního vzorku, po prvním roztavení a chlazení ve směsi led-voda, po druhém roztavení a zchlazení v kapalném dusíku a tento vzorek ještě po DSC.

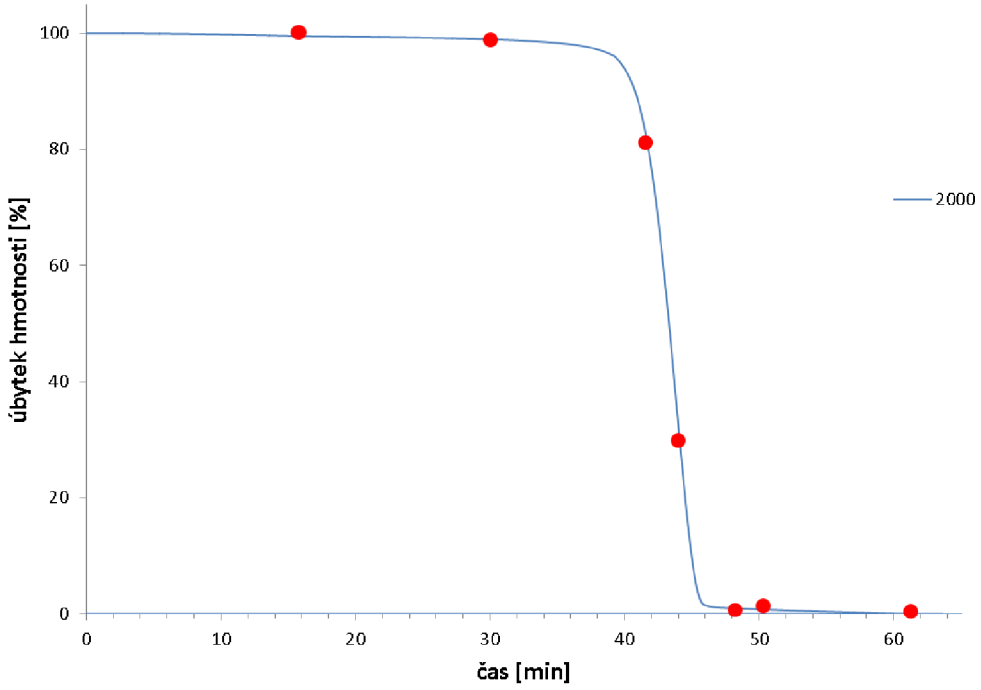


Obr 14: FTIR-ATR spektra spony 2004-lomB-povrch1 (zelená), 2004-lomB-střed1 (žlutá) a materiálu spon roztavených a následně a zchlazených ve směsi vody a ledu a znovu v kapalném dusíku:

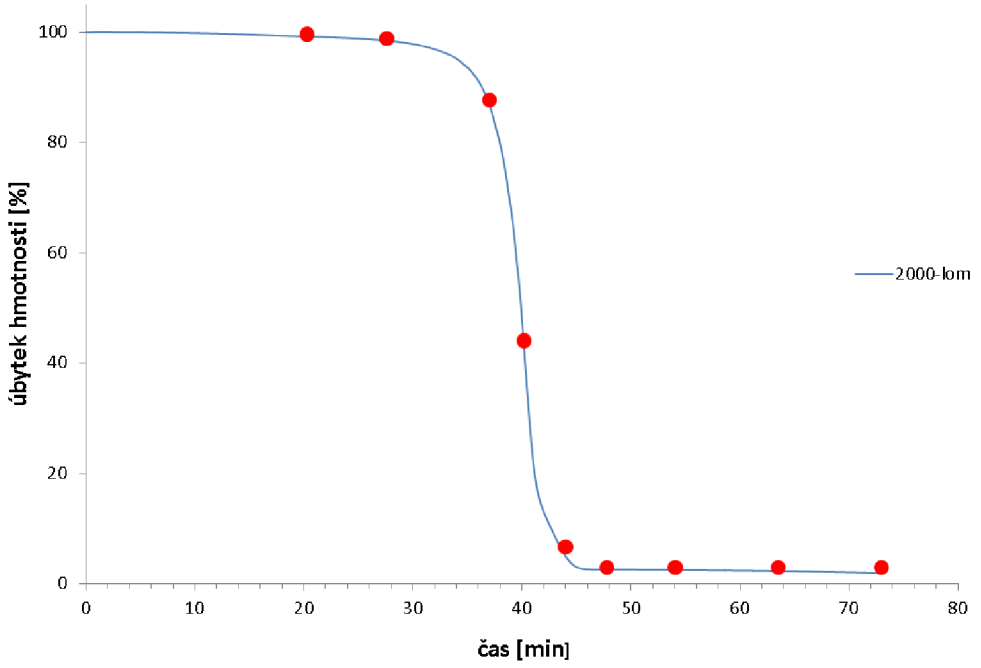
4.3 Spojení termogravimetrické analýzy s infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací

Časové znázornění rozkladných křivek vzorků spon 2000 neporušené a porušené je uvedeno na obr. 15 a 16 spolu s vyznačením (červený puntík) doby FTIR analýzy rozkladných plynů, jejichž spektra jsou prezentovaná na obr. 17–19 (16., 31., 41., 44., 47., 51., 61. a 71. minuta) a 21–23 (16., 26., 36., 40., 43., 45., 51., 61 a 71. minuta). Všechna spektra plynů, uvolněných při TGA analýze, jsou ve 3D znázornění uvedená na obr. 20 a 24. Z nich i z jednotlivých spekter je zřejmé, že z počátku (prvních 30 min) se z obou spon odpařuje hlavně voda, které přísluší úbytek hmotnosti do 1 %.

