

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

Nejc BUH

**AMINOLIZA POLIAMIDA 6 Z
1,6-DIAMINOHEKSANOM**

Diplomsko delo

Slovenj Gradec, september 2025

FAKULTETA ZA TEHNOLOGIJO POLIMEROV

AMINOLIZA POLIAMIDA 6 Z 1,6-DIAMINOHEKSANOM

Diplomsko delo

Študent:	Nejc BUH
Študijski program:	Tehnologija polimerov
Mentor:	izr. prof. dr. Miroslav HUSKIĆ
Somentorica:	izr. prof. dr. Irena PULKO

Slovenj Gradec, september 2025

IZJAVA

Podpisani Nejc Buh izjavljam, da:

- je bilo predloženo diplomsko delo opravljeno samostojno pod mentorstvom;
- predloženo diplomsko delo v celoti ali v delih ni bilo predloženo za pridobitev kakršne koli 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, 23. 9. 2025

Podpis:

ZAHVALA

Zahvaljujem se mentorju in somentorici za podane napotke pri izvedbi diplomskega dela, laborantu Tadeju Slatineku in asistentki Patriciji Skrivarnik za pomoč pri karakterizaciji, izvedbi aminolize in urejanju virov s programom Mendeley. Zahvala gre tudi doc. dr. Kaji Kupnik, ki mi je bila na razpolago v dnevih, ko na fakulteti ni bilo mentorja ali somentorice.

Zahvaljujem se podjetju AquafilSLO iz Ljubljane in tam zaposlenemu Giorgiu Mirriju, od katerih smo dobili poliamid 6 za aminolizo. Po koncu eksperimentalnega dela na fakulteti smo v tem podjetju pod njegovim nadzorom opravili tudi meritve molekulskih mas produktov.

Iskrena zahvala gre tudi moji družini za vso finančno pomoč in da so verjeli v moj uspeh na dodiplomskem študiju.

POVZETEK

Aminoliza poliamida 6 z 1,6-diaminoheksanom

Diplomska naloga obravnava proces aminolize poliamida 6 (PA6) z 1,6-diaminoheksanom (DAH) kot metodo za kemijsko recikliranje polimernih odpadkov v skladu z načeli krožnega gospodarstva. Glavni cilj raziskave je bil preučiti vpliv reakcijskih parametrov – koncentracije DAH (3 %, 6 %, 10 %) in temperature (240 °C, 250 °C) – na hitrost poteka aminolize, stopnjo razgradnje polimera ter termičnih lastnosti nastalih produktov. Eksperimentalni del je vključeval sedem kontroliranih reakcij v laboratorijskem reaktorju pod stalnim prepihanjem z dušikom, sledila pa je karakterizacija produktov z uporabo sodobnih analitičnih tehnik. Infrardeča spektroskopija s Fourierovo transformacijo (FTIR) je potrdila ohranjanje amidnih funkcionalnih skupin v vseh vzorcih, kar pomeni, da je aminoliza potekala brez večjih strukturnih sprememb osnovne polimerne verige. Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC) je razkrila značilne termične prehode, vključno s temperaturo taljenja (210–220 °C), steklastega prehoda (33–55 °C) in kristalizacije (170–190 °C), kar potrjuje delno kristalinično naravo produktov. Termogravimetrične analize (TGA) so pokazale, da vsi vzorci ohranjajo visoko termično stabilnost z začetkom razgradnje pri ~ 450 °C. Ključna ugotovitev diplomske naloge je, da je bila aminoliza uspešna pri vseh testiranih pogojih, vendar so višje koncentracije DAH (10 %) in temperatura 250 °C zagotovile najbolj učinkovito razgradnjo. Visoke vrednosti pH (10–13) vode, v kateri smo dispergirali zmleti produkt po reakciji, so pomenile prisotnost diaminoheksana, ki ni reagiral, vendar je bil ta uspešno odstranjen s postopkom večkratnega filtriranja in sušenja na zraku in v vakuumski pečici. Rezultati so pomembni za razvoj trajnostnih tehnologij predelave poliamidnih odpadkov, saj dokazujejo možnost pridobivanja kakovostnih oligomernih produktov, ki so primerni za ponovno uporabo v industriji.

Ključne besede:

Poliamid 6, 1,6-diaminoheksan, aminoliza, razgradnja, krožno gospodarstvo, trajnostna kemija.

SUMMARY

Aminolysis of polyamide 6 with 1,6-diaminohexane

The thesis deals with the process of aminolysis of polyamide 6 (PA6) with 1,6-diaminohexane as a method for the chemical recycling of polymer waste in accordance with the principles of the circular economy. The main objective of the study was to investigate the influence of the reaction parameters - DAH concentration (3%, 6%, 10%) and temperature (240 °C, 250 °C) - on the rate of aminolysis, the degree of polymer degradation and the thermal properties of the resulting products. The experimental part included 7 controlled reactions in a laboratory reactor under continuous nitrogen purging, followed by characterisation of the products using state-of-the-art analytical techniques. Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) confirmed the preservation of amide functional groups in all samples, indicating that aminolysis proceeded without major structural changes to the polymeric base chain. Differential dynamic scanning calorimetry (DSC) revealed characteristic thermal transitions including melting (210-220 °C), glass transition (33-55 °C) and crystallisation (170-190 °C), confirming the partially crystalline nature of the products. Thermogravimetric analyses (TGA) showed that all samples retained a high thermal stability, with the onset of degradation starting at ~450 °C. The key finding of the thesis is that aminolysis was successful under all conditions tested, but that higher concentrations of DAH (10%) and a temperature of 250 °C provided the most efficient degradation. High pH values (10-13) after the reaction implied the presence of diaminohexane, which did not react, but this was successfully removed by a process of repeated filtration and drying in air and in a vacuum oven. The results are important for the development of sustainable technologies for the recovery of polyamide waste, as they demonstrate the possibility of obtaining high quality oligomeric products suitable for reuse in industry.

Keywords:

Polyamide 6, 1,6-diaminohexane, aminolysis, degradation, circular economy, sustainable chemistry.

KAZALO VSEBINE

1	UVOD	1
1.1	Hipoteza	1
2	TEORETIČNI DEL	2
2.1	Poliamidi	2
2.2	Poliamid 6	3
2.3	1,6-diaminoheksan	3
2.4	Recikliranje polimerov	4
2.4.1	Mehansko recikliranje	5
2.4.2	Kemično recikliranje	5
2.4.3	Toplotno recikliranje	5
2.5	Recikliranje poliamidov	5
2.6	Aminoliza	6
2.7	Metode karakterizacije	6
2.7.1	Infrardeča spektroskopija s Fourierovo transformacijo	6
2.7.2	Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)	8
2.7.3	Termogravimetrična analiza (TGA)	9
2.7.4	Določanje molskih mas	9
3	EKSPERIMENTALNI DEL	11
3.1	Uporabljene kemikalije in materiali	11
3.2	Uporabljeni kemijski inventar in naprave	11
3.3	Delo pred aminolizo	12
3.4	Aminoliza z 10 % 1,6-diaminoheksana	13
3.5	Aminoliza s 6 % 1,6-diaminoheksana	13
3.6	Aminoliza s 3 % 1,6-diaminoheksana	14
3.7	Vpliv temperature na poliamid 6	14
3.8	Opažanja	14
3.9	Karakterizacija	16
FTIR	16	
3.9.1	DSC	16
3.9.2	TGA	17
3.9.3	Določanje molskih mas produktov	17
4	REZULTATI IN DISKUSIJA	19
4.1	Rezultati FTIR	19
4.2	Rezultati DSC	21
4.3	Rezultati TGA	23
4.4	Rezultati določevanja molskih mas	25
5	SKLEP	26
	SEZNAM LITERATURE IN VIROV	27
	SEZNAM SLIK	30

SEZNAM TABEL	31
SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC	32
SEZNAM UPORAVLJENIH SIMBOLOV	33

1 UVOD

Poliamid 6 (v nadaljevanju PA6) je široko uporabljen sintetični polimer, znan po svojih dobrih lastnostih, kot so mehanska trdnost, toplotna stabilnost in kemijska odpornost. Kljub številnim prednostim pa slaba razgradljivost in omejene možnosti recikliranja predstavljajo pomemben izziv v okviru trajnostnega gospodarstva. Aminoliza, reakcija polimerov z amini, je ena izmed obetavnih metod za kemično recikliranje polimerov, saj omogoča pridobivanje uporabnih oligomerov. V tej raziskavi smo se osredotočili na aminolizo PA6 z 1,6-diaminoheksanom, ki deluje kot nukleofilni reagent in hkrati kot gradnik za sintezo novih materialov. Cilj dela je bil preučiti vpliv reakcijskih pogojev (temperatura, koncentracija diaminohexana) na potek aminolize in lastnosti produktov. Rezultati bodo prispevali k razvoju bolj trajnostnih pristopov k recikliranju poliamidov [1, 2, 3, 4].

