

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Andrej FELLE

KINETIKA KRISTALIZACIJE POLIAMIDA 6

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2022

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

KINETIKA KRISTALIZACIJE POLIAMIDA 6

Diplomsko delo

Študent: Andrej FELLE
Študijski program: Tehnologija polimerov
Mentor: izr. prof. dr. Miroslav HUSKIĆ
Somentor: asist. Rebeka LORBER

Slovenj Gradec, september 2022

IZJAVA

Podpisani Andrej Felle izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršnekoli izobrazbe na drugi fakulteti ali univerzi;
- soglašam z javno dostopnostjo diplomskega dela v knjižnici Fakultete za tehnologijo polimerov v Slovenj Gradcu. Na Fakulteto za tehnologijo polimerov neodplačno, neizključno, prostorsko in časovno neomejeno prenašam pravico shranitve diplomskega dela v elektronski obliki, pravico reproduciranja ter pravico ponuditi diplomsko delo javnosti na svetovnem spletu preko repozitorija DiRROS.

Slovenj Gradec, _____

Podpis: _____

ZAHVALA

Najlepše se zahvaljujem mentorju izr. prof. dr. Miroslav Huskić za strokovno pomoč pri izdelavi diplomskega dela in somentorci asist. Rebeki Lorber za strokovno podporo, usmerjanje in pomoč pri opravljanju eksperimentalnega dela.

Prav tako bi se rad zahvalil šolskim laboratorijem za izvedbo eksperimentalnega dela. Zahvaljujem se tudi Irena Štusej za lektoriranje diplomskega dela.

Posebne zahvale pa gredo tudi moji družini in puncu, ki so me tako med študijem kot tudi pri pisanju diplomskega dela ves čas vzpodbujali in mi stali ob strani.

POVZETEK

Kinetika kristalizacije poliamida 6

Kinetika kristalizacije poliamidnih materialov igra pomembno vlogo pri predelovanju v izdelke. Vedenje, kako hitro in pod kakšnimi pogoji kristalizira poliamid, nam v proizvodnji lahko privarčuje čas in posledično denar. Razvijejo se lahko izdelki, ki prenesejo večje obremenitve in imajo daljšo življenjsko dobo. V raziskovalnem delu je kinetika kristalizacije proučevana na polimernem materialu poliamid 6, ki ga proizvaja podjetje AquafilSLO, d.o.o., Ljubljana, Slovenija. Material je analiziran s pomočjo naprave DSC ter Flash DSC, s katerim je določevana kinetika kristalizacije pod različnimi pogoji. Analizirana je kristalizacija pri izotermnih in dinamičnih pogojih. Pri izotermnih meritvah so dobljene najvišje stopnje kristaliničnosti pri višjih temperaturah ali pa pri daljših časih kristalizacije. Pri dinamičnih pogojih, ki so bolj podobni uporabi materiala v praksi, so pridobljeni delno neuporabni podatki, saj uporabljen čas ni zadostoval, da bi se tvorila kristalna struktura.

Ključne besede:

Poliamid 6, kinetika, kristalizacija, temperatura, DSC.

SUMMARY

Crystallization Kinetics of Polyamide 6

The crystallization kinetics of polyamide materials play an important role in its processing into products. Knowledge of how quickly and under what conditions polyamide crystallizes can save time and consequently money in production. Products can be developed that can withstand greater loads and have a longer lifespan. In the research work on crystallization kinetics, the polymer material Polyamide 6 produced by AquafilSLO d.o.o., Ljubljana, Slovenia was used. The material was analyzed using a DSC and Flash DSC device, where the kinetics of crystallization were determined. The crystallization under isothermal and dynamic conditions was analyzed. It was found that polyamide crystallizes fastest in isothermal measurements where higher temperatures are used or longer cooling times are used. Under dynamic conditions, which are more similar to the use of the material in practice, partially useless data was obtained, since the time used was not sufficient for the crystal structure to form.

Keywords:

Polyamide 6, kinetics, crystallization, temperature, DSC.

KAZALO

1 UVOD	1
1.1 Opis področja dela in opredelitev problema	1
1.2 Namen	1
1.3 Cilji in teze	2
1.4 Hipoteze diplomskega dela	2
1.5 Metode diplomskega dela	2
2 PREDSTAVITEV PODROČJA	3
2.1 Poliamid	3
2.1.1 Uporaba	3
2.1.2 Poliamid 6 (PA 6)	4
2.1.3 Poliamid 66 (PA 66)	5
2.2 Flash DSC	6
2.3 UFS 1 senzor	6
2.4 Kristalizacija polimera	7
2.5 Kinetika kristalizacije polimerov	8
2.5.1 Kinetika kristalizacije pri dinamičnih pogojih	9
2.5.2 Kinetika kristalizacije pri izotermnih pogojih	10
3 EKSPERIMENTALNI DEL	11
3.1 Material	11
3.2 Priprava vzorcev za DSC in Flash DSC meritev	11
3.3 DSC meritev za določitev mase	11
3.4 Flash DSC	13
4 REZULTATI IN DISKUSIJA	15
4.1 DSC meritev	15
4.2 Kinetika izotermne kristalizacije PA6	17
4.3 Kinetika dinamične kristalizacije PA6	23
5 sklep	26
SEZNAM LITERATURE IN VIROV	27
SEZNAM SLIK	29
SEZNAM TABEL	30
SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV	31
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	32

1 UVOD

1.1 Opis področja dela in opredelitev problema

Raziskovalno delo se navezuje na kinetiko kristalizacije polimera poliamid 6 (PA6). Poznavanje lastnosti polimernega materiala nam lahko pomaga izboljšati predelovalne procese, zmanjšati stroške in porabljeno energijo ter s tem onesnaževanje okolja. Problematika onesnaževanja okolja se veliko pojavlja v medijih in na ta način vpliva na vedenje ljudi in na prizadevanje k čistejšemu okolju. Ena od lastnosti, ki vpliva na optimiranje izdelka, je tudi kinetika kristalizacije, ki smo jo opisali v tem raziskovalnem delu.

Stopnja kristaliničnosti in parametri kristalizacije so zelo pomembni podatki za razvoj izdelkov iz PA6. Hitra kristalizacija PA6 lahko povzroči težave med predelavo v staljenem stanju, saj lahko pride do velikega krčenja taline v orodju in nihanja dimenzij, ki slabo vplivata na končne lastnosti tega polimernega materiala. Kinetika kristalizacije vpliva na fizikalne, kemijske in mehanske lastnosti poliamidov. Polovični čas kristalizacije je ena od najzanimivejših in najpomembnejših spremenljivk pri preučevanju kinetike kristalizacije. Hitrost kristalizacije polimerov je odvisna od sestave in strukture, pravilnosti strukture, jakosti sekundarnih interakcij, gibljivosti polimernih verig, molekulske mase verig itd. Stopnjo kristaliničnosti lahko pri nekaterih polimerih povečamo z orientiranjem verig ali z mehanskim raztezanjem. Polnila in ojačitve v določenih primerih lahko tudi zvišajo ali znižajo kristaliničnost ter s tem spremenijo mehanske lastnosti kompozita.

Pri raziskavah na področju kristalizacije polimera uporabljamo dinamično diferenčno kalorimetrijo (DSC). DSC je ena od najpomembnejših termičnih analiz raziskave materialov. S pomočjo te naprave bomo v raziskovalnem delu preučevali hitrosti kristalizacije ter vpliv temperature in časa zadrževanja pri določeni temperaturi na kristalizacijo.

Diplomsko delo je bilo izvedeno v sklopu projekta Mapgears, ki ga sofinancirata Ministrstvo za izobraževanje, znanost in šport Republike Slovenije ter Evropski sklad za regionalni razvoj Evropske unije.

1.2 Namen

Namen diplomske naloge je bil ugotoviti, katere so razlike v kinetiki kristalizacije poliamida, če jo določamo izotermno ali dinamično, ter določiti, pod katerimi pogoji se stopnja kristaliničnosti poveča ali zmanjša v odvisnosti od časa in temperature.

1.3 Cilji in teze

Cilj diplomske naloge je raziskati optimalne procesne parametre poliamida 6. S tem lahko pripomoremo k lažjemu vstopu podjetij v industrijo 4.0, kjer je ključni cilj digitalizacija in avtomatizacija procesov. Z avtomatizacijo in digitalizacijo proizvodnje lahko podjetje lažje nadzoruje brizgalne stroje, izboljša kakovost izdelkov in s pomočjo senzorjev pravočasno odkrije napake na izdelkih. Lažji je tudi nadzor nad vzdrževanjem naprav in preprečevanjem človeških napak.

1.4 Hipoteze diplomskega dela

Predpostavljamo naslednje trditve:

- različne temperature vplivajo na kristalizacijo; višja kot je temperatura, višja bo kristaliničnost,
- zadrževalni čas na določeni temperaturi bo vplival na kristaliničnost, torej več časa kot bo vzorec zadržan na določeni temperature, višja bo kristaliničnost,
- višje temperature in daljši časi bodo povečali stopnjo kristaliničnosti PA6.

1.5 Metode diplomskega dela

Diplomsko delo je sestavljeno iz teoretičnega in praktičnega dela:

- poiskali smo literaturo, jo ovrednotili ter uporabili kot osnovo za praktični del diplomske naloge,
- praktični del diplomske naloge smo opravili v laboratoriju Fakultete za tehnologijo polimerov (FTPO) z analizo na napravi Flash DSC,
- pridobljene rezultate smo primerjali s podatki v literaturi.

2 PREDSTAVITEV PODROČJA

2.1 Poliamid

Kemiku W. H. Carothersu je v laboratoriju podjetja DuPont leta 1930 uspela sinteza najlona iz adipinske kisline in heksdiamina, iz katere je bilo možno izvleci tanke elastične niti. DuPont je nato leta 1937 patentiral ime Nylon. Leta 1938 je nemški kemik Paul Schlack predstavil polimer z veliko podobnostjo Carothersovemu. Sprva je bil imenovan Perluran, nato pa Perlon. Oboji so linearni polimeri z visoko stopnjo kristaliničnosti. Poliamide razdelimo na alifatske, aromatske in mešane. Med alifatskimi sta najbolj znana in v praksi največ uporabljen poliamid 6 (PA6) ter poliamid 66 (PA66). Če spremenimo kemijsko sestavo in dolžino $-CH_2-$ verig med amidnimi skupinami, pridobimo poliamid 11 (PA11) in poliamid 12 (PA12), poliamid 610 (PA610), poliamid 612 (PA612), poliamid 1010 (PA1010) ter poliamid 46 (PA46). Prva številka poliamida pomeni število ogljikovih (C) atomov v diaminu, druga številka pa pomeni število ogljikovih atomov v dikarboksilni kislini. Aromatski poliamidi vsebujejo aromatske obročje, ki v primerjavi z alifatskimi verigami povečajo trdoto ter temperaturno obstojnost. Aromatski poliamidi so znani tudi pod imenom aramidi [1-2].