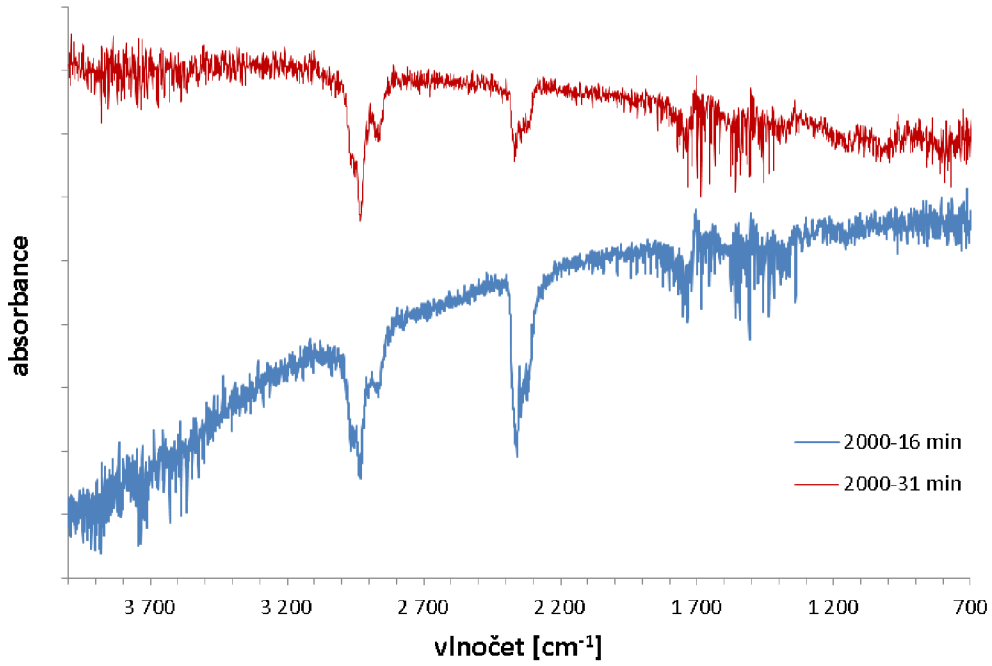
V hlavním rozkladném kroku spony neporušené (obr. 18) se objevuje a s časem roste intenzita dvojpásu skupiny CH_2 při vlnočtu 2931 cm^{-1} a dvojpásu oxidu uhličitého při vlnočtu 2 355 cm^{-1}. Na začátku rozkladného kroku (41. min) se začíná uvolňovat amoniak (1100–850 cm^{-1}), látky obsahující karbonylovou skupinu (1760 cm^{-1}) a látky s trojnou vazbou mezi uhlíkem a dusíkem (2200–2100 cm^{-1}). V oblasti nejrychlejšího úbytku vzorku (44. min) je intenzita alifatických uhlovodíků a NH vazeb amidové skupiny (1640 cm^{-1} a 1540 cm^{-1}) nejvyšší. Na konci rozkladného kroku se uvolňují pouze alifatické uhlovodíky a CO_2. Tyto z cely postupně odchází – intenzita pásů klesá do ztracena (obr. 19).



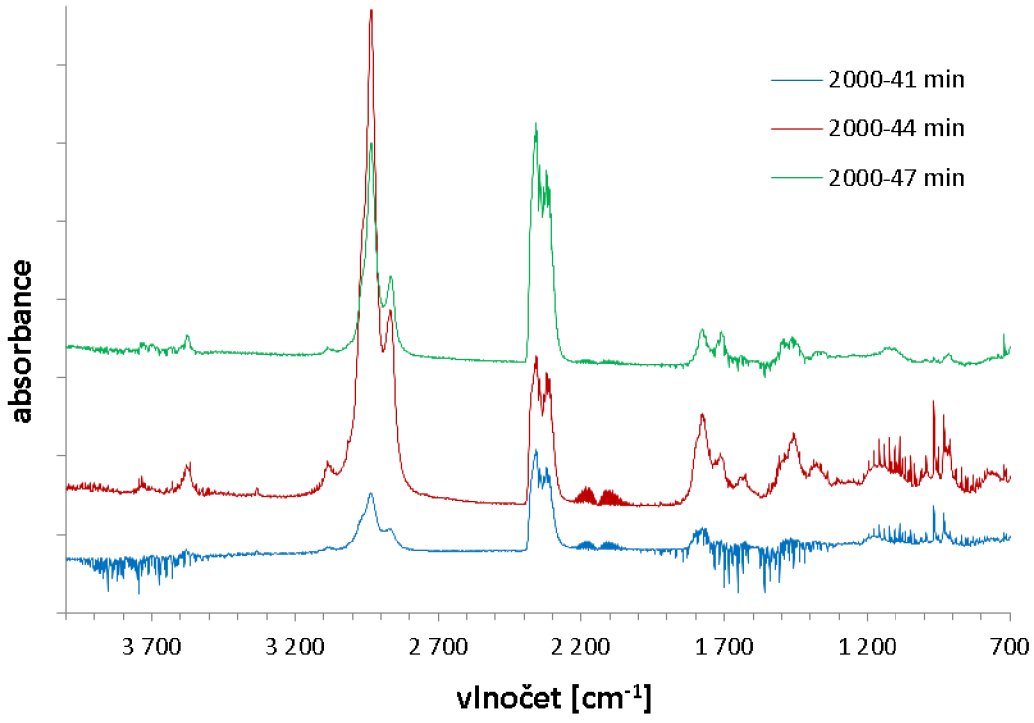
Obr. 15: Termická křivka spony 2000 neporušené s označením času FTIR-ATR analýzy plynných produktů zobrazené na obr. 18–17



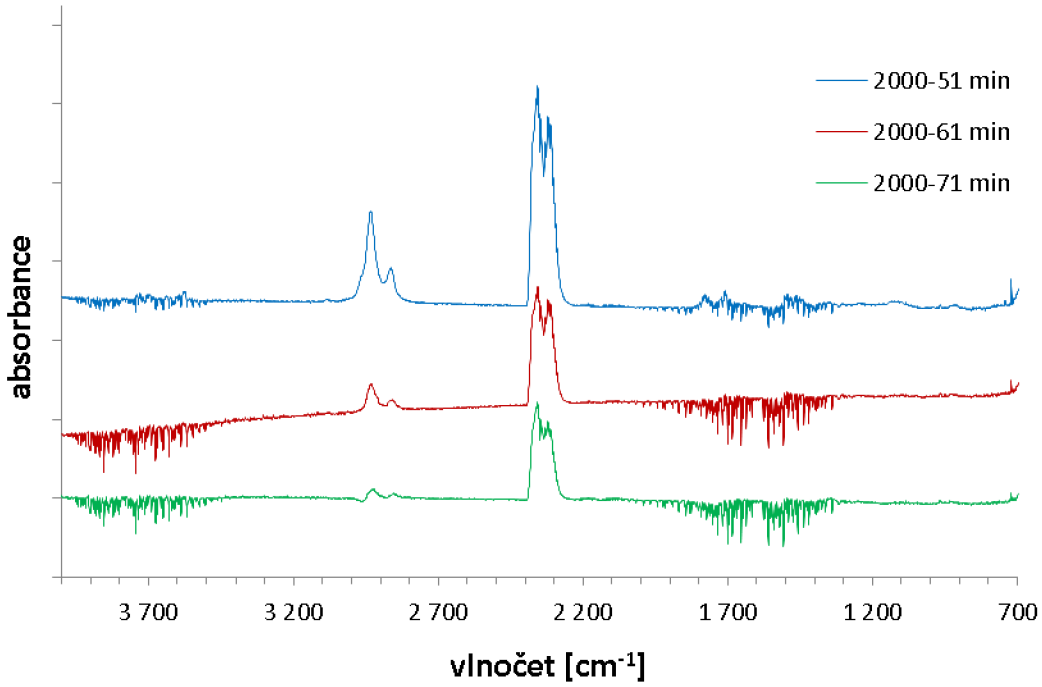
Obr. 16: Termická křivka spony 2000 porušené s označením času FTIR-ATR analýzy plynných produktů zobrazené na obr. 19–21



