

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Leonita ETEMAJ

# **AMINOLIZA POLIAMIDA 6**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, december 2023



FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

# AMINOLIZA POLIAMIDA 6

Diplomsko delo

Študentka:	Leonita ETEMAJ
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	izr. prof. dr. Miroslav HUSKIĆ
Somentorica:	izr. prof. dr. Irena PULKO

Slovenj Gradec, december 2023



## IZJAVA

Podpisana Leonita Etemaj 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, 11.12.2023

Podpis: 



## **ZAHVALA**

Zahvalila bi se rada mentorju izr. prof. dr. Miroslavu Huskiću za vso pomoč, potrpežljivost, znanje in vodenje pri izdelavi diplomskega dela.

Zahvalila bi se tudi družini za vso podporo, potrpežljivost in finančno pomoč tekom celotnega študija. Hvala tudi prijateljem in partnerju za vso pozitivno spodbudo, lepe misli ter nesebično pomoč.





## **POVZETEK**

### **Aminoliza poliamida 6**

V diplomskem delu smo se odločili kemijsko reciklirati poliamid 6 z aminolizo. Uporabili in preučili smo tri različne amine, in sicer 1,6-diaminoheksan, ki sublimira in smo zato uporabili ksilen, ki je 1,6-diaminoheksan spiral s sten reaktorja, p-fenilendiamin, ki se je zaradi oksidacije obarval, ter furfurilamin. Preučili smo tudi vpliv katalizatorja na aminolizo. Vsaka aminoliza je trajala 2,5 h. Pridobljene vzorce smo nato zmleli, sušili v vakuumskem sušilniku 48 h pri 50 °C in karakterizirali s pomočjo FTIR, DSC in TGA. S FTIR spektroskopijo smo potrdili strukturo naših vzorcev, ki se ni bistveno razlikovala od strukture PA6. Pri DSC analizi smo ugotovili, da so se lastnosti najbolj spremenile pri vzorcu, kjer je bil uporabljen 1,6-diaminoheksan brez katalizatorja, najmanj pa pri vzorcu, kjer je bil uporabljen furfurilamin brez katalizatorja. S pomočjo TGA smo potrdili, da so bili najboljši rezultati pri uporabi 1,6-diaminoheksana. Dodatek katalizatorja pa je v večini primerov pomagal pri izboljšanju rezultatov. V rezultatih DSC in TGA analiz je tudi vidna izguba mase oz. izhlapevanje hlapnih snovi v naših vzorcih. Določili smo tudi ostanke vzorcev, ki so bili zelo majhni, kar pomeni, da so bili vzorci v večini organske sestave in skoraj nič anorganske.

#### **Ključne besede:**

Aminoliza, poliamid 6, 1,6-diaminoheksan, p-fenilendiamin, furfurilamin.



## **SUMMARY**

### **Aminolysis of polyamide 6**

In the thesis, we decided to chemically recycle polyamide 6 by aminolysis. We used and studied three different amines: 1,6 - diaminohexane, which sublimes, and we therefore used xylene, which rinsed our amine from the walls of the reactor, p - phenylenediamine, which became colored due to oxidation, and furfurylamine. We also examined the effect of the catalyst on aminolysis. Each aminolysis took 2,5 hours. Our obtained samples were then ground, dried in a vacuum dryer for 48 hours at 50 °C and characterized using FTIR, DSC and TGA. Using FTIR spectroscopy, we confirmed the structure of our samples, which did not differ from the structure of PA6. In the DSC analysis, we found that the properties changed the most in the sample where 1,6 - diaminohexane was used without a catalyst and the least in the sample where furfurylamine was used without a catalyst. With the help of TGA, we confirmed that the best results are obtained with the use of 1,6 - diaminohexane. However, the addition of a catalyst helped improve the results in most cases. The results of DSC and TGA analyzes also show a loss of mass or evaporation of volatiles in our samples. We also identified sample residues that were very small, meaning that the samples were only organic in composition and almost no inorganic.

#### **Keywords:**

Aminolysis, polyamide 6, 1,6 - diaminohexane, p - phenylenediamine, furfurylamine.



**KAZALO VSEBINE**

<b>1</b>	<b>UVOD</b>	<b>1</b>
1.1	Hipoteza	1
<b>2</b>	<b>TEORETIČNI DEL</b>	<b>2</b>
2.1	Recikliranje polimerov	2
2.2	Poliamid 6	3
2.2.1	Načini recikliranja poliamida 6	4
2.3	Amini	5
2.3.1	1,6-diaminoheksan	6
2.3.2	p-fenilendiamin	7
2.3.3	Furfurilamin	7
2.4	Metode karakterizacije	8
2.4.1	FTIR	8
2.4.2	DSC	8
2.4.3	TGA	9
<b>3</b>	<b>EKSPERIMENTALNI DEL</b>	<b>10</b>
3.1	Uporabljene kemikalije in materiali	10
3.2	Uporabljeni pripomočki in naprave	10
3.3	Aminoliza poliamida 6 z 1,6-diaminoheksanom	10
3.4	Aminoliza poliamida 6 s p-fenilendiaminom	11
3.5	Aminoliza poliamida 6 s furfurilaminom	13
3.6	Karakterizacija	14
3.6.1	FTIR	14
3.6.2	DSC	15
3.6.3	TGA	15
<b>4</b>	<b>REZULTATI IN DISKUSIJA</b>	<b>16</b>
4.1	Rezultati FTIR	16
4.2	Rezultati DSC	18
4.3	Rezultati TGA	21
<b>5</b>	<b>SKLEP</b>	<b>25</b>
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	26
	SEZNAM UPORABLJENIH SLIK	28
	SEZNAM UPORABLJENIH TABEL	29
	SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	30
	PRILOGE	31
	Priloga 1: FTIR spektri	31
	Priloga 2: DSC termogrami	33
	Priloga 3: TGA grafi	35



## 1 UVOD

V današnjih časih opažamo vse več okoljskih problemov, kot so na primer segrevanje ozračja in ozonska luknja. Razlog za to je onesnaževanje okolja, kjer imajo zelo veliko vlogo sintetični polimerni materiali. Danes se večina plastičnih odpadkov, ki jih ustvarja sodobna družba, odlaga na odlagališčih, en del se sežiga za predelavo energije, en del se pa tudi reciklira [1,2].

Po nekaj ciklih recikliranja se materialu zmanjša kakovost in izgubi nekatere lastnosti, to tudi preprečuje ponovno uporabo tega materiala za isto aplikacijo, kot npr. plastična embalaža v industriji za živila. Rešitev bi lahko bila kemična reciklaža, kjer material depolimeriziramo do monomerov oz. oligomerov, ki jih je mogoče ponovno uporabiti za sintezo novih polimerov, ki jih lahko uporabimo za izdelke visoke vrednosti [3,4]. Ena od reakcij kemične reciklaže je aminoliza, ki smo jo uporabili v tem diplomskem delu.

Aminoliza je kemična reakcija, pri kateri se polimerna molekula razcepi v prisotnosti nekega amina. Uporablja se tudi v tekstilni industriji za izboljšanje sposobnosti barvanja vlaken in pa tudi za izboljšanje medfazne adhezije med aminoliziranimi vlakni in polimerno matrico. Uporablja se tudi za razgradnjo polietilen teraftalatnih (PET) vlaken in odpadnih plastenk [5,6].

Poliamid 6 (PA6), ki je znan tudi kot najlon 6 ali polikaprolaktam, se vedno več uporablja kot polimerna matrica, ki jo ojačamo z ogljikovimi, steklenimi vlakni, nanoploščicami, grafenom ali pa celo s cementnimi vlakni. Recikliranje takega materiala vzbuja vse večjo pozornost, glede na to, da je bil v zadnjih letih dosežen večji napredek v tehnologiji recikliranja. Recikliranje je v veliki meri razdeljeno na kemično recikliranje ali mehansko recikliranje. Največja težava pri mehanski reciklaži je kontaminacija PA6 z nečistočami, polnili ali pa drugimi polimeri, vendar pa je vseeno bolj priljubljena od kemijske reciklaže, ki pa je zelo malo preučena tema [7].

Zato smo se odločili, da bomo v našem diplomskem delu preučili in predstavili kemijsko reciklažo oz. aminolizo poliamida 6.

### 1.1 Hipoteza

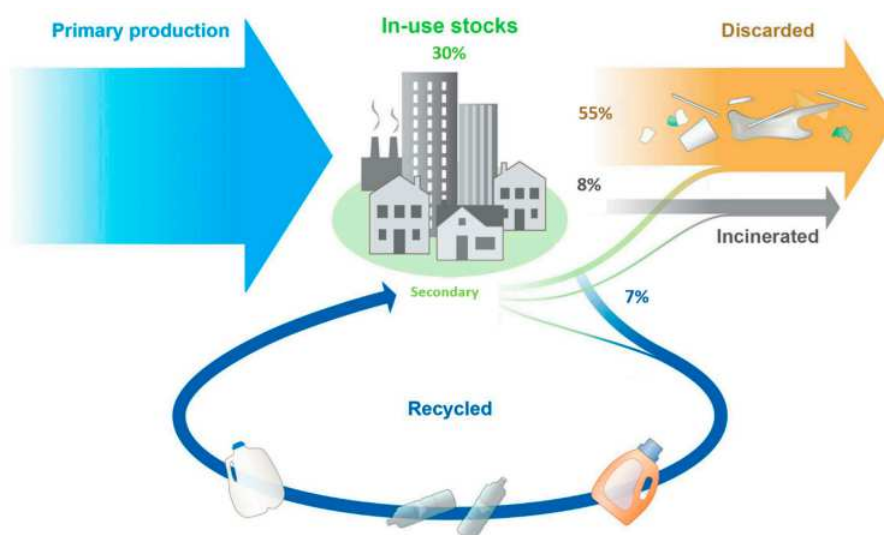
Predpostavljamo, da bomo z aminolizo kemično razgradili poliamid 6 na manjše segmente in da bodo vzorci zato imeli slabše termične in mehanske lastnosti. Predpostavljamo tudi, da bomo imeli najboljše rezultate pri uporabi katalizatorja.

## 2 TEORETIČNI DEL

### 2.1 Recikliranje polimerov

Današnjega sveta si ne moremo predstavljati brez plastike oz. sintetičnih polimerov, saj nas obdajajo povsod. Zaradi njihove nizke cene, odličnih lastnosti in enostavne predelave se sintetični polimeri uporabljajo v različnih aplikacijah in velikih količinah. Velik del polimerov se odvrže v naravo in zato predstavljajo problem v okolju [8].

Onesnaževanje s plastiko oz. sintetičnimi polimeri je postalo eno od najbolj problematičnih okolijskih vprašanj, saj je sposobnost naše družbe za ravnanje s temi odpadki ogrožena zaradi njihovega hitrega kopičenja. Do tega pa pride zaradi njihove počasne hitrosti razgradnje, povečanja stroškov sortiranja in pa tudi kompleksnosti sortiranja (npr. aditivi, polnila). Večina odpadkov se odlaga na odlagališčih, nekaj se jih sežiga, nek del odpadkov se pa tudi reciklira, kot je prikazano na Slika 1. Razlogi za reciklažo tako malega deleža odpadkov so izzivi, ki jih prinašajo polimerni materiali v primerjavi s papirjem, kovino in steklom [8].



Slika 1: Prikaz življenjskega cikla plastike [8]

Recikliranje je v veliki meri razdeljeno na kemično recikliranje ali mehansko recikliranje. Mehanska reciklaža je ponovna obdelava materiala, npr. ponovno taljenje, ekstrudiranje ali brizganje materiala. Največja težava pri tej vrsti reciklaže je kontaminacija polimerne matrice z nečistočami, polnili ali pa drugimi polimeri. Zaradi razgradnje prvotnega materiala oz. matrice in aditivov, polnil in nečistoč material po vsakem ciklu izgubi svojo kakovost, kar po nekaj ciklih vodi do slabših lastnosti. Posledično se materiala ne da več reciklirati in ga odvržemo na odlagališčih ali pa gre na sežig. Vendar pa je vseeno bolj priljubljena od kemijske, ki pa je zelo malo preučena tema [9].



Razlog za slabo raziskanost kemijske reciklaže je njena cena, saj gre za drag postopek. Deluje tako, da naš polimerni material depolimeriziramo nazaj v osnovne enote, ki jih nato lahko ponovno uporabimo za polimerizacijo oziroma izdelavo novega polimernega materiala. Odpadne polimere delimo v dve skupini: duromerne in termoplastične odpadke. Duromerni se lahko, zaradi njihove zamrežene strukture, reciklirajo samo s pirolizo in s tem dobimo gorivo ter ogljikovodike. Termoplastični odpadki pa so polimeri, ki so pridobljeni z adicijsko ali kondenzacijsko polimerizacijo, so topni in taljivi in jih lahko kemijsko recikliramo. Več vrst polimerov in mešanic polimerov lahko kemijsko recikliramo, da dobimo različne izdelke dobre kakovosti, vključno z monomeri. Na kratko – kemijsko recikliranje ima potencial za proizvodnjo materialov z višjo kakovostjo iz odpadnih materialov z nižjo kakovostjo. Poznamo pa tudi več različnih metod kemijske reciklaže, nekatere so:

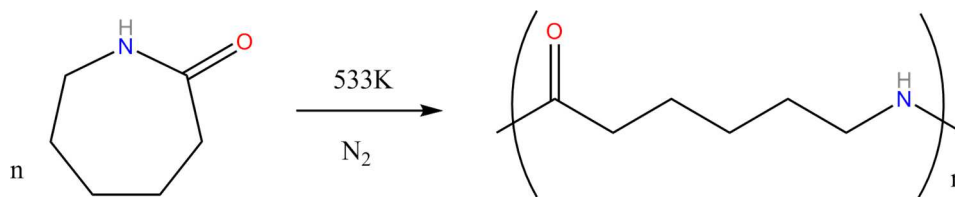
- glikoliza;
- metanoliza;
- hidroliza;
- piroliza, ki smo jo že omenili;
- amonoliza;
- in pa metoda, ki smo jo uporabili mi – aminoliza [10].

Postopek aminolize zahteva amine, ki so drage in pa tudi nevarne kemikalije, ki se vežejo na karboksilno kislino, ali pa razcepi polimerno molekulo, ki se tako pretvori v nove monomere oz. oligomere. Večinoma se uporablja v tekstilni industriji za izboljšanje sposobnosti barvanja vlaken. Uporablja pa se tudi za razgradnjo polietilen tereftalatskih (PET) vlaken in odpadnih plastenk [5,9,10].

