

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA POLYMERNÍ SMĚSI POLYPROPYLENU S POLYAMIDEM 6

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

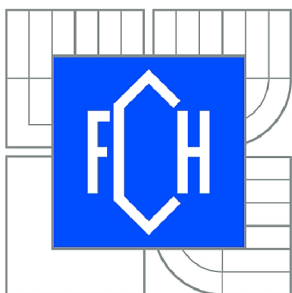
JAKUB OLŠAN

BRNO 2014



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

PŘÍPRAVA POLYMERNÍ SMĚSI POLYPROPYLENU S POLYAMIDEM 6

PP/PA6 POLYMER BLEND PREPARATION

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JAKUB OLŠAN

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. FRANTIŠEK KUČERA, Ph.D.

BRNO 2014



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0766/2013** Akademický rok: **2013/2014**
Ústav: Ústav chemie materiálů
Student(ka): **Jakub Olšan**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů (2808R016)
Vedoucí práce **Mgr. František Kučera, Ph.D.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Příprava polymerní směsi polypropylénu s polyamidem 6

Zadání bakalářské práce:

Literární rešerše na téma směsi PP s PA
Výběr vhodného kompatibilizátoru a příprava polymerních směsí PP s PA6
Charakterizace připravených vzorků směsí
Zhodnocení výsledků a závěr

Termín odevzdání bakalářské práce: 23.5.2014

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

Jakub Olšan
Student(ka)

Mgr. František Kučera, Ph.D.
Vedoucí práce

prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2014

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Bakalářská práce se zabývá přípravou polymerních směsí polyamidu 6 s polypropylenem. V teoretické části jsou shrnuty nynější poznatky o přípravě směsi PA6/PP. V experimentální části byl zkoumán ideální poměr surovin pro kompaundaci, aby bylo dosaženo maximálního prodloužení při přetržení. Příprava vzorků probíhala nejdříve v mixéru Brabender při 240 °C, reakční době 6 minut a 50 ot./min. Dále byly vzorky připravovány ve dvoušnekovém extrudéru při teplotě zón 220–240 °C, době průchodu 3,5 minuty a 90 ot./min. Všechny připravené směsi byly podrobeny měření indexu toku a tahové zkoušce. Pro zjištění morfologie vzorků byla použita SEM. Pomocí SEM byly zjištěny výrazné rozdíly v morfologii mezi kompatibilizovanými a nekompatibilizovanými směsmi. Byl proveden důkaz vazby mezi PA 6 a kompatibilizátorem pomocí FTIR a DSC. Dále byla provedena kondicionace této směsi na vliv mechanických vlastností.

ABSTRACT

Bachelor's thesis studies preparation of polymer blends of polyamide 6 with polypropylene. A present knowledge about preparation of polymer blend of PA6/PP was summarized in theoretical part. Experimental part is focused on an ideal ratio of starting materials for compounding to get maximal elongation at break. At first the preparation of samples was realised in Brabender mixer at temperature of 240 °C, reaction time 6 minutes and 50 RPM. Later, samples were prepared in double-screw extruder at temperature zones between 220 and 240 °C, transition time 3,5 minutes and 90 RPM. All samples were measured on melt flow rate and tensile test. Morfology was studied by SEM. Due to SEM it was discovered that there is huge difference between compatibilized and uncompatibilized blends in their morfology. Thanks to FTIR and DSC it was proved that there is chemical bond between PA 6 and compatibilizer. Conditionation of this exact blend was done to discover the influence on mechanical properties.

KLÍČOVÁ SLOVA

roubování, polymerní směs (slitina), směs polypropylenu s polyamidem 6

KEYWORDS

grafting, polymer blend (alloy), blend of polypropylene with polyamide 6

OLŠAN, J. *Příprava polymerních směsí polypropylénu s polyamidem 6*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 49 s. Vedoucí diplomové práce Mgr. František Kučera, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

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

.....
podpis studenta

Poděkování:

Tímto bych rád poděkoval vedoucímu bakalářské práce Mgr. Františku Kučerovi, Ph.D. za věnovaný čas, trpělivost a poskytnuté informace. Dále děkuji Pavlíně Holzerové za vstřícnost a ochotu při mé laboratorní práci.

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ABSTRAKT | 3 |
| ABSTRACT | 3 |
| KLÍČOVÁ SLOVA | 3 |
| KEYWORDS | 3 |
| OBSAH | 5 |
| 1 ÚVOD | 7 |
| 2 TEORETICKÁ ČÁST | 8 |
| 2.1 Polymerní směsi | 8 |
| 2.1.1 Mísitelnost polymerních směsí | 8 |
| 2.1.2 Fázové chování dvousložkových směsí | 10 |
| 2.1.3 Zlepšení mísitelnosti polymerních směsí | 11 |
| 2.1.4 Kompatibilizátory směsí PA6/PP | 12 |
| 2.1.5 Možnosti přípravy směsí PA6/PP | 15 |
| 2.1.6 Praktické aplikace směsí PP s PA | 15 |
| 3 CÍL PRÁCE | 20 |
| 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST | 21 |
| 4.1 Materiály | 21 |
| 4.2 Použité přístroje..... | 21 |
| 4.3 Použitý software | 21 |
| 4.4 Použité metody | 22 |
| 4.4.1 Příprava směsí PA1/PP1/K1..... | 22 |
| 4.4.2 Podmínky přípravy směsí PA1/PP1/K1 | 22 |
| 4.4.3 Příprava směsí PA1/PP2/K2, PA2/PP2/K2 a PA3/PP2/K2 | 22 |
| 4.4.4 Podmínky přípravy směsí PA1/PP2/K2, PA2/PP2/K2 a PA3/PP2/K2 | 22 |
| 4.4.5 Měření indexu toku taveniny (MFI) | 23 |
| 4.4.6 Příprava fólií pro předběžné tahové zkoušky | 23 |
| 4.4.7 Vstřikování granulátu směsí PA3/PP/K2 | 23 |
| 4.4.8 Tahová zkouška dogbonů typu 5A | 23 |
| 4.4.9 Tahová zkouška dogbonů typu 1A | 23 |
| 4.4.10 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM) | 24 |
| 4.4.11 Infračervená spektroskopie (FTIR) metodou ATR | 24 |
| 4.4.12 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)..... | 24 |
| 5 VÝSLEDKY A DISKUZE | 25 |
| 5.1 Kompaundace směsí PA/PP/K1 v mixéru | 25 |
| 5.1.1 Stanovení MFR směsí PA1/PP1/K1 připravené v mixéru | 25 |
| 5.1.2 Stanovení relativního prodloužení směsí PA/PP/K1 pomocí tahové zkoušky, vliv rychlosti čelistí na relativní prodloužení | 28 |
| 5.2 Kompaundace směsí PA1/PP2/K2 v mixéru | 30 |
| 5.2.1 Stanovení MFR směsí PA1/PP2/K2 | 30 |
| 5.2.2 Stanovení rel. prodloužení směsí PA1/PP2/K2 pomocí tahové zkoušky | 31 |
| 5.3 Kompaundace směsí PA2,3/PP2/K2 v mixéru..... | 32 |
| 5.3.1 Stanovení MFR směsí PA2,3/PP2/K2 | 32 |
| 5.3.2 Stanovení rel. prodloužení směsí PA2,3/PP2/K2 pomocí tahové zkoušky..... | 33 |
| 5.4 Příprava směsí v dvoušnekovém extrudéru, kompaundace PA3/PP2/K2 | 33 |

| | | |
|----------|--|-----------|
| 5.4.1 | Stanovení MFR směsi PA3/PP/K2 | 34 |
| 5.4.2 | Stanovení rel. prodloužení směsi PA3/PP2/K2 pomocí tahové zkoušky | 35 |
| 5.5 | Vliv kondicionace vzorku PA3/PP2/K2 na relativní prodloužení | 36 |
| 5.6 | Stanovení velikosti částic, morfologie vytlačovaných směsí metodou SEM | 37 |
| 5.7 | Stanovení vzniku vazby mezi PA 6 a kompatibilizátorem pomocí FTIR | 40 |
| 5.8 | Stanovení homogenity směsi pomocí analýzy DSC..... | 40 |
| 6 | ZÁVĚR | 44 |
| 7 | POUŽITÁ LITERATURA..... | 45 |
| 8 | POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY | 48 |
| 9 | PŘÍLOHY | 49 |

1 ÚVOD

V dnešní době se setkáváme stále více s plastovými výrobky, které používáme denně, a tak není divu, že vznikají nové technologie zpracování a výroby z mnoha různých polymerů. Snaha těchto výrobců je, aby daný polymer byl lehce zpracovatelným, měl vhodné vlastnosti pro dané použití a jeho výroba byla ekologická a hlavně ekonomická. Existuje již spousta nových materiálů a technologií, jak nové polymery vyrobit. Zde ale narážíme na hlavní problém, a to je již zmíněná ekonomičnost. Zavedení výroby některých nových polymerů je nejen ekonomicky, ale i technologicky náročné, a proto se od ní nejčastěji upouští. [1]

Nejvíce se úpravy a zlepšení výroby vyplatí při výrobě velkoobjemových plastů, mezi které patří hlavně polyolefiny. Nejvyráběnějšími polyolefiny jsou polyethylen a polypropylen, které jsou z hlediska této bakalářské práce významné.

Polypropylen patří mezi polyolefiny a je to termoplastický, semikrystalický polymer. Má dobré fyzikální a mechanické vlastnosti vhodné pro spoustu aplikací a jeho výroba je levná. PP se hojně používá při přípravě polymerních směsí, které často kombinují výhody obou zastoupených složek. Například u směsi PA6/PP, kde PA 6 přispívá svými mechanickým a fyzikálními vlastnostmi, zatímco PP snižuje nasákavost vody [2,11].

Polyamid 6 patří do skupiny lineárních polymerů a obsahuje amidové skupiny $-\text{CONH}-$. Nejčastěji je semikrystalický (30-50 % struktury tvoří krystaly). Polyamidy jsou obecně odolné proti oděru, tvrdé, houževnaté a mají dobré elektroizolační vlastnosti. Další vlastností je jejich hydrofilní charakter. Ten je způsoben přítomností amidových skupin. Čím vyšší je poměr amidových skupin oproti methylenovým ($-\text{CH}_2-$) skupinám, tím je vyšší nasákavost daného PA.

Nejčastěji používaným je PA 6, lze jej vyrobit z lehce dostupného ϵ -kaprolaktamu pomocí hydrolytické nebo alkalické polymerace. Výroba je jednoduchá, nenáročná na provoz a ohleduplná k životnímu prostředí, jelikož jej lze lehce recyklovat. [22]

Hydrolyticky připravený PA 6 má nižší molekulovou hmotnost, menší podíl krystalinity s čímž souvisí i nižší tažnost, pevnost v tahu, houževnatost či odolnost proti abrazi oproti PA 6, který je vyroben alkalicky. [23, 24]

PP a PA 6, jsou vyráběny ve velkém množství, což je ideální z hlediska jejich dostupnosti. Můžeme se s nimi setkat v každodenním životě, jelikož PP je součástí převážně obalových materiálů, PA se používá hlavně na textilie. Jejich rozlišné vlastnosti vedou k výzkumu nových materiálů, kterými jsou právě polymerní směsi.

Právě z polymerů jako PA 6 a PP lze kompaundovat polymerní směsi a pomocí kompatibilizátorů měnit jejich morfologii a mechanické vlastnosti, kterými se práce dále zabývá.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Polymerní směsi

Názvem polymerní směs se označuje směs dvou či více polymerů. Snahou směsí je dosáhnout toho, aby získaný materiál měl lepší vlastnosti než jeho jednotlivé složky samotné. Kupříkladu samotný polykarbonát (PC) je velice odolný při nízkých teplotách a odolává deformacím při vyšších teplotách, ale při vystavení napětí praská. Zatímco kopolymer akrylonitril-butadien-styren (ABS) je odolný proti mechanickému poškození, houževnatý a odolný proti nízkým teplotám, ale při vyšších teplotách se kroutí. Kdybychom vyrobili slitinu těchto plastů, dostaneme takový materiál, který bude mít lepší vlastnosti obou materiálů. Bude odolávat deformacím, nárazům a bude mít nižší křehkost než samotný PC. Jevu, který způsobí, že vzniklý materiál má mnohem lepší vlastnosti než každý materiál zvlášť, se říká synergie. [4]

2.1.1 Mísitelnost polymerních směsí

Mísitelnost je klíčový faktor při technologii zpracování polymerních slitin. Pokud budeme mít dva polymery, které budou alespoň v malém rozsahu mísitelné, jsme schopni vyrobit jednofázový produkt. Pokud by ale polymery mísitelné nebyly, případně by došlo k překročení meze mísitelnosti, došlo by k tomu, že daná směs nebude slitina, ale v materiálu se vytvoří dvě fáze. Jevu, kdy vznikají dvě fáze lze využít, ale pokud se snažíme vytvořit homogenní systém, tedy slitinu, musíme volit vhodné polymery, případně udělat vhodná opatření, aby k rozdělení na více fází nedošlo či bylo co nejméně omezeno.

Mísitelnost je založena na volné energii směšování a vychází z integrální rovnice Gibbsovy energie za izotermických podmínek (1)

$$\Delta G_{sm} = \Delta H - T \cdot \Delta S, \quad (1)$$

kde ΔG je změna Gibbsovy energie, ΔH je změna entalpie, T je absolutní teplota a ΔS změna entropie. Aby vůbec docházelo k mísení polymerů, je důležité, aby byla hodnota ΔG záporná. [4] Celá mísitelnost či nemísitelnost polymerů vychází z Flory-Hugginsovy rovnice (2)

$$\Delta G_{sm} = R \cdot T \cdot (n_1 \cdot \ln \varphi_1 + n_2 \cdot \ln \varphi_2 + \chi \cdot n_1 \cdot \varphi_2), \quad (2)$$

kde R je univerzální plynová konstanta, n je látkové množství složek ve směsi, φ objemový zlomek a χ 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 celé mísení 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. Interakční parametr lze vyjádřit více rovnicemi (3), (4), (5), (6). [5]

$$\chi = \frac{z \cdot \Delta\varepsilon}{2 \cdot k \cdot T}, \quad (3)$$

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_{11} + \varepsilon_{22} - 2 \cdot \varepsilon_{12}, \quad (4)$$

$$\chi = \frac{V_1}{R \cdot T} \cdot (\delta_1 - \delta_2)^2 + \beta, \quad (5)$$

$$\delta_i = \left(\frac{E_{mi}}{V_{mi}} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (6)$$

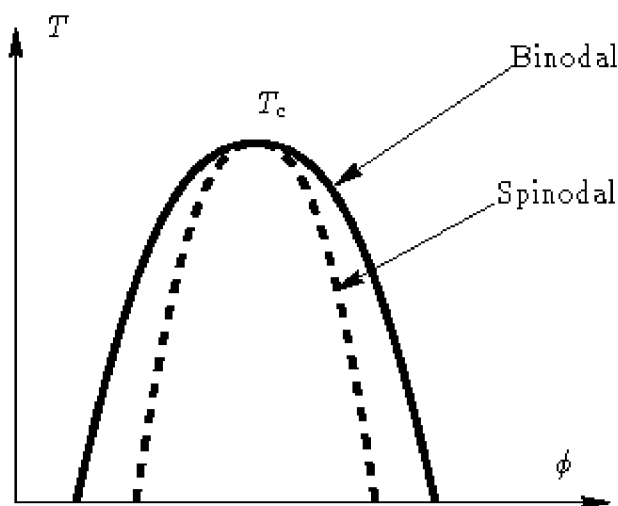
Jednotlivé členy v rovnici (3): z koordinační číslo, $\Delta\varepsilon$ je rozdíl interakcí mezi polymerem 1 a polymerem 2, k je Boltzmannova konstanta a T je termodynamická teplota. V rovnici (5) lze χ vypočítat jiným způsobem, který je pro praxi použitelnější, protože pracuje s parametry rozpustnosti δ , které lze vyhledat v tabulkách. V_1 je objem polymeru, který chceme rozpustit, R je univerzální plynová konstanta, δ_i je již zmíněný parametr rozpustnosti a β je konstanta, která je přibližně 0,35. V rovnici (6) je naznačen výpočet δ_i , což je odmocnina z hustoty kohezni energie, kterou lze vypočítat jako odmocninu z podílu molární vnitřní energie a molárního objemu [7]. V tab. 1 lze vidět hodnoty δ_i pro často používané monomery.

Tab. 1: Hodnoty δ_i pro často používané monomery

| Monomer | δ_d [J·cm ³] ^{1/2} | δ_p [J·cm ³] ^{1/2} | δ_h [J·cm ³] ^{1/2} |
|--|--|--|--|
| α -methylstyren | 35,841 | 1,922 | 0 |
| α -methylstyren-ran-4-(2-hydroxyethyl α -methyl styren) | 34,798 | 6,854 | 23,405 |
| Akrylonitril | 35,631 | 50,244 | 15,283 |
| Butadien | 33,538 | 0 | 0 |
| Butylentereftalát | 36,624 | 11,539 | 18,310 |
| Cyklohexan dimethylsukcinát | 33,580 | 10,003 | 17,100 |
| Cyklohexyl methakrylát | 35,560 | 6,624 | 13,918 |
| Ethylen | 33,588 | 0 | 0 |
| Maleinanhydrid | 37,842 | 58,459 | 22,941 |
| Methakrylonitril | 33,655 | 35,255 | 12,804 |
| Methyl methakrylát | 33,810 | 11,585 | 18,406 |
| Methylen fenyleneoxid | 39,337 | 5,242 | 8,659 |
| ε -kapolaktam | 35,368 | 19,256 | 14,320 |
| Propylen | 32,093 | 0 | 0 |
| 2,2-propan bis(4-fenylkarbonát) | 36,716 | 6,469 | 14,060 |
| Fenyleneoxid | 38,098 | 7,151 | 10,287 |
| Styren | 37,181 | 2,303 | 0 |
| Vinylalkohol | 31,905 | 28,472 | 48,318 |
| Vinylacetát | 32,881 | 13,888 | 20,152 |
| Vinylbutyral | 32,324 | 12,142 | 13,650 |
| Vinylchlorid | 36,218 | 24,913 | 6,071 |

2.1.2 Fázové chování dvousložkových směsí

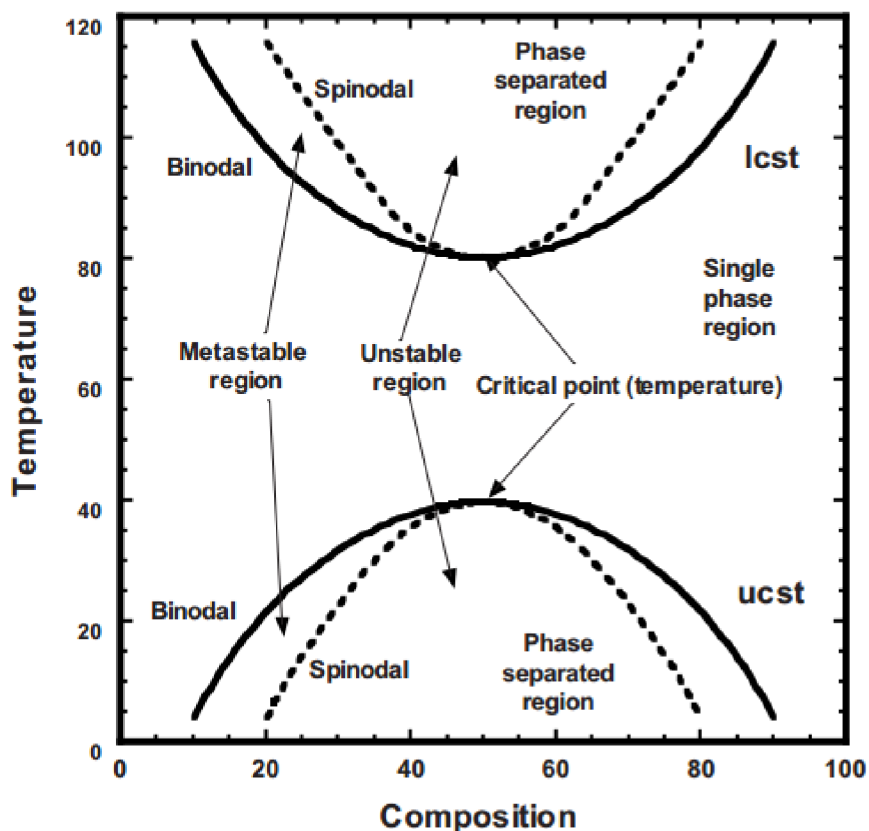
Mísení polymerů je celkově velice složité právě z důvodu malého počtu molů jednotlivých složek, jelikož jejich molekulová hmotnost je vysoká. Proto je ideální používat pro popis směšování dvou či více polymerů fázové diagramy. Diagramy popisují závislost složení vzniklé směsi na teplotě. Na obr. 1 lze vidět jednoduchý fázový diagram, kde dochází k mísení dvou polymerů.