Poliamidi spadajo med delno kristalinične polimere; uvrščamo jih med inženirske termoplaste. Vse vrste poliamidov imajo zaradi svoje amidne skupine lastnost vpijanja vlage, zato je pomembno pred predelavo granulata posušiti. Vlaga v poliamidu deluje kot mehčalo in se zaradi tega zmanjša modul elastičnosti, poveča pa udarna žilavost. Vlaga lahko vpliva tudi na geometrijo končnega izdelka. Poliamid ima dobre električno-izolativne lastnosti in visoko temperaturno obstojnost. Zaradi svoje kristalinične strukture imajo poliamidi dobro kemijsko odpornost na topila, kot so bencin, maščobe in olja. Poliamidi pridobijo še večjo uporabnost v kombinaciji s steklenimi vlakni ali z ogljikovimi vlakni, saj izboljšajo mehanske lastnosti. Poliamidi imajo kljub dobrim lastnostim brez polnil ali aditivov relativno nizko ceno v primerjavi z drugimi polimernimi materiali podobnih lastnosti. Poliamid ima gostoto okoli 1150 kg/m^3 , temperaturo tališča (T_m) med $160 \text{ }^\circ\text{C}$ in $260 \text{ }^\circ\text{C}$, področje uporabe med $-40 \text{ }^\circ\text{C}$ do $120 \text{ }^\circ\text{C}$, steklasti prehod (T_g) pri $50 \text{ }^\circ\text{C}$ do $75 \text{ }^\circ\text{C}$, električno prevodnost $10^{-12} \text{ (m} \cdot \text{Ohm)}^{-1}$, toplotno prevodnost $0,25 \text{ W/mK}$ in modul elastičnosti $\approx 2300 \text{ MPa}$ [1-5].

2.1.1 Uporaba

Poliamidi se uporabljajo na različnih področjih, kjer lahko zamenjajo materiale, ki so dražji ali zahtevnejši pri predelavi. Poliamidi se uporabljajo v tekstilu kot vlakna, iz katerih se prideluje blago za oblačila. Dobre tehnične lastnosti podajo poliamidu veliko prednosti na različnih področjih, med katerimi je tudi avtomobilska industrija, kjer so zahteve precej visoke. Poliamidi z ojačitvijo iz steklenih vlaken nadomeščajo nekaj sestavnih delov na motorju z notranjim izgorevanjem, prej kovinskih. Med te sestavne dele spadajo pokrov glave motorja, ohišje oljnega filtra in sesalni kolektor.

Vse pogosteje pa se uporablja tudi oljna kad, narejena iz poliamida, ki je zamenjala klasično aluminijasto litino. Poliamidi se uporabljajo tudi v elektro-industriji za razne nosilce, kjer je zahtevana odpornost na pregibanje. Aromatski poliamidi imajo boljše mehanske lastnosti v primerjavi z alifatskimi, zato se ti uporabljajo pri izdelkih, kjer so pomembne boljše mehanske lastnosti. Dva bolj znana aramidna poliamida sta poli (p-fenilen-ftalamid) s komercialnim imenom Kevlar in Twaron ter poli (m-fenilen-izoftalamid) s komercialnim imenom Nomex. Iz vlaken Kevlarja se izdelujejo neprebojni jopiči, zobati jermeni za motorje z notranjim izgorevanjem in ojačitve v pnevmatikah. Uporabljali so se tudi pri starejših športnih vozilih za karoserijo [3,6]. Na sliki 1 je prikazan sprednji predel avtomobila Ferrari F40 iz kompozita aramidnih vlaken in smole.

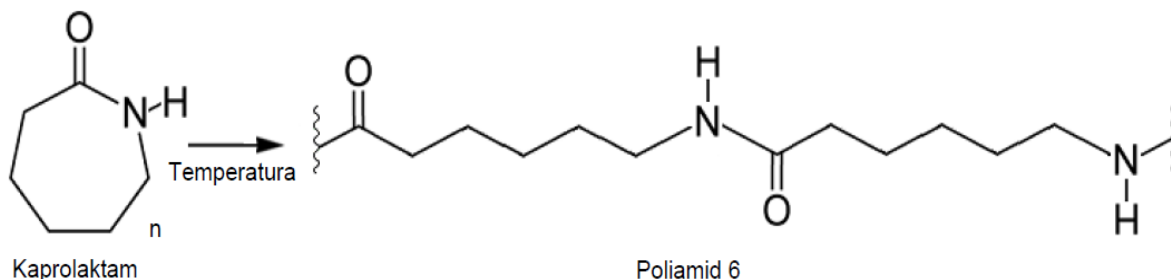


Slika 1: Kompozit aramidnih vlaken in smole avtomobila Ferrari F40 [7]

2.1.2 Poliamid 6 (PA 6)

Poleg poliamida 66 je poliamid 6 eden od najbolj uporabljenih vrst poliamida. Pogosto je uporabljen tudi pod imenom Nylon 6. Razlika med PA6 in PA66 je v proizvodnji in smeri amidne vezi. Poliamid 6 sintetiziramo s polimerizacijo cikličnega kaprolaktama. Kaprolaktam je sestavljen iz šestih ogljikovih atomov, iz katerega izvira ime poliamid 6. Pri segrevanju kaprolaktama v inertni atmosferi ter prisotnosti vode kot iniciatorja 4 do 5 ur na približno 260 °C se obroč odpre in polimerizira. Amidne vezi znotraj molekule kaprolaktama se med polimerizacijo prekinajo, pri tem pa aktivne skupine na vsaki strani oblikujejo dve novi vezi. V primerjavi s PA66 ima

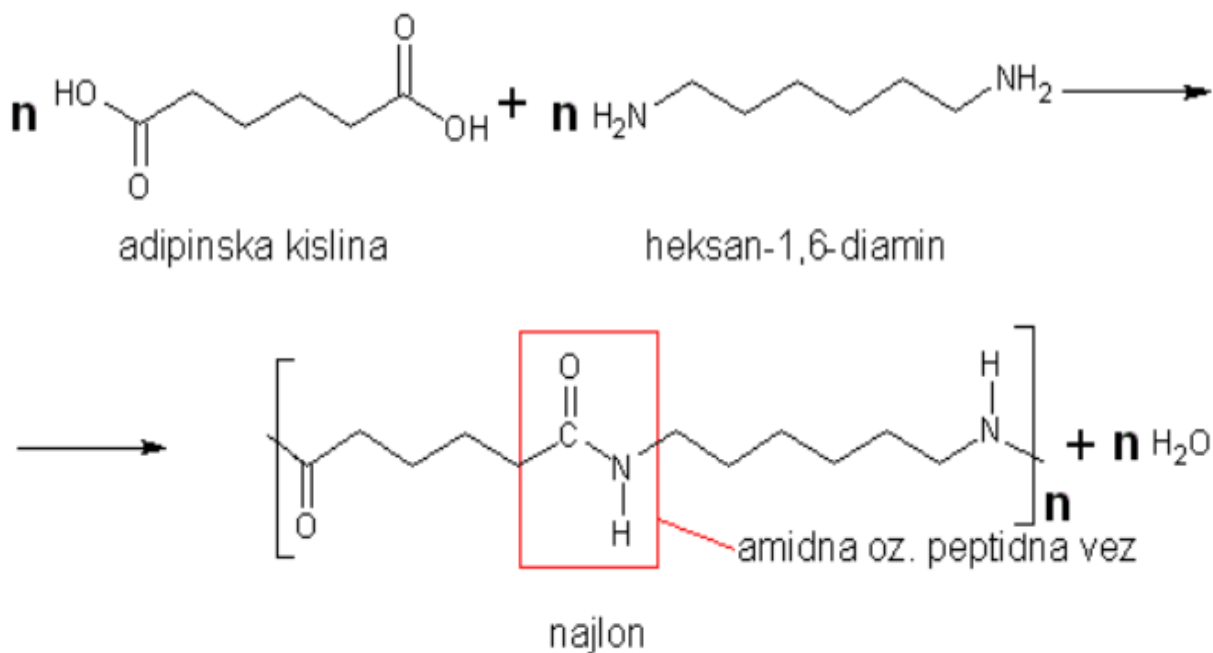
PA6 nižje tališče, zato je tudi uporaba, kjer so višje temperature, manj primerna. Barva PA6 je naravna ali z drugimi besedami bela, ki jo lahko obarvamo, pri tem pa se lahko mehanske lastnosti poslabšajo. Slika 2 prikazuje sintezo PA6. Črka n prikazuje poljubno število molekul kaprolaktama [2-6].



Slika 2: Kondenzacijska (stopenjska) polimerizacija za poliamid [8]

2.1.3 Poliamid 66 (PA 66)

Poliamid 66, znan tudi pod imenom Nylon 66, je prvi poliamid, ki ga je kemik W. H. Carothers sintetiziral. PA66 sintetiziramo iz heksametilendiamina in adipinske kisline. S sintezo z uporabo tereftalne kisline poleg adipinske kisline se kopolimer lažje predeluje in je bolj temperaturno obstojen. Mehanske lastnosti v primerjavi s PA6 so večja trdota, manjša sposobnost vpijanja vlage, višji modul elastičnosti ter večja odpornost proti utrujanju materiala. Slabost PA66 v primerjavi s PA6 pa je višja cena. PA66 uporabljamo v panogah, kjer sta zahtevi višja temperaturna obstojnost in togost materiala. Materialu pogosto dodajamo polnila, kot so steklena vlakna in ogljikova vlakna. Ogljikova vlakna lahko omogočijo električno prevodnost. Poliamide lahko najhitreje prepoznamo z metodo gorenja. Poliamidi gorijo s specifično modro bravo z rumenim robom. Pri tem lahko opazujemo ustvarjanje pene na materialu. Ko plamen ugasnemo, se ustvari dim, ki ima specifični vonj. Slika 3 prikazuje kondenzacijsko polimerizacijo adipinske kisline in heksan-1,6-diamina. Črka n označuje poljubno število molekul. Monomerne enote v PA so povezane z amidnimi vezmi $-CO-NH-$. Isto vez pri aminokislinah v peptidih imenujemo peptidna vez [2-6].



Slika 3: Kondenzacijska polimerizacija za poliamid [9]

2.2 Flash DSC

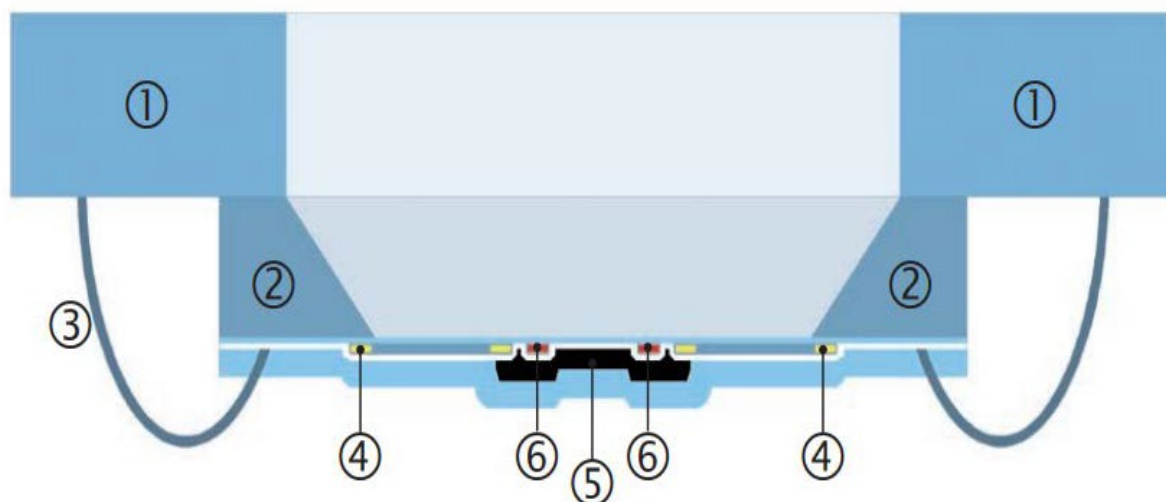
Diferenčno dinamično kalorimetrijo uporabljamo za termično karakterizacijo materialov. Naprava meri prehod toplote v vzorec ter iz vzorca kot funkcijo temperature ali časa. S to metodo lahko določamo fizikalne prehode in kvantitativno merjenje entalpij kemijskih reakciji. Materiale lahko analiziramo od temperature -95 °C do 1000 °C, kjer lahko razberemo prehode kristalizacije v odvisnosti temperature ali časa, analizo toplotne stabilnosti, temperaturo T_g , toplotne kapacitete, točko tališča, čistočo materiala ter kinetiko kristalizacije. Flash DSC omogoča zelo visoke hitrosti ohlajanja, ki so nadzorovane in konstantne. Takšna metoda omogoča pripravo materialov z definirano strukturo.