## 2.2 Poliamid 6

Poliamid 6 (PA6) je znan tudi kot najlon 6 ali polikaprolaktam. Je eden od dveh najpogosteje uporabljenih poliamidov na svetu. Sintetiziramo ga s polimerizacijo kaprolaktama z odpiranjem obroča (Slika 2). Ima kristalinično strukturo in se zaradi odlične zmogljivosti in relativno nizke cene uporablja v številnih aplikacijah. Njegove ključne lastnosti so:

- visoka trdnost in togost pri visoki temperaturi;
- dobra udarna žilavost tudi pri nizkih temperaturah;
- zelo nizka viskoznost za enostavno predelavo z brizganjem;
- dobra odpornost proti obrabi;
- odlična odpornost na gorivo in olje zaradi svoje polarnosti in kristalne strukture;
- dobre električne izolacijske lastnosti [4,7,9].



Slika 2: Polimerizacija kaprolaktama z odpiranjem obroča [4]

PA6 spada v družino alifatskih poliamidov. Njegov monomer ima dve polarni skupini; amidne in karbonilne skupine. Te polarnosti lahko tvorijo vodikove vezi med verigami, kar vodi do visoke trdnosti. Polarnost pa vodi tudi do higroskopsnosti, kar pomeni, da material nase veže vlago iz ozračja. Poliamid 6 običajno tudi hitro kristalizira (40–50 %), kar zagotavlja visok modul elastičnosti nad temperaturo steklastega prehoda [11,12].

Kot smo že omenili se PA6 sintetizira s polimerizacijo kaprolaktama z odpiranjem obroča. Ko kaprolaktam segrevamo pri približno 533 K v inertni atmosferi dušika približno 4–5 ur, se obroč zlomi in se podvrže polimerizaciji. Če želimo vlakna, se staljena masa spusti skozi predilko [13].

PA6 je mogoče tudi modificirati, in sicer z uporabo stabilizatorjev med polimerizacijo, da uvedemo nove konce verige ali funkcionalne skupine, kar spremeni reaktivnost in kemijske lastnosti. To se pogosto naredi, da se spremeni njegova sposobnost barvanja ali povečamo odpornost na gorenje [13].

### 2.2.1 Načini recikliranja poliamida 6

Poliamid 6 se veliko uporablja v avtomobilski industriji, transportu, elektroniki in pa tudi kot potrošni material. Vedno bolj pa se uporablja kot polimerna matrica, ki jo ojačamo z ogljikovimi, steklenimi vlakni, nanoploščicami, grafenom ali pa celo s cementnimi vlakni. Recikliranje takega materiala vzbuja vse večjo pozornost, glede na to, da je bil v zadnjih letih dosežen večji napredek v tehnologiji recikliranja. Najbolj priljubljen in najlažji način recikliranja PA6 je mehansko recikliranje, torej odpadni PA6 zmeljemo, ekstrudiramo in predelamo v granule, ki jih imamo za ponovno uporabo [1,9].

Manj popularne tehnike so tehnike kemijske reciklaže, npr.:

- hidroliza, kjer se spojina razcepi v prisotnosti vode;
- amonoliza, kjer se spojina razcepi v prisotnosti amonijaka;
- glikoliza, kjer uporabljamo glikole [1,3,14].

Cilj depolimerizacije poliamida 6 je največkrat pridobiti kaprolaktam, ki ga lahko ponovno uporabimo za sintezo novega poliamida in tako ohranimo kakovost in lastnosti materiala [4].

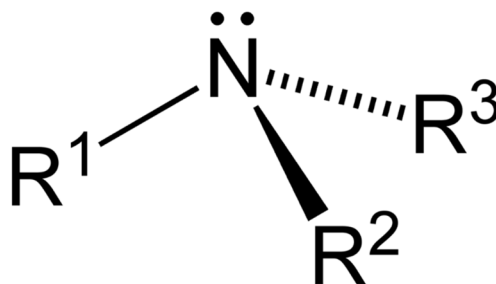
Poliamid 6 je možno reciklirati tudi s toplotno reciklažo, kjer pretvorimo material v monomere ali energijo. Pri poliamidih je cilj reciklaže prekiniti samo amidne vezi, da se

ponovno pridobi monomer. Nasprotno pa se pridobivanje energije običajno izvaja s sežigom in se večinoma izvaja na plastičnih odpadkih nizke kakovosti in/ali mešanicah, ki jih je težko sortirati oz. ločiti. Ker je večina plastike organskih spojin z visoko toplotno energijo, lahko z njihovim sežiganjem nastajata para in električna. Vendar to možnost uporabljamo le v skrajnih primerih, saj se med recikliranjem proizvajajo tudi škodljive snovi, kot so halogeni, težke kovine itd., ki pred izpustom v ozračje potrebujejo posebno obdelavo (čiščenje), s čimer povečamo stroške predelave [15].

Še ena metoda recikliranja, ki se manj uporablja, je biološko recikliranje. Tu s pomočjo organizmov (bakterije, glive, encimi itd.) v aerobnem in anaerobnem procesu razgradimo poliamid na manjše kose ali v nižje molekulske mase. Čeprav velja za glavni izvor mikroplastike, ki jo najdemo v zraku, kopnem in morju, je tudi najbolj okolju prijazna metoda, ko je dosežena popolna razgradnja za proizvodnjo CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O in soli [15].

### 2.3 Amini

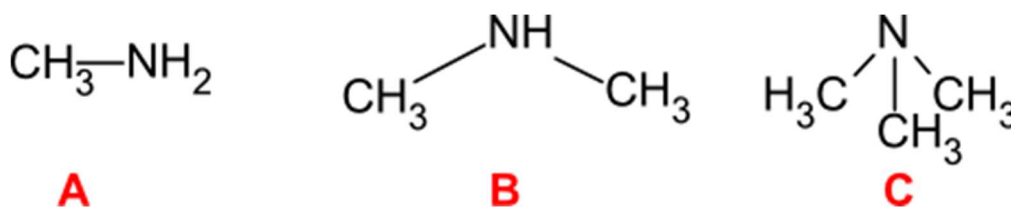
Amini so organske spojine s funkcionalno skupino, ki vsebuje dušikov atom z neveznim parom elektronov. So derivati amonijaka, kjer je eden ali več vodikovih atomov zamenjanih z organskim skupinam, v enostavnih aminih so to alkili. V primeru, kjer je vezanih več organskih skupin, so ti lahko različni [16]. Na Slika 3 je prikazana splošna zgradba amina.



Slika 3: Splošna zgradba amina [17]

Glede na število zamenjanih skupin jih delimo na (Slika 4):

- primarne amine, kjer imajo na dušik vezan en radikal in značilno amino skupino (NH<sub>2</sub>); npr.: metilamin, etanolamin,
- sekundarne amine, kjer imajo vezana dva radikala na atom dušika; npr.: dimetilamin ter
- terciarne amine, kjer imamo na dušik vezane tri radikale; npr.: trimetilamin, dimetiletanolamin [16].



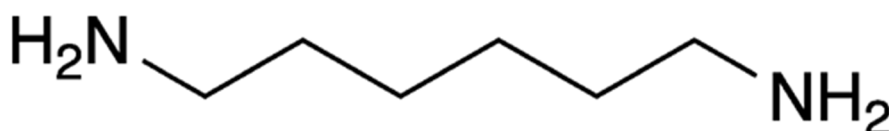
Slika 4: A – primarni amin, B – sekundarni amin, C – terciarni amin [16]

Če imamo na dušik vezane alkile ali katero koli drugo alifatsko skupino, te amine imenujemo alifatski amini. Poznamo tudi ciklične amine, ki imajo ciklično strukturo. Še ena pomembna skupina so aromatski amini, kjer imamo amino skupino vezano na benzenov oz. aromatski obroč neposredno ali pa na stransko verigo benzenovega obroča [16].

Nastali amini so, kakor sam amonijak, baze. V vodni raztopini so amini močnejše baze kot amonijak. Aromatski obroč močno zmanjša bazičnost amina, ta pa aromatski skupini poveča reaktivnost, tako da mu podari elektron. Nižji alifatski amini so v vodi topni, višji pa slabše do slabo topni. Topni so v organskih topilih, npr. alkohol, benzen, eter. Nižji alifatski amini (metil-, etilamin) so v plinastem agregatnem stanju, drugi so v tekočem ali pa v trdnem. Vsi imajo značilen vonj, ki spominja na amonijak, nekateri pa celo po ribah. Večina aminov je v obliki brezbarvnih ali belih kristalov, nekateri pa se zaradi oksidacije celo obarvajo. Primarni in sekundarni amini imajo vodikove vezi med dušikom ene in vodikom druge molekule. Ta vez je bolj izrazita v primeru primarnih aminov v primerjavi s sekundarnimi zaradi razpoložljivosti dveh atomov vodika. V terciarnih aminih ni vodikove vezi zaradi odsotnosti prostega atoma vodika za vezavo [16,17].

### 2.3.1 1,6-diaminoheksan

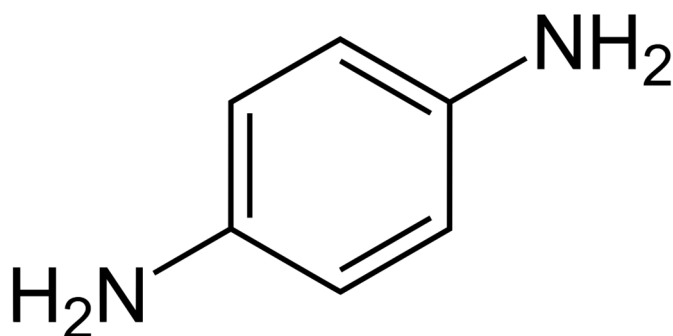
1,6-diaminoheksan ali heksametilendiamin je organska spojina s formulo  $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$  (ali  $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$ ). Na Slika 5 je prikazana struktura 1,6-diaminoheksana. Molekula je sestavljena iz heksametilenske ogljikovodikove verige, ki ima na začetku in koncu amino skupino ( $\text{NH}_2$ ). Je brezbarvna trdna snov z nizkim tališčem, uporabljena je pri sintezi najlona 6,6 in veliko tudi v tekstilni industriji. Proizvaja se s hidrogeniranjem adiponitrila [18].



Slika 5: Struktura 1,6-diaminoheksana [18]

### 2.3.2 p-fenilendiamin

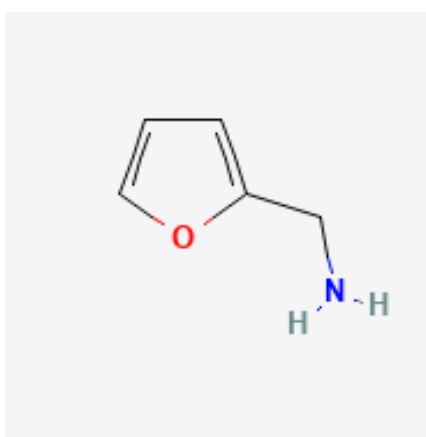
p-fenilendiamin (PPD) ali benzen-1,4-diamin je organska spojina s formulo  $\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ . Struktura je prikazana na Slika 6. Je derivat anilina, bela trdna snov, ki lahko potemni zaradi oksidacije. Uporablja se predvsem kot komponenta inženirskih polimerov in kompozitov, kot je kevlar. Je tudi sestavina barv za lase in se občasno uporablja kot nadomestek za kano [19].



Slika 6: Struktura p-fenilendiamina

### 2.3.3 Furfurilamin

Furfurilamin je aromatski amin s formulo  $\text{C}_5\text{H}_7\text{NO}$ . Struktura je predstavljena na Slika 7. Je brezbarvna tekočina, s približno enako gostoto kot voda. Je ključna spojina na osnovi furana za proizvodnjo parfumov, vlaken, aditivov, zdravil in agrokemikalij [20].



Slika 7: Struktura furfurilamina [20]

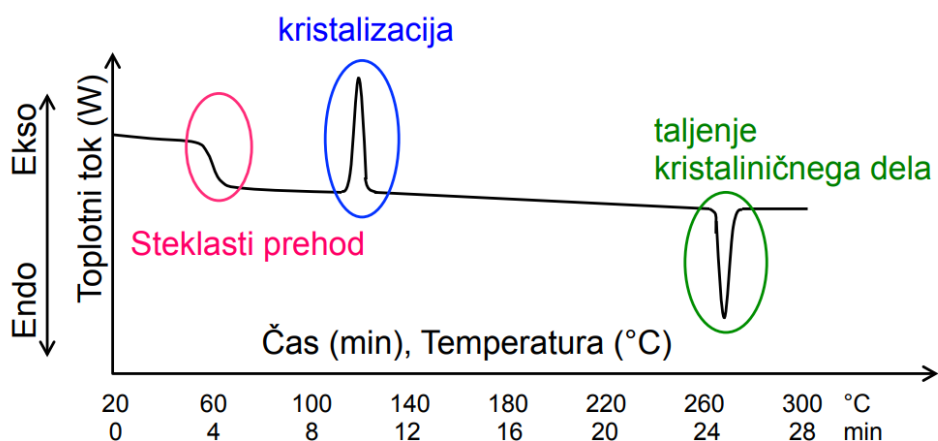
## 2.4 Metode karakterizacije

### 2.4.1 FTIR

FTIR je infrardeča spektroskopija s Fouriejevo transformacijo. Pri tej tehniki se infrardeče sevanje širokega razpona valovnih dolžin prenaša skozi interferometer in v en del svetlobnega žarka se vnese razlika v dolžini poti. Ta IR žarek se nato prenese skozi vzorec, ki absorbira svetlobne energije, katere ustrezajo različnim frekvencam vibracij in vrtenja vezi. Žarek se nato usmeri na detektor, računalnik pa izračuna absorpcijo IR frekvenc s strani vzorca, pri čemer identificira prisotne spojine in njihovo koncentracijo v vzorcu. Rezultat nam prikaže spekter signalov, iz katerega določimo, katere funkcionalne skupine so prisotne [21].