Obr. 1: Fázový diagram – zobrazení závislosti složení polymerní směsi na teplotě [6]

Na obrázku jsou vidět dvě křivky. Binodal je křivka, nad kterou existují smíšené polymery jako slitina, neboli homogenní fáze. Pod touto křivkou dochází ke vzniku dvoufázového systému. Spinodal je křivka, pod kterou vzniká dvoufázový systém a zárodky fáze, která se již nemísí, se zvětšují. Mezi oběma křivkami dochází ke vzniku dvou fází, ale zárodky, které vznikají, nerostou. Lze tak úpravou různých koncentrací polymerů získat materiál s přesnou velikostí zárodků jedné fáze ve druhé. Využití je pak možné při výrobě různých membrán či nosičů katalyzátorů. Stav, který nastává mezi oběma křivkami se nazývá kvazistabilní. Na tomto principu funguje mísení všech polymerů, jelikož nejsou mísitelné v plném rozsahu, popřípadě vůbec. Jediná dvojice polymerů je zcela mísitelná, a to PS s PPO. Další fázový diagram lze nalézt na obr. 2, jedná se o dvousložkovou směs, diagram je ale o něco složitější. [7]

Jednotlivé směsi, které jsou připraveny, budou mít pokaždé jiné vlastnosti (které budou pro každou šarži unikátní), cenu i užitnost, jelikož ne vždy vznikne homogenní systém, což může mít za následek různé rozdělení fází a změnu vlastností.



Obr. 2: Fázový diagram – zobrazení dolní a horní hranice mísitelnosti, rozdělení homogenní, heterogenní a metastabilní fáze [7]

2.1.3 Zlepšení mísitelnosti polymerních směsí

Je známo, že chemické a fyzikální interakce v dané směsi ovlivňují fázové změny v materiálu. Oba typy interakcí jsou základem ke zlepšení vlastností směsi. Pomocné látky se do směsi přidávají, aby pomohly snížit mezifázové napětí mezi dvěma nemísitelnými polymery. [10, 21]

Pomocným látkám, které dopomáhají polymerním směsím k lepšímu fázovému chování, se říká kompatibilizátory a používají se pro zlepšení vlastností a zvýšení homogenity polymerních směsí. Kompatibilizátory fungují tak, že dojde k lepšímu propojení dvoufázového systému a vznikne tak systém jednofázový, případně systém s méně objemnou druhou fází. Existují dva druhy kompatibilizátorů, a to chemické a fyzikální. [17, 18]

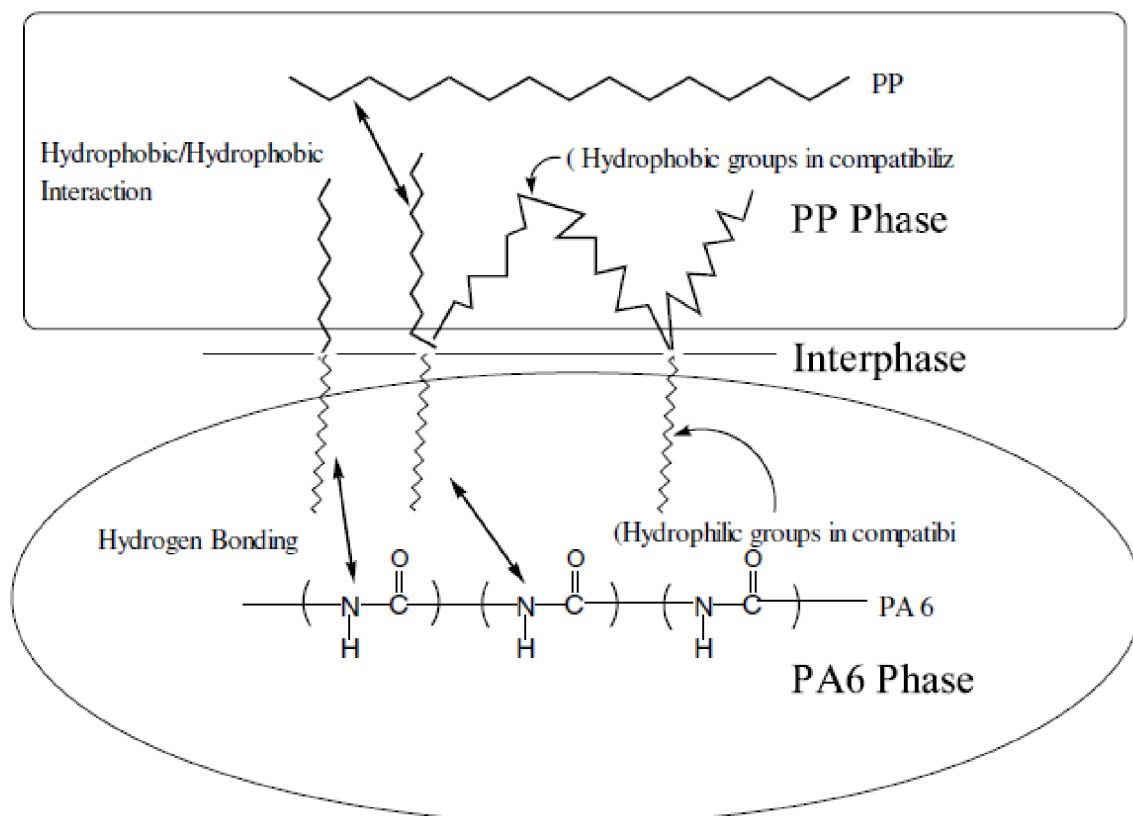
První skupinou jsou chemické kompatibilizátory, které fungují na principu chemické reakce (příkladem je polymer PET, PA, kdy dochází k reakci mezi esterovými konci PET a amidovými konci PA).

Druhá skupina kompatibilizátorů je fyzikální, ke kterým lze přiřadit roubování polymeru určitým monomerem (například směs PP s PA, kdy PP je nejdříve naroubován monomerem, třeba MA, IA, a až poté dochází k reakci s PA, kde dochází ke kompatibilizaci). [9, 16]

2.1.4 Kompatibilizátory směsi PA6/PP

Jeden z možných kompatibilizátorů již byl zmíněn v odstavci výše, a tím je částečně naroubovaný PP anhydridem kyseliny maleinové PP-g-MA, případně itakonové PP-g-IA. Kompatibilizátor lze připravit v mixéru při následujících podmínkách: 210 °C, 30 ot./min a reakční čas šest minut. Monomer byl dávkován v hmotnostní koncentraci mezi 0,25-1 hm %. Jako iniciátor lze použít Luperox 101, což je 2,5-dimethyl-2,5-bis(*terc*-butylperoxy)hexan. [9]

Dalším z možných kompatibilizátorů pro tuto směs je poly(oxypropylen)-amid roubovaný na PP. Kompatibilizátor je připravován v extrudéru smícháním poly(oxypropylen)-diaminu s maleovaným PP, tedy PP-g-MA. Touto reakcí pak dostaneme nový kompatibilizátor PP-g-MA-co-POP. Ve směsi dochází ke vzniku vodíkových můstku (vazeb) PA 6 s POP a amidovou částí kompatibilizátoru. Způsob vzniku vodíkových vazeb mezi PP a PA 6 lze vidět na obr. 3. [10]



Obr. 3: Vznik vodíkových vazeb ve směsi PP a PA 6 mezi [10]

Důsledkem kompatibilizace je, že dochází ke zlepšení mechanických vlastností směsi, a to převážně u houževnatosti a pevnosti v tahu oproti běžnému kompatibilizátoru. Ve výsledné směsi dochází k reakcím, při kterých vznikají kopolymery: PP-g-MA-co-POP-PA6, PP-g-MA-co-POP-co-PA6 a PP-g-MA-co-PA6. Připravit takovýto kompatibilizátor lze za podmínek uvedených v tab. 2 na dvoušnekovém extrudéru s dekompresní zónou. [10]

Tab. 2: Podmínky přípravy kompatibilizátoru a směsi na dvoušnekovém extrudéru s dekompresní zónou [10]

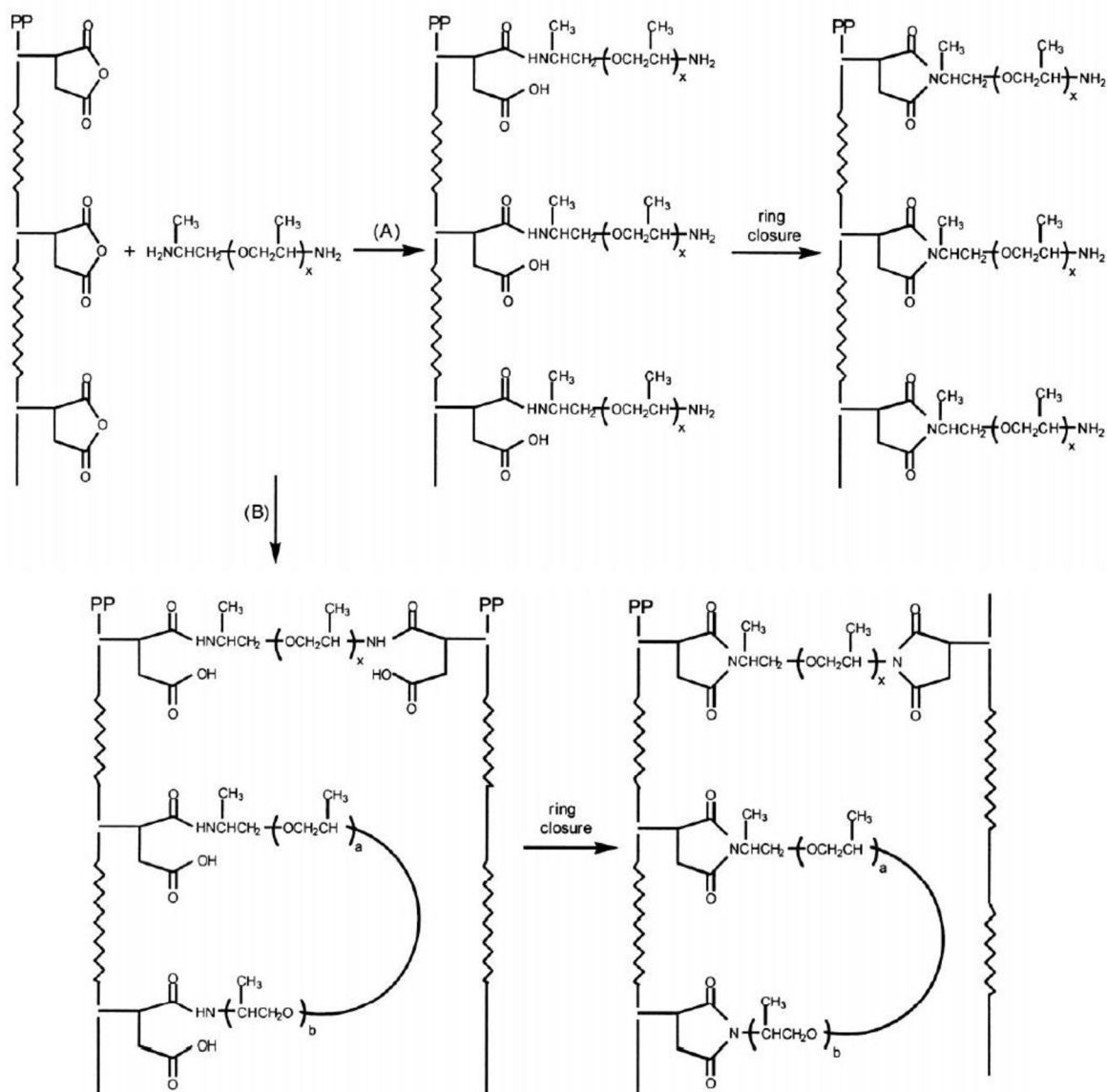
| Materiál | Obsah MA [hm %] | T_m^a [°C] | T_c^a [°C] | Index toku ^b [g/10 min] | Mez kluzu ^c [MPa] |
|----------|--------------------|-----------------|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------|
| PP-g-MA | 0,3 | 164,9 | 116,2 | 6,0 | – |
| PP-g-MA | 0,8 | 163,6 | 114,0 | 15,3 | – |
| PP | 0 | 164,5 | 115,4 | 6,6 | 39,8 ± 0,2 |
| PA 6 | 0 | 221,5 | 194,6 | 36,6 | 58,0 ± 3,0 |

^a Určeno DSC (Differential Scanning Calorimetry)

^b Měřeno při 240 °C a závaží 2,16 kg

^c Měřeno pomocí Instron machine

Vzniklou směs PA6/PP-g-MA-co-POP lze extrahovat pomocí kyseliny mravenčí. Emulzi je možné vysrážet acetonem a sraženinu odfiltrovat. Postup je nutno opakovat pětkrát. Vzniklý produkt se následně omyje vodou a vysuší ve vakuové sušárně při 80 °C po dobu 24 hodin. Celá reakce, která probíhá v extrudéru je znázorněna na obr. 4. [10]



Obr. 4: Reakce maleovaného PP s PA 6 za vzniku kompaktní síťované struktury [10]

Na obr. 4 dochází nejdříve k reakci A mezi maleovaným PP a PA 6. Konkrétně reaguje amidová vazba s anhydridickým kyslíkem. Při této reakci dochází k rozevření kruhu, kde se na jednom konci na kyslík naváže přebytečný vodík z amidové skupiny, čímž vznikne hydroxylová skupina. Na druhý konec je navázán polyamidový řetězec. Reakce dále pokračuje tak, že dojde k odštěpení vody (přebytečný vodík imidové skupiny s hydroxylovou skupinou), a tím i k uzavření celého kruhu a naroubování polyamidu na část řetězce maleovaného PP. Reakce se nazývá imidace.

Reakce B znázorňuje stejný princip reakce, ovšem rozdíl je v tom, že zde jsou paralelně poskládány řetězce maleovaného PP. V tomto případě dochází k reakci obou koncových amidových skupin. Rozdíl je ale v tom, že polyamidový řetězec může reagovat s oběma řetězci PP-g-MA, čímž vznikne síťovaná struktura. Popřípadě dochází k reakci obou amidových skupin PA, ale na stejném řetězci PP-g-MA, čímž nedojde k síťování a tím se zhorší obzvláště mechanické vlastnosti, jelikož struktura nebude dostatečně pevná. [10]

2.1.5 Možnosti přípravy směsi PA6/PP

Existují dva základní způsoby přípravy směsi PA6/PP, a to jednostupňový a dvoustupňový. Při jednostupňovém způsobu prochází látka pouze jednou extrudérem, kdežto u dvoustupňového dvakrát. Při jednostupňovém způsobu je nejdříve PP naroubován kyselinou maleinovou a poté je přidán PA 6, čímž vznikne směs. Postup jednostupňový je z hlediska ekonomičnosti a i větší homogenity na celé šarži výhodnější. Navíc je šetrnější k vyráběnému produktu, jelikož materiál prochází teplem pouze jednou, tudíž dochází pouze k malé degradaci teplem.

Při prvním průchodu u dvoustupňového procesu dochází nejdříve ke smíchání PP s maleovaným PP (PP-g-MA) a při druhém průchodu je směs PP a PP-g-MA smíchána s PA 6, kde vzniká následně směs PA6/PP. Na dvoustupňový proces ovšem nemáme podmínky (dlouhý extrudér s více vstupy). [25, 26, 27]

2.1.6 Praktické aplikace směsi PP s PA

Shao-Yun Fu, Bernd Lauke a kol. [11] studovali chování mechanických vlastností směsi PA6/PP po přidavku krátkých skleněných vláken a zpevnění kaučukem. Směs byla připravena následujícím způsobem:

Byly připraveny různé poměry směsi PA6/PP v poměru 100:0, 75:25, 50:50, 25:75, 0:100. Směs byla za sucha jen promíchána tak, aby došlo k homogenizaci a z této směsi se vytvořila další směs o 80 hm % směsi PA6/PP připraveno předchozím způsobem s 10 hm % SEBS, což je poly(styren-(ethylen-butylen)-styren), a 10 hm % SEBS-g-MA, který je navíc ještě maleovaný. Poté byla takto připravená směs smíchána se skelnými vlákny v poměru 40:60 (sklo:polymer). Skleněná vlákna měla délku 4 mm a průměr 10-14 μm . Připravená směs byla vpravena do dvoušnekového extrudéru a zpracována při 260-280 °C na tažené kulaté (tloušťka 3 mm) a obdélníkové tyče (tloušťka 6 mm), poté byly materiály přes noc vysušeny při 80 °C.