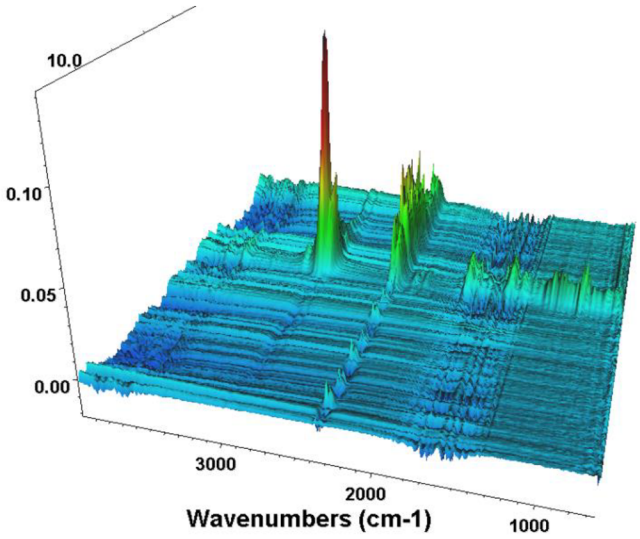
Obr. 17: FTIR-ATR spektra plynných produktů spony 2000 neporušené pořízených v 16. a 31. min její TGA analýzy



Obr. 18: FTIR-ATR spektra plynných produktů spony 2000 neporušené pořízených ve 41, 44. a 47. min její TGA analýzy



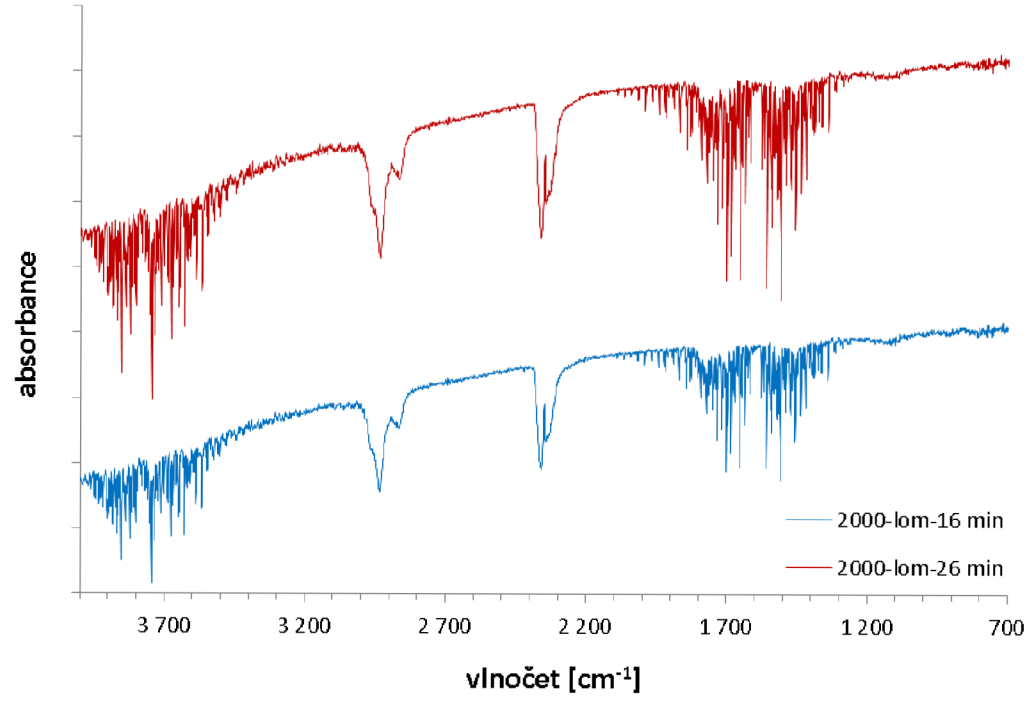
Obr. 19: FTIR-ATR spektra plynných produktů spony 2000 neporušené pořízených v 51, 61. a 71. min její TGA analýzy



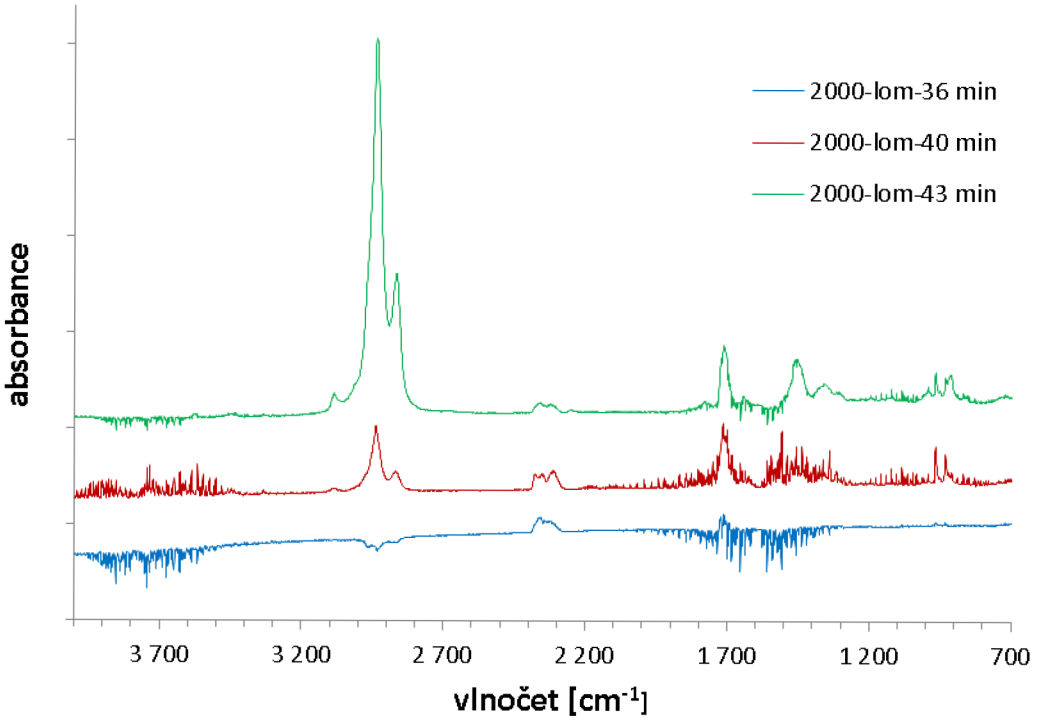
Obr. 20: 3D zobrazení FTIR-ATR spekter plynných produktů uvolněných při TGA analýze spony 2000 neporušené