Za meritve smo uporabili napravo Mettler Toledo Flash DSC 1 Star system. Senzor naprave ali mikročip je bil UFS 1 v keramični podpori. Pred meritvijo smo senzor očistili in namestili silikonsko olje. Pred meritvijo je potrebno silikonsko olje temperirati z namenskim programom za segrevanje olja [10-11].

2.3 UFS 1 senzor

Mikročip je sestavljen iz keramične plošče, obdan s silikonskim okvirjem, ima po dva ločena uporna grelca, pri katerem služi eden za vzorec in drug za referenco. Narejena sta iz dveh enakih membran silicijevega nitrida dolžine 1,6 mm. Dielektrični sloj druge strani pa je narejen iz silicijevega oksida. Za zagotavljanje najbolj homogenega toplotnega stika v območju vzorca ima senzor prevleko iz aluminija. Temperaturno območje vzorca merimo s pomočjo osmih termočlenov. Merilna površina UFS senzorja je zelo tanka in se lahko poškoduje pri napačni uporabi. Na

merilno površino vzorce nameščamo s pomočjo človeškega lasu, ki je pritrjen na palčki [10-11]. Na sliki 4 je prikazan stranski rez UFS 1 senzorja.

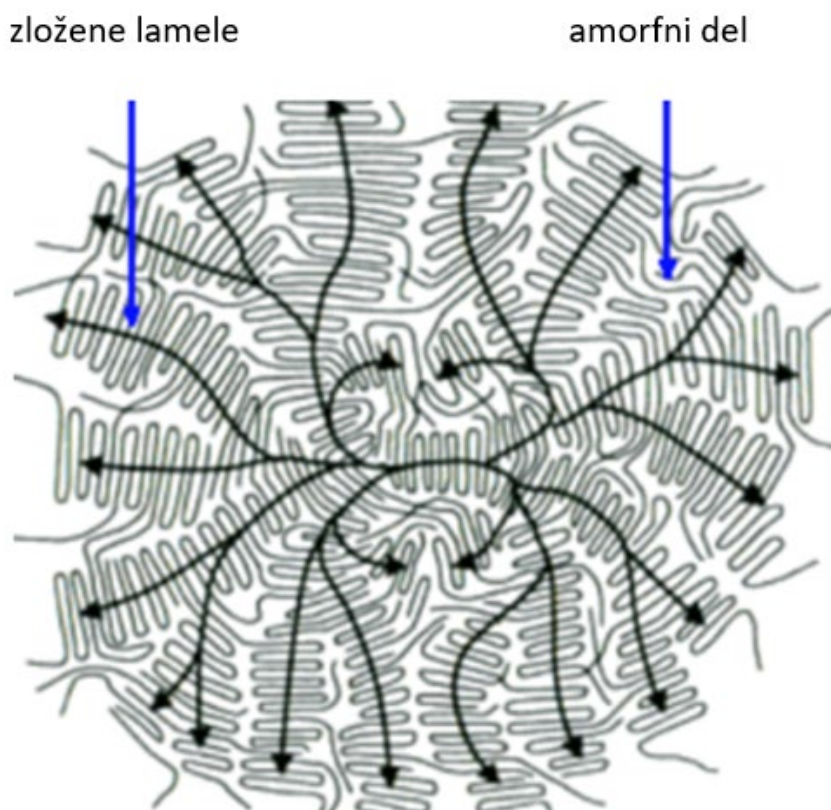


- | | |
|----------------------|-----------------------|
| 1. Keramična plošča | 4. Uporni Grelec |
| 2. Silikonski okvir | 5. Aluminijska plošča |
| 3. Povezovalni kabel | 6. Termo členi |

Slika 4: Shematski prikaz UFS 1 senzorja [12]

2.4 Kristalizacija polimera

O kristalizaciji polimera govorimo takrat, ko se molekule vsaj delno uredijo. Verige polimera tvorijo urejene regije, ki sestavljajo večje sferoidne strukture. Preučevanje poteka kristalizacije polimera nam omogoča boljše razumeti, kako najbolj učinkovito uporabiti material. Kristalizacija je sestavljena iz dveh stopenj (primarne in sekundarne) in je odvisna od temperature. Pri delno kristaliničnih polimerih je zato pomembno razumeti, kako polimer kristalizira pri počasnem ali hitrem ohlajanju. Polimere predelujemo na različne načine. Med te spadajo ekstrudiranje, ekstruzijsko pihanje, brizganje itd. Pri tem so izpostavljeni povišani temperaturi, deformaciji in ohlajanju. Od tega, na kakšen način te spremembe vplivajo na material, so na koncu odvisne lastnosti materiala, kot sta togost ter skrček izdelka. Kristalizacija se prične v temperaturnem območju, omejenim s T_g in T_m . Slika 5 prikazuje shematski model sferulita. Črne puščice označujejo smer molekularne poravnave ter zložene segmente polimerne verige in amorfnega predela [13-15].



Slika 5: Shematski model sferulita delnokristalnega polimera [1]

2.5 Kinetika kristalizacije polimerov

Začetek kristalizacije se prične med temperaturnim območjem, omejenim s temperaturama T_g in T_m . Kritično točko, kjer se pri sestavi polimernih struktur monomeri združijo v pravilno obliko, imenujemo nukleacija. Pri polimerih večinoma govorimo, da je nukleacija heterogena. Splošno velja, da je heterogena nukleacija pri nizkem ohlajanju, pri visokem ohlajanju pa homogena. Kinetiko kristalizacije polimerov lahko preučujemo na dva načina, in sicer na dinamični in izotermni. Za izračun kinetike izotermne kristalizacije se uporablja Enačba 1, ki se imenuje Avramijeva enačba. Odvisnost mehanizma nukleacije in dimenzij rasti nam pove vrednost Avramijevega eksponenta n . Parameter k pa je funkcija nukleacije in hitrost rasti kristalov. Vrednost Avramijevega eksponenta n je odvisna od dimenzij in mehanizma nukleacije. Konstanta k je funkcija nukleacije in hitrost rasti kristalov [13-15].

$$1 - X_t = \exp(-kt^n) \quad (1),$$

pri čemer je:

- X_t - relativna kristaliničnost,
- k - konstanta hitrosti rasti kristala,
- n - Avramijev eksponent.

Relativno kristaliničnost X_t v odvisnosti od časa pridobimo s pomočjo Enačbe 2.

Relativna kristaliničnost X_t v odvisnosti od časa kristalizacije:

$$X = \frac{\int_0^t \left(\frac{dH}{dt}\right) dt}{\int_0^\infty \left(\frac{dH}{dt}\right) dt} = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_\infty} \quad (2),$$

pri čemer je:

- dH/dt - hitrost spremembe toplote,
- t_0 in t_∞ - čas, v katerem se začne in konča kristalizacija (s),
- ΔH_t - toplota, sproščena v času t ,
- ΔH_∞ - skupna porabljena toplota.

S pomočjo Avramijeve enačbe prikažemo, kako se trdne snovi spreminjajo iz ene faze v drugo. Opisuje lahko natančno kinetiko kristalizacije ali pa se uporablja na splošno za druge spremembe faz v materialih, kot je hitrosti kemijskih reakcij. Enačbo zasledimo tudi pod drugim imenom, tj. Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorov enačba s kratico JMAK. Enačbo je prvič izpeljal Johnson Kolmogorov leta 1937. Enačbo je nato objavil Melvin Avrami v časopisu za kemijo leta 1939. Kinetiko lahko pogosto prikažemo z značilnim grafom, kjer je na ordinatni osi obseg transformacije v odstotkih in na abscisi čas, krivulja pa je v obliki S. Ta krivulja prikazuje stopnje preoblikovanja, ki so na začetku in na koncu manjše, vmes pa hitrejše. Pojav lahko opredelimo kot začetno spremembo, ki je manjša zaradi časa, ki je potreben za nastanek in začetek rasti večjega števila jeder nove faze. V srednji fazi je sprememba hitra, saj jedra prerastejo v delce in porabijo staro fazo, medtem ko se jedra še naprej ustvarjajo v preostalih nadrejenih fazah. Pri zaključku transformacije ostane le malo nepreoblikovanega materiala za nadaljnjo nukleacijo in ustvarjanje novih delov, zato se transformacija upočasnjuje. Transformacija se zaključi, ko se predhodno oblikovani delci začnejo dotikati drug drugega in ustvarijo mejo za nadaljnjo nukleacijo [16].

2.5.1 Kinetika kristalizacije pri dinamičnih pogojih

Kristalizacija pri dinamičnih pogojih nam pomaga razumeti dogajanje v materialu, kar je ključno pri izdelavi produkta. Ta metoda nam v primerjavi z izotermno prikazuje bolj realne podatke, saj so pogoji pri izotermnih metodah pogosto omejeni na ozko temperaturno območje. Zaradi posnemanja realnih pogojev pri tej metodi so razkrite

podrobnejše informacije, npr. kako kristalizira poliamid. Dobljeni rezultati nam dajo usmeritve, kako končni izdelek pravilno dimenzioniramo in izdelamo. Meritev lahko torej uporabimo za lažje načrtovanje produkta, kar vključuje tudi uporabljen čas ohlajanja, da bo material prešel v kristalinično obliko ali pa bo ostal v amornem stanju. Meritve po dinamičnih pogojih merimo z različnimi hitrostmi ohlajanja. Pri tem opazujemo, v kakšnem času pride do kristalizacije polimera. Pri višjih hitrostih ohlajanja lahko pride pri nekaterih materialih do zamrznitve v amorfni fazi, saj se nukleacija kristalizacije zaradi prehitrega ohlajanja ne izpelje [13-15,17].