Vzniklý materiál byl testován na pevnost v tahu, Youngův modul pružnosti a odolnost namáhání v tahu. Obdélníkové trubky byly ještě testovány se zářezy na Charpyho testování dopadu na Zwickově kyvadle. Vždy bylo testováno šest vzorků od každého složení směsi. A z celkového testování a výsledků vyšla nejlépe směs s poměrem PA6/PP v poměru 75:25. V tab. 3 lze vidět výsledky jednotlivých analýz. [11]

Tab. 3: *Výsledky analýz mechanických vlastností vyztužených směsí PA 6,6/PP [11]*

| PA 6,6/PP | Pevnost v tahu [MPa] | Elastický modul [PA3] | Relativní prodloužení [%] | Vrubová houževnatost se zářezem [kJ/m ²] |
|-----------|----------------------|-----------------------|---------------------------|--|
| 100/0 | 40,1 | 1,28 | 73,1 | 79,9 |
| 75/25 | 32,1 | 0,82 | 105,3 | 39,1 |
| 50/50 | 20,9 | 0,52 | 101,4 | 22,1 |
| 25/75 | 15,0 | 0,42 | 92,9 | 17,5 |
| 0/100 | 19,7 | 0,60 | 103,0 | 7,5 |

T. Harmia a K. Friedrich [12] zkoumali lomovou houževnatost a mechanismy porušení nevyztužené a vyztužené směsi PA 66/PP. Navíc do některých směsí byl přidán jako kompatibilizátor maleovaný PP, který měl za úkol zvýšit přilnavost mezi PP a skleněnými vlákny, jako tzv. spojovací činidlo (coupling agent). Vyztužená směs PA 66/PP obsahovala dlouhá skleněná vlákna v různých hmotnostních poměrech. Jednotlivé vzorky byly připraveny následujícím způsobem:

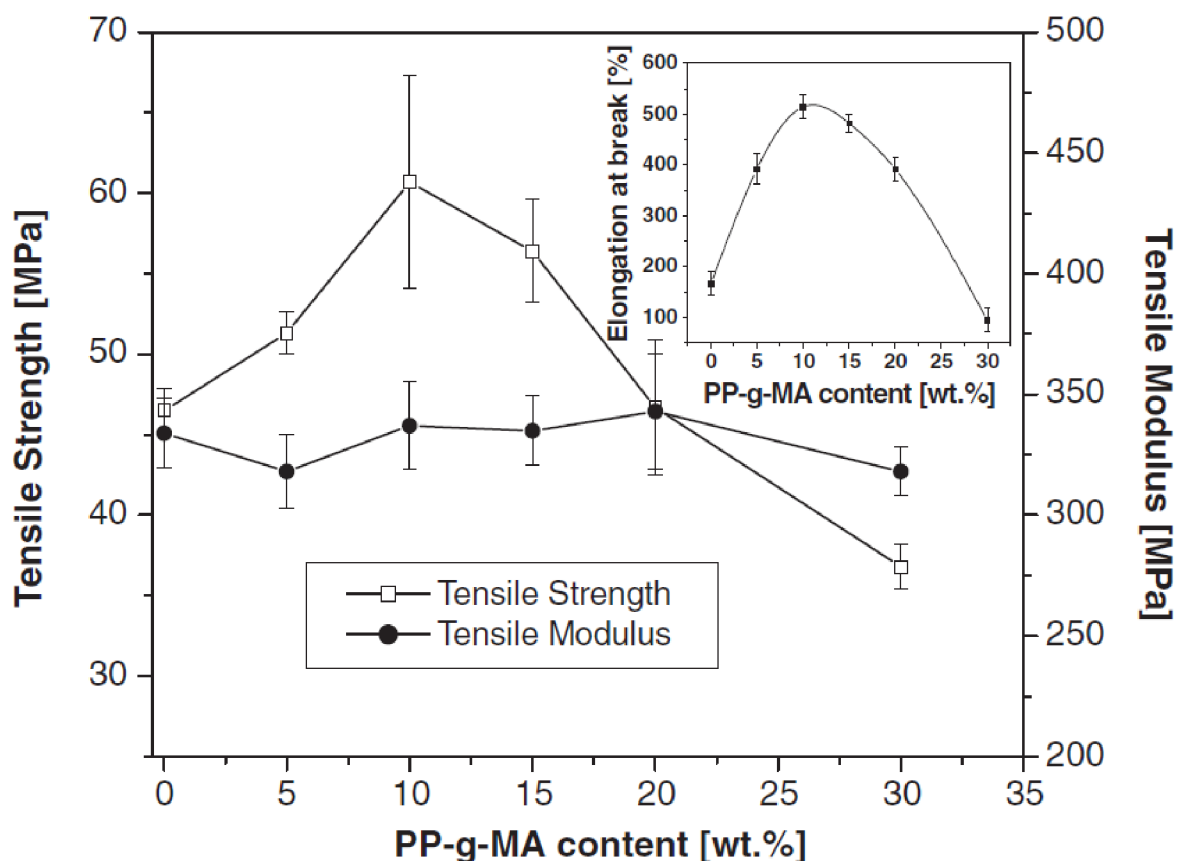
Nevyztužené směsi neobsahovaly žádná skelná vlákna a vyztužené vzorky obsahovaly 20 a 40 hm % skelných vláken. Nejdříve byla mechanicky smíchána směs PA 66 s PP. Homogenizovaný granulát byl vložen do extrudéru a směs byla rozstříhána na granule velikosti 10 mm. Připravený produkt byl vstříkovan do formy desek o velikosti $100 \times 100 \times 3$ mm při teplotě 245-270 °C pro materiály s obsahem PA 66 0-25 hm % a 275-290 °C pro materiály s obsahem PA 66 větším než 50 hm %. Desky byly následně sušeny při 80 °C do konstantní hmotnosti. Výsledkem experimentu byl závěr, že nejdříve se vzrůstajícím obsahem PA klesá a poté roste lomová houževnatost nezpevněné směsi. Jev byl objasněn tím, že PA a PP mají různé teplotní roztažnosti. Když směs obsahovala PP a pouze malé množství PA jako druhé fáze, docházelo k vnitřnímu pnutí vlivem vyšší teplotní roztažnosti PA. V opačném případě, když směs obsahovala PA a pouze malé množství PP jako druhé fáze, tak nedocházelo k vnitřnímu pnutí, jelikož PP neměl tak vysokou teplotní roztažnost jako PA, čímž došlo k lepšímu zpevnění směsi. Nejvyšší odolnost z vyztužených směsí obsahovala směs PA 66/PP v poměru 75:25 s obsahem dlouhých skelných vláken okolo 20 hm %. [12]

M. Heino, P Hietaja a kol. sledovali [13], podobně jako kolegové ve článku výše, odolnost směsi PA 6 s PP a její houževnatost. Jejich směs PA6/PP obsahovala kompatibilizátor, kterým byl SEBS-g-MA. Směs PA6/PP byla i s kompatibilizátorem vpravena do dvoušnekového extrudéru, kde byla zpracována při 245 °C, při 200 ot. /min a průtoku 6 kg/h. Produkt byl ihned chlazen ve vodní lázni a granulován. Po vysušení byla směs vstříkována do desek o rozměrech $80 \times 80 \times 2$ mm. Z nichž byly následně vyřezány tři obdélníkové hranoly o rozměrech $26 \times 80 \times 2$ mm pro analýzy zkoušek houževnatosti. Analýzy probíhaly při pokojové teplotě a byly prováděny dopadovým kyvadlem při rychlosti 3,7 m/s.

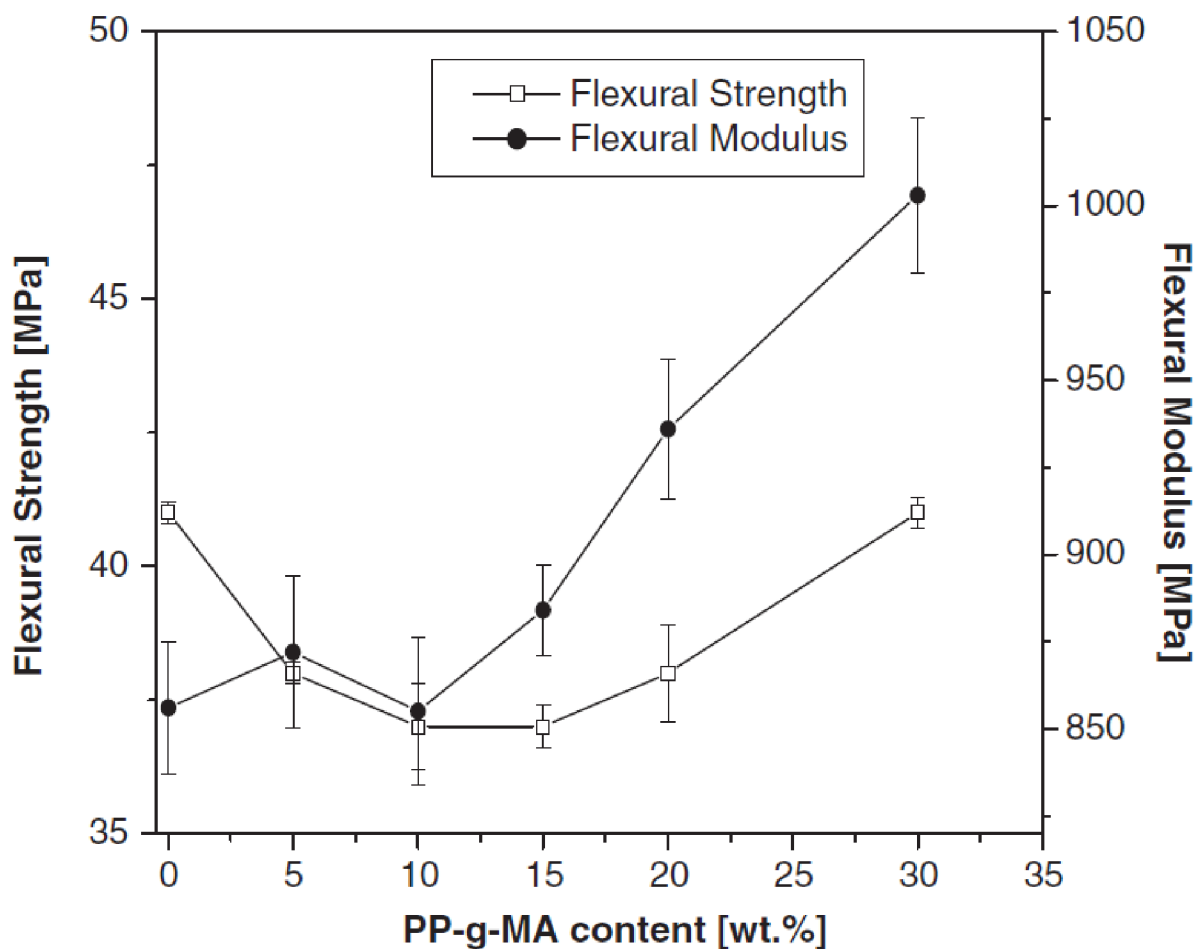
V testování vyšla nejlépe směs PA6/PP/SEBS-g-MA v poměru 72:18:10, která díky tomu, že kompatibilizátor vytváří s PA 6 kontinuální elastomerní fázi, s dobře dispergovanou fází PP. Morfologie směsi PA6/PP byla zjištěna analýzami pomocí transmisní elektronové mikroskopie (TEM). [13]

Naresh Dayma a Bhabani K. Satapathy [14] zjišťovali morfologii a strukturní vlastnosti polymerní směsi PA6/PP-g-MA s příměsí organického jílu (Cloisite 30B™). Experimentálně se snažili vytvořit nanokompozit s ideálním poměrem houževnatosti a tvrdosti daného materiálu. Právě tvrdost lze ovlivnit přidáním mikro- či nanočástic. [20] Nepoužívali zde PP-g-MA jako kompatibilizátor, ale jakou druhou fází (místo čistého PP), kterou se snažili zlepšit mezifázové interakce a zvýšit tak homogenitu systému a mechanické vlastnosti.

PA 6 a polymerní směs PA6/PP-g-MA byly vysušeny při 80 °C ve vakuové sušárně přes noc kvůli nasáklé vlhkosti. Vysušené suroviny se společně s jilem následně kompaundovaly ve dvoušnekovém extrudéru při 300 ot. /min a teplotě zón od 220 do 245 °C. Vzniklé směsi PA6/PP-g-MA byly nasekány na granulát a vysušeny při 80 °C ve vakuové sušárně po dobu třech hodin. Vysušený granulát byl následně zpracován metodou vstřikování při teplotě 260 °C. Na takto připravených vzorcích s různým podílem PP-g-MA byly provedeny analýzy pro pevnost v tahu, prodloužení při přetržení a další. Z výsledků lze vyčíst, že čím vyšší obsah jílů byl ve směsi, tím více se snižuje prodloužení při přetržení a dopadová houževnatost, naopak rostla pevnost v tahu a ohybu. Nejvyšší pevnosti v tahu a prodloužení při přetržení byly zaznamenány pro obsah maleovaného PP přibližně 10 % PP-g-MA ve směsi, ovšem hodnota pro pevnost v ohybu byla nejnižší ze všech vzorků. Výsledky těchto analýz lze vidět na obr. 5 a obr. 6 níže. [14]



Obr. 5: Grafické výsledky pro pevnost v tahu, modul pevnosti v tahu a prodloužení při přetržení – při různé hmotnostní koncentraci PP-g-MA [14]



Obr. 6: Grafické výsledky pro pevnost v ohybu a modul pevnosti v ohybu pro různé hmotnostní koncentrace PP-g-MA [14]

Zhidan Lin, Zixian Guan a kol. analyzovali chování směsi PA6/PP, kde PP byl ve formě β -PP, tedy krystalizaci a chování při zvýšené teplotě. β -PP má dobré tepelné a mechanické vlastnosti. Jeho tvrdost a tepelná deformace jsou větší než u α -PP. Jeho horšími vlastnostmi jsou ale nižší stabilita, menší modul pružnosti a nižší pevnost, proto se používá převážně pro polymerní směsi. Stačí vytvořit směs ataktického PP s jiným polymerem a činidlem, které způsobuje nukleaci PP v β -formě. Tedy stačí smíchat PP s PA 6 a jako činidlo pro nukleaci postačí PP-g-MA. Jak byly připraveny polymerní směsi se lze dočíst níže.

Suroviny byly vysušeny po dobu 24 hodin v sušárně při 80 °C. Poté došlo ke smíchání surovin (PA 6, PP, PP-g-MA) v různých poměrech na dvoušnekovém extrudéru při teplotě 245 °C a z výsledného produktu byl připraven granulát. Následně došlo ke vstřikování směsi při teplotě 200 °C do destiček o požadované velikosti. Na těchto deskách byly provedeny série analýz.

Z výsledků analýz širokouhlá rentgenová difrakce (WAXD) pro různé hmotnostní koncentrace PA 6, lze říci, že v kompatibilizované směsi dochází k píku při obsahu 40 % PA 6 ve směsi, zatímco v nekompatibilizované směsi při 20 % PA 6. Pokud v kompatibilizované směsi bylo přítomno 20 % a méně PA 6, tak podíl krystalinity β -PP byl

okolo 80 %, zatímco pokud obsah PA 6 byl vyšší než 30 % a byla přidána vápenatá sůl kyseliny heptandiové jako β -nukleační činidlo, tak činil podíl krystalinity β -PP pouze 40 %.

Obsah PA 6 byl zafixován na 20 % a byl měněn obsah PP-g-MA. Z výsledku WAXD pro různé koncentrace maleovaného PP, lze odvodit, že při obsahu PP-g-MA větším než 10 % nebyl pozorován krystalizační pik PP fáze, zatímco v křivce tání lze pozorovat s nárůstem obsahu PP-g-MA růst podílu krystalinity β -PP.

Celkově tedy z tohoto článku lze vyvodit, že anhydridové skupiny PP-g-MA reagují s amidovými skupinami PA 6 za vzniku roubovaného PP-g-PA 6 na dvoufázovém rozhraní. Jev snižuje mezifázové napětí, velikost domén PA 6 a zlepšuje adhezi obou fází. Na druhou stranu pokud je poměr PP-g-MA a PA 6 mezi 0,5 a 0,75, tak nedochází k tak dobré reakci mezi fázemi, čímž nedojde ke zlepšení vlastností. Proto je tedy nutné uvážit poměr PA 6 a PP-g-MA. [15]

Zhugen Yang a Kancheng Mai studovali krystalizaci a chování při zvýšené teplotě směsi isotaktického PA6/PP s kompatibilizátorem polyethylen-vinylacetátem (EVA-g-MA). Vzorek byl připraven způsobem uvedeným níže.

Suroviny byly vysušeny ve vakuové sušárně (PP – 80 °C, PA 6 105 °C, EVA-g-MA 60 °C, nano-CaCO₃ – 60 °C) po dobu 12 hodin. Do iPP bylo přidáno 5 hm % nano-CaCO₃ jako činidlo podporující β nukleaci. Směs byla připravena na dvoušnekovém extrudéru při 180 °C, 480 ot./min a časem průchodu 40 sekund. Vzniklý produkt byl nasekán na granulát. Směsi s β -iPA6/PP v poměru 80:20, případně i s kompatibilizátorem byly připraveny na mixéru při 240 °C, 50 ot./min a byly mixovány 8 minut. β -iPP/EVA-g-MA byla připravena za stejných podmínek, pouze teplota byla 180 °C. Z obou vzniklých vzorků byly odříznuty malé kousky, které byly namočeny do kyseliny sírové po dobu 24 hodin tak, aby došlo k naleptání složek EVA-g-MA resp. PA 6. Směsi poté byly vymyty uhličitanem draselným a velkým množstvím destilované vody. Poté byly vzorky vysušeny po dobu 12 hodin při 80 °C.

Z výsledků analýz lze usoudit, že přídavek EVA-g-MA do směsi snižuje krystalizační teplotu β -iPP, ale již nemá vliv na vznik β krystalů ve směsi β -iPP/EVA-g-MA. Zároveň v této směsi vyšší přídavek PA 6 snižuje obsah β krystalů v β -iPP. [19]

3 CÍL PRÁCE

Cílem teoretické části práce je zjistit současný stav vědění na téma přípravy polymerní směsi polyamidu 6 a polypropylenu. Úkolem praktické části je nalezení vhodných podmínek kompatibilizace PA 6 s PP, porovnání efektivity různých kompatibilizátorů a zjistit, který typ PA 6 a PP je vhodný pro kompaundaci směsi deklarovaných vlastností. Připravené směsi jsou následně charakterizovány metodami: měřením indexu toku, tahovou zkouškou, SEM, FTIR. Cílem je zjistit složení směsi PA6/PP s optimální pevností v tahu a prodloužením při přetržení, které bude vyšší než 200 %.

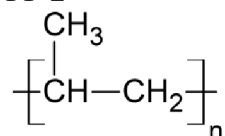
4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Materiály

Polypropylen

PP 1

PP 2

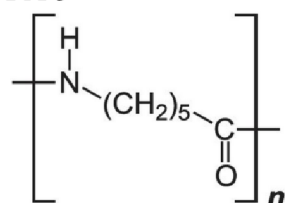


Polyamid 6

PA 1

PA 2

PA 3



Kompatibilizátory

K 1

K 2

Stabilizátory

S 1

S 2

4.2 Použité přístroje

- mixér Brabender, komora 25 ml, 50 ml (Německo)
- Ceast Melt Flow Modular Line (Itálie)
- střížný mlýn Retsch
- mechanický lis LPB 300 Fontijne Presses (Nizozemí)
- raznice s lisem na výrobu dogbonů 5A
- trhačka Zwick Z101
- dvoušnekový extrudér Brabender Plasti-CORDER Lab-Station (Německo)
- vakuová sušárna Vacucell BMT
- vstřikolis Arburg AllRounder 320C
- rastrovací elektronový mikroskop Zeiss EVO LS 10

4.3 Použitý software

- CeastVIEW v5.90
- testXpert Master v9.0
- Brabender Extruder Program WinExt v4.3.2

4.4 Použité metody

4.4.1 Příprava směsi PA1/PP1/K1

Pro navážky jednotlivých směsí byl zvolen jednotný postup pro všechny směsi. Vzhledem k vlastnostem surovin (všechny polymery ve formě granulátu a stabilizátory ve formě prášku) byly suroviny váženy do kádinek, ze kterých byly rovnou dávkovány do mixéru. Nejdříve byl navážen PP1 a do kádinky obsahující PP1 byl navážen K1 a směs byla promíchána. Do další kádinky byl navážen PA1 a do plastové váženky oba stabilizátory, které v ní byly promíchány, aby došlo alespoň k částečné homogenizaci.