Vývoj plynných produktů rozkladu spony 2000 porušené se ve srovnání se sponou 2000 neporušené liší hlavně v množství uvolněného CO_2, amoniaku i látek s karbonylovou skupinou. Na začátku hlavního rozkladného kroku (36. min) se pozvolna uvolňuje CO_2 a látky s karbonylovou skupinou (1703 cm^{-1}), které následuje amoniak a alifatické uhlovodíky, jejichž intenzita roste do 43. min a intenzivní zůstává až do konce hlavního

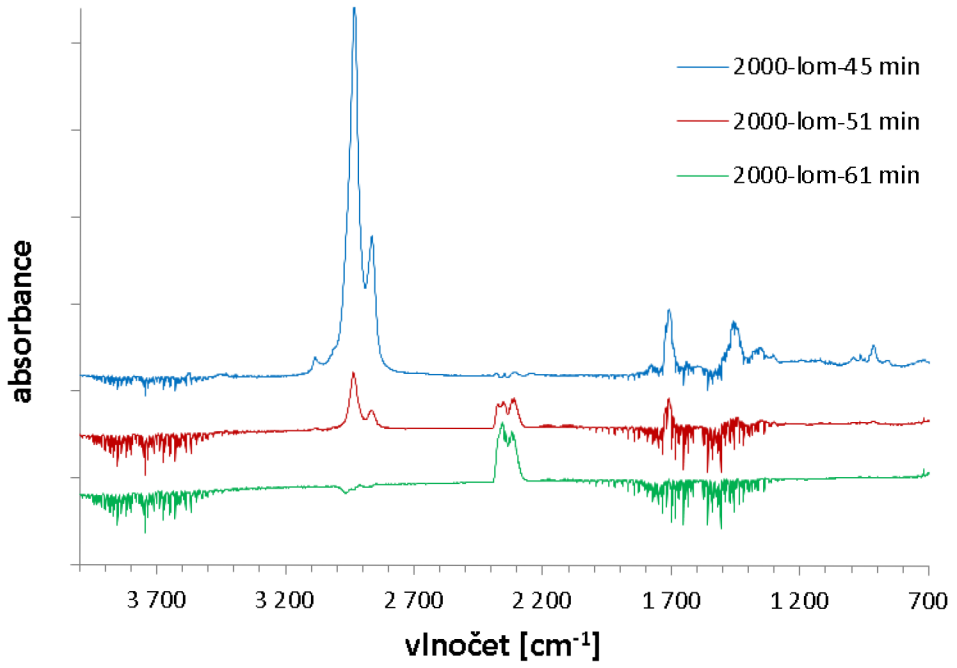
rozkladného kroku, zatímco množství uvolněného CO_2 i amoniaku je nízké. Nevznikají produkty s trojnou vazbou.



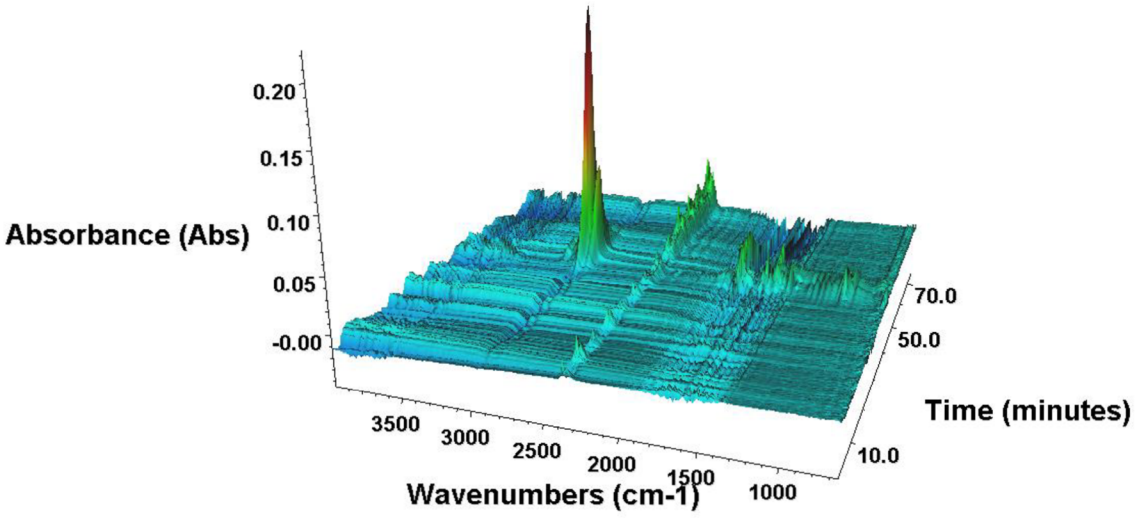
Obr. 21 FTIR-ATR spektra plynných produktů spony 2000 porušené pořízených v 16. a 26. min její TGA analýzy



Obr. 22: FTIR-ATR spektra plynných produktů spony 2000 porušené pořízených ve 36., 40 a 43. min její TGA analýzy



Obr. 23: FTIR-ATR spektra plynných produktů spony 2000 porušené pořízených ve 45., 51 a 61. min její TGA analýzy