### 2.4.2 DSC

DSC oz. diferenčna dinamična kalorimetrija je tehnika, pri kateri se razlika v stopnji toplotnega toka v snovi in referenci meri kot funkcija temperature ali časa, medtem ko je vzorec podvržen nadzorovanemu temperaturnemu programu. Izraz DSC se nanaša na dve podobni, a nekoliko različni tehniki termične analize. Ti tehniki sta DSC s kompenzacijo moči in DSC, ki meri razliko v toplotnem toku. Skupna značilnost teh tehnik je, da je mogoče različne karakteristične temperature, toplotno kapaciteto, temperaturo taljenja in kristalizacije in s tem povezane entalpije ter različne toplotne parametre kemičnih reakcij določiti pri konstantnih hitrostih segrevanja ali hlajenja ter pri določenih izotermnih pogojih. Rezultat meritve je termogram (Slika 8), ki prikazuje razliko v toplotnem toku, ki je posledica eksotermnih in endotermnih procesov v vzorcu, v odvisnosti od temperature oz. časa [22,23].



Slika 8: Primer DSC termograma [23]

Eksotermni vrhovi na termogramu so lahko posledica kristalizacije ali eksotermne kemijske reakcije. Endotermni vrhovi na termogramu so lahko posledica taljenja ali endotermne kemijske reakcije, včasih tudi odparevanja ostankov topil ali vode. Endotermni prevoj je navadno posledica steklastega prehoda [23].

### 2.4.3 TGA

Termogravimetrična analiza (TGA) je tehnika, pri kateri se masa vzorca izmeri kot funkcija temperature ali časa, medtem ko je vzorec podvržen nadzorovanemu temperaturnemu programu v nadzorovani atmosferi. Temperaturni razponi za komercialne TGA so običajno okoli 1000 °C ali več, kar je zadostna zgornja meja za polimerne aplikacije. Odzračevalni plin, ki teče skozi tehtnico, ustvari atmosfero, ki je lahko inertna (dušik, argon ali helij), oksidacijska (zrak ali kisik) ali redukcijska (tvorba plina 8–10 % vodika v dušiku). Pri polimerih je redukcijska atmosfera redko potrebna. Polimeri na splošno kažejo izgubo mase, čeprav lahko opazimo povečanje mase pred razgradnjo pri počasnih stopnjah segrevanja v oksidacijski atmosferi. Aparat sestavlja pečica z merilno celico, ki jo prepihujemo z izbranim plinom, in izredno natančna tehtnica. Kvantitativno določamo izgubo vlage, topila, mehčala, nereagiranih monomerov, razgradnjo polimerov, njihovo pirolizo ali oksidacijo, določamo delež anorganskih polnil ipd. [24].

### 3 EKSPERIMENTALNI DEL

#### 3.1 Uporabljene kemikalije in materiali

- p-fenilendiamin, Sigma - Aldrich 98 % p.a.,
- furfuralamin, Sigma - Aldrich 99 % p.a.,
- 1,6-diaminoheksan, Acros Organics 99 % p.a.,
- 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0] dec-5-en, Sigma - Aldrich 98 % p.a.,
- ksilen, J.T. Baker 98 % p.a.,
- poliamid 6, Akulon.

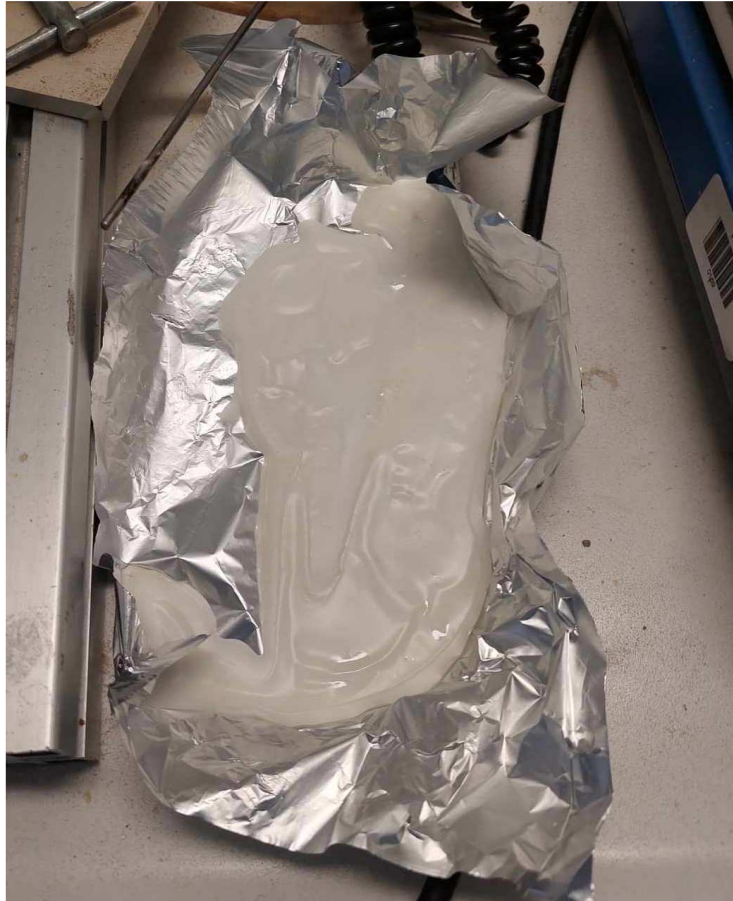
#### 3.2 Uporabljeni pripomočki in naprave

- Laboratorijski reaktor z okroglim dnom in pokrovom s tremi vratovi,
- mufe, prižeme, stojalo,
- mešalo,
- grelnik,
- pipeta, žogica za pipetiranje,
- čaše,
- tehtnica,
- spatule, žličke,
- termometer,
- igla in cev,
- ročni mlinček,
- vakuumski sušilnik,
- FTIR – Perkin Elmer, Spectrum 65,
- TGA – Mettler Toledo, TGA/DSC 3+,
- DSC – Mettler Toledo, DSC 2.

#### 3.3 Aminoliza poliamida 6 z 1,6-diaminoheksanom

Najprej smo v stekleni reaktor zatehtali poliamid 6 in 1,6-diaminoheksan v razmerju 10 : 1. Naredili smo dve reakciji: eno brez katalizatorja, v drugi smo ga dodali 1 %. Ker pa 1,6-diaminoheksan sublimira, smo dodali tudi 5 mL ksilena, ki je spirala amin s sten reaktorja. Vse skupaj smo preprihovali z dušikom (N<sub>2</sub>). Brez mešanja smo reaktor segrevali, dokler se ni PA6 stalil (~220 °C), nato smo začeli z zmernim mešanjem in ohranjevali temperaturo okoli 240 °C za 2,5 h. Po končanem mešanju smo vzorec prelili na aluminijasto folijo in počakali, da se je ohladil. Končan trd vzorec, prikazan na Slika 9, smo nato zmleli v prah, ki smo ga nato še za 48 h sušili v vakuumskem sušilniku pri 50 °C, da smo se znebili preostalih hlapnih snovi.





*Slika 9: Pridobljen vzorec iz amina 1,6-diaminoheksana*

### **3.4 Aminoliza poliamida 6 s p-fenilendiaminom**

Reakcija je bila izvedena, kot je že opisano pri aminolizi PA6 z 1,6-diaminoheksanom, z nekaj razlikami. Pri tej reakciji nismo dodajali ksilena, ker je nepotreben pri p-fenilendiaminu, saj le-ta ne sublimira. Vzorec se je obarval vijoličasto (Slika 11), ker aromatski amin oksidira (prikazano na Slika 10).



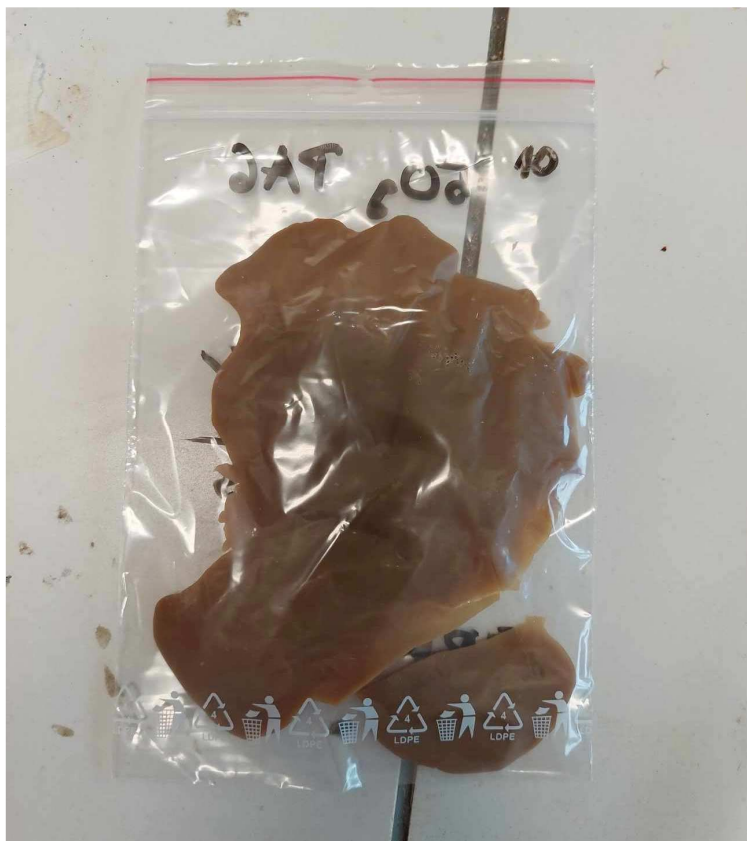
*Slika 10: Vzorec se je obarval zaradi oksidacije aromatskega amina*



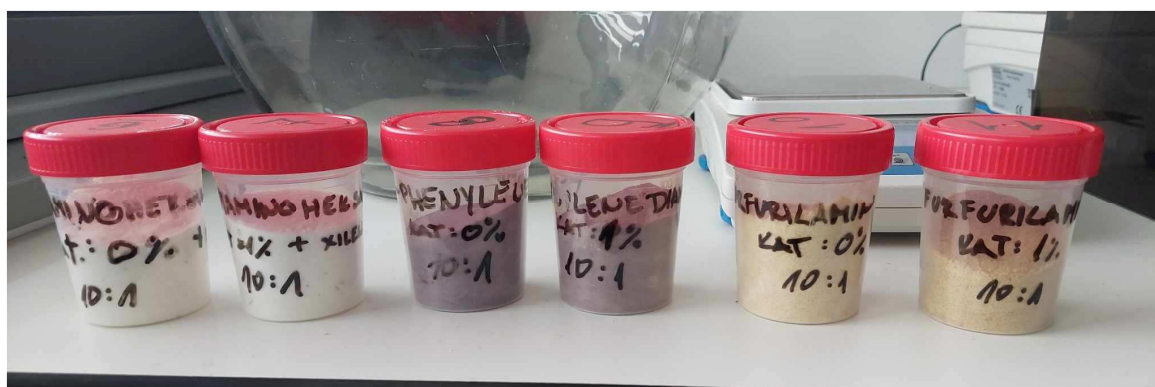
*Slika 11: Vzorec, pridobljen iz p-fenilendiamina*

### 3.5 Aminoliza poliamida 6 s furfurilaminom

Reakcija je bila izvedena po podobnem postopku, kot je že bil opisan pri aminolizi poliamida 6 z 1,6-diaminoheksanom. Ker furfurilamin ne sublimira, je bila uporaba ksilena nepotrebna. Pridobljeni vzorec je bil malo temnejše obarvan (Slika 12) v primerjavi z vzorcem, pridobljenim iz 1,6-diaminoheksana. Slika 13 predstavlja pridobljene vzorce, ki smo jih zmleli.



Slika 12: Vzorec, pridobljen iz furfurilamina



Slika 13: Zmleti vzorci v prahu

Tabela 1 predstavlja vse uporabljene mase.

*Tabela 1: Uporabljene mase*

Amin	Masa PA6 [g]	Masa amina [g]	Delež katalizatorja [%]	Volumen ksilena [mL]	Številka vzorca
1,6-diaminoheksan	50	5,13	0	5	1
1,6-diaminoheksan	50	5,13	1	5	2
p-fenilendiamin	50	4,78	0	-	3
p-fenilendiamin	50	4,78	1	-	4
furfurilamin	50	4,29	0	-	5
furfurilamin	50	4,29	1	-	6

Ker nismo imeli nobenih podatkov iz do sedaj narejenih raziskav na to temo, smo že na začetku imeli nekaj težav. Prvo težavo smo imeli pri izbiri metode (čas, temperatura), sestavljanju aparature in izbiro pravega amina.

Eden od aminov, s katerim smo imeli težave zaradi velike hlapnosti, je bil etilendiamin, zaradi česar smo se odločili, da ga ne uporabimo. Težave smo imeli tudi z 1,6-diaminoheksanom, ki sublimira, vendar smo to težavo rešili tako, da smo, kot smo že omenili, dodali ksilen, ki je sublimiran amin spiral s sten nazaj v reakcijsko mešanico. Kot smo tudi že omenili, sta nam dva vzorca potemnila zaradi oksidacije p-fenilendiamina.

Težavo je predstavljal tudi neenakomerno segrevanje. Ko smo pri prvih poskusih takoj začeli z mešanjem, se nam je stalil le material na dnu reaktorja, na vrhu pa, četudi se je stalil, se je hitro strdil nazaj. Če smo želeli, da se vse stali, smo morali višati temperaturo, zaradi katere je material na dnu reaktorja začel degradirati. Za rešitev tega problema smo začeli z mešanjem šele po tem, ko se nam je stalil ves PA6.

### 3.6 Karakterizacija

#### 3.6.1 FTIR

Karakterizacijo naših vzorcev smo izvedli z instrumentom Perkin Elmer Spectrum 65, kjer je bilo posnetih 10 snemanj za en spekter.

### **3.6.2 DSC**

Vzorec smo segrevali od 0 °C do 250 °C ter nato ohladili od 250 °C do 0 °C s hitrostjo 10 °C/min. Nato smo vzorec ponovno segreli od 0 °C do 250 °C z isto hitrostjo segrevanja. Uporabili smo diferenčni dinamični kalorimeter Mettler Toledo DSC2.