2.5.2 Kinetika kristalizacije pri izotermnih pogojih

Metoda merjenja pri izotermnih pogojih poteka pri izbranih temperaturah, ki si jih prej določimo. Sprva vzorec segrejemo nad T_m , ter ga ohladimo, da s tem izbrišemo termično zgodovino vzorca. Sledi ohlajanje vzorca na določene temperature. Ohlajanje mora biti dovolj hitro, da ne pride pred tem do kristalizacije vzorca. Meritev analiziramo pri različnih temperaturah, pri katerih vzorec zadržimo nekaj časa. Na koncu meritev pa je pomembno preveriti, ali je vzorec pri meritvi razpadel. V literaturi je pogosto opravljeno raziskovalno delo po izotermni metodi, ki je v glavnem omejena na idealne pogoje, pri čemer so parametri za raziskave konstantni. Zaradi idealnih pogojev je analiza enostavnejša, ampak v praksi manj uporabna. Zaradi tega nam kinetika kristalizacije po dinamični metodi razkrije več, saj tu uporabimo pogoje bolj primerljive realnimi [13-15,17].

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Material

Poliamid 6 je bil naravne bele barve in v obliki granulata. Material je namenjen za izdelavo poliamidnih vlaken. Material je doniral proizvajalec AquafilSLO d.o.o. iz Ljubljane za raziskavo na FTPO.

3.2 Priprava vzorcev za DSC in Flash DSC meritev

Meritev po metodi Flash DSC zahteva vzorec čim manjše velikosti. Premer vzorca mora biti okoli 10 μm . Pri pripravi vzorca smo potrebovali skalpel, s katerim smo poskušali odrezati čim tanjši košček granule poliamida. Odrezan košček smo prenesli na objektno steklo pod mikroskopom. Razrez vzorca smo nato izvedli s pomočjo mikroskopa, pod katerim smo vzorec razrezali na želeno velikost. Velikost vzorca smo primerjali z debelino lasu in tako določili pravilno velikost. Vzorec je optimalen, če je kvadratne oblike ter čim tanjši. Pripravljen vzorec smo nato s pomočjo človeškega lasu namestili na sredino senzorja naprave Flash DSC. Pred meritvijo na napravi Flash DSC smo preverili merilno površino UFS senzorja za morebitne poškodbe ali ostanke vzorcev iz predhodnih meritev. V primeru, da je senzor poškodovan, je potrebna zamenjava senzorja, na katerega je potrebno pred namestitvijo vzorca nanesti še silikonsko olje in ga z ustreznim temperaturnim programom razporediti po senzorju. V primeru, da imamo na senzorju še ostanke vzorcev od predhodnih meritev, je potrebno senzor očistiti s pomočjo človeškega lasu, pritrjenega na palčko. Ostanke vzorcev ali druga onesnaženja na senzorju bi vplivali na meritev, ki bi bila neustrezna.

3.3 DSC meritev za določitev mase

DSC meritev smo izvajali na napravi Mettler Toledo DSC 2. Preizkus na napravi smo izvedli v dušikovi atmosferi s pretokom plina 20,0 ml/min. Za meritev smo uporabili dve paralelki. Vzorec smo sprva ohlajali, nato pa ga segrevali. Vzorec smo segrevali z 0 °C na 300 °C. Hitrost segrevanja je pri tem znašala 30 K/s, prav tako smo za ohlajanje s 300 °C na 0 °C uporabili hitrost 30 K/s. Za določitev vrste poliamida smo uporabili temperaturo 300 °C, saj smo imeli le podatek, da je material PA6 ali PA66. Pred vsakim segmentom je bil izotermni segment 1 minuta na 0 °C, oziroma pri končni temperaturi 300 °C. Pred drugim segrevanjem pa smo uporabili izotermni segment pet minut. Vzorec smo dvakrat segrevali in ohlajali. S prvim segrevanjem smo vzorcu pobrisali termično zgodovino, ki se je ustvarila pri izdelavi materiala. Na sliki 6 je prikazan DSC, s pomočjo katerega smo pridobili rezultate.



Slika 6: DSC naprava v laboratoriju Fakultete za tehnologijo polimerov

Pred meritvijo Flash DSC smo opravili še dve meritvi na klasični napravi DSC za izračun mase. Mase vzorca za Flash DSC ni bilo možno stehtati na klasični tehtnici zaradi prenizke mase (m), ki znaša od 5 do 110 ng. Maso vzorca smo potrebovali pri določanju dejanske entalpije. Vzorec smo segrevali z 20 °C na 270 °C, s 30 K/min v dušikovi atmosferi. Maso vzorca smo izračunali z Enačbo 3.

$$m = \frac{\Delta H_{m2} * m_1}{\Delta H_{m1}} \quad (3),$$

pri čemer je:

- m [ng] - masa vzorca
- m_1 [ng] - vnesena zatehta [10 ng]
- ΔH_{m1} [J/g] - DSC entalpija taljenja
- ΔH_{m2} [J/g] - Flash DSC entalpija taljenja

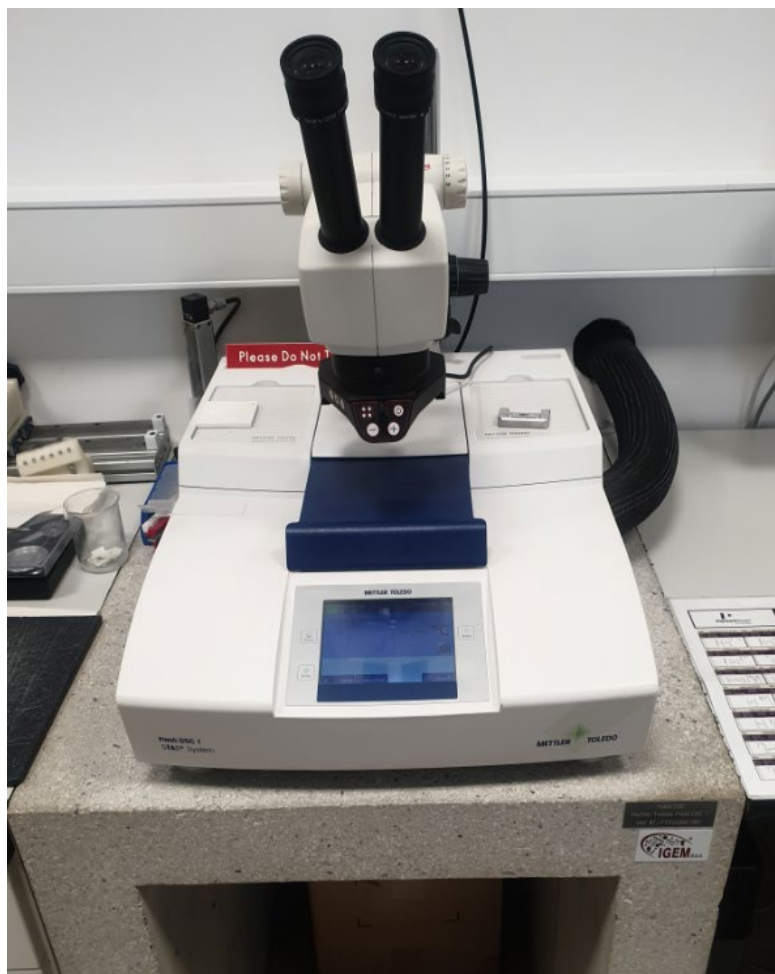
3.4 Flash DSC

Meritev je potekala na napravi Mettler Toledo Flash DSC 1 STAR System. Potrebna je bila priprava senzorja za meritev. Postopek priprave senzorja je podrobneje opisan v podpoglavju 2.2. Opravili smo dva različna postopka meritve, in sicer dinamični in izotermni. Po dinamični metodi smo meritev opravili tako, da smo vzorce segrevali od 0 °C do 250 °C s hitrostjo segrevanja 1000 K/s. Temperaturo smo pri 250 °C zadrževali 0,1 sekunde. Nato smo vzorec ohladili na 0 °C. Na koncu vsakega ohlajanja smo vzorec s hitrostjo 1000 K/s ponovno segreli na 250 °C ter ga ohlajali z različnimi hitrostmi. Hitrosti ohlajanja so bile 50, 100, 200, 500, 1000, 1500 in 2000 K/s.

Meritev po izotermni metodi smo izvedli na tri načine. Pri prvem načinu smo vzorec segreli z 0 °C na 250 °C s hitrostjo 1000 K/s in temperaturo zadržali 0,1 s. Vzorec smo nato ohlajali s 1000 K/s na različne temperature, in sicer 130, 125, 120, 115, 110, 105, 100, 90, 80, 70, 60, 50 ter na koncu še enkrat na 130 °C. Izotermni segment je med vsako točko znašal 5 sekund. Nato smo vzorec ohladili na 0 °C s hitrostjo 1000 K/s. Ponovno smo pri tej temperaturi počakali 5 s, sledilo je ponovno segrevanje pri 5 °C več kot pri prejšnjem segmentu. To smo ponavljali tako dolgo, da smo vse zgoraj naštetih temperaturne segmente izmerili. Rezultati te metode so opisani v podpoglavju 4.3, razvidni na sliki 11 ter v tabeli 2.

Pri drugem izotermnem preizkusu smo uporabili višje temperature, in sicer 185, 180, 175, 170, 165, 160, 155, 150, 145, 140, 135, 130 ter na koncu ponovno 185 °C. Tu smo prav tako uporabili čas zadrževanja 5 s, za vsako ohlajanje smo uporabili 1000 K/s. Iz teorije lahko sklepamo, da bo polimerni material imel večjo kristaliničnost pri višjih temperaturah, saj so molekule pri višjih temperaturah bolj mobilne in se bodo lahko bolj uredile. Pridobljeni rezultati so opisani v podpoglavju 4.3 in razvidni na sliki 12. Za lažji pregled pridobljenih rezultatov smo podatke vnesli v tabelo. Zaradi uporabljenih višjih temperatur pri tej metodi lahko sklepamo večji odstotek kristalizacije in višjo mobilnost molekul. Hitrost kristalizacije je višja kot pri izotermni metodi, pri kateri smo uporabili nižje temperature.

Pri izotermni metodi smo uporabili še tretji postopek, in sicer s konstantno temperaturo 120 °C. Meritev smo izvedli tako, da smo vzorec z 0 °C segreli na 250 °C s hitrostjo 1000 K/s in temperaturo zadržali za 0,1 sekunde. Vzorec smo nato ohladili na 120 °C s hitrostjo 1000 K/s ter jo zadržali za 5 sekund. Vzorec smo nato ohladili na 0 °C s hitrostjo 1000 K/s. Za tem smo uporabili različne čase kristalizacije. Pri prvem segmentu je bil čas zadrževanja 5 sekund, nato so časi zadrževanja znašali 10, 15, 20, 30 in 60 s. Za zadnji segment smo ponovno določili čas 5 s. Opisana metoda je prikazana na sliki 13. Pridobljeni rezultati so opisani v podpoglavju 4.3 z dodano tabelo 3. Pri tej metodi sklepamo, da bo amorfni delež v materialu največji pri 5 sekundah kristalizacije, pri 60 sekundah pa najmanjši. Pri 60 sekundah bo imel poliamid več časa za ustvarjanje lamel kristaliničnega dela. Na sliki 7 je prikazana naprava Flash DSC, s pomočjo katere smo opravili meritve.