1.1 Hipoteza

Za diplomsko nalogo smo si postavili naslednje hipoteze:

- Aminoliza PA6 z 1,6-diaminoheksanom vodi do razcepitve verig in nastanka polimerov z manjšo molekulsko maso, ki so zaključeni z amino skupinami.
- Reakcijski pogoji občutno vplivajo na lastnosti končnega produkta.
- Modificirani PA6 kaže višjo vrednost temperature steklastega prehoda, tališča itd. oziroma boljšo stabilnost polimera pri višjih temperaturah v primerjavi z izvirnim polimerom.

2 TEORETIČNI DEL

2.1 Poliamidi

Poliamid je delno kristalinični termoplast z nizko gostoto in visoko toplotno stabilnostjo. Imenujemo ga tudi najlon. Oznake za poliamide se pogosto pojavljajo skupaj s številkami (PA6, PA66, PA12 ...), ki se nanašajo na strukturo molekule. Razlike v strukturi spremenijo tudi lastnosti polimera. To najlažje opazimo pri trdnosti, saj poznamo trdi in žilavi PA6,6 in vse do mehkega in elastičnega poliamida 12. Tališče PA je odvisno od vrste in se nahaja med 170 °C (PA12) in 290 °C (PA46). Najpogosteje uporabljena poliamida sta PA6 in PA66 [5].

Lastnosti poliamidov so odvisne od gostote amidnih vezi v polimerni verigi oziroma od dolžine alifatske verige med amidnimi skupinami. Zanje je značilna tudi zelo dobra odpornost na kemikalije. Zaradi odličnih lastnosti poliamidov, predvsem visoke trdnosti, žilavosti in majhne teže, lahko poliamidno plastiko uporabljamo kot nadomestek kovine. Uporabljamo jih v tekstilni industriji, elektroindustriji, za prah za sintranje, avtomobilske dele, industrijske ventile, izolacijo železniških pragov in druge tehnične aplikacije. Ena izmed lastnosti poliamidov je tudi absorpcija vode. Glede na vrsto poliamid absorbira različne količine vlage, zato je treba v zasnovi izdelka upoštevati tudi dimenzijske spremembe in spremembe lastnosti zaradi absorbiranja vode [6].

V grobem poliamide ločimo v tri skupine glede na strukturo [5, 6, 7]:

- alifatski poliamid:

To so zelo pogosti poliamidi in v svoji strukturi nimajo dvojnih ali trojnih vezi med ogljikovimi atomi. Uporabljali bi jih v primerih, ko so potrebne visoke trdnosti, elastičnost in kemijska odpornost. Primer alifatskega poliamida je poliamid 6, ki je priljubljena izbira za vse od varnostnih pasov do preprog in najlonskih nogavic.

- aromatski poliamid:

Imenujemo jih tudi aramidi (aromatski poliamidi). Če jih primerjamo z alifatskimi poliamidi, bomo ugotovili, da so veliko močnejši in bolj odporni na kemikalije in visoko temperaturo. Najbolj znana aromatska poliamida sta poli(p-fenilen-ftalamid) in poli(m-fenilen-izoftalamid) s komercialnima imenoma Kevlar oziroma Twaron in Nomex. Kevlar in Twaron se uporabljata za predmete, kot so neprebojni jopiči, Nomex pa najdemo v opremi za ekstremne razmere. Pogosto ga uporabljajo gasilci v intervencijskih oblačilih, najdemo pa ga tudi v oblačilih za dirkače, pilote, vojsko v različnih službah (npr. tankisti) itd.

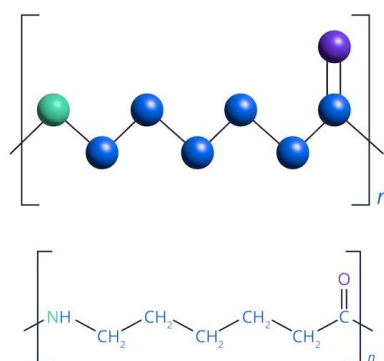
- semi-aromatski poliamid:

Ti polimeri so narejeni s kombiniranjem alifatskih in aromatskih poliamidov. Ko jih sintetiziramo, dobimo plastiko, ki je zelo stabilna, odporna na kemikalije in ima nizko

stopnjo lezenja, zaradi česar je priljubljena rešitev za izdelavo letalskih motorjev in žarometov avtomobilov.

2.2 Poliamid 6

Poliamid 6 (tudi PA6 ali najlon 6) pridobivamo s polimerizacijo z odpiranjem obroča kaprolaktama. PA6 je delno kristalinični inženirski polimer, ki ponuja dobro ravnovesje mehanskih in toplotnih lastnosti, odpornost na udarce in kemično odpornost. Spada v skupino alifatskih polimerov, kar pomeni, da je kemijska struktura linearna s samimi enojnimi vezmi med ogljikovimi atomi, kar opazimo tudi na sliki 1 [8].

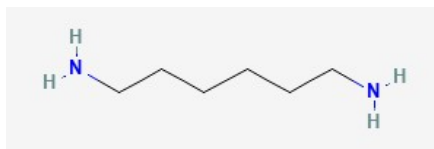


Slika 1: Kemijska struktura poliamida 6 [8]

Uporabljamo ga za avtomobilske dele, električne in elektronske sestavne dele, konektorje, pisarniško pohištvo, jedilni pribor in kuhinjske pripomočke, vrtno orodje in filamente. [8,9,9,10]

2.3 1,6-diaminoheksan

1,6-diaminoheksan (v nadaljevanju DAH) ali tudi heksametilendiamin je organska snov z molekulsko formulo $\text{C}_6\text{H}_{16}\text{N}_2$. Pri sobnih pogojih je trdna snov bele barve. Tališče ima med 39 in 42 °C, vrelišče pa med 199 in 205 °C. Je dobro topen v vodi in etanolu. Zaradi prisotnosti amino skupine ($-\text{NH}_2$) je pH raztopine ali taline močno bazičen (med 11 in 12). Uporablja se predvsem pri sintezah poliamida 6,6, skupaj z adipinsko kislino, pri pripravi poliuretanov in epoksi smol. Na sliki 2 je kemijska struktura heksametilendiamina [11].