### **3.6.3 TGA**

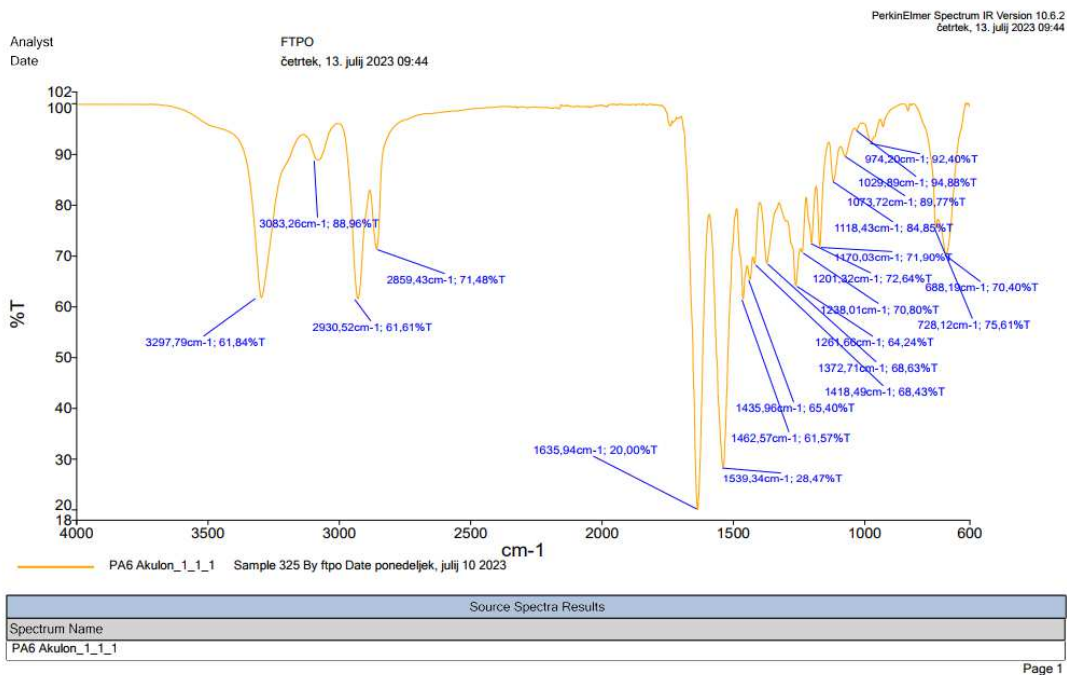
Vzorec smo segrevali s hitrostjo 10 °C/min od 40 do 550 °C v dušikovi atmosferi s pretokom 20 mL/min. Pri temperaturi 550 °C smo preklopili na kisikovo atmosfero za 20 minut. Uporabili smo termogravimetrični analizator Mettler Toledo, TGA/DSC 3+.

## 4 REZULTATI IN DISKUSIJA

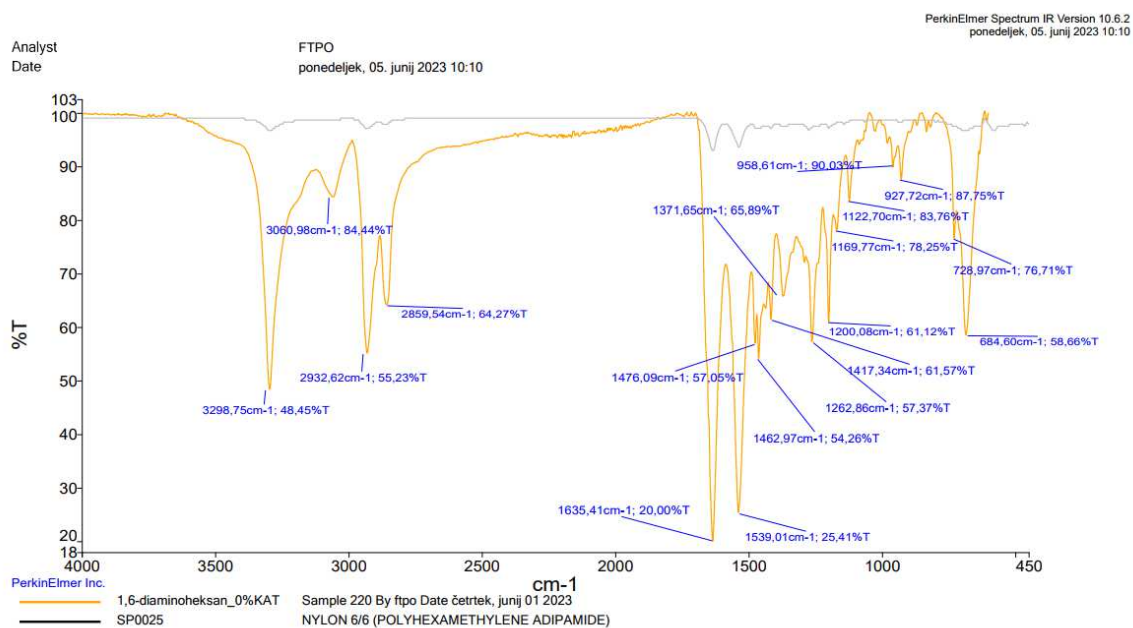
### 4.1 Rezultati FTIR

Priloga 1 prikazuje FTIR spektre vzorcev 2, 3, 4 in 6.

Slika 14 predstavlja spekter poliamida 6. Slika 15 in Slika 16 pa predstavljata FTIR spekter vzorca 1 ter 5 za primerjavo.



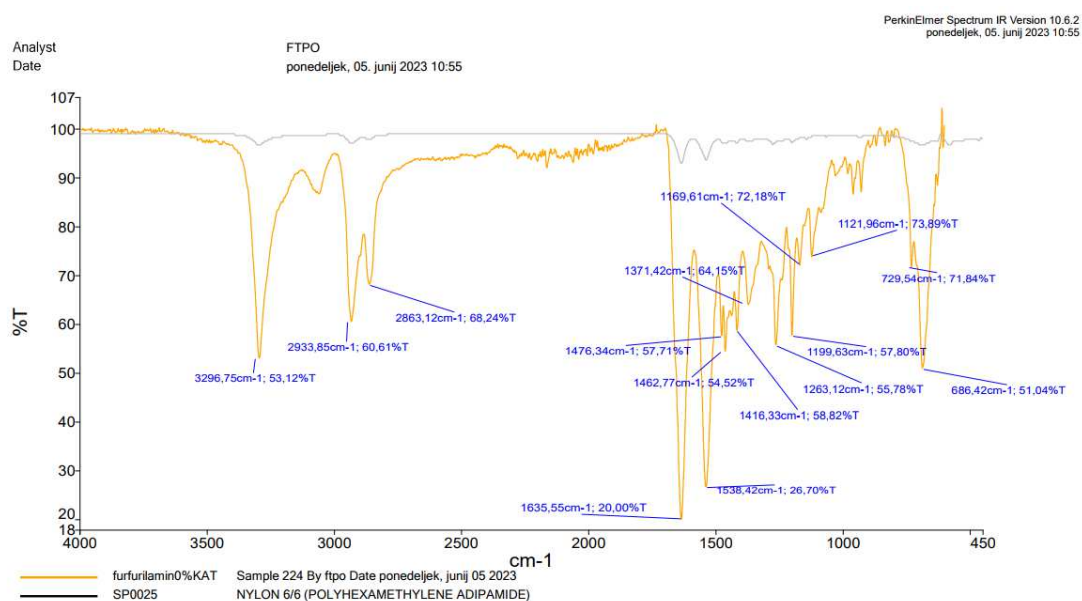
Slika 14: FTIR spekter PA6



Source Spectra		
Sample Name	Search Best Hit	Search Best Hit Description
1,6-diaminohexan_0%KAT	SP0025	NYLON 6/6 (POLYHEXAMETHYLENE ADIPAMIDE)

Page 1

Slika 15: FTIR spekter vzorca 1 (1,6-diaminohexan brez katalizatorja)



Source Spectra		
Sample Name	Search Best Hit	Search Best Hit Description
furfurilamin0%KAT	SP0025	NYLON 6/6 (POLYHEXAMETHYLENE ADIPAMIDE)

Page 1

Slika 16: FTIR spekter vzorca 5 (furfurilamin brez katalizatorja)

Tabela 2: Prikaz vrhov FTIR spektrov produktov aminolize

1,6 – diaminoheksan		p-fenilendiamin		Furfurilamin		PA6 [cm <sup>-1</sup> ]
Brez kat. [cm <sup>-1</sup> ]	S kat. [cm <sup>-1</sup> ]	Brez kat. [cm <sup>-1</sup> ]	S kat. [cm <sup>-1</sup> ]	Brez kat. [cm <sup>-1</sup> ]	S kat. [cm <sup>-1</sup> ]	
3298	3298	3297	3296	3296	3297	3298
2932	2931	2933	2933	2933	2933	2930
2859	2859	2863	2862	2863	2862	2859
1635	1636	1634	1635	1635	1635	1635
1539	1539	1538	1538	1538	1538	1539
1417	1416	1416	1416	1416	1416	1418
1262	1262	1262	1262	1263	1262	1261
1169	1169	1169	1169	1169	1169	1170

Pri vzorcih in PA6 vidimo trakove v razponu valovnih dolžin od 3300 cm<sup>-1</sup> do 685 cm<sup>-1</sup>. Iz literature razberemo, da trak okoli 3300 cm<sup>-1</sup> prikazuje raztezanje vodikovih atomov, ki je posledica prisotne -NH skupinae. Trakova okoli 2935 cm<sup>-1</sup> in 2860 cm<sup>-1</sup> prikazujeta raztezanje -CH skupin. Raztezanje C=O skupine prikazuje trak okoli 1635 cm<sup>-1</sup>, trak okoli 1540 cm<sup>-1</sup> pa prikazuje pretvorbo NH<sub>2</sub> v primarni amid ter mešanico vibracij iz upogibanja N-H in raztezanja C-N skupin v sekundarnih aminih. Trak okoli 1420 cm<sup>-1</sup> prikazuje nihanje CH<sub>2</sub> vezi. Nihanje vezi amida (N-H) prikazuje trak okoli 1260 cm<sup>-1</sup>, vibracije CO-NH vezi pa trak okoli 1169 cm<sup>-1</sup>.

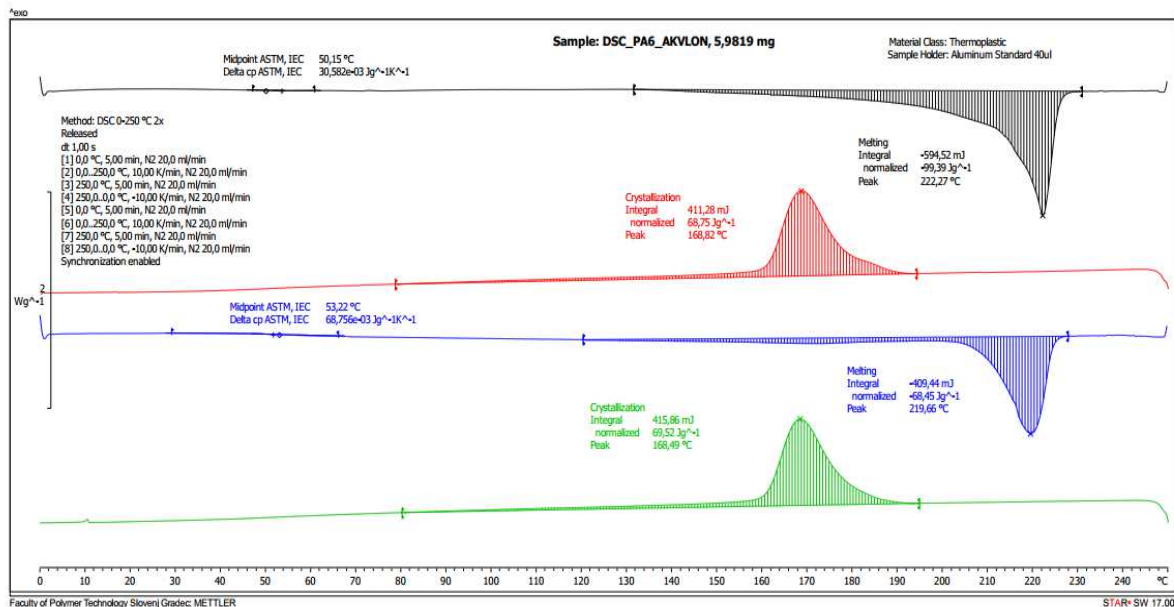
Tabela 2 prikazuje vrhove FTIR spektrov pripravljenih vzorcev in PA6. Med spektri vzorcev in PA6 ni vidnih velikih razlik. Torej se struktura po aminolizi ni veliko spremenila.

## 4.2 Rezultati DSC

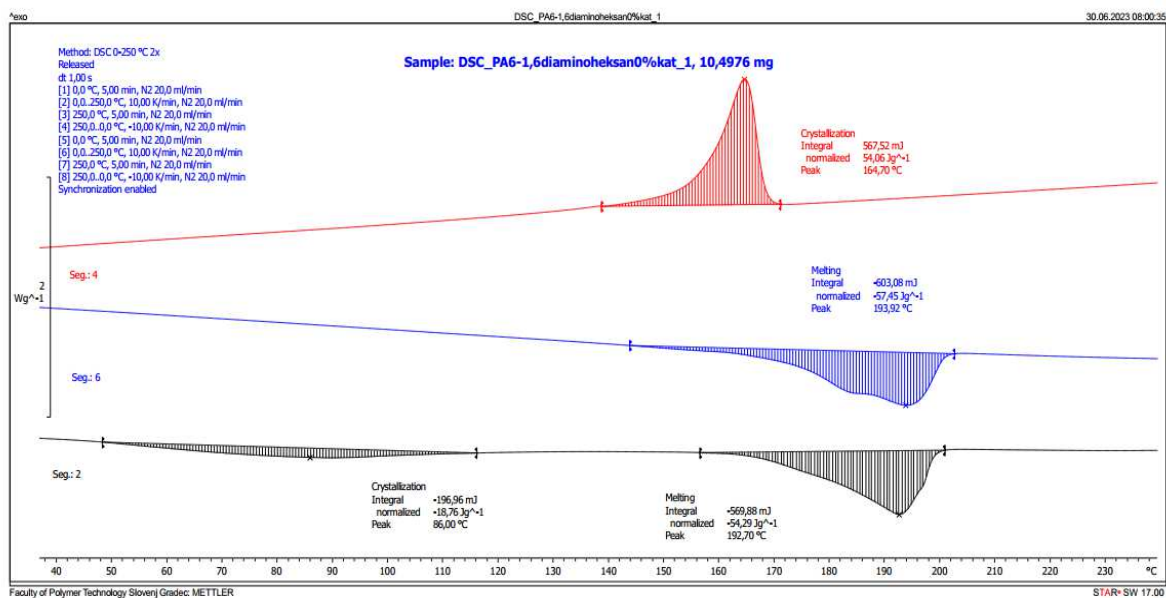
Priloga 2 prikazuje DSC termograme vzorcev 2, 3, 4 in 6.