Poté byly jednotlivé suroviny dávkovány do mixéru. PP1 ve směsi s K1 byl vsypán do mixéru jako první, po jeho plastifikaci byly přidány stabilizátory a po asi půl minutě byl nadávkován PA1. Jakmile byl veškerý PA1 nadávkován, byl spuštěn čas.

4.4.2 Podmínky přípravy směsi PA1/PP1/K1

Dle předchozích studií [11, 12, 13, 14] v oblasti přípravy směsí PA s PP byly pro přípravu této směsi zvoleny následující podmínky: komora 25 ml, teplota komory 250 °C, otáčky mixéru 30 RPM. K plastifikaci PP1 docházelo přibližně po 30-60 vteřinách, míchání se stabilizátory bylo realizováno po dobu asi 30 sekund a po přidání veškerého PA1 byla směs míchána po dobu 5 minut. Kdyby byl čas výrazněji překročen, došlo by k degradaci PP, který nevydrží vysokou teplotu po delší dobu.

4.4.3 Příprava směsí PA1/PP2/K2, PA2/PP2/K2 a PA3/PP2/K2

Jednotlivé polymery byly naváženy v daném poměru a smíchány do jedné kádinky, ve které byly promíchány. Stabilizátory byly společně naváženy do plastové váženky a poté byly smíchány. Takto připravené suroviny byly dávkovány do mixéru. Směs polymeru byla asi z poloviny vsypána do komory mixéru a po asi 30 vteřinách byly vsypány stabilizátory. Směs byla asi 10 sekund promíchávána a následně bylo přidáno zbývající množství polymerů. Když byly veškeré suroviny nadávkovány, byl spuštěn čas.

Při postupu pro přípravu ve dvoušnekovém extrudéru byl PA3 vysušený ve vakuové sušárně a následně v daném poměru smíchán s PP2 a K2 a řádně promíchán. Homogenizovaný granulát byl dávkován do komory extrudéru. Na výstupu byla vzniklá směs ihned chlazená ve vodní lázni a granulována na sekačce.

4.4.4 Podmínky přípravy směsí PA1/PP2/K2, PA2/PP2/K2 a PA3/PP2/K2

Podle výsledků předchozích směsí PA1/PP2/K1 byl zvolen odlišný postup, jelikož materiál byl vystaven zbytečně vysoké teplotě, ale byl málo promícháván. Příprava a navážky vzorků byly stejné jako v kapitole 4.4.3. Dále byly pro přípravu byly zvoleny následující podmínky: komora 50 ml, teplota komory 240 °C, otáčky mixéru 60 RPM a celková doba míchání byla 6 minut.

Při postupu pro přípravu ve dvoušnekovém extrudéru byly nastaveny následující podmínky: výstup materiálu přes dvojtrysku, teplota zón 220–240 °C, otáčky šneků na 90 RPM a doba průchodu byla 3,5 minuty. Dávkování materiálu 2,4 kg/h. Po zchlazení a osušení strun byla vzniklá směs nasekána na granulát. Používaný PA3 byl vysušen ve vakuové sušárně po dobu asi 8 hodin na 80 °C, granulát směsi byl sušen před vstřikováním při stejných podmínkách.

4.4.5 Měření indexu toku taveniny (MFI)

Připravené směsi PA1/PP2/K1, PA1/PP2/K2, PA2/PP2/K2 a PA3/PP/K2 byly nejdříve nastříhány na menší části, aby mohly být dávkovány do kapiláry přístroje Ceast MFM. Teplota v kapiláře přístroje byla nastavena na 250 °C. Při této teplotě byl vzorek dávkován do kapiláry a upěchován tyčí. Následně bylo nasazen píst a vzorek byl po dobu 240 sekund předeříván. Následně bylo na píst nasazeno závaží o hmotnosti 2,16 kg, které tlačilo vzniklou taveninu skrze kapiláru. Přístroj zaznamenával naměřené hodnoty, které byly následně vyhodnoceny v Excelu.

4.4.6 Příprava fólií pro předběžné tahové zkoušky

Jednotlivé směsi PA1/PP1/K1, PA1/PP2/K2, PA2/PP2/K2 a PA3/PP2/K2 byly nejdříve zmrazeny v mrazáku a následně ihned pomlety samostatně na střížném mlýně na frakci 0-4 mm, aby docházelo k co nejmenšímu zahřátí směsi a tím k její následné degradaci. Připravené frakce byly rozprostřeny na plechové desky mezi pečicí papír, aby nedošlo k přitavení směsi k deskám. Distančními páskami byla regulována tloušťka jednotlivých fólií mezi 0,4-0,6 mm.

Fólie byly připravovány v lisu za teploty 245 °C, kde byla směs předeřívána směs po dobu 3 minut při tlaku okolo 5-10 kN. Poté byla vytvořena fólie tak, že byl zvýšen tlak na přibližně 250-265 kN po dobu 1 minuty a fólie byla při tomto tlaku pomalu zchlazena na asi 45 °C tak, aby nedošlo k roztečení či pnutí v materiálu.

Z připravených fólií byly vysekány jednotlivé dogbony po 10-13 kusech od každého vzorku směsi pomocí raznice. Jednalo se o dogbony typu 5A.

4.4.7 Vstřikování granulátu směsi PA3/PP/K2

Granulát vyroben na dvoušnekovém extrudéru byl po vysušení vstřikován pomocí vstřikolisu. Byly připraveny dogbony typu 1A, a to při následujících podmínkách: objem dávky 78 cm³, objem při přepnutí 45 cm³, vstřikovací rychlost 30 cm³/s, tlak 700 bar, dotlak 670 bar po dobu 24 s, chlazení 20 s, teplota formy 80 °C.

4.4.8 Tahová zkouška dogbonů typu 5A

Na trhačce byla provedena tahová zkouška vyrobených dogbonů. Hlavním parametrem při zkoušce bylo sledovat relativní prodloužení do přetržení jednotlivých směsí. Dalšími sledovanými parametry byl modul pružnosti a mez kluzu. Z 10 dogbonů pouze pro směsi typu PA1/PP1/K1 bylo 5 z nich podrobena tahové zkoušce při rychlosti 2 mm/min a zbývajících 5 dogbonů při rychlosti 20 mm/min. Ostatní směsi byly měřeny pouze při rychlosti 20 mm/min převážně z časových důvodů. Jednotlivé výsledky byly následně zpracovány v Excelu.

4.4.9 Tahová zkouška dogbonů typu 1A

Na trhačce byla provedena tahová zkouška dogbonů 1A. Hlavním parametrem bylo sledování prodloužení do přetržení. Byla vybrána rychlost čelistí 25 mm/min. Výsledky byly zpracovány v Excelu.

4.4.10 Rastrovací elektronová mikroskopie (SEM)

Vzorky, které byly podrobeny analýze SEM, byly nejdříve ve formě dogbonů zmraženy v tekutém dusíku a následně zlomeny tak, aby došlo k co nejrovnějšímu lomu. Část dogbonu, která byla vhodná pro analýzu byla následně upevněna na kovový váleček a byla při napětí 1,5 kV pokryta nanovrstvou zlata a paladia. V elektronovém rastrovacím mikroskopu bylo použito urychlovací napětí 10 kV, proud 100 pA a komora mikroskopu byla evakuována. Byl použit detektor sekundárních elektronů.

4.4.11 Infračervená spektroskopie (FTIR) metodou ATR

Byly analyzovány dva vzorky, jeden kompatibilizovaný a druhý nekompatibilizovaný o stejném obsahu PA3. Vzorek byl připraven vystřihnutím úzkého plátku z dogbonu z prostřední části krčku. Pro vzorky bylo použito rozlišení 4 cm^{-1} při 32 skenech a pro některé vzorky bylo použito rozlišení 2 cm^{-1} a 64 skenů. Vzorek byl měřen ve vlnočtech od 4000 do 500 cm^{-1} . Byly sledovány píky objevující se okolo 1770, 1360 a 715 cm^{-1} .

4.4.12 Diferenční skenovací kalorimetrie (DSC)

Byly měřeny dva vzorky (kompatibilizovaný a nekompatibilizovaný) se stejným obsahem PP2. Vzorek byl měřen od 40 do 280 °C při rychlosti ohřevu 10 °C/min . Byly změřeny pouze křivky ohřevu. T_g je jen orientační z důvodu nefunkčnosti novějšího přístroje, který je schopen přesněji měřit i při teplotách blízko počátku ohřevu $°\text{C}$.

5 VÝSLEDKY A DISKUZE

5.1 Kompaundace směsi PA/PP/K1 v mixéru

Důležitým faktorem, který ovlivňuje mechanické vlastnosti polymerní směsi je poměr surovin. Při kompaundaci směsi PA6/PP jde hlavně o poměr PA 6 a kompatibilizátoru, který je schopen vytvořit chemické vazby mezi PA 6 a PP a tím je spojit. Při malém množství, ale i při přebytku kompatibilizátoru, tak nedochází k reakci veškerých amidových skupin PA 6, případně k vytvoření dvoufázového systému PA 6 a PP + kompatibilizátor. Jak dochází k reakci a následnému síťování směsi pomocí kompatibilizátoru je možné vidět na obr. 8. Předpokladem je kompaundace, že nekompatibilizované směsi budou mít horší mechanické vlastnosti a index toku, než směsi kompatibilizované.

Proto byla vytvořena tab. 4, kde jsou uvedeny základní poměry surovin při kompaundaci polymerní směsi i s přidávanými stabilizátory proti degradaci PP. Podmínky byly zvoleny tak, aby nedocházelo k přílišné degradaci PP, ale docházelo zároveň k plastifikaci PA 6, tudíž podmínky byly nastaveny takto: teplota komory 250 °C a 30 ot./min. S1 a S2 byly přidávány v koncentraci 0,2 hm%.

Tab. 4: Předběžný odhad poměrů surovin v hmotnostních procentech při kompaundaci směsi PA1/PP1/K1 v mixéru

| PA1/PP1/K1 | PA1 [% hm.] | PP1 [% hm.] | K1 [% hm.] |
|------------|-------------|-------------|------------|
| 25/75/0 | 25 | 75 | 0 |
| 25/65/10 | 25 | 65 | 10 |
| 25/60/15 | 25 | 60 | 15 |
| 50/50/0 | 50 | 50 | 0 |
| 50/40/10 | 50 | 40 | 10 |
| 50/35/15 | 50 | 35 | 15 |
| 75/25/0 | 75 | 25 | 0 |
| 75/15/10 | 75 | 15 | 10 |
| 75/10/15 | 75 | 0 | 15 |

5.1.1 Stanovení MFR směsi PA1/PP1/K1 připravené v mixéru

Před měřením indexu toku jednotlivých směsí byly změřeny indexy toku použitých surovin na kompaundaci směsí, aby bylo možné odhadnout, v jakém rozsahu reakce proběhla a hledat tak směs s nejnižším indexem toku, jelikož při něm dochází k „ideální“ stechiometrii, tedy poměru PA1 a K1. V tab. 4 jsou prezentovány výsledky indexu toku výchozích surovin.

Tab. 5: Indexy toku výchozích surovin – PA1, PP1, K1

| Suroviny | PA1/PP1/K1 | MFI [g/10min] |
|----------|------------|---------------|
| PA1 | 100/0/0 | 44,2 |
| PP1 | 0/100/0 | 37,9 |
| K1 | 0/0/100 | 311,4 |

V tab. 6 lze vidět indexy toku připravených směsí.

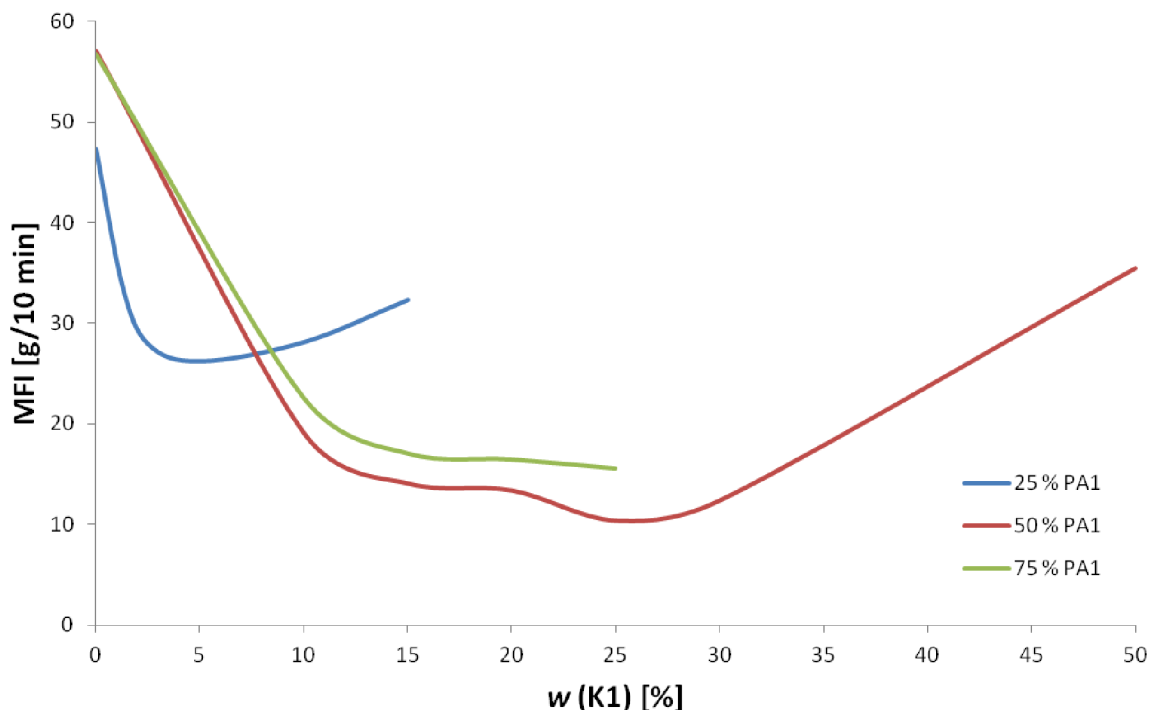
Tab. 6: Indexy toku připravených směsí seřazených podle koncentrace PA1

| PA1/PP1/K1 | MFI [g/10min] |
|-----------------------------|---------------|
| 25/75/0 ^a | 47,3 |
| 25/73,75/1,25 ^b | 33,8 |
| 25/72,5/2,5 ^b | 27,9 |
| 25/70/5^b | 26,2 |
| 25/65/10 ^a | 28,1 |
| 25/60/15 ^a | 32,3 |
| 50/50/0 ^a | 57,1 |
| 50/40/10 ^a | 19,1 |
| 50/35/15 ^a | 14,1 |
| 50/30/20 ^b | 13,4 |
| 50/25/25^b | 10,4 |
| 50/20/30 ^b | 12,4 |
| 50/0/50 ^b | 35,5 |
| 75/25/0 ^a | 56,7 |
| 75/15/10 ^a | 22,6 |
| 75/10/15 ^a | 17,1 |
| 75/5/20 ^b | 16,5 |
| 75/0/25^b | 15,6 |

^a vzorky připravené dle tab. 4

^b vzorky připravené na základě výsledků indexu toku vzorků označených indexem ^a

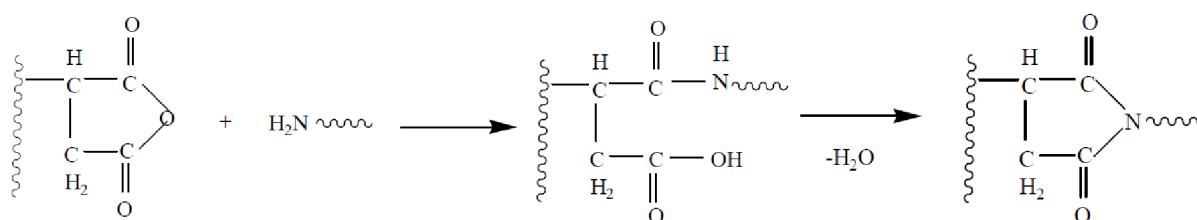
Z výsledků indexu toku v tab. 6 lze vyvodit, že nejnižšího indexu toku dosáhly 3 směsi o různém obsahu PA1. Směs 25/70/5 s obsahem 25 % PA1, 70 % PP1 a 5 % K1, konkrétní index toku byl 26,2 g/10 min. Dále směs 50/25/25, která obsahuje 50 % PA1, 25 % PP1 a 25 % K1 s indexem toku 10,4 g/10 min a směs 75/0/25 o obsahu 75 % PA1, 0 % PP1 a 25 % K1, index toku 15,6 g/10 minut. Připravené směsi mají nejlepší stechiometrii reakce, jelikož dosahují nejnižšího indexu toku taveniny. Směsi, které mají menší obsah K1 mají zvýšený index toku kvůli přebytku nekompatibilizovaného PA1, který index toku zvyšuje. V opačném případě, kdy je vyšší obsah K1, index toku je zvýšen hlavně kvůli nezreagovanému kompatibilizátoru. Na obr. 7 lze vidět grafické znázornění výsledků z tab. 6, kde lze vidět závislost MFR na obsahu PP1 ve směsi, kde jsou jednotlivé řady grafu rozlišeny podle koncentrace PA1. Na obr. 7 je vidět, jak vliv koncentrace kompatibilizátoru ovlivňuje MFR a nejnižší MFR pro „ideální“ stechiometrii.



Obr. 7: Graf závislosti indexu toku na obsahu K1 ve směsi PA1/PP1/K1

Z obr. 7 lze vyčíst minima indexu toku pro série směsí se stejným obsahem PA1 a zároveň různé koncentraci K1. Pro sérii o obsahu 25 % PA1 je minimum při 5 % obsahu K1. Série o obsahu 50 % a 75 % PA mají minimum při obsahu 25% K1.

Na obr. 8 je možné vidět jaké skupiny komponent reagují. Dochází k reakci mezi amidovou skupinou PA 6 a anhydridem naroubovaným na PP. Dochází k otevření kruhu anhydridu a ke vzniku imidové vazby.