Slika 2: Kemijska struktura 1,6-diaminoheksana [11]

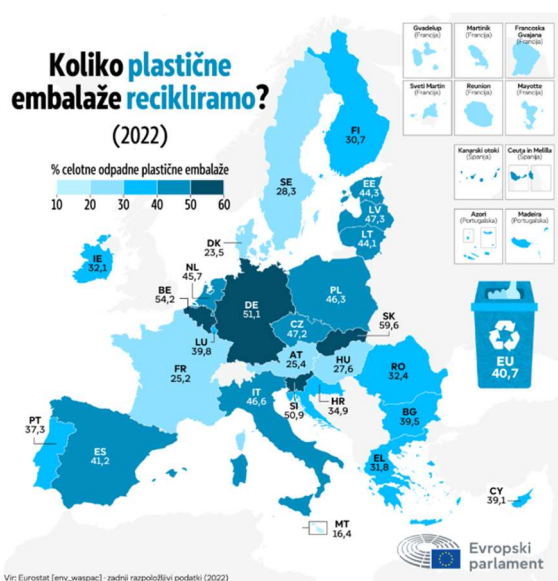
2.4 Recikliranje polimerov

Plastika je lahek in cenen material, ki je preprost za oblikovanje. Zaradi svojih lastnosti je nadomestila tradicionalne materiale, kot sta les in kovina. Vendar pa je težava recikliranja še vedno velik izziv, saj na svetu vsak dan zavržemo veliko plastičnih izdelkov, vse od vrečk za enkratno uporabo do komponent avtomobilov in zbiralnikov za vodo. Statistika kaže, da je v letu 2022 vsak prebivalec Evropske unije v povprečju ustvaril 36,1 kilograma odpadne plastične embalaže. Količina odpadne plastične embalaže se je med letoma 2012 in 2022 povečala za skoraj osem kilogramov na prebivalca EU. Skupna količina odpadne plastične embalaže v EU v letu 2022 je znašala kar 16,16 milijona ton, od tega se je recikliralo 6,58 milijona ton, kar znaša 40,7 % [12, 13].

V Evropi se največ odpada znebimo z reciklažo (40,7 %). Reciklaži sledi energetska predelava, kjer material sežgemo ali z drugimi postopki spremenimo v uporabno toploto, električno energijo ali gorivo (35,0 %). Delež reciklirane plastike z leti raste. V letu 2005 se je recikliralo 25,2 % odpadne plastike [12].

Glavni izzivi reciklaže polimernih materialov so povezani s ceno in kakovostjo izdelkov iz recikliranega materiala v primerjavi z izdelki iz nerabljenih materialov. Proizvajalci plastičnih izdelkov za uporabo potrebujejo velike količine reciklirane plastike, izdelane po strogo nadzorovanih specifikacijah in konkurenčni ceni [12].

Delež recikliranega plastičnega odpada se po Evropi močno razlikuje: največ plastike so v letu 2022 reciklirali na Slovaškem (59,6 %), sledila jim je Belgija (54,2 %), najmanj reciklirane plastike pa se je proizvedlo na Malti (16,4 %). Slovenija je v tem letu reciklirala 50,9 % plastike. Deleži reciklirane plastike po državah članicah EU so vidni na sliki 3 [12].



Slika 3: Deleži recikliranega plastičnega odpada [12]

Plastiko lahko recikliramo na tri različne načine: mehansko, kemično in toplotno recikliranje [12].

2.4.1 Mehansko recikliranje

Mehansko recikliranje je najpogostejša metoda recikliranja plastičnih materialov. Pri tej metodi se plastični odpad najprej sortira po vrsti plastike. Nato jo zmeljejo, očistijo in na koncu ekstrudirajo nazaj v obliko peletov ali granul [14].

2.4.2 Kemično recikliranje

Kemično recikliranje je proces, kjer je mogoče polimerne odpadke ponovno uporabiti s spreminjanjem kemične strukture materiala, ki se uporablja v proizvodnem procesu. Ti procesi dopolnjujejo mehansko recikliranje in se uporabljajo, kadar je mehansko recikliranje neučinkovito, npr. pri večplastnih, močno onesnaženih odpadkih ali plastiki, ki jo je težko mehansko reciklirati ali za ostanke mehanskega recikliranja. Pri tej vrsti recikliranja s pomočjo kemijskih reakcij pridemo nazaj do monomernih oblik ali krajših molekul, ki jih lahko ponovno uporabimo za proizvodnjo plastičnih produktov [15].

2.4.3 Toplotno recikliranje

Toplotno recikliranje predstavlja sežig plastične mase, s čimer pridobimo toplotno ali električno energijo ali gorivo. Proces pretvorbe plastike v gorivo je treba skrbno nadzorovati, da v okolje spustimo kar se da malo škodljivih snovi. Toplotno recikliranje ni idealno, saj se tvori veliko toplogrednih plinov in škodljivih snovi. Uporablja se v primerih, ko druge možnosti reciklaže niso izvedljive [16].

2.5 Recikliranje poliamidov

Mehansko recikliranje, pri katerem plastične odpadke določene vrste stalimo in jih preoblikujemo v nove funkcionalne izdelke, je že dobro uveljavljeno, ampak se z večkratnim taljenjem materiala kakovost produkta zmanjšuje. Padec kakovosti povzroči termomehanska razgradnja polimernih verig oziroma degradacija materiala. Kemijsko recikliranje polimerov to težavo lahko reši. Pri kemijski reciklaži poliamidov polimer pretvorimo v monomere, ki se lahko uporabijo za izdelavo novih materialov enake kakovosti. Kemijsko recikliranje poliamidov zahteva skrajne reakcijske pogoje in dolge reakcijske čase, ki običajno vodijo do velikega deleža neželenih stranskih produktov, kar povzroči visoko ceno kemično recikliranega materiala [17].

Poliamide lahko kemično recikliramo na tri načine [18]:

- hidroliza, kjer se spojina razcepi v prisotnosti vode,
- aminoliza, kjer se spojina razcepi v prisotnosti amina in
- glikoliza, kjer uporabljamo glikole.

2.6 Aminoliza

Aminoliza je nukleofilni proces razgradnje, pri kateri amini (npr. etanolamin, heksametilendiamin) razcepijo kemijske vezi v polimerih. To je ena izmed naprednih metod kemičnega recikliranja (npr. za poliuretane in polietilen tereftalat), saj omogoča pridobivanje uporabnih monomerov iz kompleksnih polimernih materialov [19].

V primerjavi z mehanskim recikliranjem in termično obdelavo je aminoliza bolj selektivna, saj omogoča cepitev točno določenih kemijskih vezi, poteka pri nižjih temperaturah (običajno pod 200 °C) in ima možnost pridobivanja monomerov, ki jih je mogoče ponovno uporabiti brez bistvenih sprememb lastnosti [19].

V primerjavi z drugimi metodami kemijske reciklaže je aminoliza bolj selektivna in zahteva previdno ravnanje z amini. Trenutno je veliko bolj razširjena glikoza, a je manj učinkovita pri kompleksnejših polimerih [19].

Ugotovili so tudi, da je zelo pomembna izbira amina, saj so alifatski amini, kot je npr. 1,6-diaminoheksan, bolj reaktivni kot aromatski amini. Pri nekaterih aminolizah je pomemben tudi katalizator, saj pospeši potek reakcije do petkrat [19].