Slika 17 prikazuje DSC termogram PA6, Slika 18 in Slika 19 pa kot primer termograme vzorca 1 ter 2. Kot je razvidno so si termogrami podobni, edina razlika je ta, da je pri vzorcih na začetku bolj vidna izguba mase oz. izhlapevanje, kot pa pri PA6.

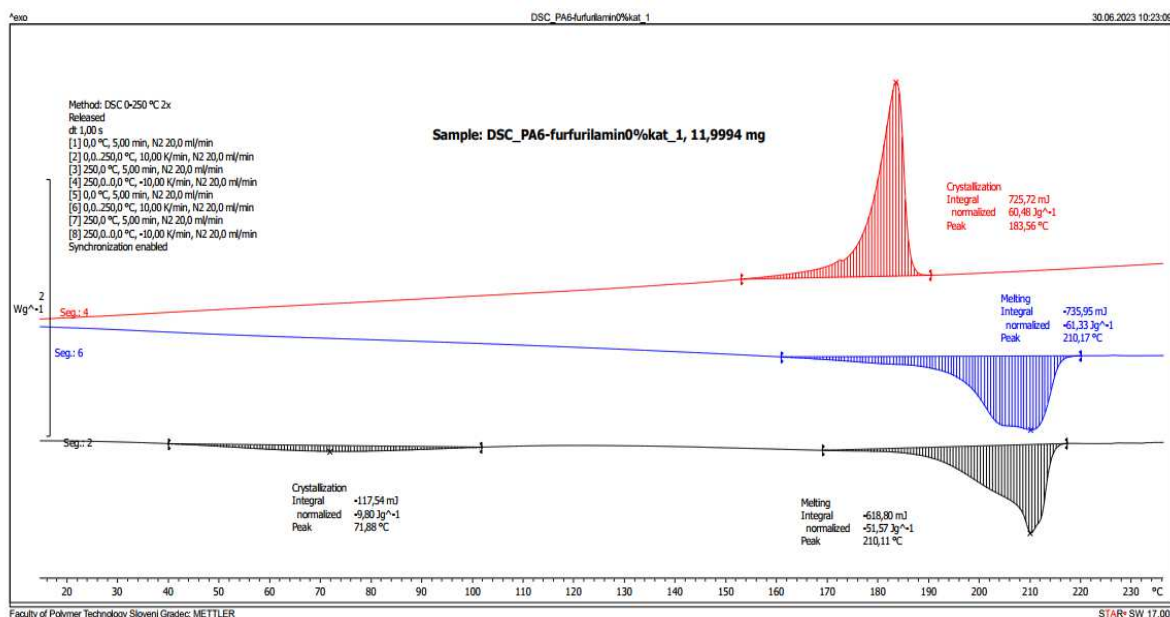




Slika 17: DSC termogram PA6



Slika 18: DSC termogram vzorca 1 (1,6-diaminoheksanom brez katalizatorja)



Slika 19: DSC termogram vzorca 5 (furfurilamin brez katalizatorja)

Kot je vidno na termogramih, smo vzorec najprej segreli od 0 °C do 250 °C s hitrostjo segrevanja 10 °C/min. Na krivulji (seg.: 2) vidimo prehod, ki predstavlja izgubo mase oz. izhlapevanje aminov, ki so bili prisotni v naših vzorcih. Izgubo mase imamo predstavljeno v Tabela 3, kjer je vidna razlika mase pred in po DSC analizi. V masi je vključena masa lončka in pokrovčka ter masa vzorca, ki smo ga zatehtali. Na krivulji je tudi vidna temperatura prvega taljenja.

Nato smo vzorec ohladili od 250 °C do 0 °C s hitrostjo hlajenja 10 °C/min. Med ohlajanjem se je material nazaj kristaliziral in, kot je vidno iz krivulj (seg.: 4), imajo vzorci višjo kristaliničnost kot pa PA6.

Po ohlajanju smo vzorec ponovno segreli od 0 °C do 250 °C s hitrostjo segrevanja 10 °C/min. Taljenje vidimo na krivuljah (seg.: 6), ki pa ne kažejo velikih razlik.

V Tabela 4 so predstavljeni rezultati DSC analize in kot vidimo, so temperature taljenja vzorcev nižje kot so temperature taljenja PA6. Temperature vzorcev, kjer ni bil uporabljen katalizator, so višje, kakor pa pri vzorcih, kjer je bil uporabljen katalizator, razen v primeru, kjer je bil uporabljen 1,6-diaminoheksan.

Tabela 3: Mase vzorcev pred in po DSC analizi

Vzorec	Masa pred analizo [mg]	Masa po analizi [mg]	Razlika [mg]
1	78,8	78,1	0,7
2	79,0	78,4	0,6
3	78,5	77,7	0,8
4	79,5	78,8	0,7
5	79,8	78,9	0,9
6	79,6	78,7	0,9

Tabela 4: Rezultati DSC analize

Vzorec	Prvo taljenje		Drugo taljenje	
	Temp. [°C]	Entalpija [J]	Temp. [°C]	Entalpija [J]
PA6	219,6	409,4	222,3	594,5
1	192,7	569,8	193,9	603,1
2	193,7	627,5	194,8	601,1
3	209,5	562,8	211,1	713,6
4	206,7	583,1	210,1	748,9
5	210,1	618,8	210,1	735,95
6	206,9	478,8	208,2	757,6

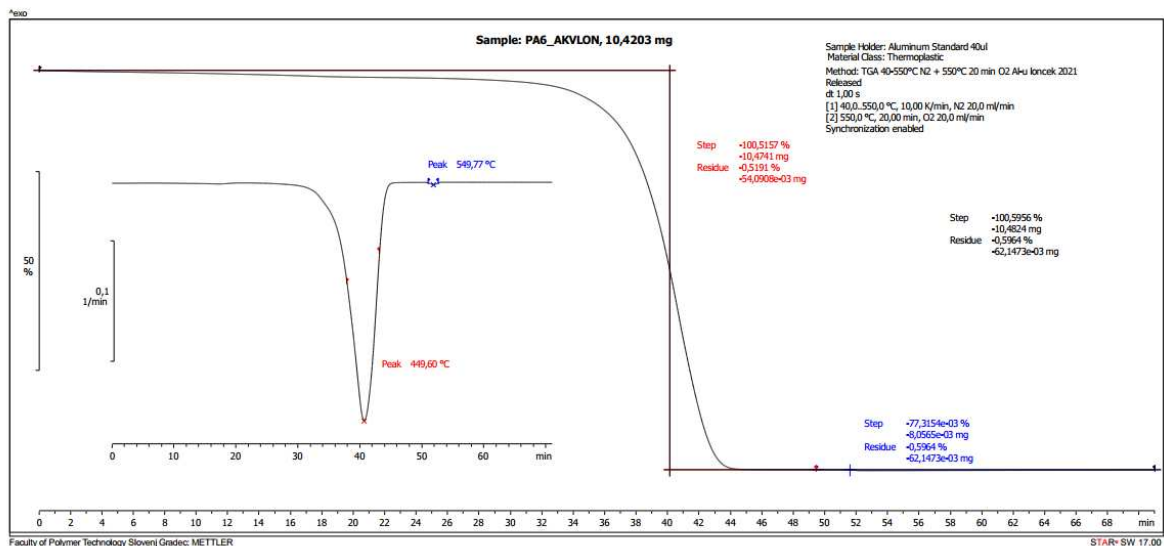
Najnižje temp. tako prvega in drugega taljenja, je imel vzorec 1, kjer je bil uporabljen 1,6-diaminoheksan brez katalizatorja, imel pa je najvišjo temperaturo izhlapevanja. Razlika med temperaturo prvega taljenja PA6 in temperaturo prvega taljenja vzorca 1 je 26,9 °C, drugega taljenja 28,4 °C. To nakazuje, da se vzorec 1 najbolj razlikuje od PA6, torej je bila aminoliza z 1,6-diaminoheksanom brez katalizatorja najbolj učinkovita v primerjavi z drugimi amini.

Najvišje temperature taljenja pa je imel vzorec 5, kjer smo uporabili furfurilamin brez katalizatorja, imel pa je najnižjo temperaturo izhlapevanja. Razlika med temp. prvega taljenja PA6 in vzorcem 5 je 9,5 °C, drugim taljenjem 12,2 °C ter temperaturo izhlapevanja pa 22,7 °C. Torej je vzorec 5 najbolj podoben PA6, kar nam pove, da pri uporabi furfurilamina brez katalizatorja dobimo najslabše rezultate.

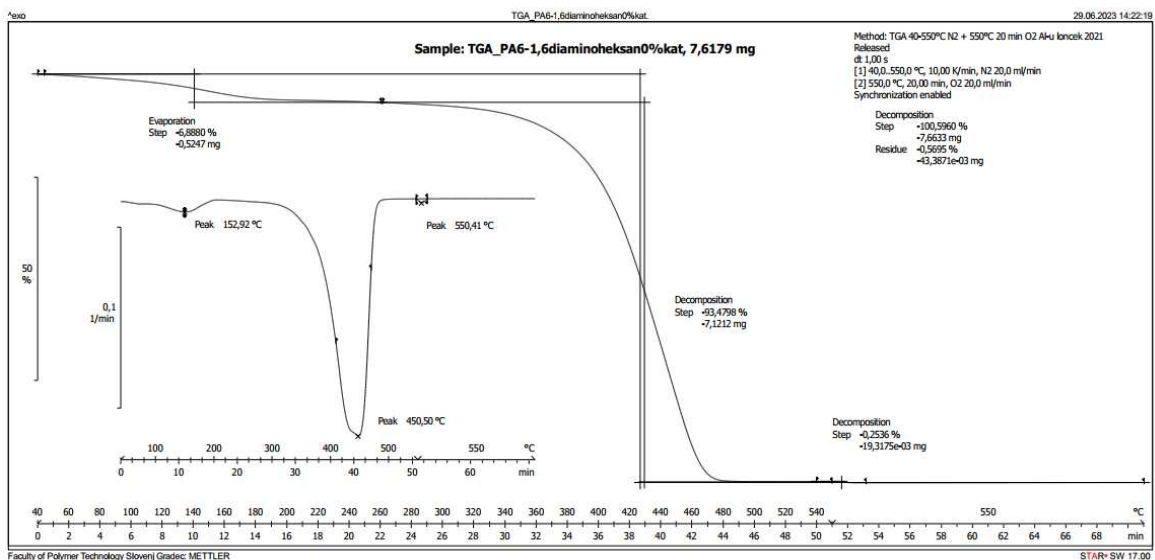
### 4.3 Rezultati TGA

Priloga 3 prikazuje grafe TGA analize vzorcev 2, 4, 5 in 6.

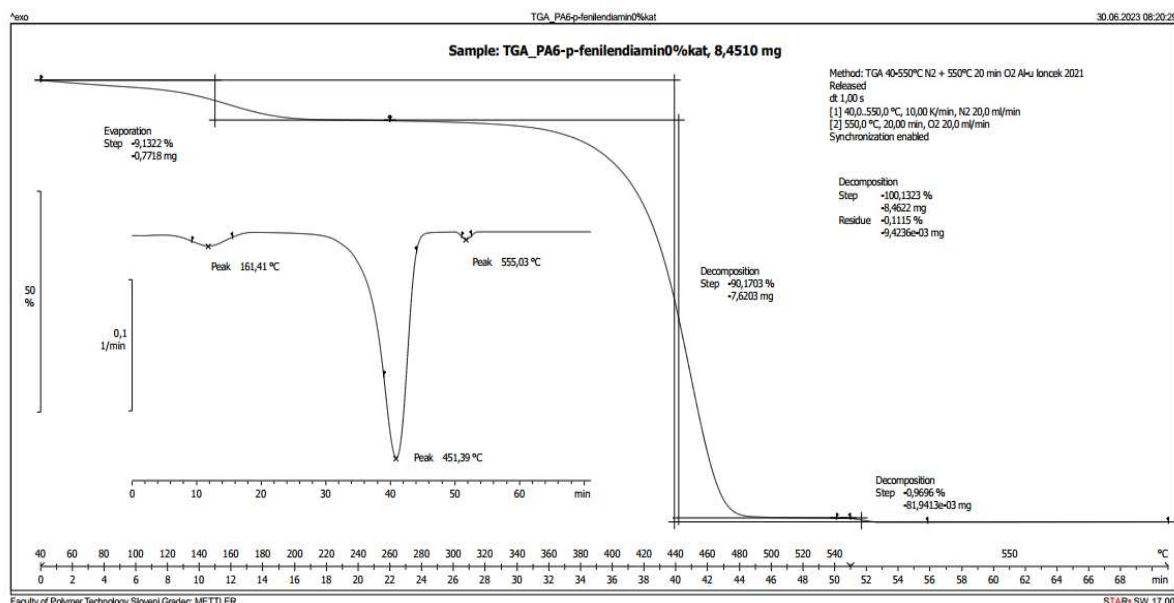
Kot primer Slika 20 prikazuje potek izgube mase PA6, Slika 21 vzorca 1 in Slika 22 vzorca 3 pri TGA. Vidimo, da so si grafi podobni, edina razlika je, da imajo sintetizirani vzorci na začetku izgubo mase, ki najverjetneje predstavlja izhlapevanje aminov, česar pri PA6 nimamo.



Slika 20: Potek razpada PA6 pri TGA



Slika 21: TGA graf vzorca 1 (1,6-diaminoheksana brez katalizatorja)



Slika 22: TGA graf vzorca 3 (*p*-fenilendiamin brez katalizatorja)

Vzorec smo segrevali od 40 °C do 550 °C s hitrostjo segrevanja 10 °C v dušikovi atmosferi. Pri 550 °C smo vzorec nato še 20 min prepihovali s kisikom.

Kot je vidno na grafih imamo na začetku, pri okoli 155 °C, izgubo mase, ki pa predstavlja izhlapevanje aminov v naših vzorcih. Večina vzorca (okoli 90 %) se razgradi že pri okoli 450 °C, preostanek organskih snovi pa izgori v prisotnosti kisika okoli 550 °C. Na koncu smo imeli tudi nekaj ostanka, a glede na seštevek vseh izgub predvidevamo, da gre za napako instrumenta.

Tabela 5 prikazuje rezultate TGA analize, pri kateri je vidno, da med vzorci nismo imeli velikih razlik.