Obr. 8: Reakce mezi anhydridem a amidovou vazbou PA 6 a rozevření kruhu, vznik vazby imidové a opětovné uzavření kruhu [28]

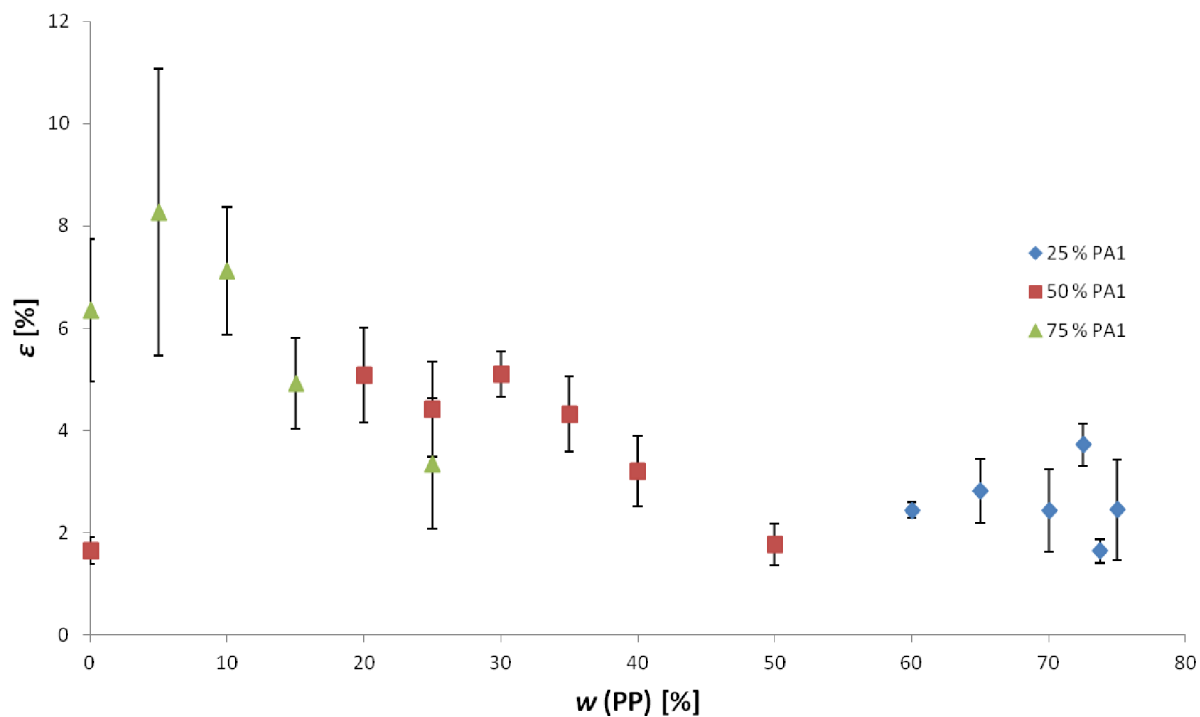
5.1.2 Stanovení relativního prodloužení směsi PA/PP/K1 pomocí tahové zkoušky, vliv rychlosti čelistí na relativní prodloužení

Z připravených směsí byl namlet granulát, který byl lisován do formy fólií, ze kterých byly vyraženy dogbony typu 5A. Dogbony byly poté testovány na univerzálním tahovém přístroji Zwick. Byly zvoleny dvě různé rychlosti čelistí kvůli vlivu na relativní prodloužení.

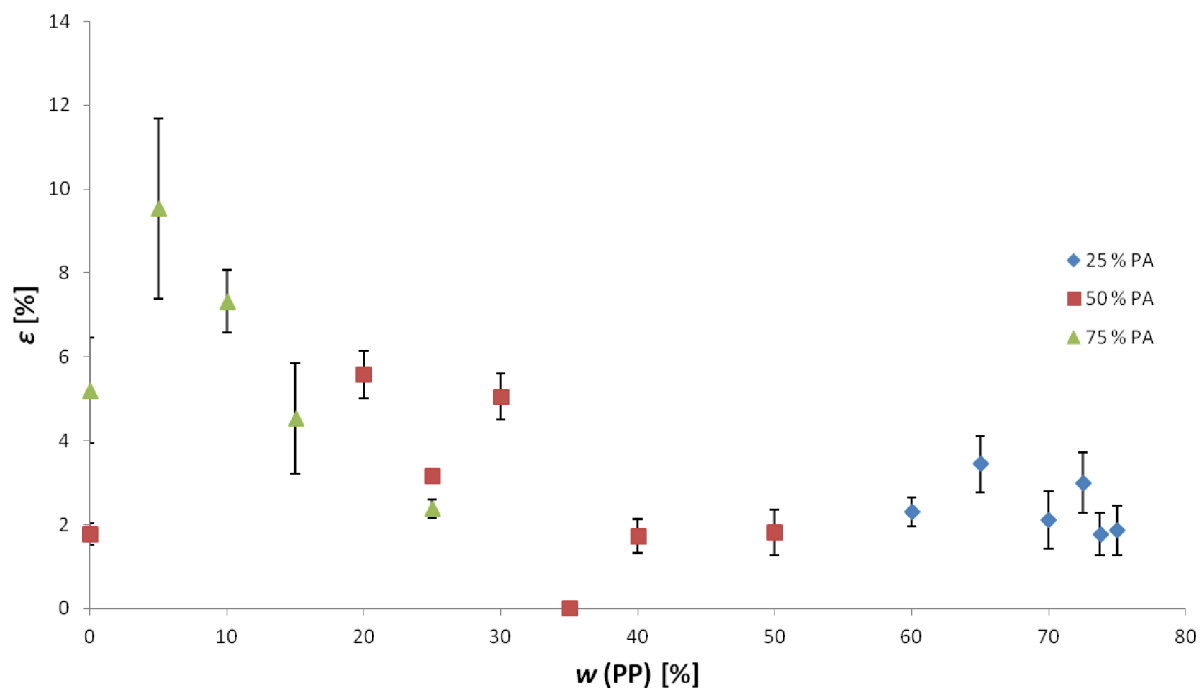
Tab. 7: Výsledky tahové zkoušky pro vzorky dogbonů typu 5A při rychlosti 2 mm/min a 20 mm/min

| PA1/PP1/K1 | 2 mm/min | | 20 mm/min | |
|---------------|-------------------|-------------------------|-------------------|-------------------------|
| | ε [%] | $\Delta\varepsilon$ [%] | ε [%] | $\Delta\varepsilon$ [%] |
| 25/75/0 | 2,45 | 0,98 | 1,86 | 0,59 |
| 25/73,75/1,25 | 1,64 | 0,23 | 1,78 | 0,50 |
| 25/72,5/2,5 | 3,72 | 0,41 | 3,00 | 0,71 |
| 25/70/5 | 2,44 | 0,81 | 2,12 | 0,68 |
| 25/65/10 | 2,82 | 0,62 | 3,45 | 0,68 |
| 25/60/15 | 2,44 | 0,15 | 2,30 | 0,35 |
| 50/50/0 | 1,78 | 0,40 | 1,82 | 0,54 |
| 50/40/10 | 3,20 | 0,69 | 1,73 | 0,40 |
| 50/35/15 | 4,32 | 0,74 | – | – |
| 50/30/20 | 5,10 | 0,44 | 5,05 | 0,54 |
| 50/25/25 | 4,42 | 0,93 | 3,17 | 0,15 |
| 50/20/30 | 5,08 | 0,93 | 5,58 | 0,55 |
| 50/0/50 | 1,64 | 0,26 | 1,78 | 0,26 |
| 75/25/0 | 3,35 | 1,28 | 2,38 | 0,22 |
| 75/15/10 | 4,92 | 0,89 | 4,53 | 1,33 |
| 75/10/15 | 7,13 | 1,25 | 7,33 | 0,75 |
| 75/5/20 | 8,27 | 2,80 | 9,53 | 2,15 |
| 75/0/25 | 6,35 | 1,40 | 5,20 | 1,26 |

Z výsledků v tab. 8 je možné vyvodit, že v případě PA1 má vyšší tažnost materiál nevysušený, tudíž jej při výrobě těchto typů směsí v kapitole 5.1 není potřeba předsušovat.



Obr. 9: Graf závislosti relativního prodloužení zkušebních těles směsí PA1/PP1/K1 na obsahu PP při rychlosti 2 mm/min



Obr. 10: Graf závislosti relativního prodloužení směsí PA1/PP1/K1 na obsahu PP1 při rychlosti 20 mm/min

Na obr. 9 a obr. 10 je vidět jednotlivé výsledky z tab. 7, resp. tab. 8 při rychlosti 2 i 20 mm/min. Nejlepší tažnosti je dosaženo u směsi 75/0/25 při rychlosti 20 mm/min. Relativní prodloužení směsi bylo $9,5 \pm 2,2 \%$. Pro další experimenty týkající se zkoušky v tahu byla použita rychlost pouze 20 mm/min.

5.2 Kompaundace směsi PA1/PP2/K2 v mixéru

Na základě předchozích experimentů byla pozměněna receptura směsi, byl vyměněn PP1 za PP2 s vyšší deklarovanou tažností. Další změnou byla záměna kompatibilizátoru z K1 za K2, který směs více zhouževnatí. Dále byly pozměněny podmínky přípravy směsi z 250 °C na 240 °C a otáčky z 30 na 50 ot. /min.

5.2.1 Stanovení MFR směsi PA1/PP2/K2

V tab. 9 jsou MFR jednotlivých surovin, které byly použity na kompaundaci směsi, aby bylo možné rozpoznat, jestli jsou poměry surovin a stechiometrie ideální.

V tab. 10 lze vidět MFR připravených směsí PA6/PP.

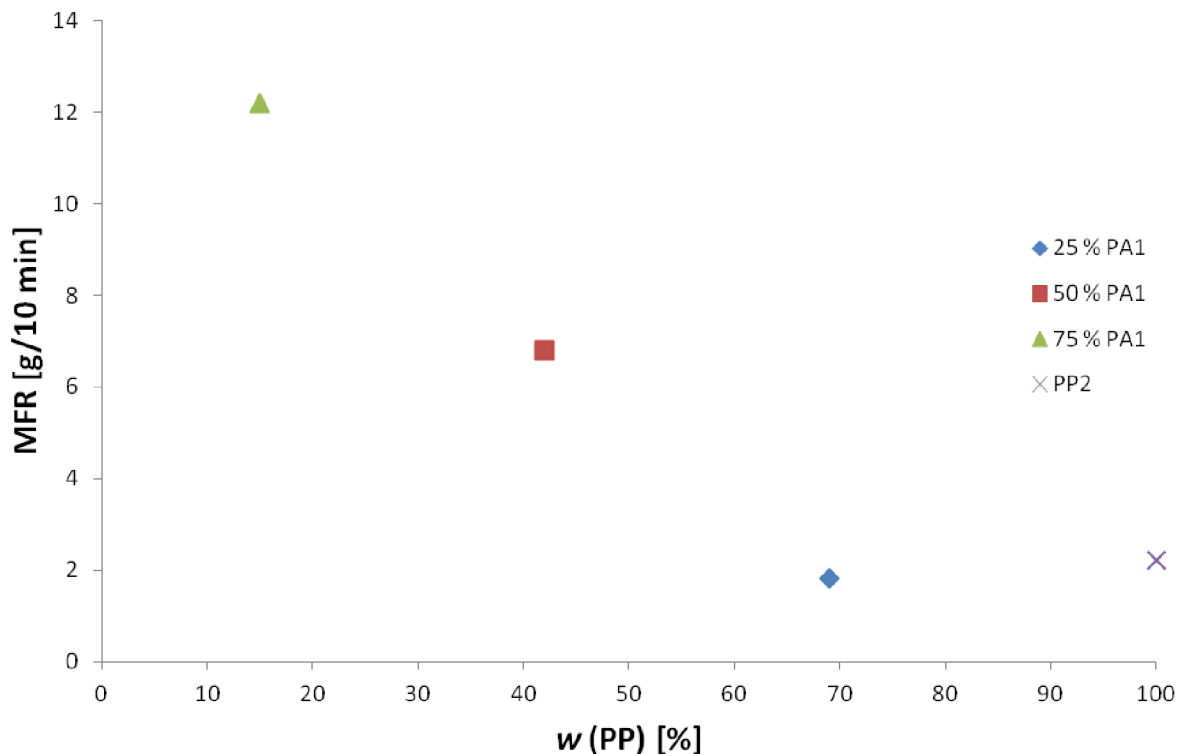
Tab. 8: Indexy toku pro výchozí suroviny PP2, K2, PA1 v tab. 5

| Suroviny | PA1/PP2/K2 | MFI [g/10min] |
|----------|------------|---------------|
| PP2 | 0/100/0 | 2,2 |
| K2 | 0/0/100 | 684,9 |

Tab. 9: Indexy toku připravených směsí PA1/PP2/K2 připravené v mixéru

| PA1/PP2/K2 | MFI [g/10min] |
|------------|---------------|
| 25/69/6 | 1,8 |
| 50/42/8 | 6,8 |
| 75/15/10 | 12,2 |

Z výsledků lze říci, že směs 25/69/6 má stechiometrii ucházející, jelikož MFR je nižší než MFR počátečních surovin. Směs 50/42/8 i 75/15/10 má MFR vyšší, než MFR výchozích surovin, tudíž u ní není dobrá stechiometrie a nemůžou tak být dobré i mechanické vlastnosti, jelikož směs v mixéru nereagovala ve správném poměru. Obě směsi (50/42/8 i 75/15/10) mají MFR vyšší kvůli vyššímu poměru PA 6, který nereagoval z důvodu malého množství kompatibilizátoru ve směsi. Na obr. 11 jsou vidět výsledky z tab. 9 a tab. 10.



Obr. 11: Graf závislosti indexu toku na obsahu PP2 ve směsi PA1/PP2/K2 připravené v mixéru

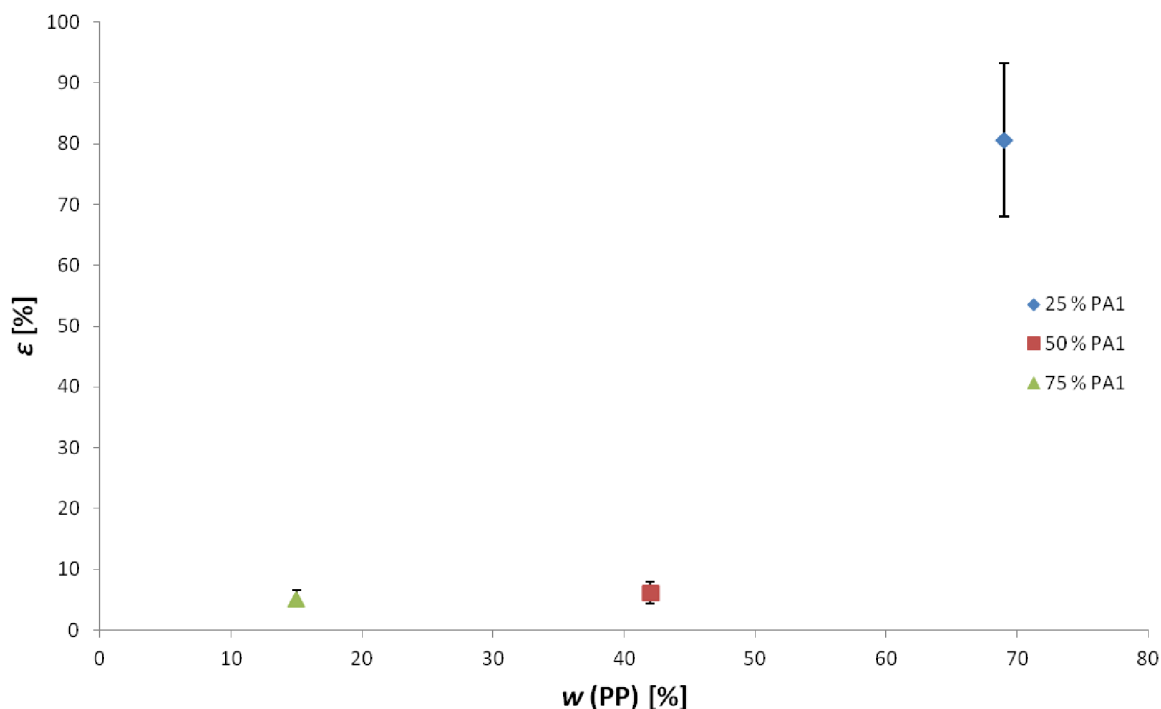
Na základě těchto výsledků lze říci, že nejlepší stechiometrii má z této sady vzorků směs 25/69/6 s obsahem 25 % PA1, 69 % PP2 a 6 % K2.

5.2.2 Stanovení rel. prodloužení směsi PA1/PP2/K2 pomocí tahové zkoušky

Z výsledků tahové zkoušky v kap. 5.1.2 byla měřena tahová zkouška pouze při rychlosti 20 mm/min.

Tab. 10: Výsledky tahové zkoušky pro směsi PA1/PP2/K2 při rychlosti 20 mm/min

| PA1/PP2/K2 | ε [%] | $\Delta\varepsilon$ [%] |
|------------|-------------------|-------------------------|
| 25/69/6 | 80,6 | 12,6 |
| 50/42/8 | 6,1 | 1,9 |
| 75/15/10 | 5,2 | 1,3 |



Obr. 12: Graf závislosti relativního prodloužení na obsahu PP2 ve směsi PA1/PP2/K2

Z výsledků v tab. 11 a na obr. 12 lze říci, že směsí s nejlepším relativním prodloužením je směs 25/69/6 s obsahem 25 % PA1, 69 % PP2 a 6 % K2, která dosáhla prodloužení 81 ± 13 %.

5.3 Kompaundace směsí PA2,3/PP2/K2 v mixéru

Dle kapitoly 5.2 již byly zvoleny stejné podmínky přípravy, jelikož výsledky byly vcelku uspokojivé. Byla provedena jediná změna a to, že byl nahrazen PA1 za PA3. Dále byla ještě směs kompaundována s PA2, který byl připraven pouze v malém množství. Důvodem změny byl předpoklad lepších mechanických vlastností jak samotných polyamidů, tak celé směsi. Na základě předchozích výsledků z kapitoly 5.2 byla vybrána jediná receptura, aby bylo možné určit, který z těchto dvou polyamidů bude mít lepší vliv na mechanické vlastnosti.

5.3.1 Stanovení MFR směsí PA2,3/PP2/K2

V tab. 12 lze vidět výsledky MFR použitých surovin, tedy nově použitých PA2,3.

Tab. 11: Indexy toku výchozích surovin PA2, PA3, PP2 a K2 v tab. 8

| Suroviny | PA2,3/PP2/K2 | MFI [g/10min] |
|----------|--------------|---------------|
| PA2 | 100/0/0/ | 3,7 |
| PA3_1 | 100/0/0 | 6,0 |
| PA3_2 | 100/0/0 | 6,2 |

V tab. 12 jsou vidět výsledky MFR připravené směsi o obsahu 25 % PA2,3, 69 % PP2 a 6 % K2.

Tab. 12: Indexy toku připravených směsi PA2,3/PP/K2 připravené v mixéru

| PA2,3/PP2/K2 | MFI [g/10min] |
|--------------|---------------|
| 25(2)/69/6 | 2,0 |
| 25(3)/69/6 | 1,7 |

Z výsledků v tab. 13 lze říci, že obě MFR jsou nižší než MFR vstupních surovin, což dokazuje, že proběhla reakce mezi PA 6 a PP. Směs, která obsahuje PA3 má nižší index toku než směs s PA2, tudíž podle předchozích analýz lze usoudit, že bude mít nejspíše i lepší mechanické vlastnosti.

5.3.2 Stanovení rel. prodloužení směsi PA2,3/PP2/K2 pomocí tahové zkoušky

V tab. 14 jsou výsledky tahové zkoušky pro směsi se stejným poměrem surovin a lišícími se pouze typem PA.