2.7 Metode karakterizacije

2.7.1 Infrardeča spektroskopija s Fourierovo transformacijo

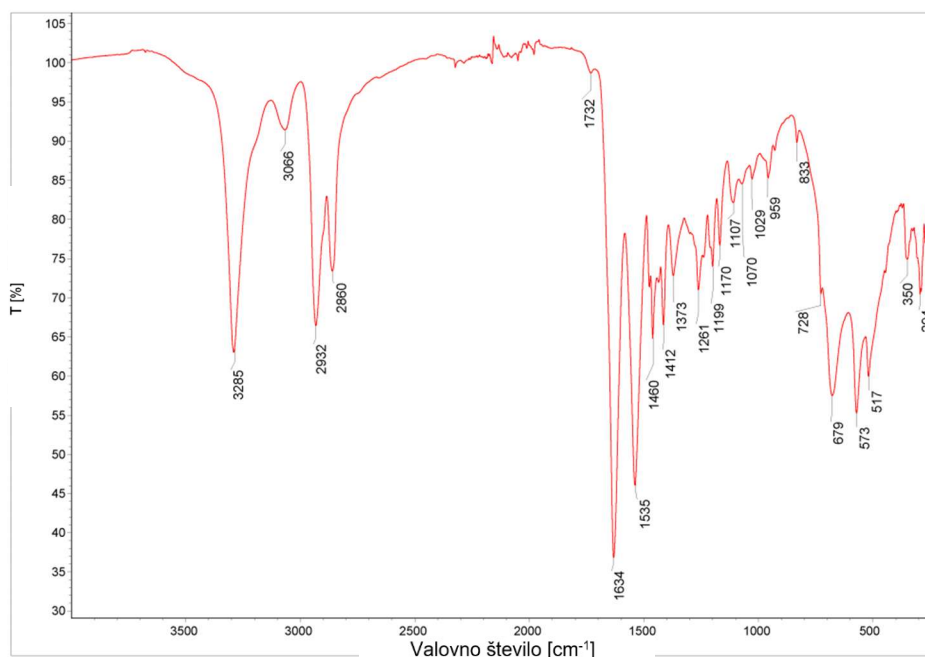
Infrardeča spektroskopija s Fourierovo transformacijo FTIR je učinkovita analitična tehnika za hitro identifikacijo kemijske skupine snovi. Običajno polimeri tvorijo IR spekter kot identifikator, ki ga je mogoče primerjati z bazo EAG in se lahko določi vrsta ali dejanska identiteta neznane snovi [20].

Pri analizi FTIR merimo, koliko IR svetlobe absorbira vzorec in se ustvari spekter, ki temelji na funkcionalnih skupinah v materialu. Primer spektra FTIR za PA6 je prikazan na sliki 4 [20]. Na grafu opazimo 2 osi, na Y osi opazimo transmitanco in na X osi opazimo valovno število z enoto cm^{-1} .

Vrhovi, ki se nanašajo na naslednje vezi in atomske skupine:

- N-H nihanje: Širok in intenziven pas v območju približno 3300 cm^{-1} (običajno $3290\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$),
- C=O nihanje (amid I): Zelo močan in oster pas v območju približno $1635\text{-}1640 \text{ cm}^{-1}$ (običajno 1638 cm^{-1}),
- N-H upogibane (amid II): Močan pas v območju približno $1535\text{-}1545 \text{ cm}^{-1}$ (običajno $1538\text{-}1540 \text{ cm}^{-1}$),
- C-N raztezanje in N-H upogibanje (amid III): Šibkejši, a še vedno značilen pas v območju približno $1260\text{-}1270 \text{ cm}^{-1}$ (1265 cm^{-1}) in $1200\text{-}1215 \text{ cm}^{-1}$ (1208 cm^{-1}),
- N-H in C=O nihanje (amid IV - VI): Pasovi v območju približno 687 cm^{-1} (amid V) in $580\text{-}600 \text{ cm}^{-1}$ (amid VI),

- Vrhovi alifatske verige (CH_2): Poliamid 6 vsebuje pet metilenskih skupin ($-\text{CH}_2-$) v ponavljajoči se enoti, kar se odraža v naslednjih vrhovih:
- Asimetrično raztežno nihanje CH_2 : pri $\sim 2925 \text{ cm}^{-1}$
- Simetrično raztežno nihanje CH_2 : pri $\sim 2855 \text{ cm}^{-1}$
- Upogibna (škarnirska) nihanja CH_2 : pri $\sim 1460 \text{ cm}^{-1}$ in $\sim 1360\text{-}1380 \text{ cm}^{-1}$
- Poleg tega se v spektru pojavi tudi širok pas pri $\sim 3080 \text{ cm}^{-1}$, ki je pripisan prvi harmoniki amid II pasu (3), ter pasovi, povezani z amido skupino, v območju med 1000 in 1150 cm^{-1} .



Slika 4: Spekter FTIR za poliamid 6 [21]

Ta metoda karakterizacije je idealna za [22]:

- karakterizacijo in identifikacijo kompleksnih mešanic materialov, ne glede na agregatno stanje,
- identifikacijo organskih onesnaževal, kot so na primer delci in ostanki,
- medicinske naprave za kemijsko karakterizacijo po ISO standardu 10993:18 in
- količinsko določitev kisika v Si ploščicah in vodika v SiN, SiON in a-Si tankih filmih (razmerje Si-H, N-H).

Analiza FTIR ima tudi kar nekaj omejitev [22]:

- debelina sloja mora biti večja od 100 nm ,
- le nekatere anorganske snovi imajo spekter FTIR,
- vzorčno količinsko določanje zahteva uporabo standardov,
- steklo absorbira infrardečo svetlobo, zato ni primeren substrat za FTIR,
- voda močno absorbira infrardečo svetlobo, zato ni primerna za FTIR, ker to lahko moti analizo raztopljenih, suspendiranih ali mokrih vzorcev,

- preprosti kationi in anioni (npr. Na^+ in Cl^-) ne absorbirajo svetlobe, zato jih FTIR ne zazna in
- s FTIR ne moremo karakterizirati kovin, ki odbijajo svetlobo.

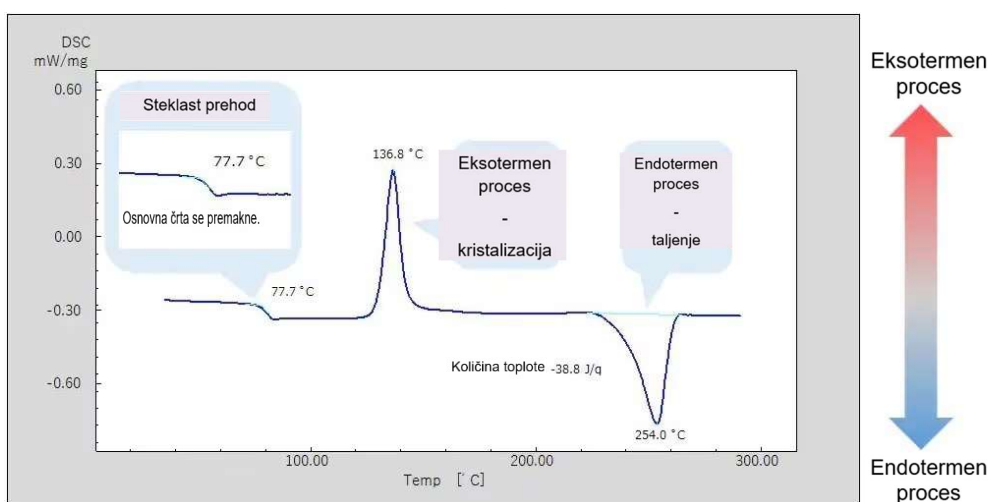
2.7.2 Diferenčna dinamična kalorimetrija (DSC)

Je tehnika termične analize, pri kateri opazimo toplotne prehode materiala in toplotno stabilnost materiala. Material je podvržen nadzorovanemu temperaturnemu programu. Z DSC merimo, koliko toplote se sprosti ali absorbira med faznimi prehodi ali kemijskimi spremembami [23].

Z DSC lahko določimo [24]:

- temperaturo steklastega prehoda (T_g): določimo temperaturo, pri kateri material preide iz steklastega v gumijasto stanje,
- temperaturo tališča (T_m) in temperaturo kristalizacije (T_c): določimo temperaturo tališča in kristalizacije, s čimer izvemo temperaturo za predelavo materiala,
- specifično toplotno kapaciteto: merimo količino toplote, ki je potrebna za spremembo temperature materiala, kar nam pomaga pri izbiri materiala za aplikacije,
- čistost in oksidacijsko vedenje: merimo čistost snovi in njihovo dovzetnost za oksidacijo in
- sestavo materiala in kristaliničnost: primerjamo hitrost pretoka toplote med vzorcem in referenčnimi materiali, s čimer ugotovimo razlike v sestavi in kristalni strukturi.