Tabela 5: Rezultati TGA analize

Vzorec	Izhlapevanje		Razpad		Izgorevanje		Ostaneček [%]
	[°C]	[%]	[°C]	[%]	[°C]	[%]	
PA6	-	-	449,6	100,5	549,7	0,1	0,6
1	152,9	6,8	450,5	93,4	550,4	0,2	0,5
2	159,2	6,6	442,6	93,0	549,3	0,2	0,6
3	161,4	9,1	451,3	90,1	555,0	0,9	0,1
4	159,2	7,7	450,5	91,9	550,4	0,6	0,2
5	155,5	8,6	445,7	90,9	553,5	0,9	0,4
6	155,6	8,4	445,5	90,7	551,5	1,1	0,2

Pri vzorcu 3 smo imeli največji delež hlapenja, kar pomeni, da smo v tem vzorcu imeli največ hlapnih snovi. Najmanjši delež sta imela vzorca 1 in 2, kjer je bil uporabljen 1,6-diaminoheksan. Torej smo imeli v teh vzorcih manj hlapnih snovi.

Največji delež, ki je zgorel v kisiku, je imel vzorec 6, in sicer 1,1 %.

## 5 SKLEP

Za diplomsko delo smo uspešno kemijsko predelali poliamid 6 s tremi različnimi amini v nižjemolekularne diamine. Uporabili smo 1,6-diaminoheksan, p-fenilendiamin in furfuralamin v razmerju PA6 : amin = 10 : 1. Vsaka aminoliza je trajala 2,5 h, preučevali pa smo tudi vpliv katalizatorja na nastali produkt. Vzorce smo nato zmleli, jih sušili v vakuumskem sušilniku ter okarakterizirali s TGA, FTIR in DSC. Na začetku smo postavili hipotezo, da nam bo s pomočjo aminolize uspelo reciklirati PA6 in da bomo dobili boljše rezultate pri uporabi katalizatorja. Naša hipoteza delno drži le pri določenih aminih.

Pri vzorcih nismo opazili velikih razlik pri analizi FTIR spektrov. Vsi vrhovi naših vzorcev se ujemajo z vrhovi PA6, kar smo tudi pričakovali, saj je bilo amina relativno malo.

Pri analizi DSC je vidno, da smo boljše rezultate dobili pri vzorcih, kjer smo uporabili 1,6-diaminoheksan, saj so se rezultati teh dveh vzorcev še najbolj razlikovali od rezultatov PA6. Slabše rezultate smo dobili pri vzorcih, kjer smo uporabili furfuralamin in p-fenilendiamin brez katalizatorjev. Ti rezultati so bili bolj podobni PA6, kar pomeni, da ni bilo velike razlike v lastnostih. Vidna razlika pa je bila pri dodatku katalizatorja, kar pa pri 1,6-diaminoheksanu ne velja, saj so bili rezultati slabši, čeprav ne bistveno. Ker smo imeli probleme z enakomernim segrevanjem reakcijske zmesi, je to odstopanje morda posledica nekoliko nižje temperature v reaktorju pri uporabi katalizatorja.

S TGA analizo smo ugotovili, da smo imeli v vzorcih nekaj hlapnih snovi – najverjetneje je bil to ksilen, skupaj z diaminom v vzorcu 1 in 2, in ostanek nezreagiranih aminov pri drugih produktih. V primerjavi s PA6 nismo imeli velikih razlik med temperaturami razgradnje ter izgorevanja. Najhitreje je razpadel vzorec 2, kjer je bil 1,6-diaminoheksanu dodan katalizator; pri drugih aminih je tudi vidno, da so hitreje razpadli vzorci, kjer je bil prisoten katalizator. Določili smo tudi ostanke vzorcev, ki so bili zelo majhni, a gre najverjetneje za napako instrumenta.

Za nadaljnje preiskave bi lahko opravili tudi mehanske analize, da bi določili mehanske lastnosti vzorcev in jih primerjali z lastnostmi poliamida 6. V prihodnje bi lahko tudi podaljšali čas aminolize, saj so že prej narejene študije aminolize drugih materialov pokazale, da so boljši rezultati vidni šele po 16–24 h [1,4,6]. Lahko bi tudi raziskali vpliv deleža amina na potek aminolize.

**SEZNAM LITERATURE IN VIROV**

- [1] C. Alberti, R. Figueira, M. Hofmann, S. Koschke, S. Enthaler, Chemical Recycling of End-of-Life Polyamide 6 via Ring Closing Depolymerization, *ChemistrySelect*. 4 (2019) 12638–12642. <https://doi.org/10.1002/slct.201903970>.
- [2] C. Jehanno, M.M. Pérez-Madriral, J. Demarteau, H. Sardon, A.P. Dove, Organocatalysis for depolymerisation, *Polym. Chem.* 10 (2019) 172–186. <https://doi.org/10.1039/c8py01284a>.
- [3] S. Thiyagarajan, E. Maaskant-Reilink, T.A. Ewing, M.K. Julsing, J. Van Haveren, Back-to-monomer recycling of polycondensation polymers: Opportunities for chemicals and enzymes, *RSC Adv.* 12 (2022) 947–970. <https://doi.org/10.1039/d1ra08217e>.
- [4] J. Datta, K. Błażek, M. Włoch, R. Bukowski, A New Approach to Chemical Recycling of Polyamide 6.6 and Synthesis of Polyurethanes with Recovered Intermediates, *J. Polym. Environ.* 26 (2018) 4415–4429. <https://doi.org/10.1007/s10924-018-1314-4>.
- [5] E. Lorusso, Y. Feng, J. Schneider, L. Kamps, N. Parasothy, T. Mayer-Gall, J.S. Gutmann, W. Ali, Investigation of aminolysis routes on PET fabrics using different amine-based materials, *Nano Sel.* 3 (2022) 594–607. <https://doi.org/10.1002/nano.202100121>.
- [6] S.R. Shukla, A.M. Harad, Aminolysis of polyethylene terephthalate waste, *Polym. Degrad. Stab.* 91 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.11.005>.
- [7] R. Singh, R. Kumar, N. Ranjan, R. Penna, F. Fraternali, On the recyclability of polyamide for sustainable composite structures in civil engineering, *Compos. Struct.* 184 (2018). <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2017.10.036>.
- [8] Y. Miao, A. von Jouanne, A. Yokochi, Current technologies in depolymerization process and the road ahead, *Polymers (Basel)*. 13 (2021). <https://doi.org/10.3390/polym13030449>.
- [9] K. Shiva Kumar, A. Chennakesava Reddy, Investigation on mechanical properties and wear performance of Nylon-6/Boron Nitride polymer composites by using Taguchi Technique, *Results Mater.* 5 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.rinma.2020.100070>.
- [10] M. Chanda, Chemical aspects of polymer recycling, *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.* 4 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2021.06.002>.
- [11] E. Parodi, L.E. Govaert, G.W.M. Peters, Glass transition temperature versus structure of polyamide 6: A flash-DSC study, *Thermochim. Acta.* 657 (2017). <https://doi.org/10.1016/j.tca.2017.09.021>.
- [12] R.A. Da Paz, A.M.D. Leite, E.M. Araújo, V. Da Nóbrega Medeiros, T.J.A. De Melo, L.A. Pessan, Mechanical and thermomechanical properties of polyamide 6/Brazilian organoclay nanocomposites, *Polimeros.* 26 (2016). <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1748>.
- [13] Miroslav Huskić, *Polimerno inženirstvo*, (2021).
- [14] U. Češarek, D. Pahovnik, E. Žagar, Chemical recycling of aliphatic polyamides



- by microwave-assisted hydrolysis for efficient monomer recovery, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 8 (2020) 16274–16282. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c05706>.
- [15] V. Hirschberg, D. Rodrigue, Recycling of polyamides: Processes and conditions, *J. Polym. Sci.* (2023) 1–22. <https://doi.org/10.1002/pol.20230154>.
- [16] AMINI, [https://studentski.net/gradivo/ulj\\_fkt\\_kt1\\_ok2\\_sno\\_amini\\_01](https://studentski.net/gradivo/ulj_fkt_kt1_ok2_sno_amini_01) (15.9.2023)
- [17] Physical Properties of Amines. <https://www.toppr.com/guides/chemistry/amines/physical-properties-of-amines/>. (15.9.2023)
- [18] ACS Chemastry for life, Hexamethylenediamine. <https://www.acs.org/molecule-of-the-week/archive/h/hexamethylenediamine.html>. (15.9.2023)
- [19] United States Enviromental Protection Agency;, p-phenylenediamine Hazard Summary, (1992) 8–11. <https://www.epa.gov/sites/default/files/2016-09/documents/p-phenylenediamine.pdf>. (15.9.2023)
- [20] M. Chatterjee, T. Ishizaka, H. Kawanami, Reductive amination of furfural to furfurylamine using aqueous ammonia solution and molecular hydrogen: An environmentally friendly approach, *Green Chem.* 18 (2016). <https://doi.org/10.1039/c5gc01352f>.
- [21] A. Fadlemoula, D. Pinho, V.H. Carvalho, S.O. Catarino, G. Minas, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy to Analyse Human Blood over the Last 20 Years: A Review towards Lab-on-a-Chip Devices, *Micromachines.* 13 (2022). <https://doi.org/10.3390/mi13020187>.
- [22] J.D. Menczel, R. Andre, W.S. Kohl, V. V. Krongauz, D. Lőrinczy, M. Reading, J. Grebowicz, Fundamentals of DSC, in: *Handb. Differ. Scanning Calorim. Tech. Instrumentation, Inorganic, Org. Pharm. Subst.*, 2023. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-811347-9.00005-9>.
- [23] S. Prehod, A. Dela, (ang.: melting temperature) STEKLAST PREHOD AMORFNEGA DELA , ki ga označujemo s temperaturo steklastega prehoda - T, (n.d.).
- [24] A.W. Coats, J.P. Redfern, Thermogravimetric analysis. A review, *Analyst.* 88 (1963). <https://doi.org/10.1039/AN9638800906>.

**SEZNAM UPORABLJENIH SLIK**

Slika 1: Prikaz življenjskega cikla plastike [8].....	2
Slika 2: Polimerizacija kaprolaktama z odpiranjem obroča [4] .....	4
Slika 3: Splošna zgradba amina [17] .....	5
Slika 4: A – primarni amin, B – sekundarni amin, C – terciarni amin [16].....	6
Slika 5: Struktura 1,6-diaminoheksana [18] .....	6
Slika 6: Struktura p-fenilendiamina .....	7
Slika 7: Struktura furfurilamina [20].....	7
Slika 8: Primer DSC termograma [23].....	8
Slika 9: Pridobljen vzorec iz amina 1,6-diaminoheksana .....	11
Slika 10: Vzorec se je obarval zaradi oksidacije aromatskega amina.....	12
Slika 11: Vzorec, pridobljen iz p-fenilendiamina.....	12
Slika 12: Vzorec, pridobljen iz furfurilamina .....	13
Slika 13: Zmleti vzorci v prahu .....	13
Slika 14: FTIR spekter PA6.....	16
Slika 15: FTIR spekter vzorca 1 (1,6-diaminoheksan brez katalizatorja) .....	17
Slika 16: FTIR spekter vzorca 5 (furfurilamin brez katalizatorja).....	17
Slika 17: DSC termogram PA6 .....	19
Slika 18: DSC termogram vzorca 1 (1,6-diaminoheksanom brez katalizatorja) .....	19
Slika 19: DSC termogram vzorca 5 (furfurilamin brez katalizatorja).....	20
Slika 20: Potek razpada PA6 pri TGA .....	22
Slika 21: TGA graf vzorca 1 (1,6-diaminoheksana brez katalizatorja) .....	22
Slika 22: TGA graf vzorca 3 (p-fenilendiamin brez katalizatorja) .....	23
Slika 23: FTIR spekter vzorca 2 (1,6-diaminoheksan s katalizatorjem) .....	31
Slika 24: FTIR spekter vzorca 3 (p-fenilediamin brez katalizatorja) .....	31
Slika 25: FTIR spekter vzorca 4 (p-fenilendiamin z katalizatorjem) .....	32
Slika 26: FTIR spekter vzorca 6 (furfurilamin z katalizatorjem) .....	32
Slika 27: DSC termogram vzorca 2 (1,6-diaminoheksanom z katalizatorjem) .....	33
Slika 28: DSC termogram vzorca 3 (p-fenilediamin brez katalizatorja) .....	33
Slika 29: DSC termogram vzorca 4 (p-fenilendiamin z katalizatorjem) .....	34
Slika 30: DSC termogram vzorca 6 (furfurilamin z katalizatorjem).....	34
Slika 31: TGA graf vzorca 2 (1,6-diaminoheksan z katalizatorjem).....	35
Slika 32: TGA graf vzorca 4 (p-fenilendiamin z katalizatorjem).....	35
Slika 33: TGA graf vzorca 5 (furfurilamin brez katalizatorja) .....	36
Slika 34: TGA graf vzorca 6 (furfurilamin z katalizatorjem) .....	36

---

**SEZNAM UPORABLJENIH TABEL**

Tabela 1: Uporabljene mase .....	14
Tabela 2: Prikaz vrhov FTIR spektrov produktov aminolize .....	18
Tabela 3: Mase vzorcev pred in po DSC analizi.....	21
Tabela 4: Rezultati DSC analize.....	21
Tabela 5: Rezultati TGA analize.....	23