Tab. 13: Výsledky tahové zkoušky pro směsi PA2,3/PP2/K2 připravené v mixéru

| PA2,3/PP2/K2 | ε [%] | $\Delta\varepsilon$ [%] |
|--------------|-------------------|-------------------------|
| PA3 | 64,6 | 20,7 |
| 25(3)/69/6 | 253,9 | 21,1 |
| 25(2)/69/6 | 30,5 | 13,0 |

Na základě výsledků v tab. 14 lze říci, že pro lepší mechanické vlastnosti směsi je vhodnější použít PA3, jelikož relativní prodloužení směsi, bylo $253,9 \pm 21,1$ %, kdežto u směsi s PA2 bylo pouze $30,5 \pm 13,0$ %.

Pro další kompaundaci byl zvolen dle výsledků pouze PA3 z důvodu jeho lepších mechanických vlastností. Z důvodu menší přesnosti při technologickém postupu při kompaundaci směsi v mixéru byl zvolen odlišný postup, a to v dvoušnekovém extrudéru.

5.4 Příprava směsi v dvoušnekovém extrudéru, kompaundace PA3/PP2/K2

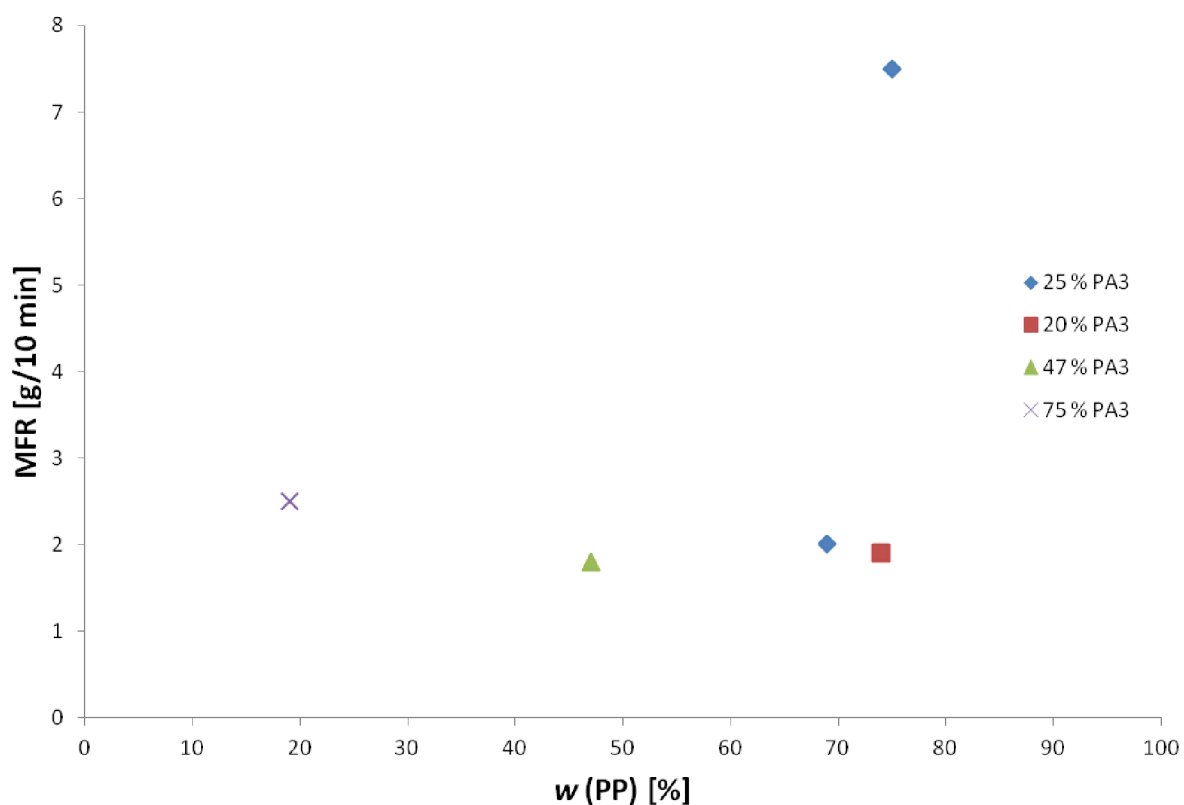
Na základě předchozích výsledků MFR a tahových zkoušek dogbonů 5A byly připraveny následující typy směsí PA6/PP s konstantní koncentrací kompatibilizátoru a jeden vzorek nekompatibilizovaný.

V tab. 15 a na obr. 13 lze vidět výsledky MFR připravených směsí PA6/PP.

5.4.1 Stanovení MFR směsi PA3/PP/K2

Tab. 14: Indexy toku pro směs PA3/PP2/K2 připravené v extrudéru

| PA3/PP2/K2 | MFI [g/10min] |
|------------|---------------|
| 20/74/6 | 1,9 |
| 25/69/6 | 2,0 |
| 25/75/0 | 7,5 |
| 47/47/6 | 1,8 |
| 75/19/6 | 2,5 |



Obr. 13: Graf závislosti indexu toku na obsahu PP2 ve směsi PA3/PP2/K2 připravené v extrudéru

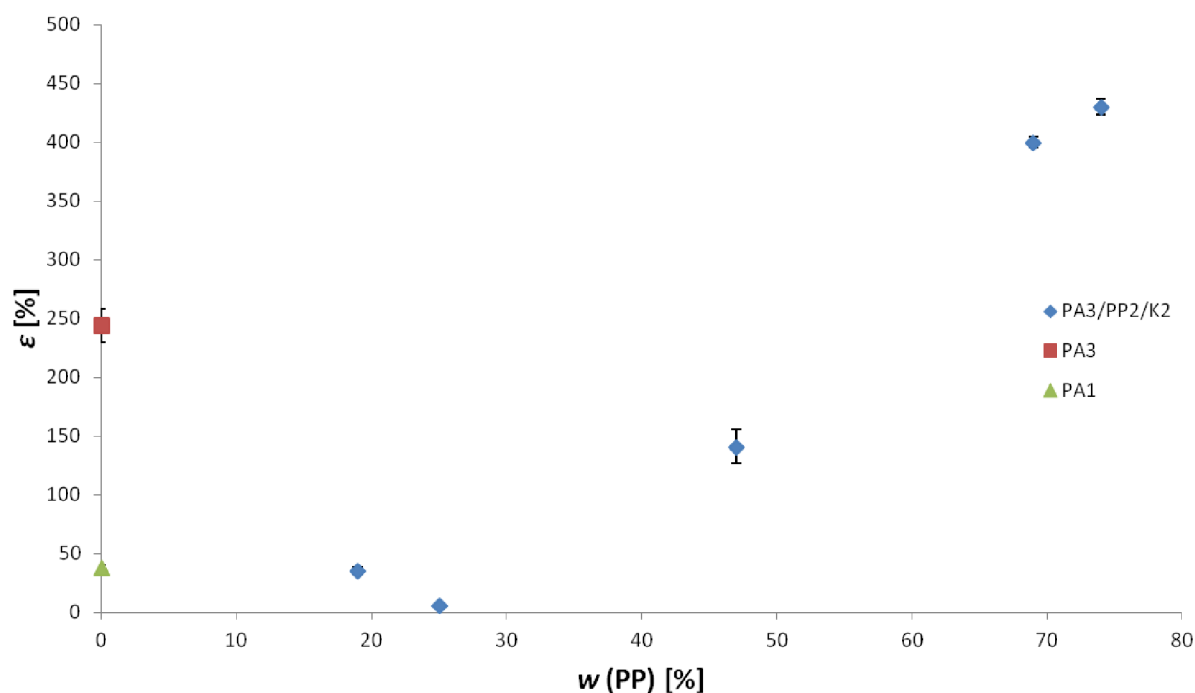
Dle výsledků MFR je možné vidět, že všechny směsi až na nekompatibilizovanou 25/75/0 mají nižší indexy toku než suroviny. Z těchto výsledků lze dle předchozích zkušeností říci, že nejlepší tahové vlastnosti budou mít pravděpodobně směsi 20/74/6, 25/69/6 a 47/47/6.

5.4.2 Stanovení rel. prodloužení směsi PA3/PP2/K2 pomocí tahové zkoušky

V tab. 16 a na obr. 14 lze vidět výsledky vzorků připravených na dvoušnekovém extrudéru.

Tab. 15: Výsledky tahové zkoušky pro směs PA3/PP2/K2 připravenou v extrudéru

| PA3/PP2/K2 | ε [%] | $\Delta\varepsilon$ [%] |
|------------|-------------------|-------------------------|
| PA3 | 244 | 14 |
| PA1 | 38 | 2 |
| 20/74/6 | 430 | 7 |
| 25/69/6 | 400 | 4 |
| 47/47/6 | 141 | 15 |
| 75/19/6 | 35 | 3 |
| 75/25 | 5 | 0 |



Obr. 14: Graf závislosti relativního prodloužení na obsahu PP2 ve směsích PA3/PP2/K2

Z výsledků lze tvrdit, že nejlepší tažnosti dosahuje směs 20/74/6, která má relativní prodloužení 430 ± 7 %, další velice dobrou směsí je 25/69/6 s prodloužením 400 ± 4 %. Nekompatibilizovaná směs má relativní prodloužení velmi malé, což je způsobeno velmi nízkou soudržností fází PA a PP, konkrétní hodnota relativního prodloužení činí 5 %.

5.5 Vliv kondicionace vzorku PA3/PP2/K2 na relativní prodloužení

Kondicionace byla provedena za účelem zjištění, jestli je relativní prodloužení směsi ovlivněno tím, v jakém prostředí se nachází. Proto bylo vždy 5 dogbonů typu 1A umístěno do vakuové sušárny na 80 °C, do studené vody o teplotě 25 °C a do teplé vody o teplotě 80 °C po dobu 24 hodin. U vzorků zahřátých na 80 °C dochází k zahřátí nad T_g PA i PP, což vede k rekrystalizaci vzorku po ochlazení. Proto by u vzorku, který byl kondicionován ve studené vodě nemělo docházet k zásadním změnám v tažnosti, kdežto u vzorků, kde dochází k rekrystalizaci by měl být alespoň malý rozdíl oproti vzorkům nekondicionovaným. Po kondicionaci bylo změřeno relativní prodloužení vzorků během tahové zkoušky. Výsledky lze nalézt v tab. 17.

Tab. 16: Výsledky tahové zkoušky po kondicionaci vzorku směsi 20/74/6

| Podmínky kondicionace | ϵ [%] | chyba ϵ [%] |
|-----------------------|----------------|----------------------|
| teplá voda při 80 °C | 412 | 5 |
| studená voda | 429 | 2 |
| sušárna při 80 °C | 285 | 5 |

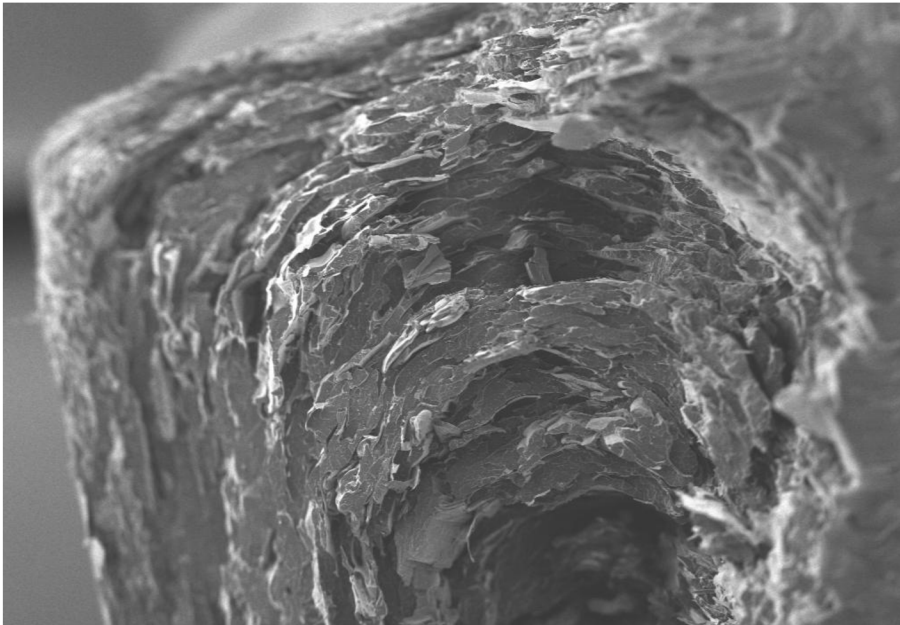
Vzhledem k výsledkům lze tvrdit, že nejvyšší prodloužení má vzorek kondicionovaný ve studené vodě, který měl relativní prodloužení $429 \pm 2 \%$, což je téměř stejná hodnota jako u vzorku nekondicionovaného, který měl relativní prodloužení $430 \pm 7 \%$. Ke změně v tažnosti nedošlo, jelikož vzorek byl správně připraven a nastříknut, čímž nedošlo k hydrolyze na volných amidových skupinách PA 6, tudíž nebyla ani pozměněna hodnota relativního prodloužení.

U vzorku kondicionovaného v teplé vodě došlo k nízkému snížení relativního prodloužení, a to na $412 \pm 5 \%$. Hodnota je velmi podobná hodnotě vzorku kondicionovaného ve vodě, tudíž ve struktuře vzorku nedošlo k výrazným změnám.

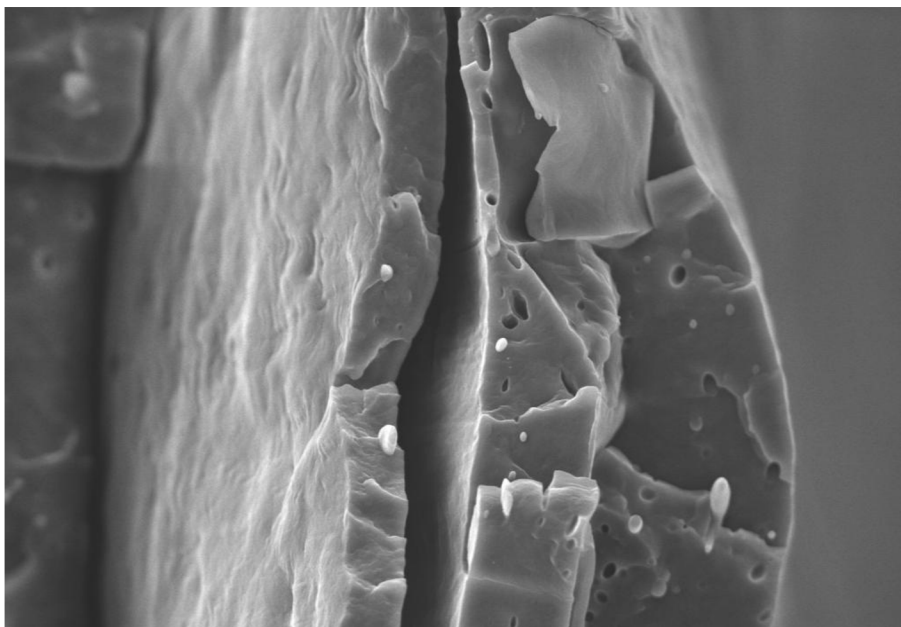
Hodnota relativního prodloužení vzorku kondicionovaného při 80 °C ve vakuové sušárně se výrazněji liší od původní hodnoty nekondicionovaného vzorku. Konkrétní hodnota je $285 \pm 5 \%$. K takto významnému snížení došlo kvůli odpaření vody ze struktury vzorku, což mělo za následek pokles hodnoty relativního prodloužení.

5.6 Stanovení velikosti částic, morfologie vytlačovaných směsí metodou SEM

Byla zjišťována morfologie připravených vytlačovaných směsí pomocí SEM. Na obrázcích lze vidět nekompatibilizovanou směs 25/75/0. Na těchto snímcích lze vidět vysoké rozdělení dvou fází, ke kterému dochází, jelikož směs není kompatibilizovaná, a tak dochází k segregaci na fáze PA 6 a PP (obr. 15). Velikosti částic PA v matrici PP jsou okolo 1,6 μm . Na obr. 16 lze vidět prohlubně, které zde vznikly vytržením fáze PA z matrice PP.

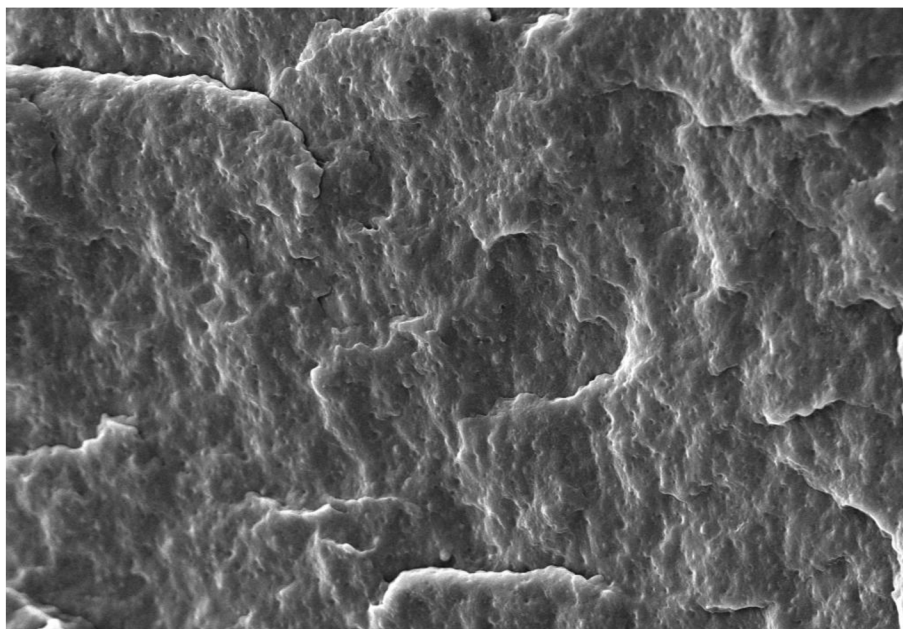


Obr. 15: Nekompatibilizovaný vzorek při zvětšení 80 \times , segregace jednotlivých fází a orientace jednotlivých fází do „kruhu“

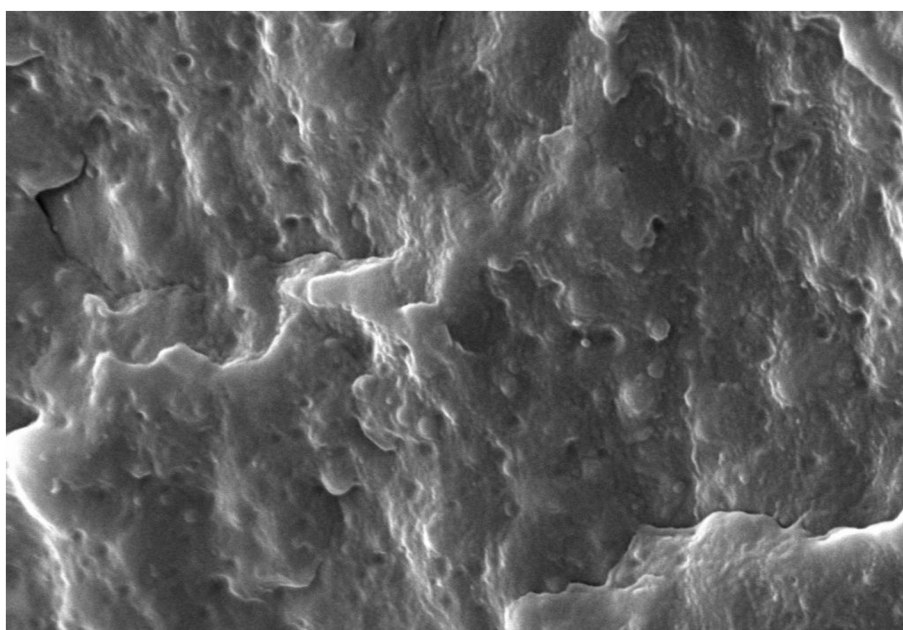


Obr. 16: Nekompatibilizovaný vzorek při zvětšení 3 000 \times , lze vidět jak se PA 6 segreguje od PP matrice

Vzorek 20/69/6, již kompatibilizovaný, má mnohem homogennější charakter, jelikož kompatibilizátor mnohem lépe „spojí“ PP matrici s PA 6 (obr. 17). Velikost částic se v tomto vzorku pohybuje okolo 580 nm, což jsou asi třikrát menší částice než v případě nekompatibilizovaného vzorku. I v tomto případě lze najít na vzorku viditelné domény PA v kontinuální fázi PP (obr. 18).