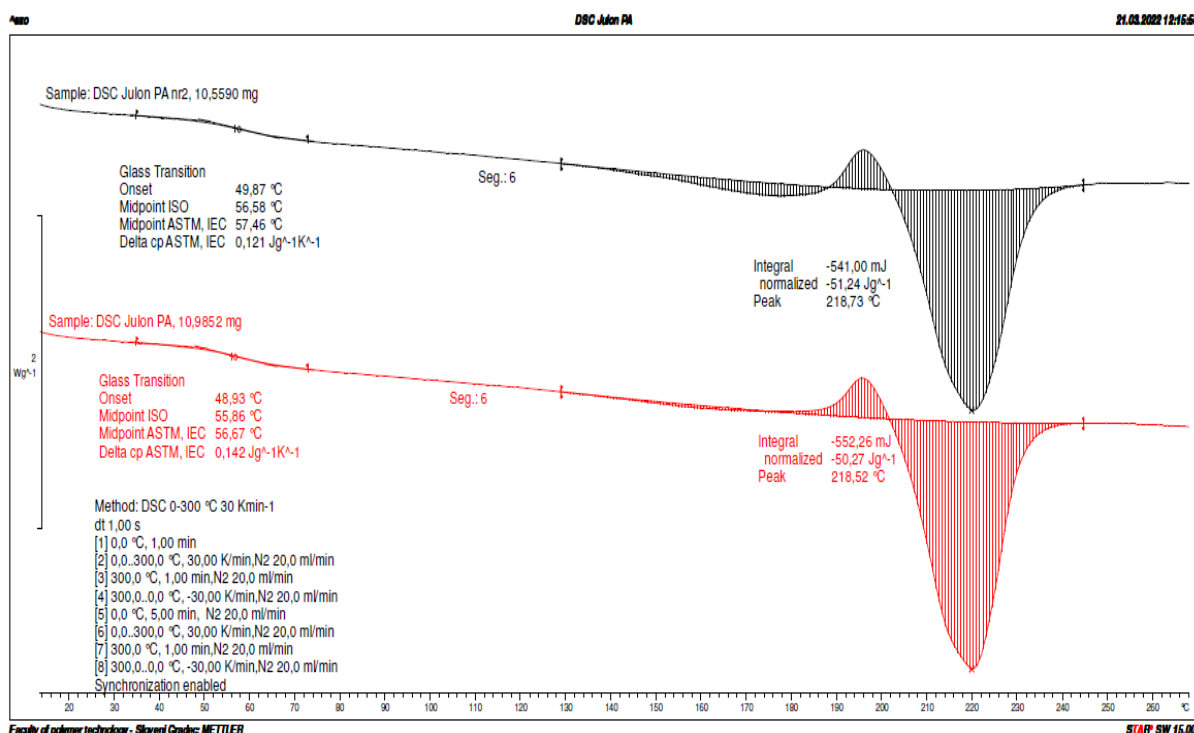


Slika 7: Flash DSC naprava v laboratoriju Fakultete za tehnologijo polimerov

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

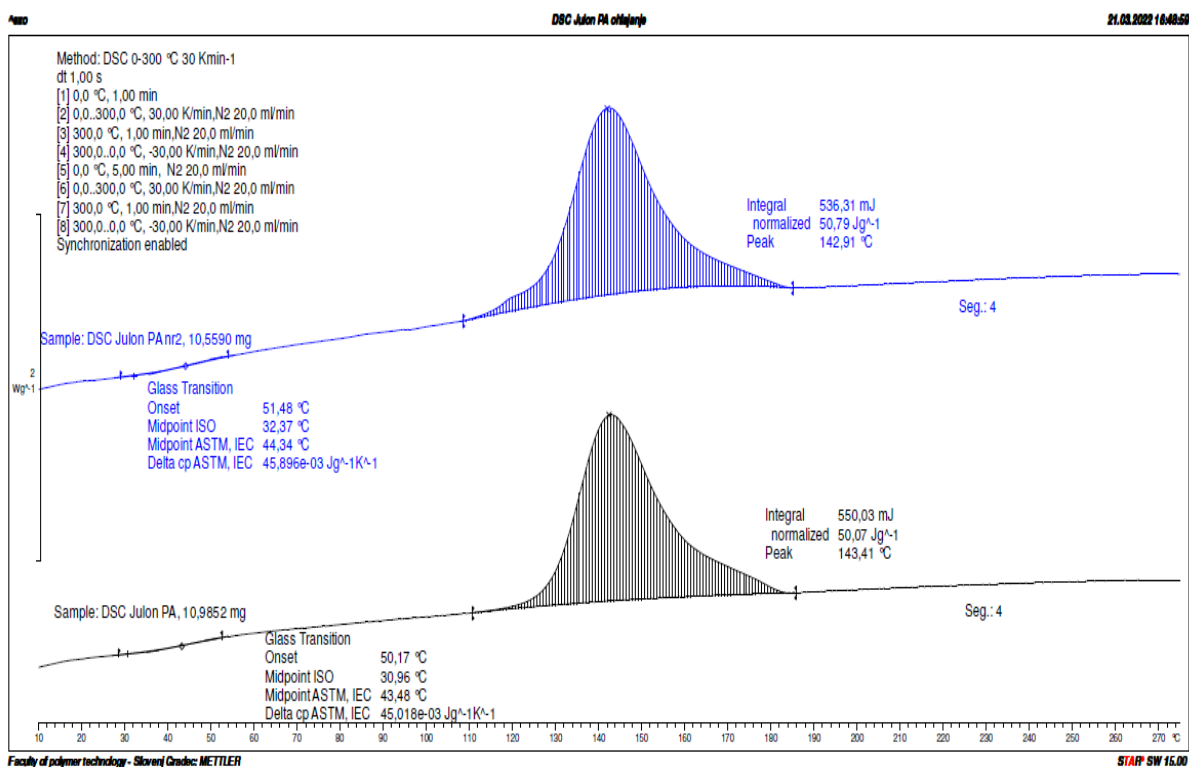
4.1 DSC meritev

Za meritev smo uporabili dva enaka vzorca, kjer smo pri DSC napravi izmerili maso. Rezultat je pri obeh vzorcih prinesel podoben vrh (peak), in sicer pri vzorcu 1 pri 218,5 °C in pri vzorcu 2 pri 218,7 °C (slika 8). Med temperaturo 130 °C in 240 °C smo integrirali krivuljo, saj je v tem območju prišlo do taljenja materiala. Entalpija pri vzorcu 1 je bila nekoliko manjša, in sicer 50,3 J/g v primerjavi z vzorcem 2, kjer je znašala 51,2 J/g. Te vrednosti smo uporabili za določevanje mase pri FDSC meritvah. Pri meritvi opazimo T_g pri prvem vzorcu pri 56,7 °C, pri drugem vzorcu pa pri 57,5 °C.



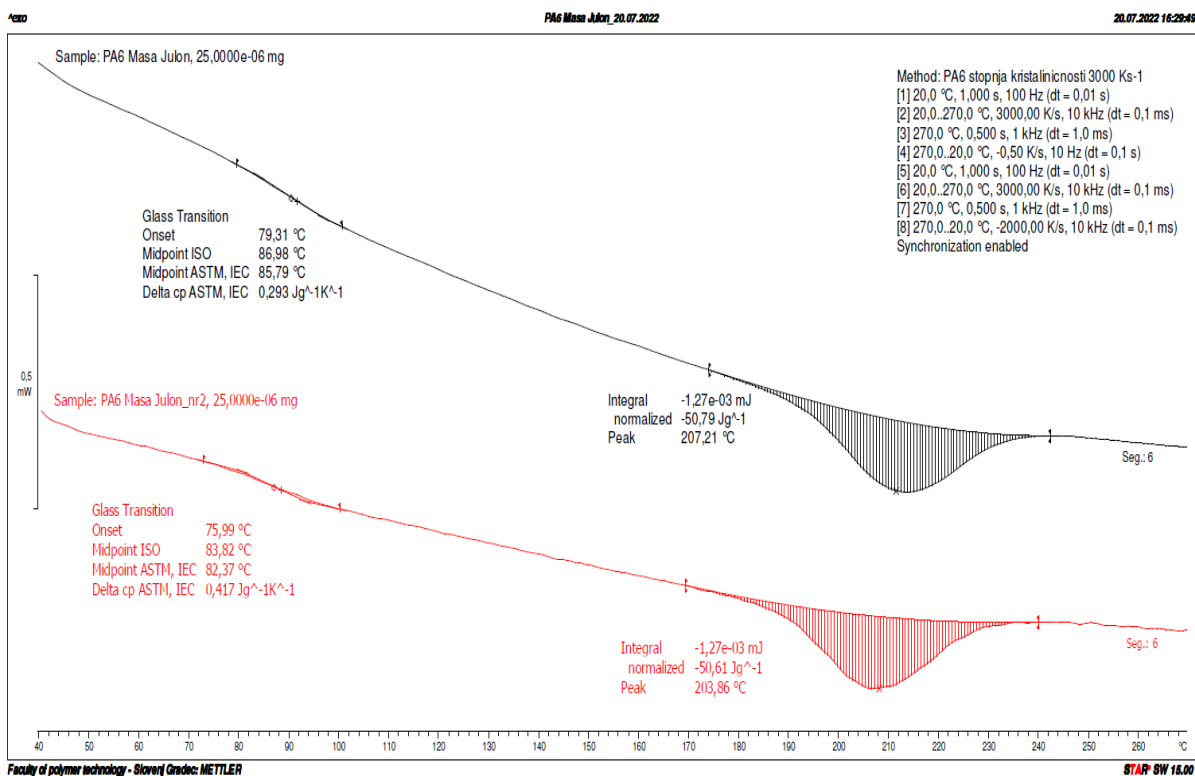
Slika 8: Meritev DSC Julon materiala

Na sliki 9 smo prikazali prvo ohlajanje, pri katerem smo odčitali vrh (peak) pri prvem vzorcu pri 143,4 °C in pri drugem vzorcu pri 142,9 °C. Entalpija je pri prvem vzorcu znašala 50,1 J/g, pri drugem vzorcu pa 50,8 J/g.



Slika 9: Meritev DSC ohlajanja

Na sliki 10 je prikazan DSC termogram, ki smo ga pridobili s pomočjo naprave Flash DSC in prikazuje meritev pred karakterizacijo, s katero smo določili maso vzorca.