## **SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC**

PA6 - poliamid 6

PET - polietilen teraftalat

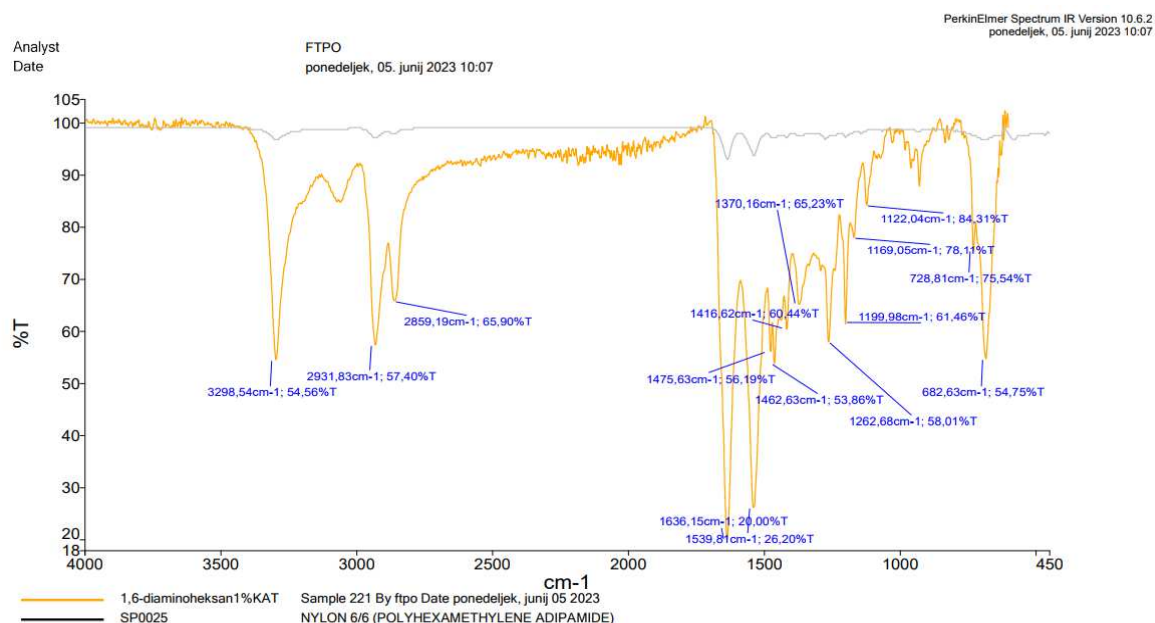
DSC - diferenčna dinamična kalometrija

TGA - termogravimetrična analiza

FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierjevo transmitanco

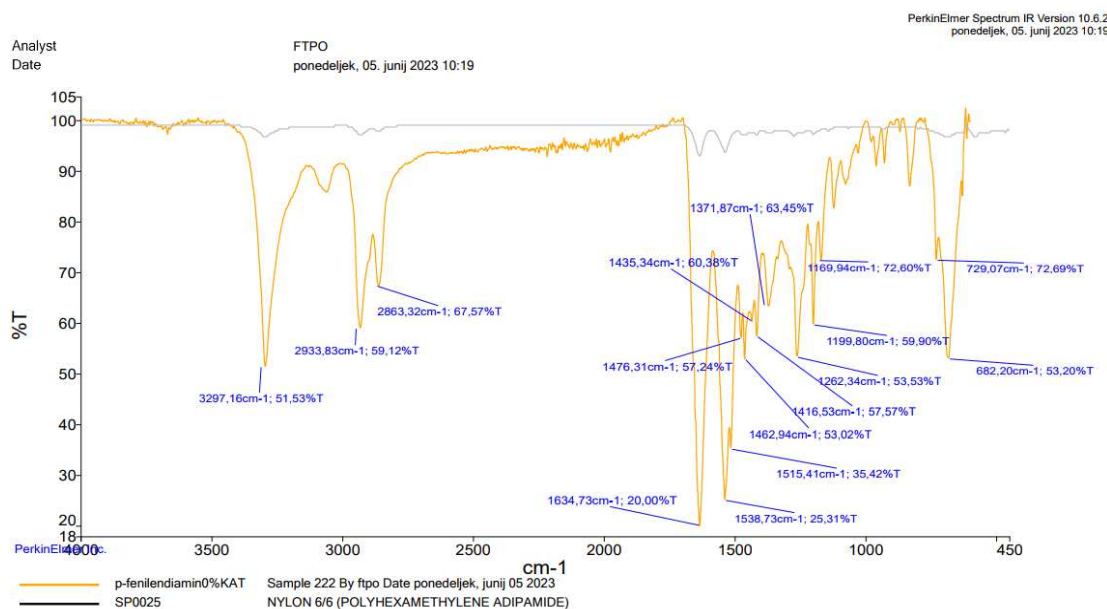
## PRILOGE

## Priloga 1: FTIR spektri



Source Spectra		
Sample Name	Search Best Hit	Search Best Hit Description
1,6-diaminohexan1%KAT	SP0025	NYLON 6/6 (POLYHEXAMETHYLENE ADIPAMIDE)

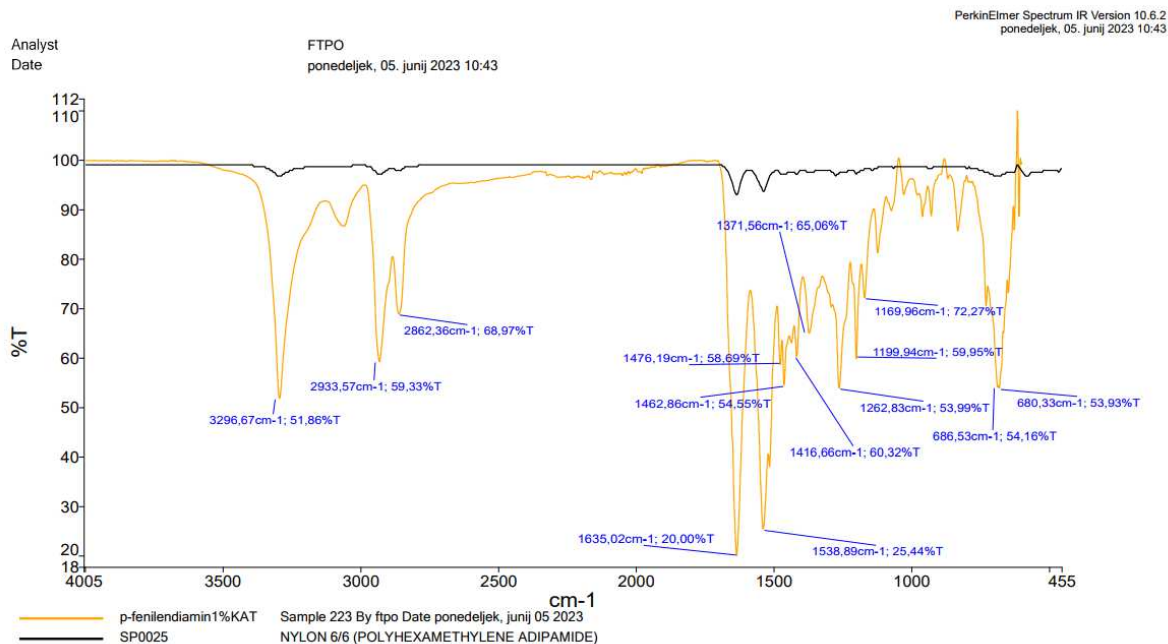
Slika 23: FTIR spekter vzorca 2 (1,6-diaminohexan s katalizatorjem)



Source Spectra		
Sample Name	Search Best Hit	Search Best Hit Description
p-fenilediamin0%KAT	SP0025	NYLON 6/6 (POLYHEXAMETHYLENE ADIPAMIDE)

Page 1

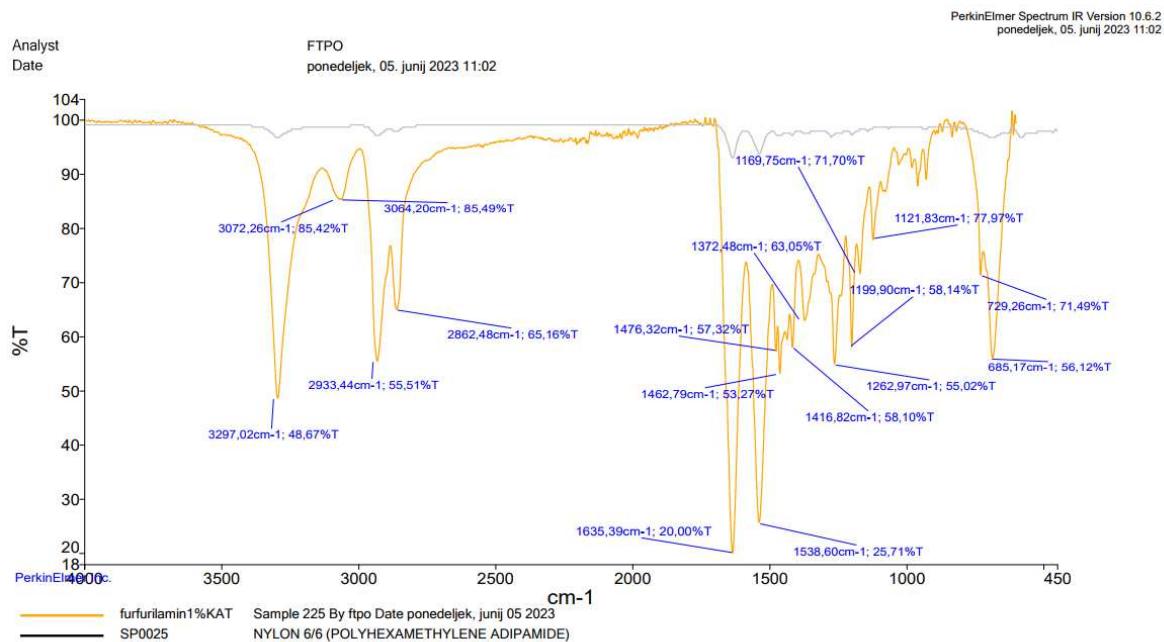
Slika 24: FTIR spekter vzorca 3 (p-fenilediamin brez katalizatorja)



Source Spectra		
Sample Name	Search Best Hit	Search Best Hit Description
p-fenilendiamin1%KAT	SP0025	NYLON 6/6 (POLYHEXAMETHYLENE ADIPAMIDE)

Page 1

Slika 25: FTIR spekter vzorca 4 (p-fenilendiamin z katalizatorjem)

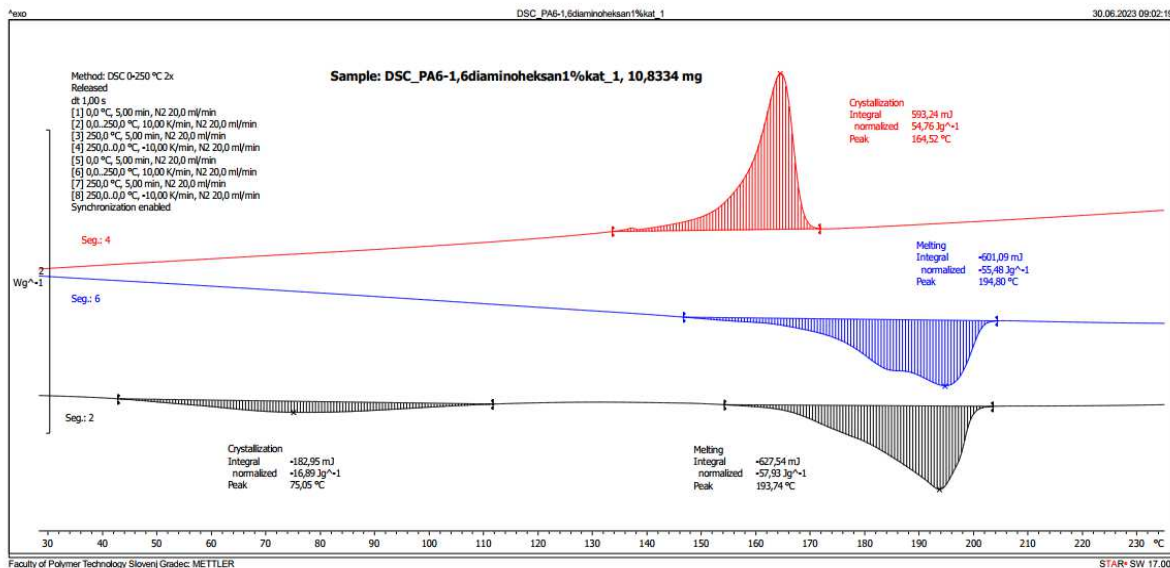


Source Spectra		
Sample Name	Search Best Hit	Search Best Hit Description
furfurilamin1%KAT	SP0025	NYLON 6/6 (POLYHEXAMETHYLENE ADIPAMIDE)

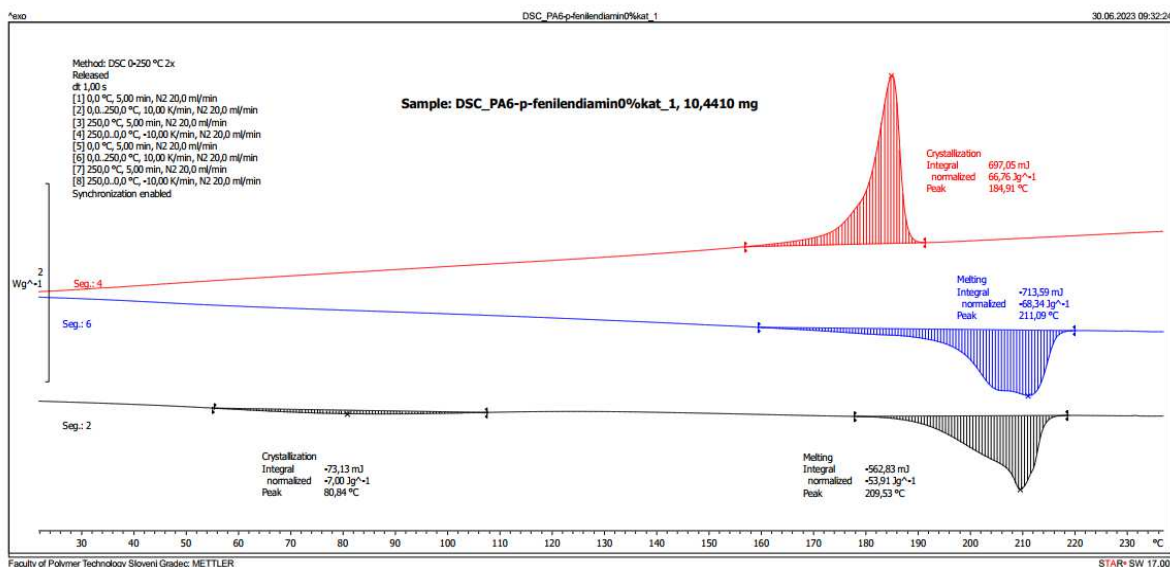
Page 1

Slika 26: FTIR spekter vzorca 6 (furfurilamin z katalizatorjem)