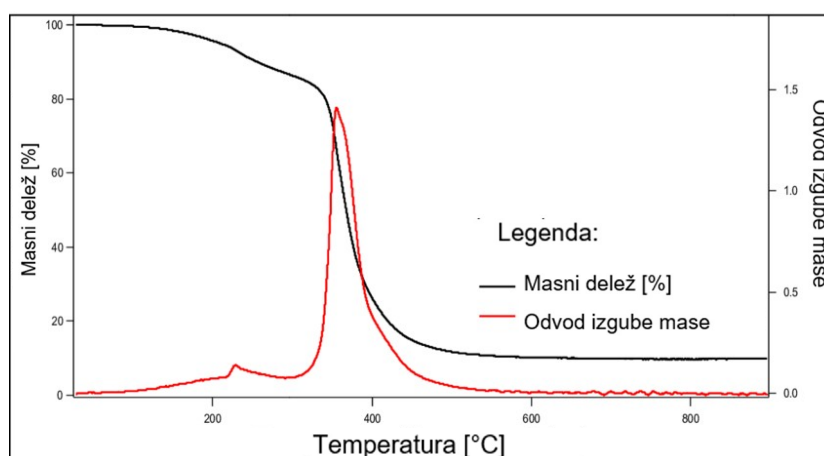
Kot rezultat meritve dobimo krivuljo, ki jo okarakteriziramo in s tem dobimo podatke o toplotnih prehodih. Eksotermen prehod je kristalizacija, endotermen prehod pa sta steklast prehod in taljenje v primeru delno kristaliničnega materiala in steklast prehod v primeru amornega materiala. Shema krivulje je prikazana na sliki 5 [24].



Slika 5: Primer krivulje DSC (PET) [25]

2.7.3 Termogravimetrična analiza (TGA)

Je ena ključnih tehnik na področju termične karakterizacije. Omogoča vpogled v lastnosti materiala, kot so termična stabilnost, sestava in razgradnja materialov. TGA je metoda, pri kateri merimo spremembo mase v odvisnosti od časa, temperature in atmosfere. Meritev izvajamo s termogravimetričnim analizatorjem, v katerega je nameščena majhna količina vzorca (običajno do 50 mg). Ko se vzorec kontrolirano segreva, naprava nenehno ali pri nastavljenih temperaturnih točkah meri maso. Podatke o masi običajno dobimo grafično. Podatki pogosto kažejo izgubo mase v odvisnosti od temperature. Primer grafa je prikazan na sliki 6 [26, 27].



Slika 6: Primer krivulje TGA [26]

2.7.4 Določanje molskih mas

Relativno viskoznost smo izračunali s pomočjo enačbe 1:

$$\eta_{rel} = \frac{t}{t_0} \text{ [/]} \quad (1),$$

pri čemer je:

- η_{rel} - relativna viskoznost,
- t - čas tečenja raztopine skozi viskozimeter in
- t_0 - čas tečenja topila (v našem primeru koncentrirane žveplove kisline).

Za tem je sledilo računanje specifične viskoznosti η_{sp} . Izračunali smo jo s pomočjo enačbe 2:

$$\eta_{sp} = \eta_{rel} - 1 \text{ [/]} \quad (2),$$

pri čemer je:

- η_{sp} - specifična viskoznost in
- η_{rel} - relativna viskoznosti.

Ko smo imeli izračunano specifično viskoznost, smo imeli na razpolago dve enačbi, s pomočjo katerih pridemo do intrinzične viskoznosti $[\eta]$. Uporabili smo Hugginsovo enačbo 3:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k_H \times [\eta]^2 \times c \quad (3),$$

pri čemer je:

- k_H - Hugginsova konstanta (običajno med 0,3 in 0,5),
- c - koncentracija polimera v raztopini (enota: g/L ali mg/mL),
- $[\eta]$ - intrinzična viskoznost in
- η_{sp} specifična viskoznost.

Da smo iz enačbe dobili intrinzično viskoznost $[\eta]$, je bilo treba enačbi preoblikovati. Dobili smo naslednji zapis 4:

$$[\eta] = \frac{-1 + \sqrt{1 + 4k_H\eta_{sp}}}{2k_Hc} \left[\frac{dL}{g} \right] \quad (4),$$

pri čemer:

- k_H - Hugginsova konstanta (običajno med 0,3 in 0,5),
- c - koncentracija polimera v raztopini (enota: g/L ali mg/mL),
- $[\eta]$ - intrinzična viskoznost in
- η_{sp} specifična viskoznost.

Za tem sledi še zadnji korak, kjer uporabimo Mark-Houwink-Sakuradovo enačbo 5 in jo preoblikujemo, da dobimo enačbo za molsko maso.

$$[\eta] = K \times M^a \rightarrow M = \sqrt[a]{\left(\frac{[\eta]}{K}\right)} \left[\frac{g}{mol} \right] \quad (5),$$

pri čemer je:

- M - molska masa polimera z enoto g/mol,
- K in a - empirični konstanti, ki sta odvisni od polimera, topila in temperature ter sta določeni eksperimentalno ali jih odčitamo iz literature. Konstanta K ima enoto dL/g in
- $[\eta]$ - intrinzična viskoznost, ki jo izračunamo iz relativne oziroma specifične viskoznosti z enoto dL/g.

Vrednost empiričnih konstant smo poiskali v literaturi – Kamide K. e Miyazaki U., Chem.Abstr. 89, 13050q (1978). Konstanta K ima vrednost 3,3 dL/g, konstanta a pa ima vrednost 0,78.

3 EKSPERIMENTALNI DEL

3.1 Uporabljene kemikalije in materiali

- DAH – $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$, Carl Roth, 99,5 % p. a.,
- ksilen – mešanica izomerov – $\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$, Dasit Group – Carlo Erba,
- PA6 – $[-\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{CO}-]_n$, AquafilSLO, d. o. o.,
- silikonski kavčuk Extrem, Samson Kamnik, d. o. o. – mešalno razmerje komp. A : komp. B = 1 : 1,
- silikonska pasta za tesnjenje kemijskega inventarja,
- solna kopel (natrijev nitrid – 43 % – Na_3N (Dasit Group – Carlo Erba, p. a.), kalijev nitrat – 57 % – KNO_3) (Dasit Group – Carlo Erba, p. a.),
- koncentrirana žveplova kislina – H_2SO_4 , Clean Consult international S.p.A., 95,7 % $\pm 0,2$ %.

3.2 Uporabljeni kemijski inventar in naprave

- Laboratorijski reaktor z okroglim dnom in pokrovom s tremi vratovi,
- kovinski obroč za zapiranje reaktorja,
- mufe,
- prižeme,
- stojala,
- magnetna mešala,
- propellersko mešalo z motorjem,
- merilni valj,
- čaše (250 mL, 100 mL, 400 mL),
- puhalka,
- injekcijska brizga,
- kristalizirka,
- tehtnica (precizna in analizna),
- spatule, žličke, steklene palčke,
- termometer,
- igla in cev,
- kavni mlinček,
- lij,
- pH lističi (pH 7–14),
- filtrirni papir,
- vakuumski sušilnik,
- plastične objemke,
- sušilnik,
- vodni hladilnik,
- trak PTFE,
- ventil za prepihovanje z dušikom (N_2),
- FTIR – Perkin Elmer, Spectrum 65,

- TGA – Mettler Toledo, TGA/DSC 3+,
- DSC – Mettler Toledo, DSC 2,
- Ostwaldov viskozimeter,
- vakuumška črpalka,
- štoparica,
- stresalnik z vodno kopeljo – 50 °C,
- vodna kopel – 25 °C,
- erlenmajerice 100 mL in
- avtomatska pipeta.