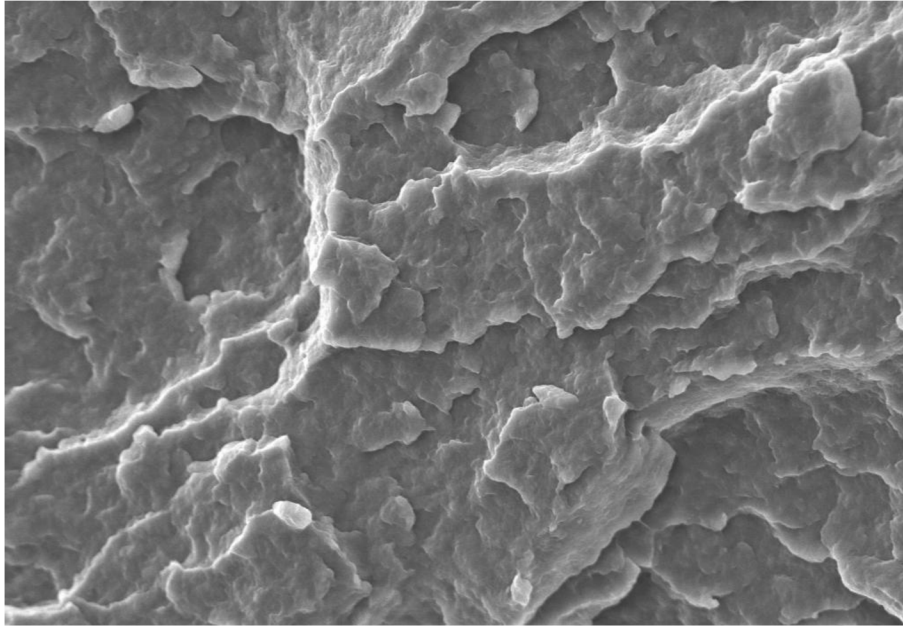


Obr. 17: Vzorek 20/74/6 při zvětšení 3 000×, morfologie směsi s doménami PA v PP fázi

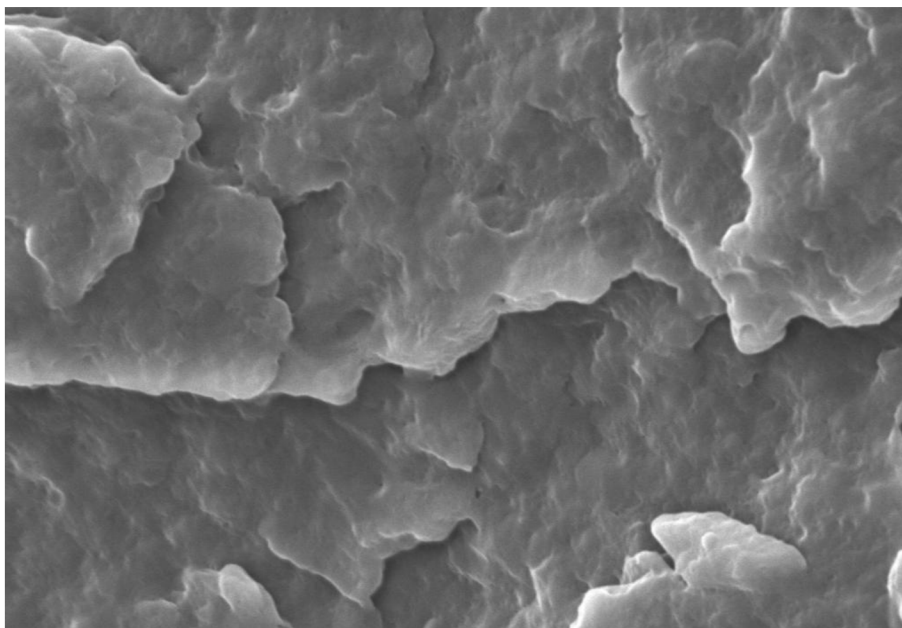


Obr. 18: Vzorek 20/74/6 při zvětšení 10 000×, viditelné domény PA v kontinuální PP fázi

Vzorek směsi 75/19/6 má přebytek PA 6, tudíž není ideálně kompatibilizován, což dokazuje MFR i hodnoty relativního prodloužení v kapitole 5.4. Velikost částic se pohybuje okolo 1 μm , tedy asi jen o třetinu nižší hodnota než u vzorku nekompatibilizovaného. Přesto se ale vzorek jeví homogenně (obr. 19). Dochází zde k jinému typu lomu (obr. 20), dochází k lámání materiálu ve vrstvách. Jev je způsoben právě nedostatečnou kompatibilizací PA, což má za následek odlupování ve vrstvách díky nízké adhezi fází.



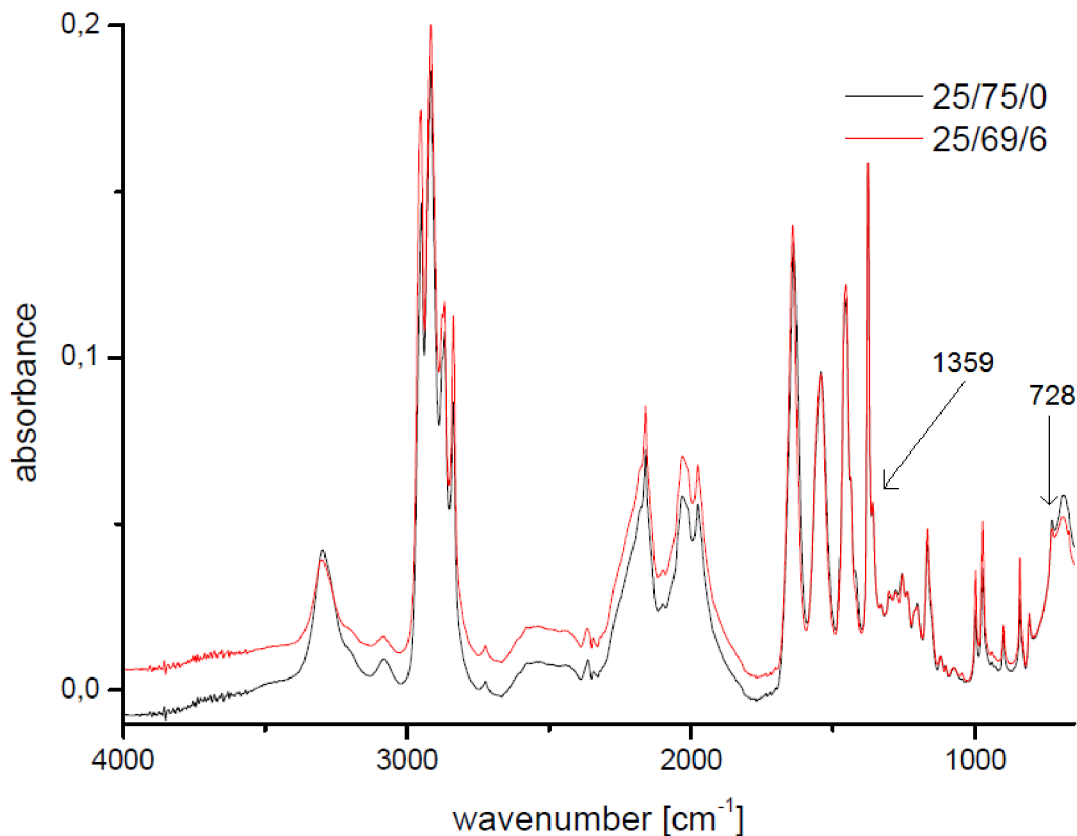
Obr. 19: Vzorek 75/19/6 při zvětšení 3 000 \times , vrstvení materiálu z důvodu malé koncentrace kompatibilizátoru



Obr. 20: Vzorek 75/19/6 při zvětšení 10 000 \times , lom materiálu ve vrstvách z důvodu malého obsahu kompatibilizátoru

5.7 Stanovení vzniku vazby mezi PA 6 a kompatibilizátorem pomocí FTIR

Vzorek byl proměřován při vlnočtech od 4000 do 500 cm^{-1} . Byly sledovány hlavně píky, které se mohou objevit okolo 1770 cm^{-1} pro karbonylovou vibraci imidové skupiny a píky okolo 1360 a 715 cm^{-1} [28] pro vazbu $-\text{C}-\text{N}-$ cyklického imidu. Spektra obou vzorků lze nalézt na obr. 21.



Obr. 21: Spektra vzorků a zobrazení sledovaných píků okolo 1360 a 715 cm^{-1}

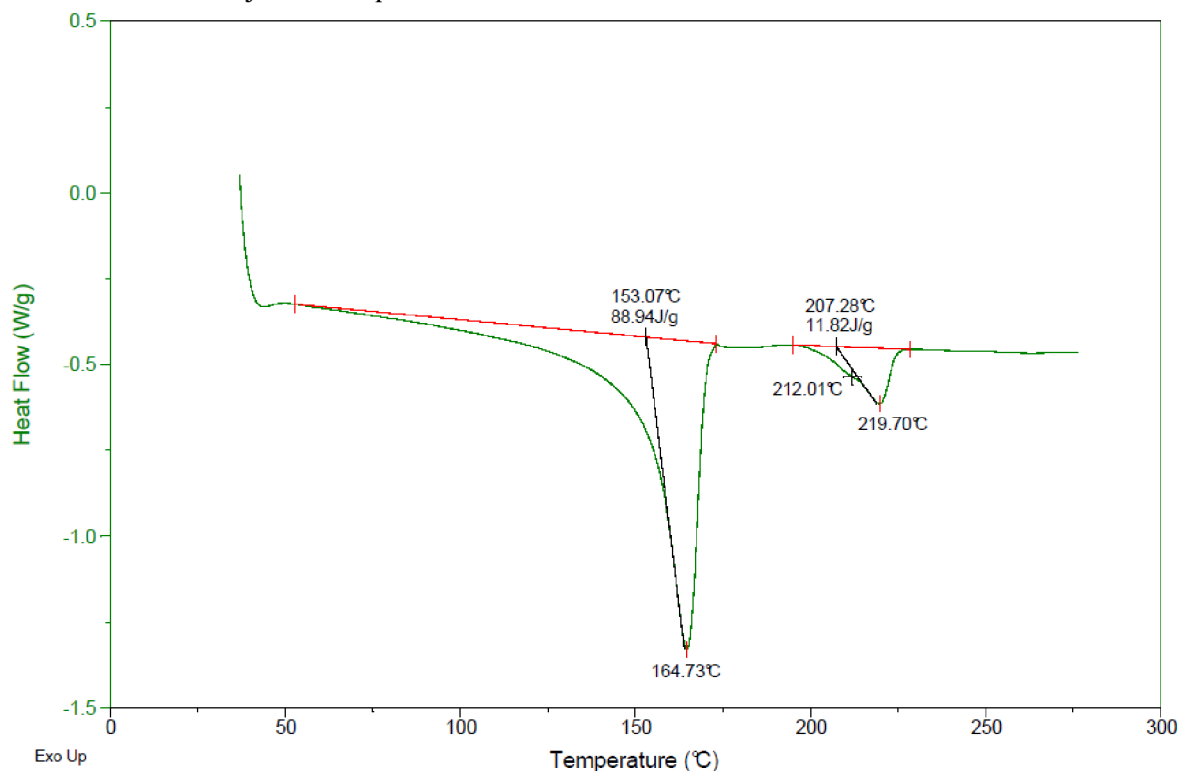
Jednotlivé směsi se od sebe téměř neliší, rozdíl v píkách při vlnočtech 1359 a 728 cm^{-1} je v rámci desetin cm^{-1} . Problém při tomto stanovení je ten, že koncentrace maleovaných skupin v kompatibilizátoru činila asi 0,7 %. Kompatibilizátoru bylo použito pouze 6 %, a tak celková koncentrace maleovaných skupin schopných reakce je okolo 0,042 %. Díky nízkému počtu chemických vazeb mezi PA 6 a kompatibilizátorem není schopen detektor zaznamenat větší změny mezi kompatibilizovanou a nekompatibilizovanou směsí, jelikož se hodnoty blíží hranici detekovatelnosti (citlivosti) přístroje. Proto by bylo lepší provést analýzu na jiném vzorku, který by obsahoval více kompatibilizátoru. Ideálním vzorkem by se jevila směs 75/0/25, kde by koncentrace maleovaných skupin vzrostla na asi 0,175 %, což je mnohem lépe detekovatelnější rozdíl. Analýza tohoto vzorku již nebyla provedena z časových důvodů.

5.8 Stanovení homogenity směsi pomocí analýzy DSC

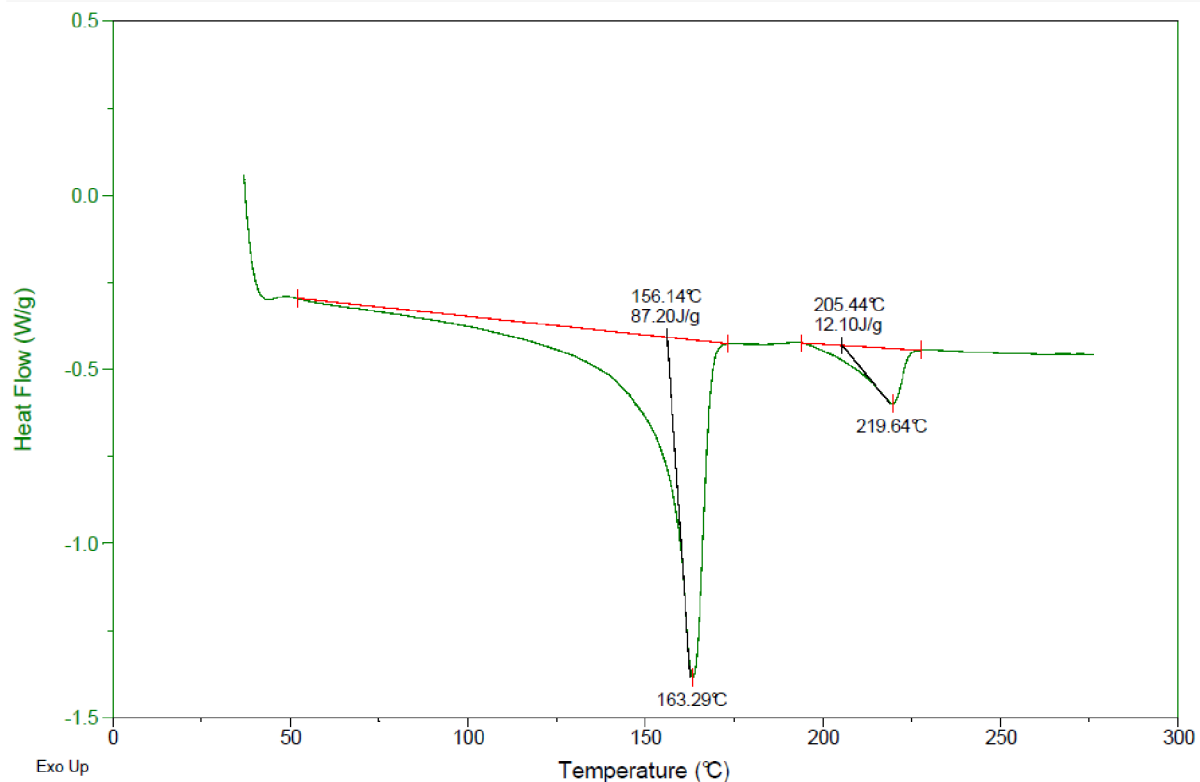
Jednotlivé vzorky byly dvakrát analyzovány pomocí DSC, aby byla zjištěna jejich homogenita a tepelná historie vzorku, což znamená, jestli bude křivka ohřevu vzorku při druhém ohřevu podobná, nebo zcela jiná.

Na obr. 22 je možné vidět DSC záznam toku směsi 20/74/6 při prvním ohřevu. Záznam téže směsi při druhém ohřevu je zobrazen na obr. 23.

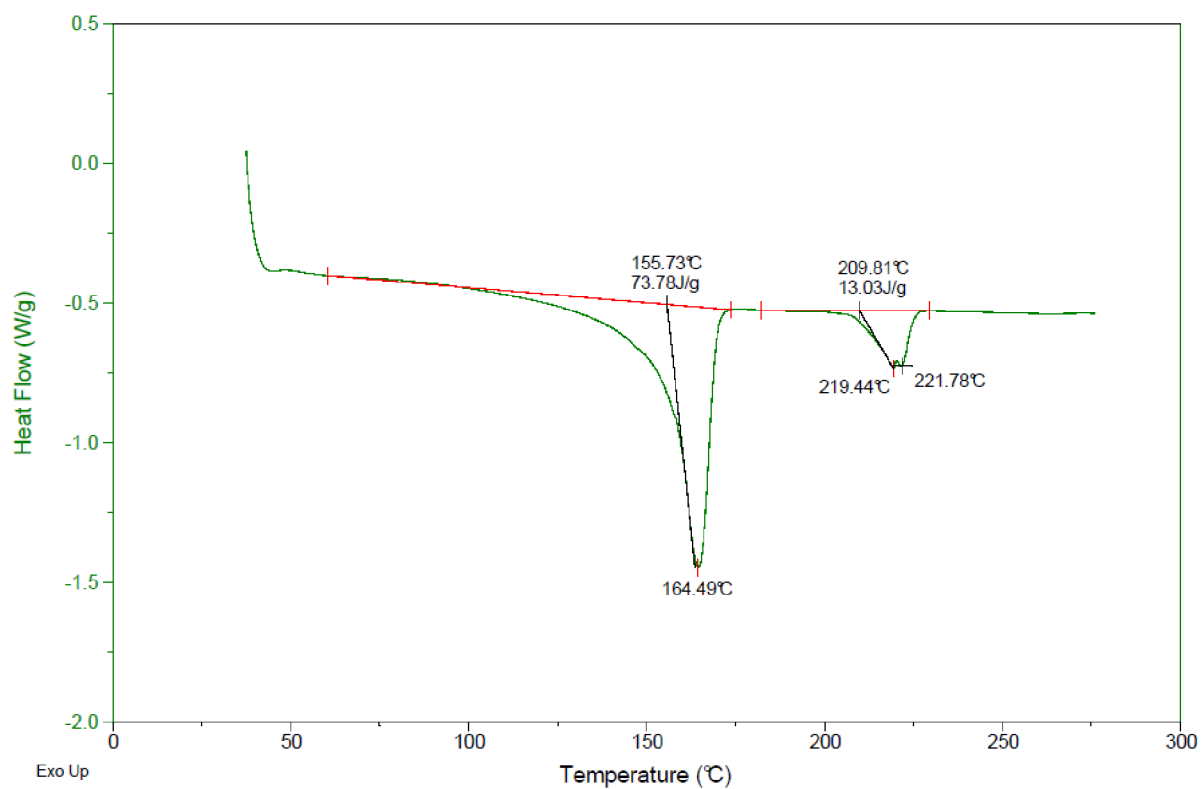
Obr. 24 ukazuje průběh záznamu z DSC směsi 25/75/0 při jejím prvním ohřevu. Na obr. 25 lze vidět záznam stejné směsi při druhém ohřevu.