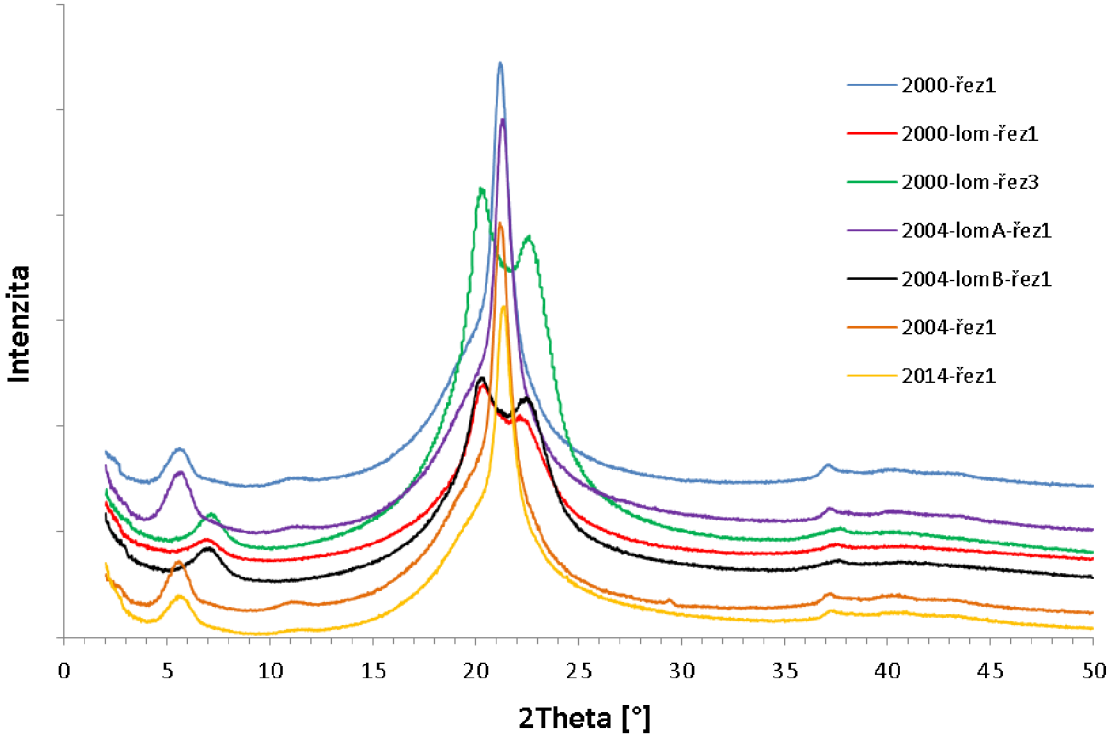


Obr. 24: 3D zobrazení FTIR-ATR spekter plynných produktů uvolněných při TGA analýze spony 2000 porušené

4.3.1 Rentgenová difrakční analýza

XRD analýza vzorků potvrdila existenci modifikace α u porušených spon a to pro sponu 2000-lom a 2004-lomB, která vykazuje tři hlavní difračkní linie, 7° 2Θ, 20° 2Θ , 22° 2Θ, jak je zřejmé z obr. 25. Spony 2000, 2004, 2014 a 2004-lomA se nacházejí v modifikaci γ, která se vyznačuje dvěma hlavními liniemi v oblasti 5° 2Θ a 21° 2Θ.

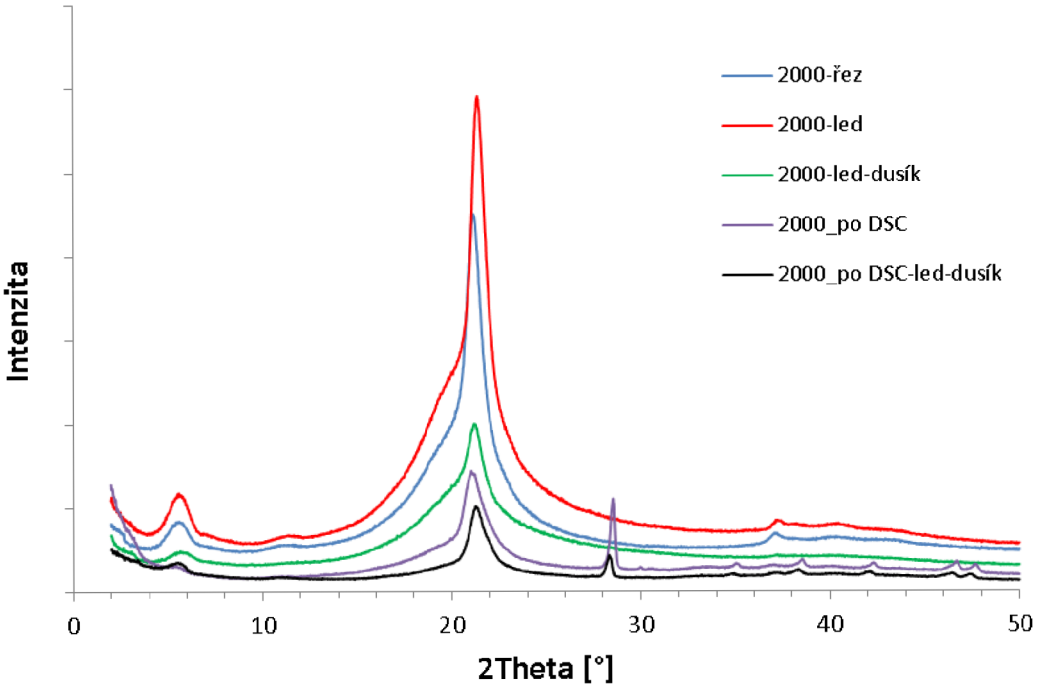
Intenzitu difrakčních linií výrazně ovlivňuje plocha vzorků při měření. Jako příklad je na obr. 25 uvedena spona 2000-řez1 a 2000-řez3, kdy intenzita jednoho řezu je menší jak u tří řezů položených vedle sebe. Z tohoto důvodu nebylo možné vyhodnotit krystalický podíl u měřených vzorků, protože plocha vzorků nebyla stejná.