3.3 Delo pred aminolizo

Pred aminolizo smo sestavili aparaturo in poiskali vse kemikalije. Potrebovali smo tudi tesnilo, ki je bilo nameščeno med steklenim reaktorjem in pokrovom reaktorja. Izdelali smo ga tako, da smo v 100 mL čašo stehtali enako količino obeh komponent silikonskega kavčuka in ju med seboj dobro zmešali. Vsebino smo iz čaše prenesli v injekcijsko brizgo in z njo nanесли zmes na utor na steklenem reaktorju, ki je namenjen za tesnilo. Po nanašanju smo reaktor dali v sušilnik, ogret na 50 °C za 10 do 15 minut, da se silikon delno zamreži. Ko je silikon zamrežil, smo postopek nanašanja ponovili in ponovno sušili v sušilniku. Po zamreženju smo obrezali silikon in izdelali še eno tesnilo.

Na sliki 7 je prikazana eksperimentalna postavitve za aminolizo.



Slika 7: Eksperimentalna postavitve za aminolizo

3.4 Aminoliza z 10 % 1,6-diaminoheksana

V stekleni reaktor smo zatehtali PA6 in 7,5 g DAH. Z merilnim valjem smo odmerili 2 mL ksilena, ki smo ga dodali v reakcijsko zmes z namenom, da spira 1,6-diaminoheksan, ki sublimira. Točne mase za vse reakcije so zapisane v tabeli 1.

Tabela 1: Zatehte reaktantov za izvedbo aminolize

	Aminoliza z 10 % DAH		Aminoliza s 6 % DAH		Aminoliza s 3 % DAH		Aminoliza brez DAH
Snov	Količina / 240 °C	Količina / 250 °C	Količina / 240 °C	Količina / 250 °C	Količina / 240 °C	Količina / 250 °C	Količina / 250 °C
Poliamid 6	75,02 g	75,01 g	75,02 g	75,00 g	75,01 g	75,00 g	75, 00 g
1,6-diaminheksan	7,50 g	7,50 g	4,51 g	4,51 g	2,25 g	2,27 g	/
Ksilen	2 mL	2 mL	2 mL	2 mL	2 mL	2 mL	2 mL

Ko je bila solna kopel ogreta na 170 °C, smo vanjo vstavili stekleni reaktor in ga začeli prepihovati z dušikom – najprej pet minut intenzivno, nato smo pretok plina nekoliko zmanjšali. Za nadzor pretoka plina smo skozi zamašek na vodnem hladilniku vstavili cev in jo vodili v vodo, kjer so izhajali mehurčki. Pri vstavljanju reaktorja v solno kopel smo morali paziti, da se je magnetno mešalo v solni kopeli nemoteno vrtelo. Ko smo začeli s prepihovanjem, smo istočasno začeli z rahlim mešanjem – 50 obratov/minuto. Zatem smo nastavili temperaturo na termo členu prvič na 240 °C in drugič na 250 °C. Ko je bila temperatura enaka nastavljeni, smo začeli meriti čas. Ves čas reakcije (štiri ure) smo vzdrževali temperaturo. Po preteku štirih ur smo produkt prelili na aluminijasto folijo in pustili sušiti in hladiti na zraku do naslednjega dne.

Ker smo temperaturo merili s termočlenom, meritev ni bila več natančna, ko se je ves material stalil. Zato smo pri vseh meritvah merili temperaturo v reaktorju, dokler material ni bil staljen, nato pa smo termočlen prestavili in merili temperaturo kopeli.

Naslednji dan smo produkt zmleli s pomočjo kavnega mlinčka v fini prah. Izmerili smo tudi pH. Vrednost pH je bila pri obeh vzorcih med 12 in 13, kar pomeni, da je poleg produkta prisoten tudi še DA6, ki ni reagiral. Z namenom, da smo izločili heksandiamin, smo produkt mešali z destilirano vodo in vse skupaj filtrirali. To smo ponavljali toliko časa, da je bila vrednost pH približno enaka 7. pH smo merili s pH lističi. Po koncu spiranja smo produkt prenesli na aluminijasto folijo in pustili sušiti čez noč na zraku, nato pa še 24 ur v vakuumskem sušilniku na 100 °C.

3.5 Aminoliza s 6 % 1,6-diaminoheksana

Postopek je bil enak kot pri aminolizi z 10 % DAH. Tokrat smo v stekleni reaktor zatehtali 4,5 g DAH in 75 g PA6 in tik pred mešanjem dodali 2 mL ksilena.

Naslednji dan smo produkt zmleli s pomočjo kavnega mlinčka v fini prah. Izmerili smo tudi pH. Vrednost pH je bila pri obeh vzorcih med 10 in 11, kar pomeni, da je poleg produkta prisoten tudi še DAH, ki ni reagiral. Z namenom, da smo se izločili heksandiamin, smo produkt mešali z destilirano vodo in vse skupaj filtrirali. To smo ponavljali toliko časa, da je bila vrednost pH približno enaka 7. Po koncu spiranja smo produkt prenesli na aluminijasto folijo in pustili sušiti čez noč na zraku, nato pa še 24 ur v vakuumskem sušilniku na 100 °C.

3.6 Aminoliza s 3 % 1,6-diaminoheksana

Postopek je bil enak kot pri aminolizi z 10 % DAH. Tokrat smo v stekleni reaktor zatehtali 75 g poliamida 6 in 2,25 g DAH, pred mešanjem pa smo dodali še 2 mL ksilena.

Naslednji dan smo produktu izmerili pH. Vrednost pH je bila 7, zato spiranje produkta ni bilo potrebno. Nato smo produkt prenesli na aluminijasto folijo in pustili sušiti čez noč na zraku, nato pa še 24 ur v vakuumskem sušilniku na 100 °C.

Pri prvi sintezi smo imeli nekaj težav, saj je bil produkt izjemno trden in ga ni bilo mogoče zmleti s kavnim mlinčkom, zato je količina zmletega produkta zelo majhna. Nekaj produkta pa se je izgubilo že med sintezo, saj se je produkt strdil na propelerskem mešalu.

3.7 Vpliv temperature na poliamid 6

Kot zadnjo sintezo smo testirali vpliv temperature na material. Predvidevali smo, da bo poliamid 6 degradiral, kar bi povzročilo cepitev vezi in nastanek novih, krajših molekul poliamida.

Postopek je bil enak ostalim reakcijam, le da tokrat nismo uporabili DAH, torej smo v stekleni reaktor zatehtali 75 g PA6 in mu dodali 2 mL ksilena. Sinteza se je izvajala pri temperaturi 250 °C.

Naslednji dan smo produktu izmerili pH. Vrednost pH je bila 7, zato spiranje produkta ni bilo potrebno. Nato smo produkt prenesli na aluminijasto folijo in pustili sušiti čez noč na zraku, nato pa še 24 ur v vakuumskem sušilniku na 100 °C.

3.8 Opazanja

Pri prvi reakciji smo opazili, da DAH, ki sublimira, izhlapeva ob stičiščih steklovine in se nabira na robu vratu reaktorja. Na sliki 8 je prikazana praktična izvedba eksperimenta. Temu smo se izognili tako, da smo na vrat in steklovino, ki je bila vstavljena skozi vrat, pritrdili plastično zaskočko. Pred tem smo na obrus nanесли tanko plast silikonske paste.



Slika 8: Sublimirani amin na vrhu vratu reaktorja

Pri nižjih koncentracijah smo opazili, da se material na mešalu začne strjevati, kot je razvidno s slike 9. Tu smo izgubili nekaj gramov produkta, saj smo, ko smo prenašali produkt na aluminijasto folijo, pazili le, da nismo materiala dodali produktu aminolize. Največji delež produkta na mešalu je bil pri reakciji, kjer nismo dodali amina.