Slika 10: DSC termogram za določitev mase

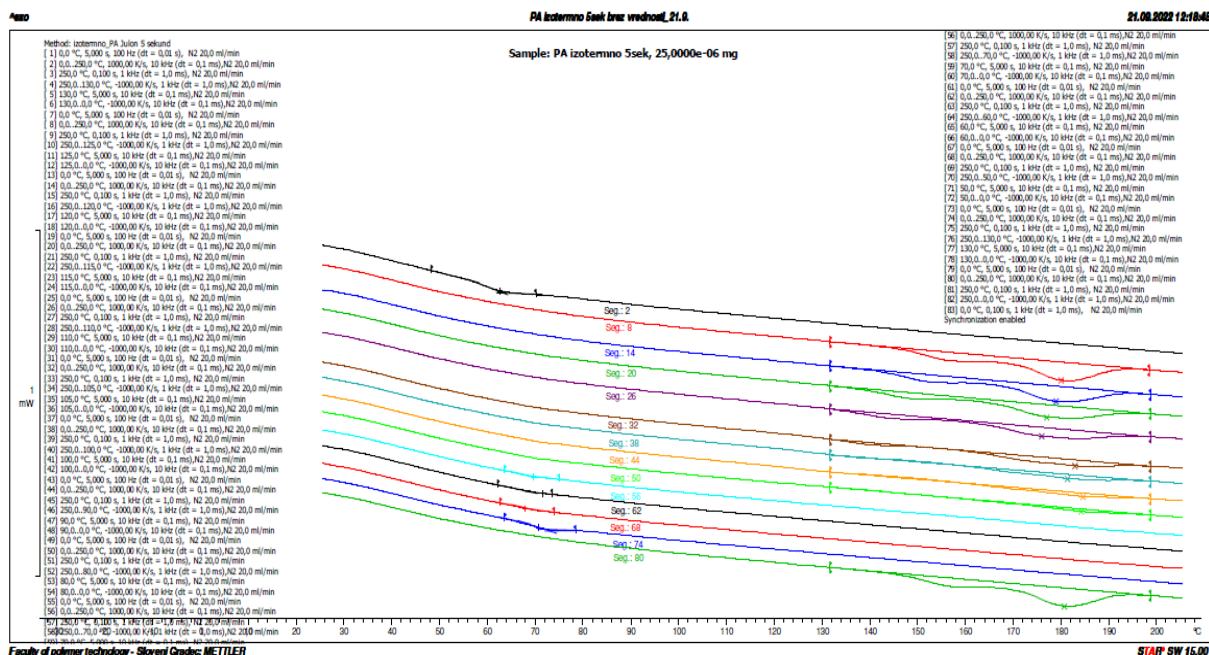
4.2 Kinetika izotermne kristalizacije PA6

Izotermno kristalizacijo smo proučevali z dvema tipoma meritev. Pri prvi metodi smo vzorce 5 sekund izotermno kristalizirali pri različnih temperaturah. Pri drugi metodi je bila temperatura kristalizacije enaka, spreminjal pa se je čas. V tabeli 1 so prikazani rezultati meritev pri različnih temperaturah. Meritev je pokazala, da se entalpija vzorca zmanjšuje sorazmerno z nižanjem temperature, ki smo jo uporabili v določenem segmentu, kar smo glede na proučeno teorijo pričakovali. Zaradi višjih temperatur, ki smo jih uporabljali, so molekule v materialu imele višjo energijo gibanja. Pri tem so bile molekule bolj mobilne, zato so se lahko uredile v lamele, ki tvorijo kristalinični del v materialu. Iz podanih podatkov lahko ugotovimo, da je imel poliamid največji delež kristaliničnih segmentov in najvišjo hitrost kristalizacije pri višjih temperaturah. Pri segmentu 2 je prikazana prva meritev oziroma prvo segrevanje, kjer se je vzorec stalil. Iz rezultatov pri temperaturah kristalizacije 70, 60, 50 in 130 °C nismo mogli razbrati entalpije in vrha. Pri teh segmentih lahko torej rečemo, da je bil material v amorfne stanju, saj zaradi nizkih temperatur ter posledično slabe gibljivosti polimerne verige ni imel možnosti tvoriti kristalov.

Tabela 1: Rezultati izotermne metode, 5 sekund s temperaturo kristalizacije 130 °C do 50 °C

Temperatura kristalizacije [°C]	Temperatura tališča [°C]	ΔH_m [J/g]	Δc_p [J/gK]	T_g [°C]	X_c [%]
/	/	/	0,9	60,5	/
125	178,5	47,9	/	/	20,8
120	177,4	44,3	/	/	19,3
115	175,3	38,8	/	/	16,9
110	174,3	30,3	/	/	13,2
105	181,4	18,0	/	/	7,8
100	179,7	10,1	/	/	4,4
90	183,1	6,0	/	/	2,6
80	182,6	5,0	/	/	2,2
70	/	/	0,1	67,7	/
60	/	/	0,2	68,7	/
50	/	/	0,1	66,0	/
130	/	/	0,4	68,7	/
0	179,1	47,7	/	/	20,7

Iz slike 11 razberemo, da so vrhovi vidni le do približno segmenta 38, ko je temperatura kristalizacije znašala 105 °C. Zadnji vrh entalpije je viden še pri segmentu 80, ko smo vzorec ohlajali s taline direktno na 0 °C. Segment 80 je glede na termično zgodovino vzorca enak segmentu 8.



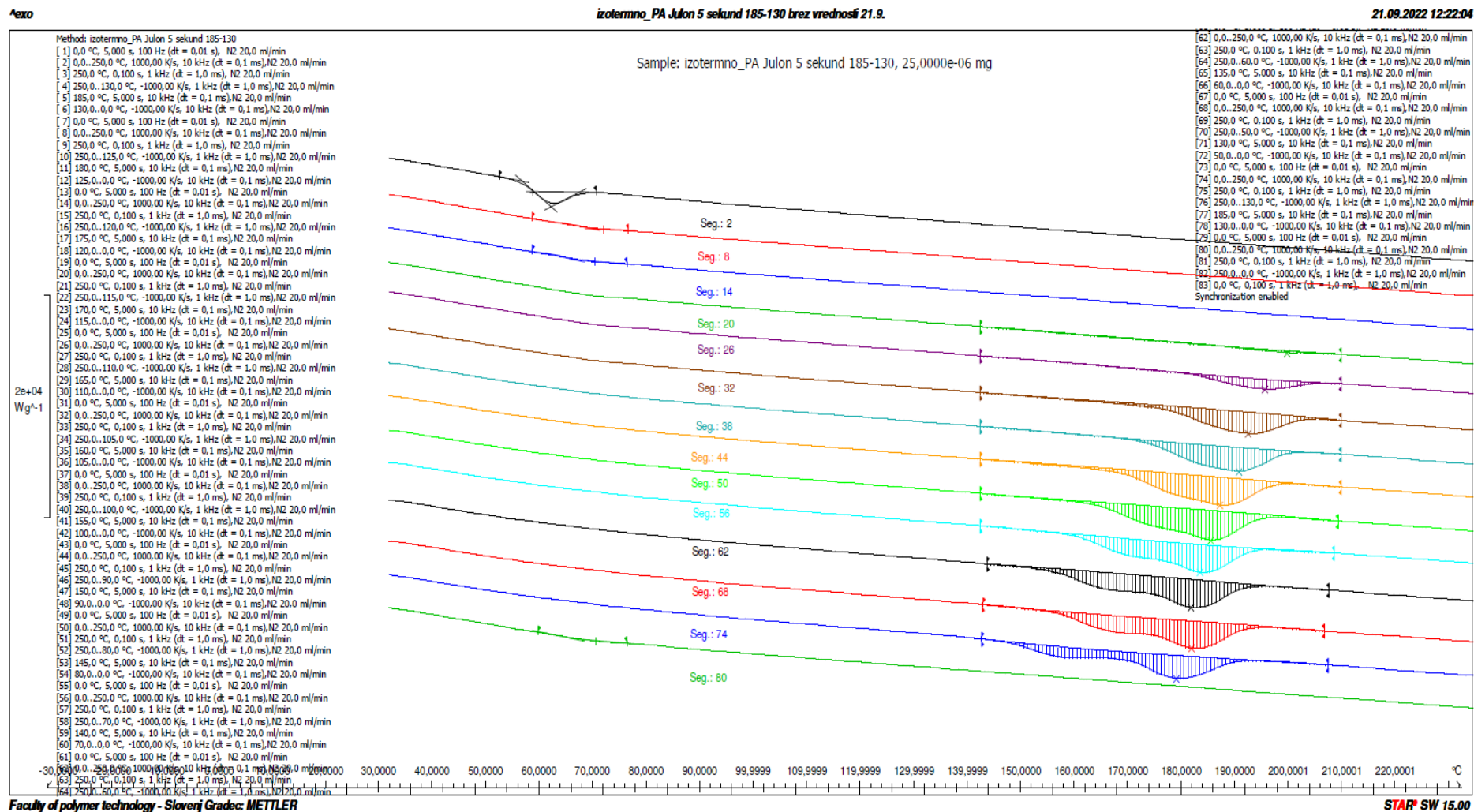
Slika 11: Izotermna kristalizacija 5 sekund pri temperaturah od 130 °C do 50 °C

Pri drugi izotermni meritvi smo uporabili višje temperature kot pri prvi, in sicer od 130 °C do 185 °C. Vzorec za to meritev smo sprva segreti na 250 °C, tako da se je poliamid stalil. Meritev smo nato nadaljevali z ohlajanjem na različne temperature in to temperaturo zadržali za 5 sekund. V prvem segmentu 2 smo uporabili 185 °C. Sledili so segmenti merjenja z enakim časovnim zadržkom pri 180, 175, 170, 165, 160, 155, 150, 145, 140, 135 in 130 °C. V zadnjem segmentu smo vzorec ponovno ohladili s taline na 185 °C ter ga tam zadržali 5 sekund. Ponovno segrevanje na koncu smo uporabljali zaradi kontrole, če je vzorec razpadel zaradi previsoke temperature. V tabeli 2 so vpisani rezultati, ki smo jih pridobili pri izotermni meritvi s 185 °C do 130 °C.

Tabela 2: Rezultati izotermne metode, 5 sekund s temperaturo kristalizacije 185 °C do 130 °C

Temperatura kristalizacije [°C]	Temperatura tališča [°C]	ΔH_m [J/g]	Δc_p [J/gK]	T_g [°C]	X_c [%]
/	/	/	0,8	56,7	/
185	/	/	0,1	70,0	/
180	/	/	0,2	68,3	/
175	198,3	0,3	/	/	0,1
170	194,1	11,8	/	/	5,1
165	190,9	35,9	/	/	15,6
160	189,1	35,9	/	/	15,6
155	185,6	49,0	/	/	21,3
150	183,8	52,6	/	/	22,9
145	181,9	55,7	/	/	24,2
140	180,2	49,1	/	/	21,3
135	180,4	36,7	/	/	15,9
130	177,4	46,0	/	/	20
185	/	/	0,3	69,0	/

Na sliki 12 so prikazani rezultati izotermne meritve med temperaturnim območjem 185 °C in 130 °C. Prvo kristalizacijo vzorca smo izvedli na temperaturi 185 °C, kjer je opazen rahel vrh kristalizacije. Velikih sprememb kristalizacije ni bilo opaznih do izbrane temperature 170 °C. Od temperature 165 °C pri segmentu 32 do temperature 130 °C pri segmentu 74 so bili vidni večji vrhovi. V primerjavi s segmentom 26 pri temperaturi 170 °C se je v segmentu 32 pri temperaturi 165 °C povečala entalpija, iz česar smo razbrali, da je pri tej temperaturi v poliamidu nastajalo večje število kristalov. Povečanje entalpije ter nižanje T_m kaže na povečano hitrost kristalizacije in nukleacije. Pri tem je nastajalo več kristalov, ki pa so bili manjši. Z ohlajanjem s hitrostjo 1000 K/s poliamid ni kristaliziral, ampak je bila izmerjena talilna entalpija rezultat kristalizacije v času 5 sekund.