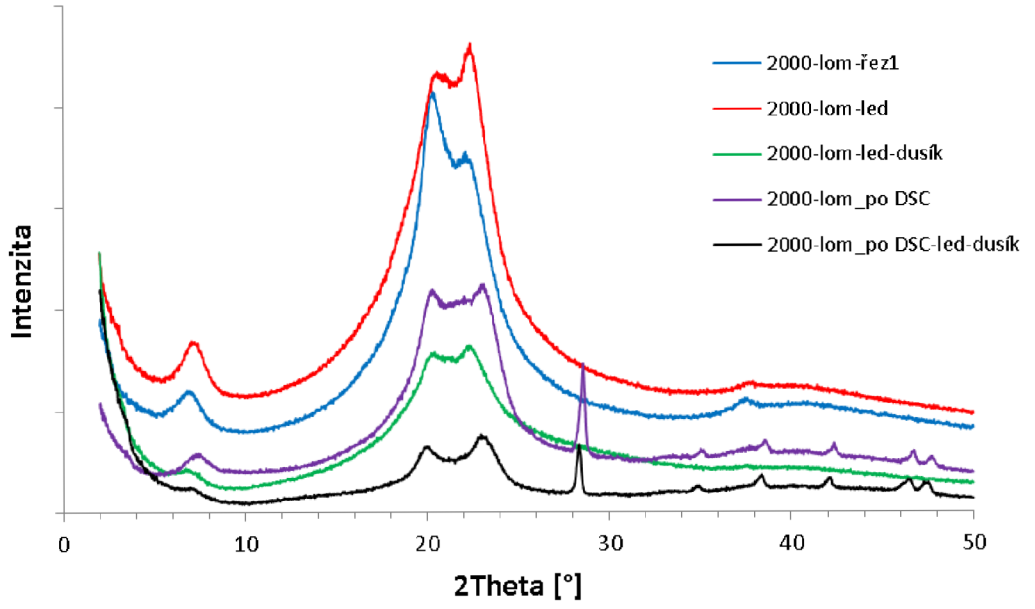
Obr. 25: XRD difraktogramy spon 2000, 2004 a 2014; hlavní jednotka osy *y* odpovídá hodnotě intenzity 5 000

Krystalografická modifikace neporušené spony 2000 se po kalorimetrickém měření, roztavení a prudkém zchlazení ve směsi led-voda a v kapalném dusíku a opětovném měření na DSC nezměnila, jak je patrné z obr. 26. Nižší intenzita vzorků, kromě původního řezu a jeho roztavení a zchlazení ve směsi led-voda, byla způsobená menší plochou vzorků. Vzorek zchlazený v kapalném dusíku, byl například, tenký a při sejmutí s alobalu se lámal na velmi malé kousky. Nově vzniklé linie v oblasti 28° 2Θ, 35 2Θ, 38° 2Θ, 42° 2Θ, 46° 2Θ a 47° 2Θ jsou odezvou krepové pásky použité pro přichycení vzorku. Efekt plochy vzorku a odezvy krepové pásky jsou stejné i pro ostatní vzorky, jejichž difraktogramy jsou prezentované na obr. 27–29.

Na obr. 27 jsou difraktogramy vzorku spony 2000-lom, jehož struktura byla po roztavení a různých podmínek chlazení měněná. Krystalografická struktura α se nezměnila, ale poměr intenzit odezvy dvou hlavních difrakčních linií se mírně změnila stejně tak jako došlo k mírnému posunu pozic, což svědčí o změně mezirovinné vzdálenosti difrakčních rovin.



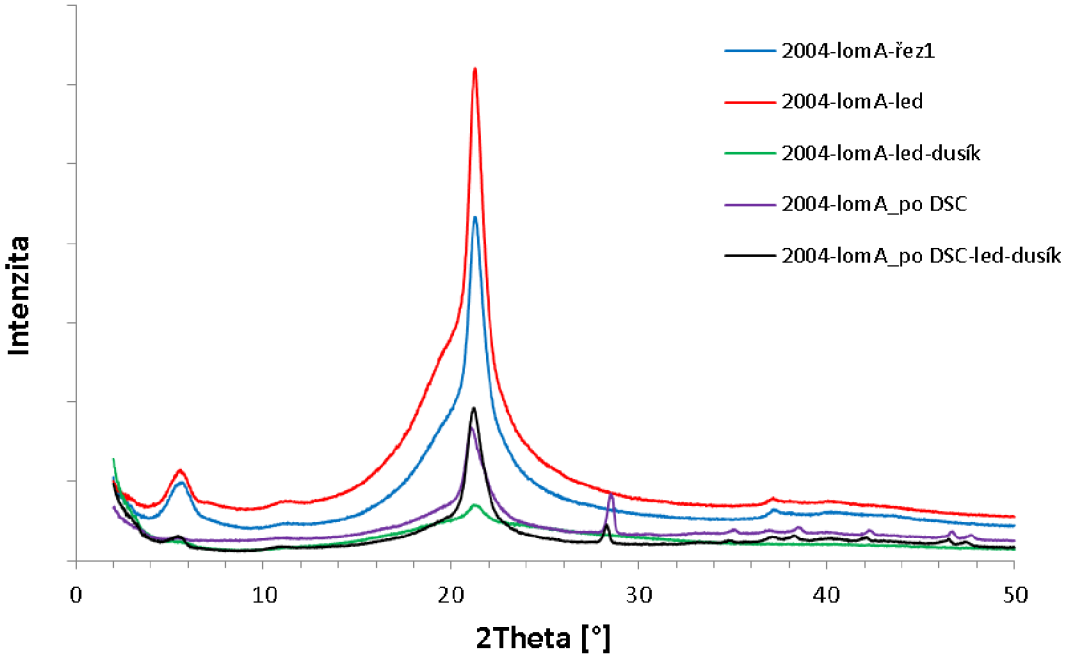
Obr. 26: XRD difraktogramy neporušené spony 2000 v modifikaci γ; hlavní jednotka osy *y* odpovídá hodnotě intenzity 5 000