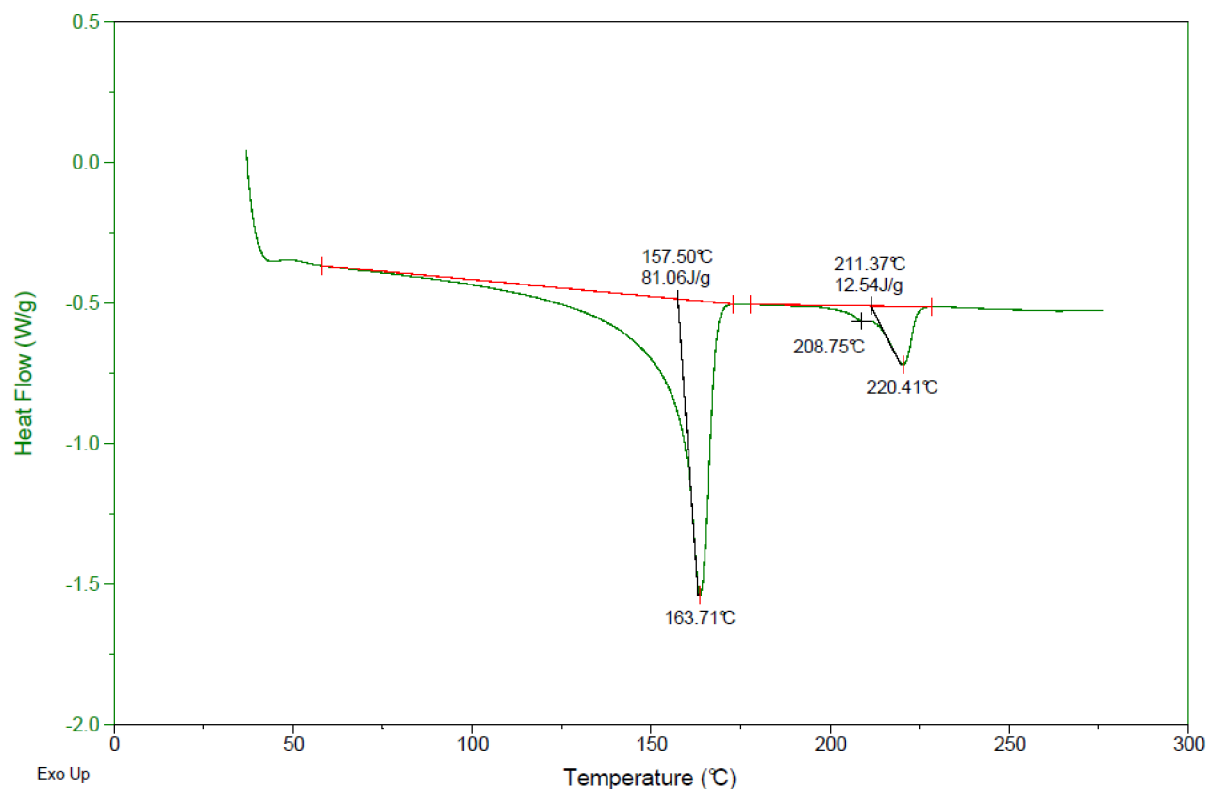
Obr. 22: DSC záznam 1. ohřevu vzorku 20/74/6



Obr. 23: DSC záznam 2. ohřevu vzorku 20/74/6



Obr. 24: DSC záznam 1. ohřevu vzorku 25/75/0



Obr. 25: DSC záznam 2. ohřevu vzorku 25/75/0

Z obr. 22–25 je nutné odečíst skupenská tepla tání PP a PA fáze a zjistit jejich poměr. Dalším faktorem, který je nutno zvážit je T_t směsí. T_g se u obou vzorků pohybuje okolo 50–55 °C, přesnou hodnotu však nelze určit. Výsledky lze nalézt v tab. 18.

Tab. 17: *Výsledky průměrných teplot tání PP a PA fáze směsí*

| Označení směsi | $\Delta H_{iPP} / \Delta H_{iPA}$ | T_t (PP) [°C] | T_t (PA) [°C] |
|----------------|-----------------------------------|-----------------|-----------------|
| 20/74/6 | $7,2 \pm 0,4$ | $154,6 \pm 2,2$ | $206,4 \pm 1,3$ |
| 25/75/0 | $6,1 \pm 0,6$ | $156,6 \pm 1,3$ | $210,6 \pm 1,1$ |

Z výsledků v tab. 18 lze odvodit, že u kompatibilizované směsi 20/74/6 dochází k reakci mezi PA 6 a kompatibilizátorem, čímž dochází ke zvýšení poměru tepel ohřevu, neboli skupenských tepel tání PA a PP fáze, které je potřeba na roztátí jednotlivých fází. Proto má vyšší hodnotu poměr tepel pro směs 20/74/6. Snížení T_t u směsi 20/74/6 je možné vysvětlit tak, že část PA 6 reagovala s kompatibilizátorem, čímž byla namíchána do matrice PP a došlo tak ke snížení koncentrace volného PA 6, což má za následek právě snížení T_t . Lze zjistit, že jednotlivé poměry tepel se od sebe liší asi o 15 %. Z tohoto zjištění pak je možné říci, že při navážce 300 g PA do směsi, reagovalo asi 45 g PA s kompatibilizátorem, který pomohl PA smísit se s matricí PP.

6 ZÁVĚR

Teoretická část bakalářské práce shrnuje aktuální poznatky o přípravě směsí PA6/PP a přibližné podmínky kompaundace včetně typů používaných surovin.

Praktická část zahrnovala nalezení vhodných surovin pro přípravu směsí, zvolení optimálních podmínek kompaundace, charakterizace vzorků pomocí MFR, tahových zkoušek, SEM, FTIR a DSC.

- Bylo připraveno 23 předběžných vzorků, kde šlo hlavně o optimalizaci složení směsí pro kompaundaci (analýzou MFR sledován nejnižší index toku a tím i ideální stechiometrie), zkoumání vhodných podmínek (zvláště teplota, otáčky) pro přípravu směsí. Po optimalizaci, nalezení vhodných podmínek a surovin byly vyměněny suroviny z PA1, PP1 a K1 za PA3, PP2 a K2, kde bylo předpokládáno lepší relativní prodloužení celé směsi. Po výměně surovin bylo vyrobeno 5 směsí pomocí dvoušnekového extrudéru. Z připravených směsí obsahovaly 4 K2 o koncentraci 6 % a jedna z těchto směsí neobsahovala kompatibilizátor vůbec.
- Morfologie vzorků byla sledována pomocí SEM. Bylo zjištěno, že morfologie je u nekompatibilizovaného vzorku odlišná z důvodu nepřítomnosti kompatibilizátoru, a proto docházelo k segregaci fází. Směs 75/19/6 obsahovala jednotlivé fáze ve vrstvách, jelikož bylo přítomno malé množství kompatibilizátoru, které nedokázalo dostatečně kompatibilizovat PA 6 s PP. Směs 20/74/6 obsahovala vhodný poměr PA 6 a kompatibilizátoru, protože vzorek má začleněny PA fáze v PP matici, což lze pozorovat právě na SEM snímcích.
- Byl učiněn pokus o důkaz imidace v průběhu mísení pomocí FTIR, avšak vzhledem k nízké koncentraci kompatibilizátoru v kompatibilizované vzorku nebyl pozorovatelný rozdíl sledovaných píků oproti vzorku nekompatibilizovanému. Navrhují provést analýzu opakovaně se vzorkem 75/0/25, který by obsahoval 75 % PA3, 0 % PP2 a 25 % K1.
- Porovnání krystalizačních tepel u vzorků 20/74/6 a 25/75/0 z DSC vede k domněnce, že rozdíl je pravděpodobně způsoben smísením části PA 6 pomocí kompatibilizátoru do matrice PP. Pro detailnější studium bych navrhoval analýzu opakovat pro vzorky s vysokou koncentrací kompatibilizátoru.
- Efektivnějším kompatibilizátorem se jeví K2, jelikož s jeho pomocí bylo možné připravit směsi s větší houževnatostí a prodloužením do přetržení.
- Dle tahové zkoušky byla experimentálně určena směs 20/74/6 jako směs s nejlepším relativním prodloužením. Směs obsahovala 20 % PA3, 74 % PP2 a 6 % K2. Relativní prodloužení činilo 430 %, čímž byl splněn jeden z hlavních cílů práce.

7 POUŽITÁ LITERATURA

- [1] KIZLINK, Juraj. *Technologie chemických látek a jejich využití*. 4., přeprac. a dopl. vyd. Brno: VUTIUM, 2011, 546 s. ISBN 978-80-214-4046-3.
- [2] YANG, Zhugen a Kancheng MAI. Crystallization and melting behavior of β -nucleated isotactic polypropylene/polyamide 6 blends with maleic anhydride grafted polyethylene-vinyl acetate as a compatibilizer. *Thermochimica Acta*. 2010, vol. 511, 1-2, p. 152-158. DOI: 10.1016/j.tca.2010.08.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603110003096>
- [3] Crawford, R.J. (1998). *Plastics Engineering* (3rd Edition). (pp. 11). Elsevier. Dostupné z: <http://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPEE00002/plastics-engineering>
- [4] PEACOCK, Andrew J a Allison R CALHOUN. *Polymer chemistry: properties and applications*. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, c2006, 397 p. ISBN 978-344-6222-830.
- [5] 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>
- [6] Flory Theory. *Boris Veysman* [online]. 1997 [cit. 2013-12-12]. Dostupné z: <http://borisv.lk.net/matsc597c-1997/phases/Lecture4/node2.html>
- [7] ROBESON, Lloyd M. *Polymer blends: a comprehensive review*. Munich: Carl Hanser Verlag, 2007, p. 11-23. ISBN 978-1-56990-408-4.
- [8] VASILE, Cornelia a A KULSHRESHTHA. *Handbook of polymer blends and composites*. Shrewsbury: Rapra Technology, 2003, v. <3-4> in 4. ISBN 18595730454.
- [9] BĚTÁK, L. *Příprava roubovaných PP s různou koncentrací MA a IA*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2008. 30 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. František Kučera, Ph.D.
- [10] TSENG, F.-P, J.-J LIN, C.-R TSENG a F.-C CHANG. Poly(oxypropylene)-amide grafted polypropylene as novel compatibilizer for PP and PA6 blends. *Polymer*. 2001, vol. 42, issue 2, p. 713-725. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861\(00\)00400-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0032-3861(00)00400-6).
- [11] FU, Shao-Yun, Bernd LAUKE, Robert K.Y. LI a Yiu-Wing MAI. Effects of PA6,6/PP ratio on the mechanical properties of short glass fiber reinforced and rubber-toughened polyamide 6,6/polypropylene blends. *Composites Part B: Engineering*. 2005, vol. 37, 2-3, p. 182-190. DOI: 10.1016/j.compositesb.2005.05.018. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836805000831>

- [12] HARMIA, T. a K. FRIEDRICH. Fracture toughness and failure mechanisms in unreinforced and long-glass-fibre-reinforced PA66/PP blends. *Composites Science and Technology*. 1995, vol. 53, issue 4, p. 423-430. DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0266-3538\(95\)00031-3](http://dx.doi.org/10.1016/0266-3538(95)00031-3).
- [13] HEINO, M., P. HIETAOJA, J. SEPPÄLÄ, T. HARMIA a K. FRIEDRICH. Studies on fracture behavior of tough PA6/PP blends. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997, vol. 66, issue 12, p. 2209-2220. DOI: [http://dx.doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(199712\)19](http://dx.doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(199712)19).
- [14] DAYMA, Naresh a Bhabani K. SATAPATHY. Morphological interpretations and micromechanical properties of polyamide-6/polypropylene-grafted-maleic anhydride/nanoclay ternary nanocomposites. *Materials*. 2010, vol. 31, issue 10, p. 4693-4703. DOI: 10.1016/j.matdes.2010.05.024. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0261306910003055>
- [15] LIN, Zhidan, Zixian GUAN, Baofeng XU, Chao CHEN, Guangheng GUO, Jiaxian ZHOU, Jiaming XIAN, Lin CAO, Yueliang WANG, Mingqing LI a Wei LI. Crystallization and melting behavior of polypropylene in β -PP/polyamide 6 blends containing PP-g-MA. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2013, vol. 19, issue 2, p. 692-697. DOI: 10.1016/j.jiec.2012.10.004. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1226086X1200336X>
- [16] B. Kratochvíl, V. Švorčík, D. Vojtěch, *Úvod do studia materiálů*, 1. vyd. VŠCHT v Praze, Praha 2005, ISBN 80-7080-568-4.
- [17] X. Zheng, D. D. Juany, *Polystyrene nanocomposites based on an oligomerically-modified clay containing maleic anhydride*, Polymer Degradation and Stability, 2006, Vol. 91, 108-113
- [18] D. Dharaiya, S. C. Jana, *Thermal decomposition of alkylammonium ions and its effects on surface polarity of organically treated nanoclay*, Polymer, Vol. 46, Issue 23, 2005, 10139-10147.
- [19] YANG, Zhugen a Kancheng MAI. Crystallization and melting behavior of β -nucleated isotactic polypropylene/polyamide 6 blends with maleic anhydride grafted polyethylene-vinyl acetate as a compatibilizer. *Thermochimica Acta*. 2010, vol. 511, 1-2, p. 152-158. DOI: 10.1016/j.tca.2010.08.007. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0040603110003096>
- [20] FU, Shao-Yun, Xi-Qiao FENG, Bernd LAUKE a Yiu-Wing MAI. Effects of particle size, particle/matrix interface adhesion and particle loading on mechanical properties of particulate-polymer composites. *Composites Part B: Engineering*. 2008, vol. 39, issue 6, p. 933-961. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.01.00>.
- [21] SHI, Dean, Zhuo KE, Jinghui YANG, Ying GAO, Jing WU a Jinghua YIN. Rheology and Morphology of Reactively Compatibilized PA6/PP6 Blends. *Macromolecules*. 2002, vol. 35, issue 21, p. 8005-8012. DOI: 10.1021/ma020595d. Dostupné z: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ma020595d>

- [22] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 8085920727.s
- [23] Charakteristika. *Dub-Plast* [online]. 2008 [cit. 2014-04-16]. Dostupné z: <http://dub-plast.cz/charakteristika.html>
- [24] Silon-polyamid-PA 6. *Těsnění| EBK ERET BERNARD* [online]. 2001 [cit. 2014-04-16]. Dostupné z: <http://www.ebk.cz/technicke-plasty/silon-polyamid-pa-6>
- [25] JUNG, Sung-Yuen, Myung-Chang KANG, Chul KIM, Chang-Ho KIM, Young-June CHANG a Seungr-Moo HAN. A Study on the Extrusion by a two-step process for manufacturing helical gear. *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*. 2009, vol. 41, 7-8, p. 684-693. DOI: 10.1007/s00170-008-1518-1. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1007/s00170-008-1518-1>
- [26] LI, Yan, Haiyan XU a Chifei WU. The effect of using the two-step extrusion method on the oxidation induction time value of recycled high density polyethylene. *Polymer Journal*. 2012-03-07, vol. 44, issue 5, p. 421-426. DOI: 10.1038/pj.2012.9. Dostupné z: <http://www.nature.com/doifinder/10.1038/pj.2012.9>
- [27] Direct extrusion systems reduce raw material costs and increase cost-effectiveness. *KraussMaffei Berstorff* [online]. 2014 [cit. 2014-04-23]. Dostupné z: <http://www.kraussmaffeiberstorff.com/en/direct-extrusion-systems.html>
- [28] CHONGPRAKOBKIT, OPAPRAKASIT a CHUAYJULJIT. Use of PP-g-MA Prepared by Solution Process as Compatibilizer in Polypropylene/Polyamide 6 Blends. *Journal of Metals, Materials and Minerals*. 2007, vol. 17., p. 9-16. Dostupné z: <http://www.material.chula.ac.th/Journal/V17-1/9-16%20CHONGPRAKOBKIT.pdf>

8 POUŽITÉ ZKRATKY A SYMBOLY

| | |
|--------------------|---|
| PA | polyamid |
| PP | polypropylen |
| PA 6 | polyamid 6 |
| PA 66 | polyamid 66 |
| PC | polykarbonát |
| ABS | akrylonitril-butadien-styren |
| PS | polystyren |
| PPO | polyfenylenoxid |
| PET | polyethylentereftalát |
| MA | anhydrid kyseliny maleinové |
| IA | anhydrid kyseliny itakonové |
| PA6/PP | směs polypropylenu s polyamidem |
| PA6/PP | směs polypropylenu s polyamidem 6 |
| PA 66/PP | směs polypropylenu s polyamidem 66 |
| PP-g-MA | polypropylen roubovaný anhydridem kyseliny maleinové |
| PP-g-IA | polypropylen roubovaný anhydridem kyseliny itakonové |
| POP | polyoxyfenylen |
| PP-g-MA-co-POP | kopolymer polyoxyfenylenu s polypropylenem roubovaným anhydridem kyseliny maleinové |
| SEBS | poly(styren-(ethylen-butylen)-styren) |
| SEBS-g-MA | poly(styren-(ethylen-butylen)-styren) roubovaný anhydridem kyseliny maleinové |
| PA6/PP/SEBS-g-MA | směs polyamidu 6, polypropylenu a maleovaného poly(styren-(ethylen-butylen)-styrenu |
| PA6/PP-g-MA-co-POP | směs polyamidu 6 a kopolymeru polyoxyfenylenu s maleovaným polypropylenem |
| PA1/PP1/K1 | směs polyamidu 1, polypropylenu 1 a kompatibilizátoru 1 |
| PA1/PP2/K2 | směs polyamidu 1, polypropylenu 2 a kompatibilizátoru 2 |
| PA2/PP2/K2 | směs polyamidu 2, polypropylenu 2 a kompatibilizátoru 2 |
| PA3/PP2/K2 | směs polyamidu 3, polypropylenu 2 a kompatibilizátoru 2 |
| PA3 | polyamid 3 |
| MFR | index toku taveniny (Melt Flow Rate) |
| TEM | transmisní elektronová mikroskopie (Transmission Electron Microscopy) |
| SEM | rastrovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy) |
| WAXD | širokouhlá rentgenová difrakce (Wide-Angle X-ray Diffraction) |
| FTIR | infračervená spektroskopie používající Fourierovou transformaci (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) |

9 PŘÍLOHY

- Klíč k použitým materiálům – tajná část (uloženo u Mgr. Františka Kučery, Ph.D.)