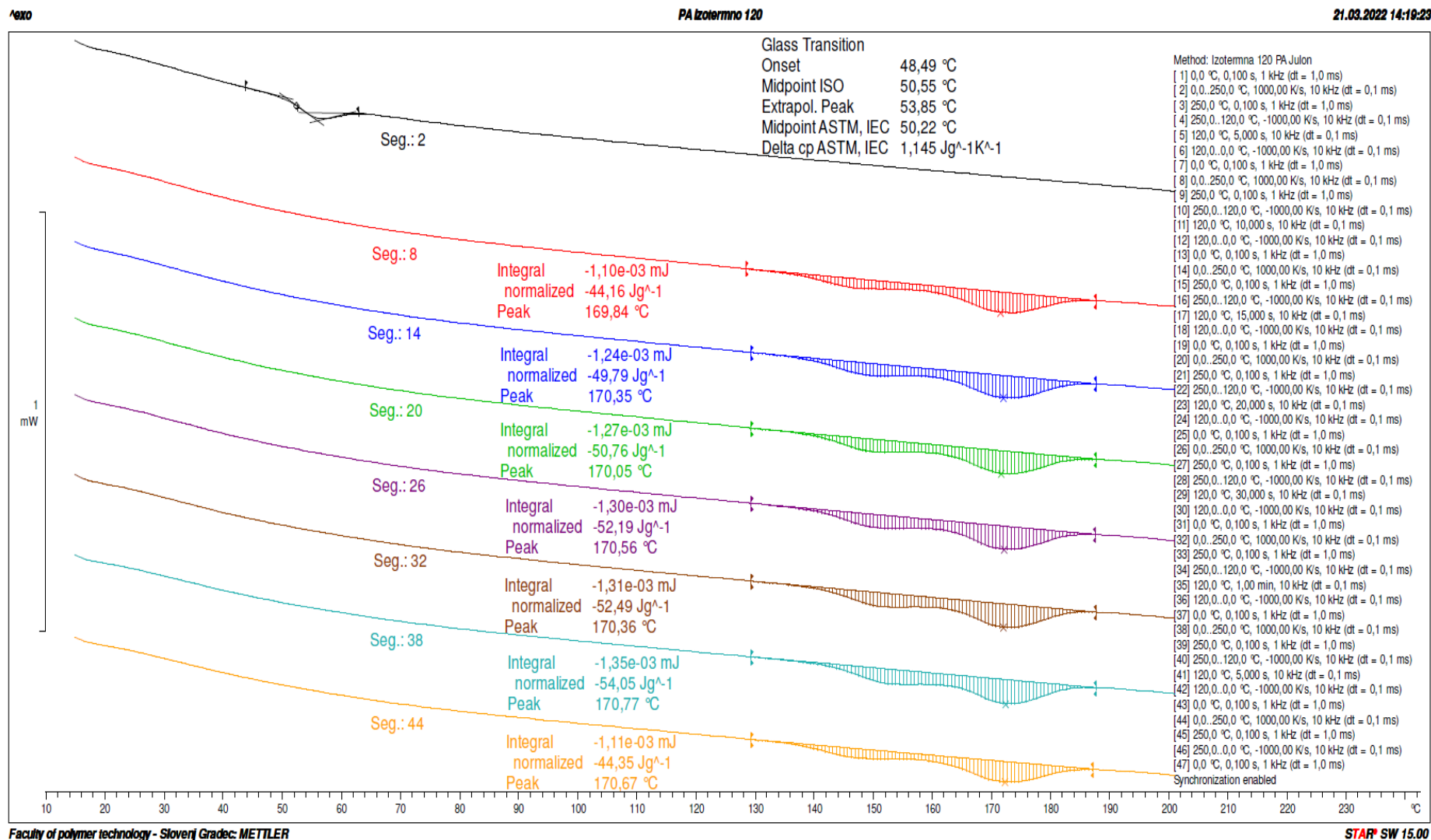
Slika 12: Izotermna kristalizacija 5 sekund pri različnih temperaturah od 185 °C (segment 8) do 130 °C (segment 74)

Tretji preizkus pri proučevanju izotermne kristalizacije smo izvedli z metodo, s katero je material kristaliziral pri 120 °C, spreminjali pa smo čas kristalizacije. V tabeli 3 so za lažji pregled razlik vneseni podatki izotermne kristalizacije pri 120 °C. Prikazani so segmenti, ustvarjen vrh, entalpije ter čas kristalizacije. Razvidno je, da se je entalpija povečevala hkrati s časom kristalizacije. Ta podatek je potrdil sklepanje, da bo poliamid najbolj kristaliziral pri najdaljšem času kristalizacije. Najmanjša razlika entalpije se je pojavila med segmentom, kjer se je čas kristalizacije podaljšal z 20 sekund na 30 sekund. Največja sprememba entalpije se je pojavila med časom 5 s in 10 s. Sklepamo lahko, da je material pri 10 s imel največjo energijo in dovolj časa za ustvarjanje lamel kristaliničnega dela poliamida. Kristalizacija se je sicer povečevala konstantno s časom kristalizacije, a sprememba entalpije se ni nikjer pokazala v takšnem povečanju kot pri 10 s. Vrhovi so bili skozi vse meritve skoraj konstantno pri okoli 170 °C. Največja razlika med vrhovi je bila pri 5 s z vrednostjo 169,8 °C in pri 60 sekundah z vrednostjo 170,8 °C.

Tabela 3: Rezultati izotermne metode pri 120 °C

Čas kristalizacije [s]	Δc_p [Jg ⁻¹ K ⁻¹]	T_m [°C]	ΔH_m [J/g]	X_c [%]
/	1,145	/	/	/
5	/	169,8	44,2	19,2
10	/	170,4	49,8	21,7
15	/	170,1	50,8	22,1
20	/	170,6	52,2	22,7
30	/	170,4	52,5	22,8
60	/	170,8	54,1	23,5
5	/	170,7	44,4	19,3

Iz slike 13 razberemo, kako so od segmenta 8 do segmenta 44 nastajali dvojni vrhovi. Iz tega sklepamo, da je vzorec rekristaliziral.



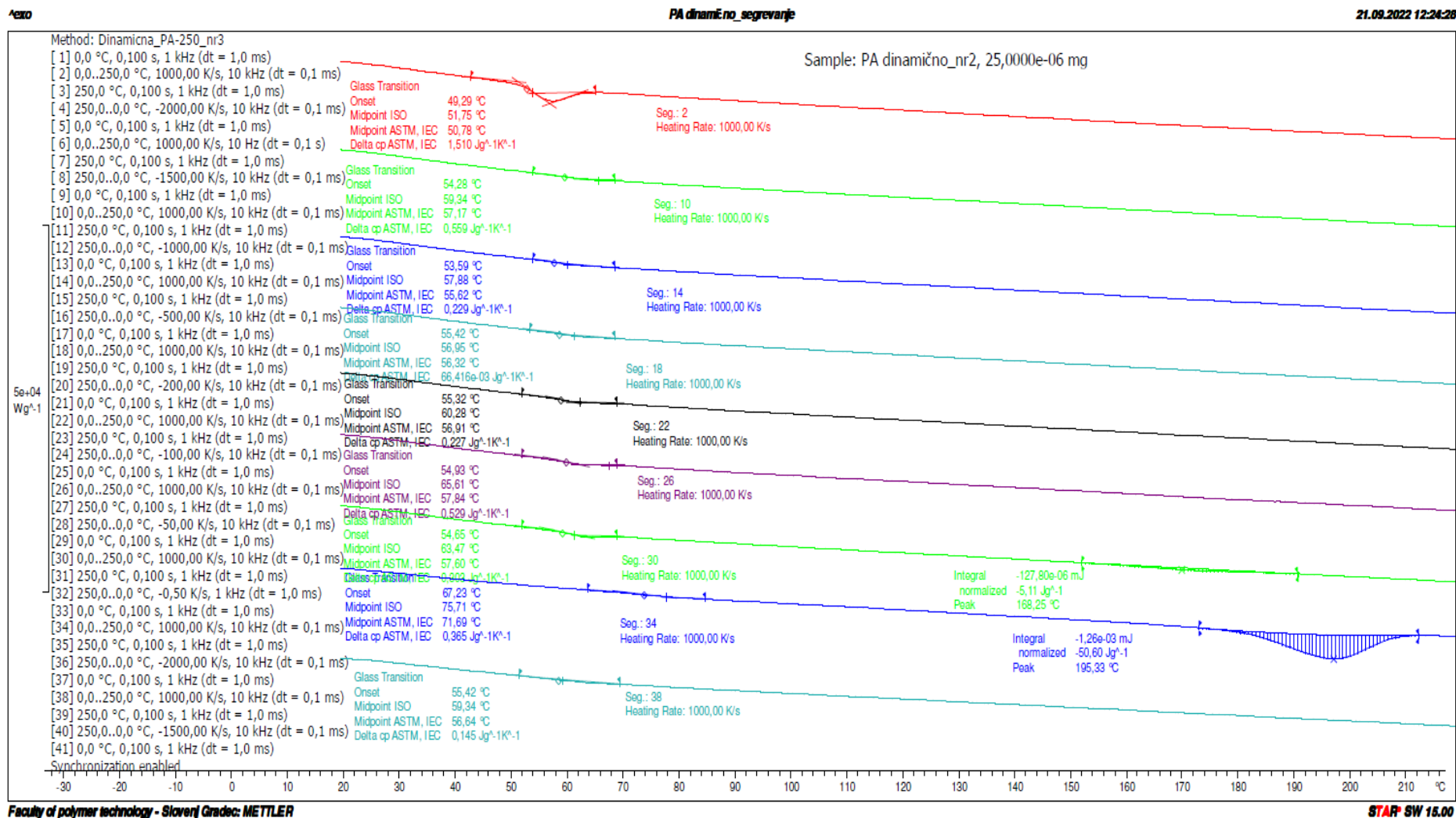
Slika 13: Izotermna meritev pri 120 °C

4.3 Kinetika dinamične kristalizacije PA6

Pri dinamični metodi smo uporabili metodo, ki smo jo opisali v teoretičnem delu v podpoglavju 3.4. Iz rezultatov razberemo, da se pri dinamični metodi meritve pokažejo le majhni vrhovi, kjer ni prišlo do kristalizacije. Zaradi prehitrega ohlajanja smo tako dobili amorfnu strukturo. Kristalno strukturo smo dobili le pri segmentih 30 in 34 pri ohlajanju s 50 in 0,50 K/s, saj smo tuj ohlajali najpočasneje in je imel material dovolj časa za nastajanje kristalne strukture. Iz rezultatov v tabeli 4 in termogramov na sliki 14 razberemo očitno spremembo pri hitrosti 50 in 0,50 K/s, kjer sta se povečala vrh in entalpija.