Slika 9: Strjeni produkt na mešalu

Ker smo temperaturo merili s termočlenom, meritev ni bila več natančna. Ko se je ves material stalil, je bil nivo taline pod območjem merjenja, termočlena pa nismo uspeli potopiti bolj v talino brez, da bi se ob tem zadeval ob mešalo. Zato smo pri vseh meritvah merili temperaturo v reaktorju, dokler material ni bil staljen, nato pa smo termočlen prestavili in merili temperaturo kopeli.

Vsak produkt je bil bele barve. Spremenila se je žilavost materiala. Več kot smo imeli v reakcijski zmesi amina, bolj krhek je bil produkt in imel je višjo vrednost pH. pH produkta aminolize z 10 % amina pri 240 °C lahko opazimo na sliki 10.



Slika 10: pH prvega produkta, merjenega s pH lističi

3.9 Karakterizacija

Karakterizacijo produktov smo opravili v laboratoriju za termično karakterizacijo na Fakulteti za tehnologijo polimerov in v podjetju AquafilSLO v Ljubljani. Za označevanje steklovine in rezultatov meritev smo uporabili številke od 1 do 7. Pomen števil je razložen v tabeli 2.

Tabela 2: Oznake vzorcev glede na pogoje aminolize

Vzorec	Pogoji aminolize – temperatura, koncentracija
1	250 °C, 0 %
2	240 °C, 3 %
3	250 °C, 3 %
4	240 °C, 6%
5	250 °C, 6%
6	240 °C, 10 %
7	250 °C, 10 %

FTIR

Vse vzorce smo testirali na infrardečem spektrometru (Perkin Elmer Spectrum 65), s tehniko oslabiljene popolne odbojnosti (ATR). Za vsak vzorec smo posneli 10 meritev od 4000 cm⁻¹ do 600 cm⁻¹, z resolucijo 4 cm⁻¹.

3.9.1 DSC

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

Priprava vzorca

V 40 μL aluminijast lonček smo zatehtali od 5 do 20 mg vzorca. Prah smo v lonček nasuli s pomočjo pripomočka za nasipanje vzorcev v obliki prahu. Lonček smo vedno prenašali s pinceto. Po tehtanju smo lonček vstavili v držalo. Pokrovček smo prenesli na zeleno blazinico, tako da je bil rob na vrhu in smo ga trikrat preluknjali z iglo. Preluknjani pokrovček smo namestili na lonček z vzorcem in vse skupaj prenesli v stiskalnico, kjer smo dvakrat zavrteli ročico. Pri tem smo morali paziti, da je bil pokrovček pravilno nameščen. Nato smo s pinceto prenesli lonček na ravno podlago in smo z belim delom paličice pritisnili pokrovček do vzorca. Pri tem je pomembno, da dno lončka ostane popolnoma ravno, saj le tako omogočimo dober stik s senzorjem. Ko smo vzorce pripravili, smo jih prenesli na stojalo za prenos vzorcev.

Zatem smo vzorce s pinceto postavili na ustrezno prosto mesto in si zapisali položaj. Pred meritvijo smo morali še preveriti, da je odprt pretok plina (dušik in kisik). Na zaslonu na napravi DSC smo še preverili, ali je pretok plina ustrezen.

Pošiljanje meritve

Za pošiljanje meritve je bilo najprej treba odpreti program Mettler star. Nato smo kliknili na ikono 'Experiment window' in odprlo se nam je novo okno, kjer smo vpisali vse potrebne podatke o meritvi: izbrali tehniko DSC, poiskali in izbrali ustrezno metodo, vpisali ime vzorca in maso vzorca, izbrali ustrezno vrsto materiala (termoplasti, duroplasti, elastomeri ali kompoziti) ... v polje 'position' smo vpisali položaj, kjer se je nahajal vzorec, le da smo pred številko dodali 1: ker smo imeli vzorec na položaju 12, smo v polje vpisali 112. Nato smo v polju 'module' kliknili na vrstico, da se je obarvala modro, in poslali meritev s pritiskom na polje 'send experiment'. Zatem smo v opravilni vrstici kliknili na ikono DSC in smo izbrali DSC STARe Module. Odprlo se nam je okno, kjer smo videli, ali poteka katera meritev in je vzorec v čakalni vrsti. Če je bila naprava v stanju pripravljenosti, je bila v spodnjem desnem kotu črka R in je bilo treba za začetek meritve klikniti na 'Start'.

3.9.2 TGA

Za analizo TGA smo uporabili termogravimetrični analizator Mettler Toledo, TGA/DSC 3+. Vzorec smo segrevali s hitrostjo 10 K/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.

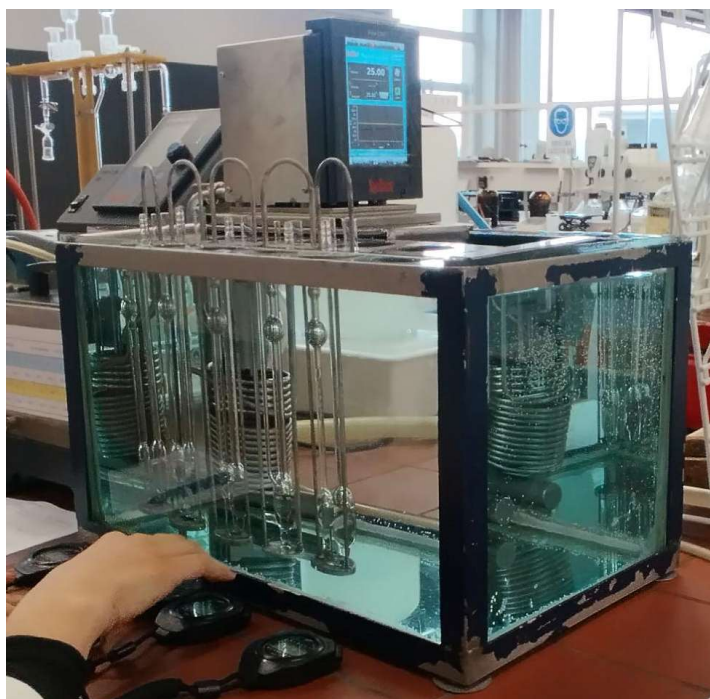
3.9.3 Določanje molskih mas produktov

Meritev smo izvedli v kemijskem laboratoriju v podjetju AquafilSLO. Molske mase nismo merili neposredno, ampak smo jo ocenili s preračuni iz relativne viskoznosti.

Opravili smo pet meritev. Najprej smo stehali vzorce 1, 3, 5, 6 in 7 ter jih raztopili v koncentrirani žvepovi kislini (H_2SO_4). Zatehtali smo približno 300 mg produkta in pripravili 1 % raztopino PA6 v koncentrirani H_2SO_4 . Vse zatehtane mase so zapisane v tabeli 3. Sledilo je tri ure stresanja raztopine v vodni kopeli na 50 °C. Po treh urah smo raztopine vzorcev prenesli v Ostwaldove viskozimetre. Viskozimeter ima na dnu zarisani dve črti, ki določata, koliko tekočine mora biti v viskozimetru za uspešno meritev. Za tem smo viskozimetre z raztopino PA6 temperirali 15 minut na 25 °C. Meritev smo zaključili z merjenjem pretočnega časa raztopin, kar lahko vidimo na sliki 11. To smo naredili tako, da smo s pomočjo vakuumске črpalke raztopino potegnili proti vrhu viskozimetra. Ko smo odstranili cev vakuumске črpalke iz viskozimetra, je tekočina začela padati. Na viskozimetru sta zarisani še dve črti, med katerima smo merili pretočni čas. Ko je bila zgornja raven tekočine izenačena z zgornjo črto, smo pričeli z merjenjem časa. Merili smo, dokler ni bila zgornja raven tekočine izenačena s spodnjo črto.

Tabela 3: Zatehtane mase produktov aminolize za določanje molskih mas.