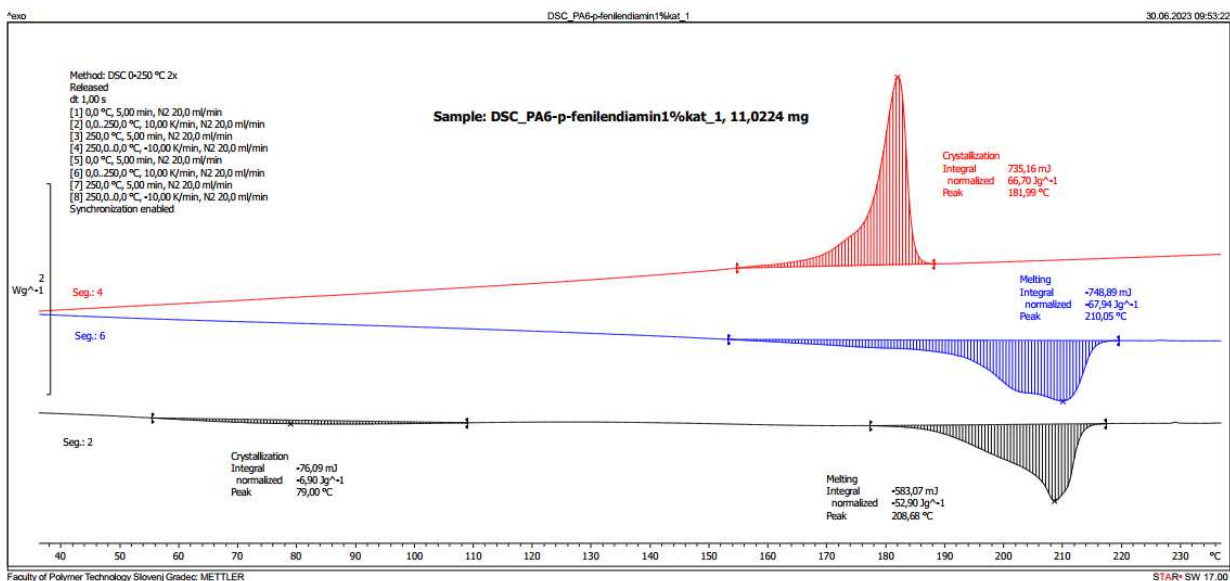
## Priloga 2: DSC termogrami



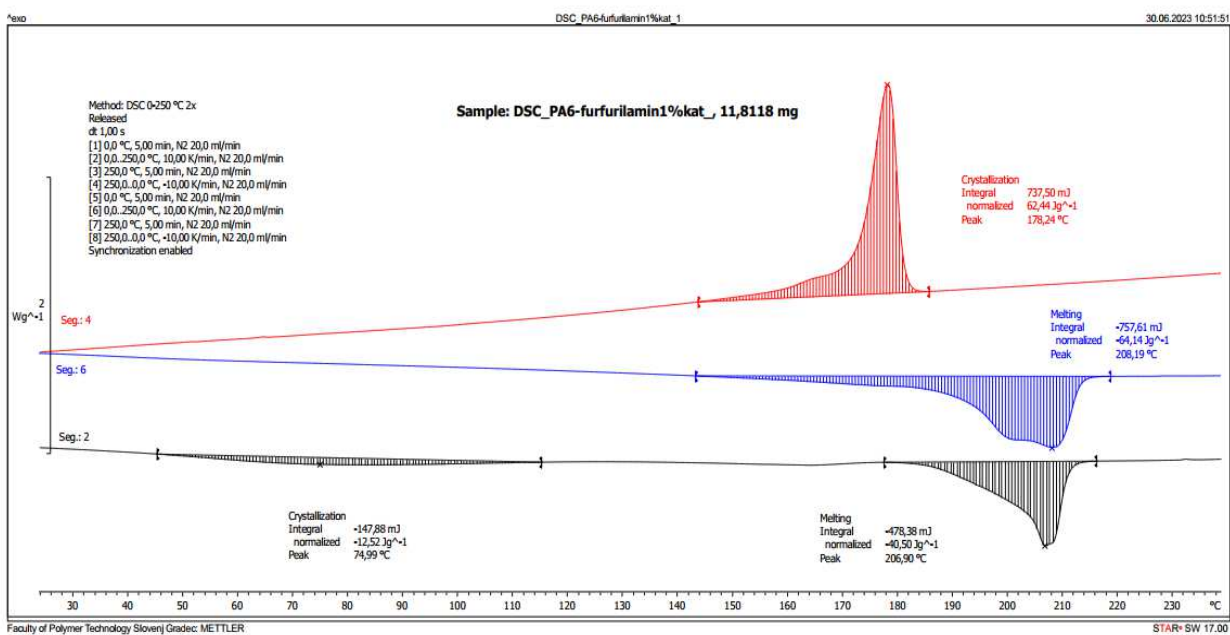
Slika 27: DSC termogram vzorca 2 (1,6-diaminohexanom z katalizatorjem)



Slika 28: DSC termogram vzorca 3 (p-fenilediamin brez katalizatorja)



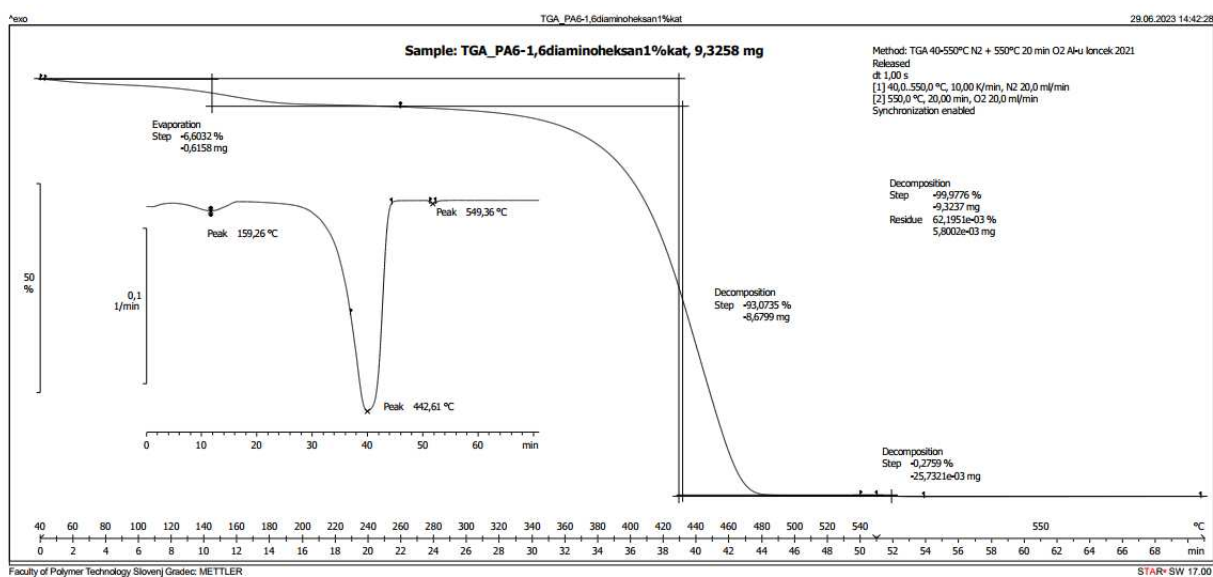
Slika 29: DSC termogram vzorca 4 (p-fenilendiamin z katalizatorjem)



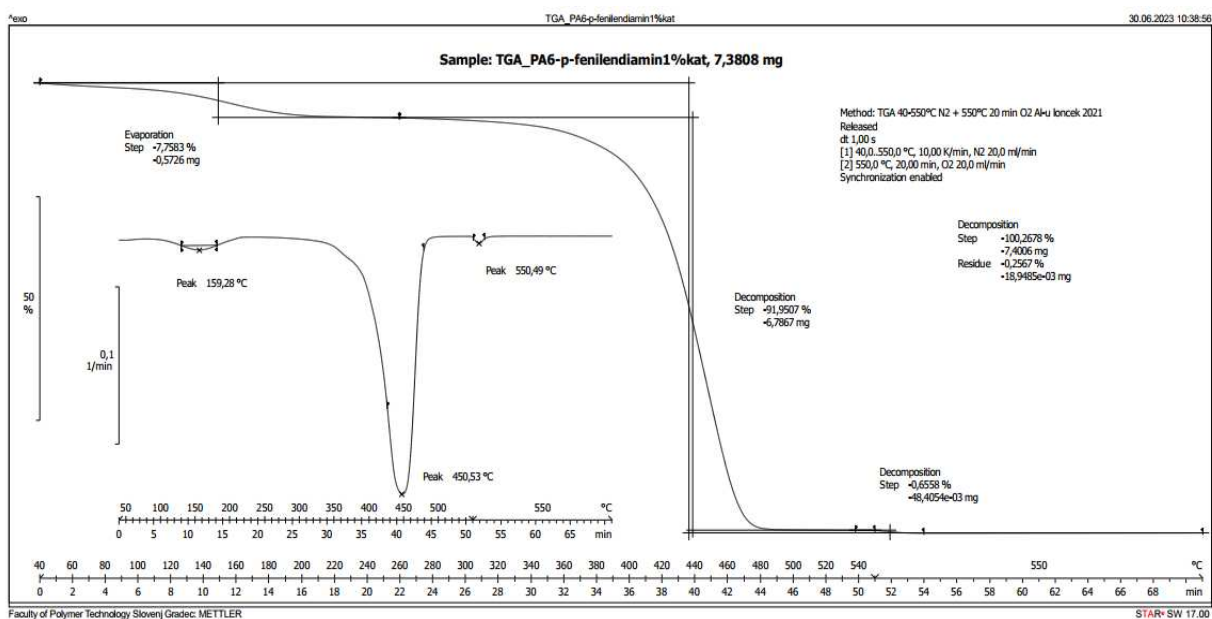
Slika 30: DSC termogram vzorca 6 (furfurilamin z katalizatorjem)



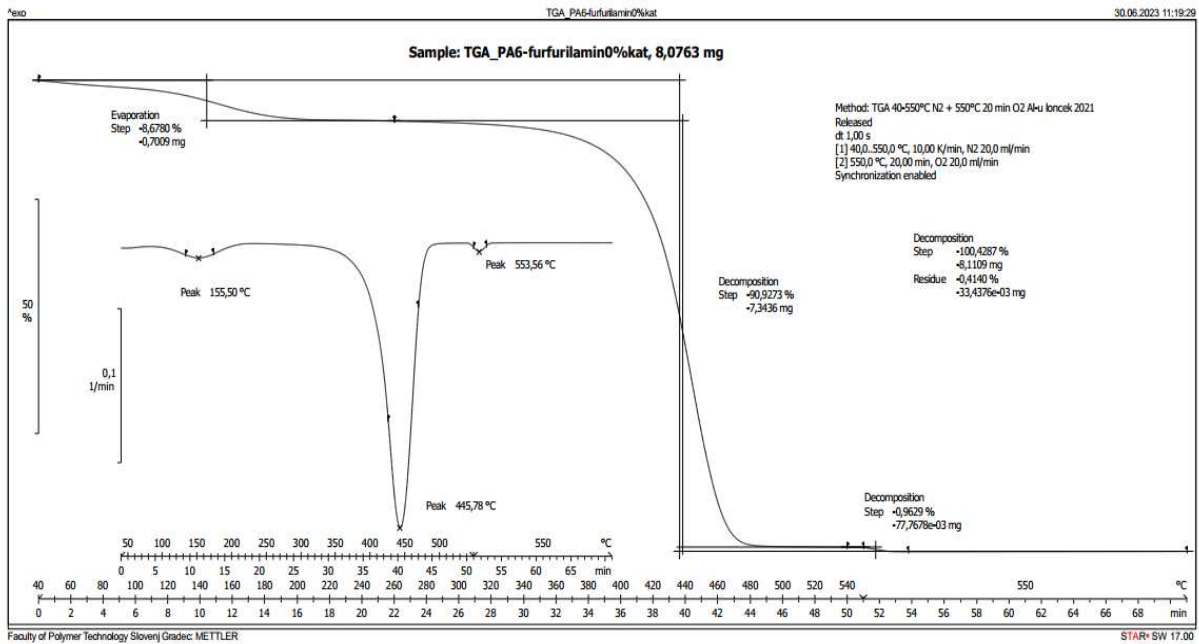
## Priloga 3: TGA grafi



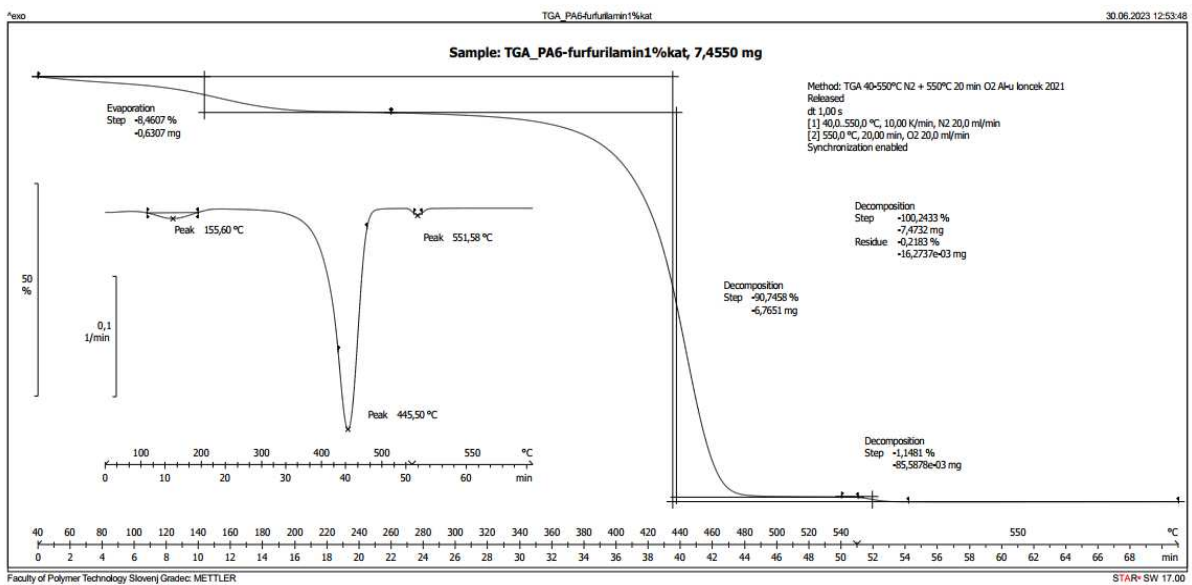
Slika 31: TGA graf vzorca 2 (1,6-diaminoheksan z katalizatorjem)



Slika 32: TGA graf vzorca 4 (p-fenilendiamin z katalizatorjem)



Slika 33: TGA graf vzorca 5 (furfurilamin brez katalizatorja)



Slika 34: TGA graf vzorca 6 (furfurilamin z katalizatorjem)