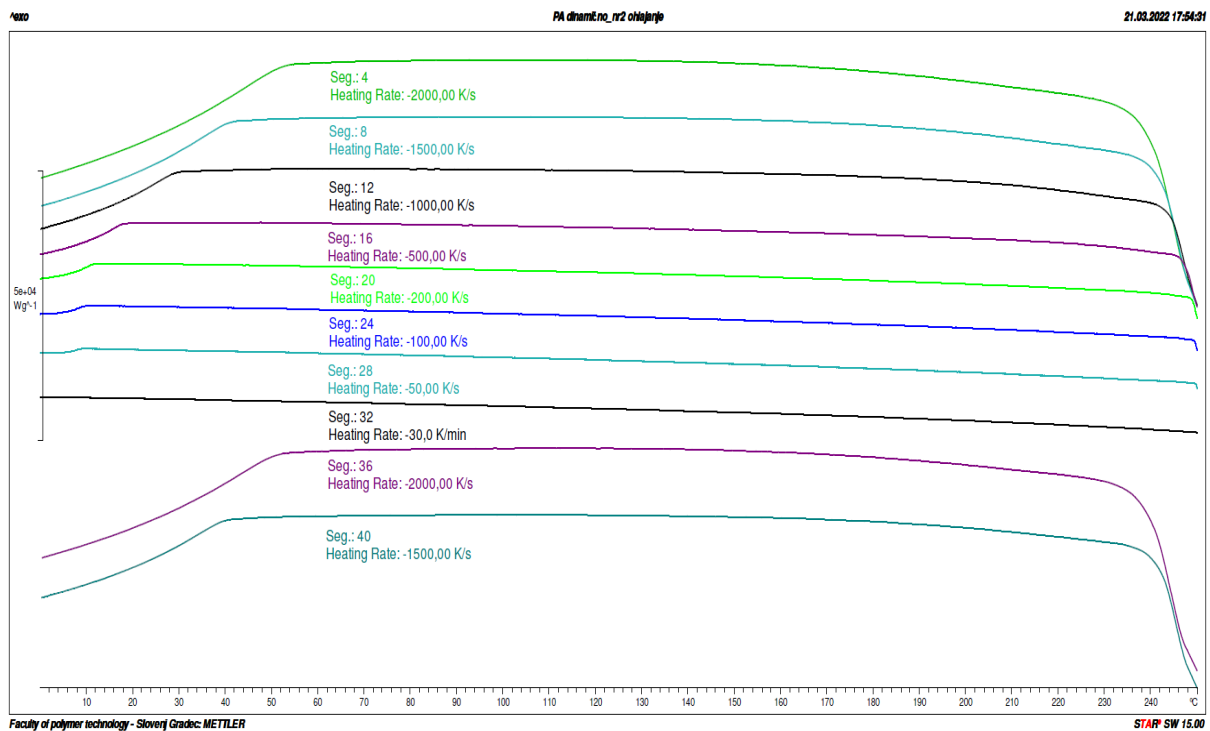
Tabela 4: Rezultati dinamične metode

Hitrost ohlajanja [K/s]	Temperatura tališča [°C]	ΔH_m [J/g]	Δc_p [Jg ⁻¹ K ⁻¹]	T_g [°C]	X_c [%]
/	/	/	1,5	51,8	/
2000	/	/	0,6	59,3	/
1000	/	/	0,2	57,9	/
500	/	/	0,1	56,9	/
200	/	/	0,2	60,3	/
100	/	/	0,5	65,6	/
50	168,2	5,1	0,3	63,5	2,2
0,5	195,3	50,6	0,4	75,7	22
2000	/	/	0,2	59,3	/



Slika 14: Dinamična meritev segrevanja

Uporabljena metoda je bila pri naslednji dinamični meritvi ista kot pri prvi, le pri tej metodi so bili prestavljeni segmenti segrevanja. Na sliki 15 so prikazani rezultati ohlajanja. Iz pridobljenih rezultatov razberemo, da tu do kristalizacije poliamida ni prišlo, saj noben od segmentov ni imel vrha in entalpije kristalizacije. Iz danih rezultatov sklepamo, da pridobljeni podatki za nas niso uporabni, saj poliamid ni imel dovolj časa za nastanek lamelne kristalinične strukture. Poliamid je tako tu ostal v amorfnem stanju.



Slika 15: Dinamična meritev ohlajanja

5 SKLEP

V diplomski nalogi smo določevali in raziskovali kinetiko kristalizacije polimernega materiala PA6. Vprašanje, ki smo si ga zastavili na začetku, je bilo, kako pogoji vplivajo na kristalizacijo. Za raziskovanje smo izbrali dva glavna pristopa, in sicer izotermno in dinamično metodo, pri katerih smo spreminjali še hitrosti ohlajanja, čase kristalizacije in temperaturo. Raziskovalno delo smo opravili v laboratoriju Fakultete za tehnologijo polimerov na napravi Mettler Toledo DSC 2 ter Mettler Toledo Flash DSC 1 STAR System.

Glede na pregledano literaturo in teoretični del smo sklepali, da bo kristalizacija poliamida najboljšežnejša in najhitrejša pri višjih temperaturah in daljših časih meritev. Delno kristalinični materiali, med katere spada tudi poliamid, ustvarjajo amorfne in kristalinične strukture, kako velik delež kristaliničnega dela bo imel, pa je odvisno od temperature in časa kristalizacije.

Pri izotermni kristalizaciji smo potrdili trditve iz teorije. Pri meritvi s temperaturnim območjem od 130 °C do 50 °C smo zaznali kristalizacijo, ki se je povečevala hkrati s temperaturo. Ta ugotovitev se je dodatno potrdila z drugo meritvijo, kjer smo uporabili višje temperaturno območje med 130 °C in 185 °C. Pri tretji meritvi smo uporabili konstantno temperaturo 120 °C, spreminjali pa smo čas kristalizacije. Rezultati so se ponovno skladali s teorijo, ki pravi, da dlje časa, kot ima polimer za kristalizacijo, višja bo stopnja kristaliničnosti v polimeru.

Pri dinamični metodi se ugotovitve skladajo s teorijo, a uporabnih podatkov pri tem eksperimentu nismo pridobili, saj je material kristaliziral le pri najpočasnejših ohlajanjih, pri hitrejših pa smo dobili amorfnost strukturo poliamida.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] C. B. Bucknall., N. G. McCrum, C. P. Buckley, Principles of Polymer Engineering, 2. izdaja, Oxford University Press Inc., New York, (n. d.). https://books.google.at/books?hl=sl&lr=&id=UX-sAQAQBAJ&oi=fnd&pg=PP2&dq=T.M.+Roder,+Fundamentals+of+Melt+Processing,+Nylon+Plast.&ots=bb4s7H4bs6&sig=3vo1AxAHfwXbVqqIk71zzQR7v38&redir_esc=y#v=onepage&q&f=false (accessed July 25, 2022).
- [2] J. E. Mark, Polymer Data Handbook, Oxford University Press Inc., New York, 1999.
- [3] PA 6 - Polyamid 6 | Reichelt Chemietechnik | Reichelt Chemietechnik, (n. d.). <https://www.rct-online.de/de/RctGlossar/detail/id/8> (accessed July 25, 2022).
- [4] F. Wenger, Hopff H., Mueller A., Die Polyamide, Berlin, 1954.
- [5] E. Parodi, Structure properties relations for polyamide 6, Technische Universiteit Eindhoven, Eindhoven, 2017.
- [6] S. Dill, Verarbeitung und Charakterisierung von Polyamid 6-Polyhydroxybutyrat-Blends, Universtaetsverlag der TU Berlin, Berlin, 2020.
- [7] An Original Ferrari F40 GT Car Front Cowl And A Signed Kimi Räikkönen Helmet Have Been Added To The Shop • Petrolicious, (n. d.). <https://petrolicious.com/articles/an-original-ferrari-f40-gt-car-front-cowl-and-a-signed-kimi-raikkonen-helmet-have-been-added-to-the-shop> (accessed July 25, 2022).
- [8] Write chemical reactions to prepare the Nylon - 6 polymers, (n. d.). <https://www.toppr.com/ask/question/write-chemical-reactions-to-prepare-the-nylon6-polymers/> (accessed July 25, 2022).
- [9] Kondenzacijska polimerizacija, (n. d.). <https://eucbeniki.sio.si/kemija9/1109/index2.html> (accessed July 25, 2022).
- [10] Flash Differential Scanning Calorimetry DSC2 - CISUP - Center for Instrument Sharing of the University of Pisa, (n. d.). <https://cisup.unipi.it/labs/flash-differential-scanning-calorimetry-dsc2/> (accessed July 25, 2022).
- [11] D. J. Houston, M. Reading, Modulated Temperature Differential Scanning Calorimetry, Springer, Dordrecht, 2006.
- [12] Možnosti in dodatna oprema za termično analizo | METTLER TOLEDO, (n. d.). https://www.mt.com/si/sl/home/products/Laboratory_Analytics_Browse/TA_Family_Browse/ta_accessories_browse.html (accessed July 25, 2022).
- [13] T. S. Srivatsan, Handbook of Polymer Crystallization, Taylor & Francis Group, Cambridge, 2014.
- [14] L. Mandelkern, Crystallization of Polymers, 2. izdaja, New York, 2004.
- [15] L. Mandelkern, Crystallization of Polymers, 1. izdaja, New York, 2002.
- [16] M. Avrami, Kinetics of Phase Change, Journal of Chemical Physics, New York, 1939.

- [17] H. Janeschitz-Kriegl, *Crystallization Modalities in Polymer Melt Processing*, 2. izdaja, Dunaj, 2018.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Kompozit aramidnih vlaken in smole avtomobila Ferrari F40	4
Slika 2: Kondenzacijska (stopenjska) polimerizacija za poliamid	5
Slika 3: Kondenzacijska polimerizacija za poliamid	6
Slika 4: Shematski prikaz UFS 1 senzorja	7
Slika 5: Shematski model sferulita delnokristaliničnega polimera.....	8
Slika 6: DSC naprava v laboratoriju Fakultete za tehnologijo polimerov	12
Slika 7: Flash DSC naprava v laboratoriju Fakultete za tehnologijo polimerov.....	14
Slika 8: Meritev DSC Julon materiala	15
Slika 9: Meritev DSC ohlajanja	16
Slika 10: DSC termogram za določitev mase	16
Slika 11: Izotermna kristalizacija 5 sekund pri temperaturah od 130 °C do 50 °C.....	18
Slika 12: Izotermna kristalizacija 5 sekund pri različnih temperaturah od 185 °C (segment 8) do 130 °C (segment 74)	20
Slika 13: Izotermna meritev pri 120 °C	22
Slika 14: Dinamična meritev segrevanja	24
Slika 15: Dinamična meritev ohlajanja.....	25

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Rezultati izotermne metode, 5 sekund s temperaturo kristalizacije 130 °C do 50 °C.....	17
Tabela 2: Rezultati izotermne metode, 5 sekund s temperaturo kristalizacije 185 °C do 130 °C.....	19
Tabela 3: Rezultati izotermne metode pri 120 °C	21
Tabela 4: Rezultati dinamične metode.....	23

SEZNAM UPORABLJENIH SIMBOLOV

m - masa

μm - mikrometer

ml - mililiter

ng - nanogram

s - sekunda

C - ogljik

K - kelvin

t - čas

T_g - temperatura steklastega prehoda

T_c - temperatura kristalizacije

T_m - temperatura tališča

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

PA 6 - poliamid 6

PA 66 - poliamid 66

PA 11 - poliamid 11

PA 12 - poliamid 12

PA 6.10 - poliamid 6.10

PA 6.12 - poliamid 6.12

PA 10.10 - poliamid 10.10

PA 4.6 - poliamid 4.6

DSC - dinamična diferenčna kalorimetrija