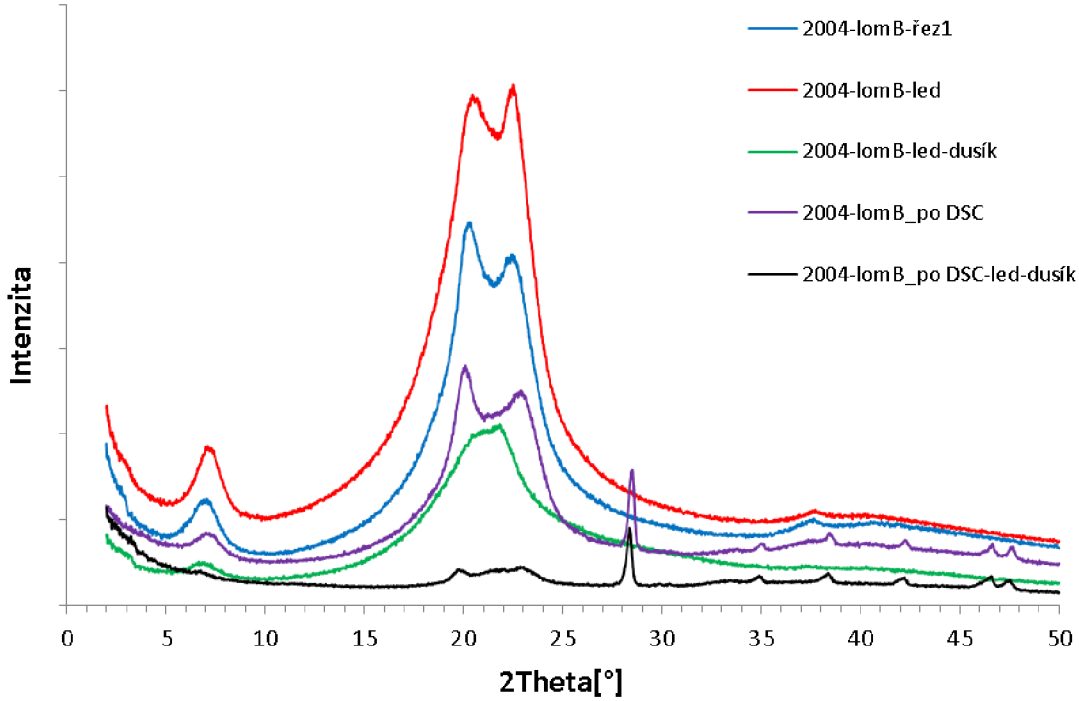
Obr 27: XRD difraktogramy porušené spony 2000-lom v modifikaci α; hlavní jednotka osy *y* odpovídá hodnotě intenzity 5 000

Na obr. 28 jsou difraktogramy vzorku spony 2004-lomA, jehož struktura byla po roztavení a různých podmínek chlazení měněná. Krystalografická struktura se však ani u jednoho ze vzorků nezměnila a zůstala v modifikaci λ.

Na obr. 29 jsou difraktogramy vzorku spony 2000-lomB, které jsou stejné jako pro vzorek spony 2000-lom, jehož struktura byla po roztavení a různých podmínek chlazení měněná. Krystalografická struktura α byla potvrzena u materiálu spony původní, po DSC analýze a po roztavení a zchlazení ve směsi led-voda. Po zchlazení v kapalném dusíku nebyla detekována ani struktura γ ani α a dle odezvy by měl být vzorek hodně amorfní. Toto ale neprokázala DSC analýza, takže lze konstatovat, že krystality, které vznikly, byly defektní. Struktura vzniklá po měření tohoto vzorku na DSC vykázala opět strukturu α. Náznak linie při 22° 2Θ nepřísluší odezvě struktury λ, ale moduritu, který byl použitý pro uchycení vzorku.



Obr 28: XRD difraktogramy porušené spony 2004-lomA v modifikaci γ; hlavní jednotka osy *y* odpovídá hodnotě intenzity 5 000



Obr. 29: XRD difraktogramy porušené spony 2004-lomB v modifikaci α; hlavní jednotka osy *y* odpovídá hodnotě intenzity 5 000

5 Závěr

Neporušené spony 1998, 2000, 2002, 2004, 2006 a 2014 a spona 2004-lomA jsou vyrobené z PA 12, který se vyskytuje v modifikaci γ. Struktura ostatních porušených spon je v modifikaci α což je nejspíše příčinou porušení spon, protože tato modifikace je křehká. Neporušené spony jsou také vyrobené z polyamidu. Teplota tání poukazuje na PA 11, uvažovat lze také o recyklátu polyamidu. Materiál porušených spon 2000-lom a 2004-lomB má vyšší krystalický podíl, je křehčí a projevuje nižší teplotní stabilitou a vyšším obsahem vlhkosti (velmi pravděpodobně z důvodu většího množství NH skupin a tím většího množství vodíkových můstků).

Protože je v uvedené modifikaci vždy celá spona a nejedná se o lokální změnu struktury, je zřejmé, že spony vyrobené v jednom roce nepochází ze stejné výrobní dávky a je možné, že byly vyrobené z jiného typu polyamidu (PA 11) nebo při výrobě došlo ke kontaminaci granulátu PA 12 granulátem PA 11 nebo byl přítomný recyklát polyamidu.

Neporušené vzorky spon vykázaly přítomnost modifikace α v malé míře ve středu spon. Tato přítomnost může být příčinou lomu u spony 2004-lomA, která vykazuje modifikaci γ, lom mohl být ale také způsobený kavitou (viděna ve středu jedné ze spon z roku 1998) nebo jinou vadou spony.

Po kalorimetrické analýze ani po roztavení a prudkém ochlazení ve směsi led-voda nedošlo ke změně krystalografické struktury ani jednoho ze vzorků, po roztavení a prudkém zchlazení kapalným dusíkem došlo ke změně krystalografické struktury pouze u vzorku spony 2004-lomB. U neporušených spon došlo po všech teplotních namáháních k mírné změně velikosti základní krystalické buňky, což se projevilo změnou mezirovinné vzdálenosti. Krystalický podíl se změnil pouze u vzorků spon porušených, kromě 2004-lomA, roztavených a zchlazených v kapalném dusíku, k poklesu do 5 %.

Krystalický podíl nebyl vyhodnocený z rentgenové difrakční analýzy, protože se intenzita difrakčních linií mění s plochou vzorku a to tak, že čím větší plocha vzorku, tím větší intenzita signálu. Vzorky neměly stejnou plochu.

Odlišná struktura spon porušené a neporušené z roku 2000 byla prokázána v míře uvolněných plynných produktů při ohřevu v dusíku, kterými jsou voda, CO_2, amoniak, látky s karbonylovou skupinou, látky s trojnou vaznou mezi uhlíkem a dusíkem, alifatické uhlovodíky a látky s NH vazbou. U porušené spony se uvolňuje během tepelného rozkladu méně CO_2, amoniaku, jiný typ látek s karbonylovou skupinou a velmi málo produkty s trojnou vazbou.

6 Reference

[1] TOMIS, F., HELŠTÝN, J. Formy a přípravky. 2. přeprac. vyd. Praha : SNTL, 1985. 374 s.

[2] HLUCHÝ , M., KOLOUCH , J. Strojírenská technologie 1 - Nauka o materiálu 1.díl. 3. přeprac. vyd. Praha : Scientia, 2002. 266 s. ISBN 80-7183-262-6

[3] SOVA, M., KREBS, J., a kol. Termoplasty v praxi . Svazek 1. Praha : Verlag Da shöfer, 2001. Nestránkováno.

[4] ŠTĚPEK, Jiří, ZELINGER, Jiří, KUTA, Antonín. Technologie zpracování a vlastnosti plastů. 1. vyd. Praha : SNTL, 1989. 638 s.

[5] RUEHLE, David A., Clay PERBIX, Monica CASTAÑEDA, John R. DORGAN, Vikas MITTAL, Peter HALLEY a Darren MARTIN. Blends of biorenewable polyamide-11 and polyamide-6,10. *Polymer* [online]. 2013, **54**(26), 6961-6970 [cit. 2016-03-12]. DOI: 10.1016/j.polymer.2013.10.013. ISSN 00323861. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0032386113009555

[6] Kolektiv autor: Základy fyziky polymer, I. a II. díl, Edice Macro, ÚMCH 6SAV, Praha 1987-8.

[7] PUFR, Rudolf, BROŽEK, Jiří. Nanokompozity polyamidů s vrstevnatými silikáty. *Chem. Listy*. 2010, 138-146 [cit. 2016-03-12].

[8] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.

[9] KUČERA, Miloslav. *Vznik makromolekul*. Vyd. 1. Brno: VUTIUM, 2003. ISBN 80-214-2127-4.

[10] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 1. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1995. ISBN 80-7080-241-3.

[11] EHRENSTEIN, Gottfried W, Gabriela RIEDEL a Pia TRAWIEL. *Thermal analysis of plastics: theory and practice*. Cincinnati: Hanser Gardner Publications [distributor], c2004. ISBN 3446226737.

[12] BROWN, Michael E (ed.). *Introduction to thermal analysis: techniques and applications*. 2nd ed. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2001. Hot topics in thermal analysis and calorimetry, v. 1. ISBN 0-306-48404-8.

[13] Handbook Of Analytical Methods For Materials. MATERIALS EVALUATION AND ENGINEERING, Inc. [online]. 2010 [cit. 2012-10-20]. Dostupné z: http://www.mee-inc.com/files/7814/2118/3293/HAMM_2014-FourierTransform-InfraredSpectroscopy.pdf

[14] Infračervená spektroskopie. Laboratoře molekulové spektroskopie VŠCHT v Praze [online]. [cit. 2016-04-11]. Dostupné z: http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm

[15] MENTLÍK, Václav. *Diagnostika elektrických zařízení*. 1. vyd. Praha: BEN - technická literatura, 2008. ISBN 978-80-7300-232-9.

[16] Handbook Of Analytical Methods For Materials. MATERIALS EVALUATION AND ENGINEERING, Inc. [online]. 2010 [cit. 2016-04-20]. Dostupné z: http://www.meeinc.com/hamm72d.pdf

[17] http://www.happymaterials.com/imgs/articles/153-12_11_PA.pdf

[18] GRIFFITHS, Peter R a James A DE HASETH. *Fourier transform infrared spectrometry*. 2nd ed. Hoboken, N.J.: Wiley-interscience, c2007. Chemical analysis, v. 171. ISBN 978-0-471-19404-0.

[19] Introduction to Fourier Transform Infrared Spectrometry. TERMO NICOLET CORPORATION. [online]. [cit. 2016-04-20]. Dostupné z: http://mmrc.caltech.edu/FTIR/FTIRintro.pdf

[20] LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů*. Vyd. 1. V Liberci: Technická univerzita, 2009. ISBN 978-80-7372-486-3.

[21] A. R. CLARKE AND C. N. EBERHARDT. *Microscopy techniques for materials science*. 1. publ. Cambridge [u.a.]: Woodhead [u.a.], 2002. ISBN 1855735873.

[22] SAWYER, Linda C, David T GRUBB a Gregory Frederick MEYERS.*Polymer microscopy*. 3rd ed. /. New York: Springer, c2008. ISBN 0387726276.

[23] UTRACKI, L. *Polymer blends handbook*. Boston: Kluwer Academic Publishers, c2002. ISBN 1402011113.

[24] LACH, Vladimír a Marcela DAŇKOVÁ. *Mikrostruktura stavebních látek*. 2. vyd. Brno: VUT, 1991. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-214-0309-8.

[25] RTG DIFRAKCE V MATERIÁLOVÉM VÝZKUMU. Katedra materiálu [online]. 2011 [cit. 2016-04-21]. Dostupné z: http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf

[26] PÁSZTOR J., ŠEC K. a BRADLEY M. VYUŽITÍ KOMBINACE INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE (FT-IR) A TERMOGRAVIMETRIE (TGA) PRO ANALÝZU POLYMERŮ. *CHEMAGAZÍN* [online]. **2010**(1) [cit. 2016-04-23]. Dostupné z: http://www.chemagazin.cz/userdata/chemagazin_2010/file/chxx_1_cl4.pdf

[27] ISHIKAWA, Toshihiko, Susumu NAGAI a Nobutami KASAI. Thermal behavior of α nylon-12. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* [online]. **18**(6), 1413-1419 [cit. 2016-04-24]. DOI: 10.1002/pol.1980.180180619. ISSN 00981273. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/pol.1980.180180619

[28] LI, Liangbin, Wim H. DE JEU a Michel H.J. KOCH. Crystalline structure and morphology in nylon-12: A small- and wide-angle X-ray scattering study. *Macromolecules* [online]. 2003, **36**(5), 1626-1632 [cit. 2016-04-24]. DOI: 10.1021/ma025732l. ISSN 00249297.

7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

PA – polyamid
DSC – diferenční skenovací kalorimetrie
FTIR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
TGA – termogravimetrická analýza
XRD – rentgenová difrakční analýza
FTIR-ATR – infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací v módu zeslabeného odrazu
Ny – nylon
T_g – teplota skelného přechodu
LiCl – chlorid litný
$CaCl_2$ – chlorid vápenatý
Na_2CO_3 – uhličitan sodný
CO_2 – oxid uhličitý
PP – polypropylén
ABS – akrylonitrilbutadienstyren
T_i – teplota hlavního rozkladného kroku
T_{onset} – teplota počátku rozkladu
X_c – krystalický podíl
T_m – teplota tání
T_c – teplota krystalizace
T_{cc} – teplota studené krystalizace