Vzorec	Masa [g]
Produkt aminolize pri 250 °C brez DAH	0,3042
Produkt aminolize pri 250 °C s 3 % DAH	0,3023
Produkt aminolize pri 250 °C s 6 % DAH	0,3050
Produkt aminolize pri 250 °C z 10 % DAH	0,2994
Produkt aminolize pri 240 °C z 10 % DAH	0,3038

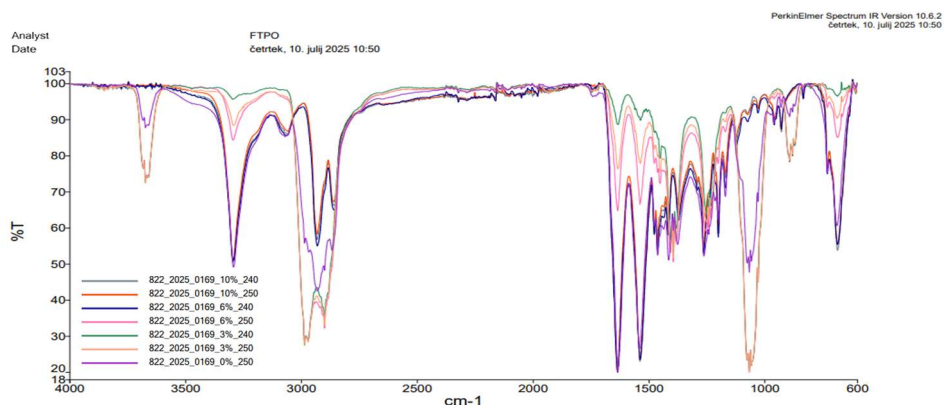


Slika 11: Meritev viskoznosti v podjetju AquafilSLO.

4 REZULTATI IN DISKUSIJA

4.1 Rezultati FTIR

Na sliki 12 so združeni vsi spektri analiz FTIR produktov aminolize.

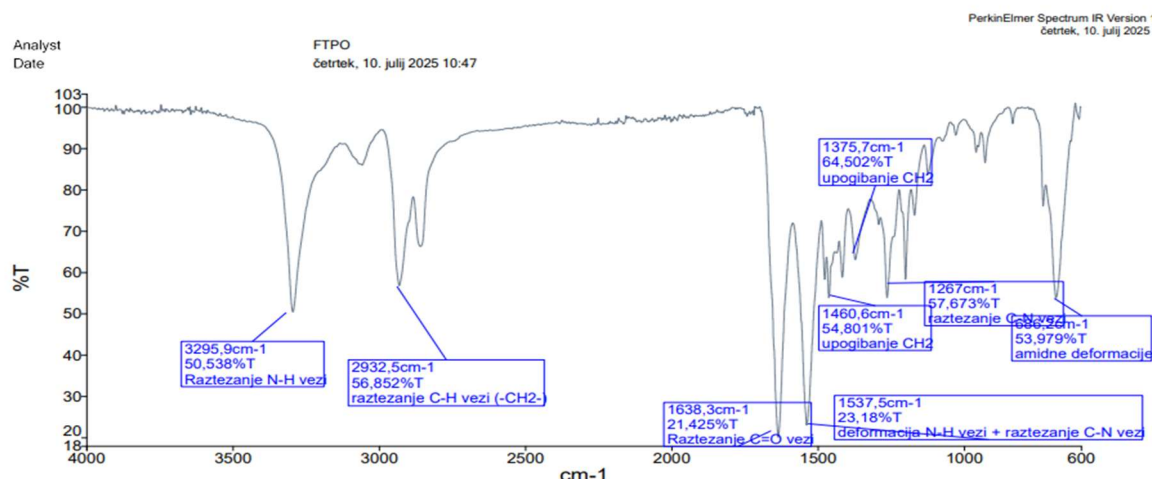


Slika 12: Spektri FTIR vseh vzorcev

Na sliki 13 je prikazan spekter FTIR za enega izmed vzorcev. Na spektru so označeni vsi vrhovi, ki so značilni za PA6. Iz literature smo razbrali, kateri vrhovi so značilni za PA6. Pomembni karakteristični vrhovi so predstavljeni v tabeli 4, v tabeli 5 pa lahko opazimo vrhe analize FTIR vseh vzorcev.

Tabela 4: Značilni vrhovi analize FTIR za PA6

Valovna števila (cm ⁻¹)	Vibracija / Skupina
~ 3300–3400	Raztezanje N–H vezi
~ 3080	Raztezanje N–H vezi
~ 2930–2860	Raztezanje C–H vezi
~ 1630–1650	Raztezanje C=O vezi
~ 1540–1550	Deformacija N–H vezi in C–N raztezanje
~ 1260–1300	Raztezanje C–N vezi
~ 690–730	Amidne deformacije

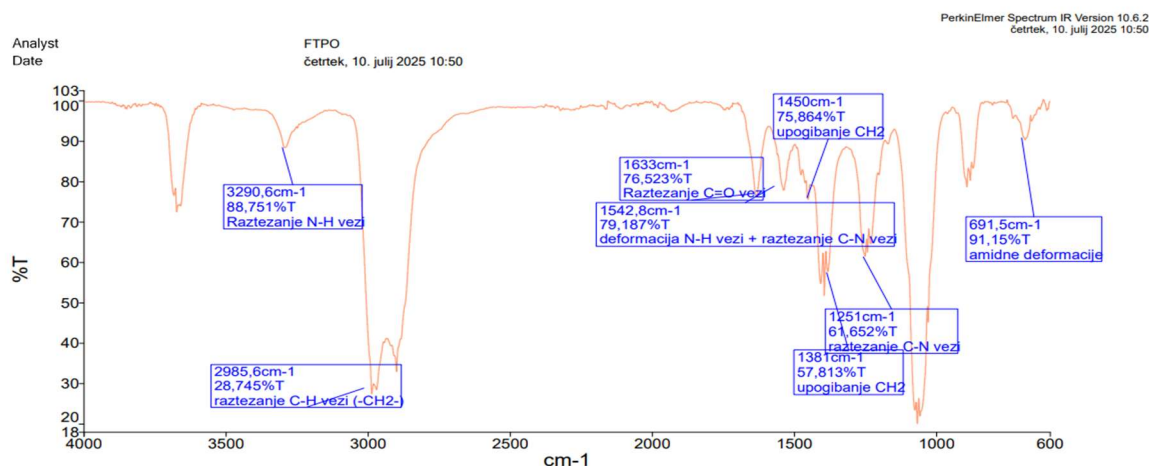


Slika 13: Spekter FTIR produkta z 10 % amina pri 240 °C

Tabela 5: Rezultati FTIR

Vzorec	N-H raztezanje (cm⁻¹)	C-H raztezanje (cm⁻¹)	C=O raztezanje (cm⁻¹)	C-N raztezanje (cm⁻¹)	CH₂ upogibanje (cm⁻¹)	Amidne deformacije (cm⁻¹)
1	3298	2932	1635	1374	1466	683
2	3933	2300	1636	1248	1331	893
3	3280	2886	1683	1543	1450	692
4	3296	2935	1633	1267	1463	686
5	3295	2981	1641	1535	1455	684
6	3296	2933	1638	1267	1461	538
7	3296	2935	1636	1294	1466	683

Pri nekaterih spektrih lahko opazimo tudi izrazite vrhove pri 3700 cm⁻¹. To opazimo pri obeh produktih aminolize s koncentracijo 3 % DAH in 250 °C s koncentracijo 6 % DAH ter pri produktu, ki je nastal kot produkt degradacije materiala – nismo uporabili DAH. Ta vrh predstavlja Si-O skupine, ki sicer niso značilne za poliamide. Menimo, da je obstoj tega vrha povzročila kontaminacija vzorca s tesnilom ali silikonsko pasto. Spekter FTIR z vrhom pri 3700 cm⁻¹ je prikazan na sliki 14.



Slika 14: Spekter FTIR z vidnim vrhom pri 3700 cm⁻¹

Pri 1100 cm⁻¹ opazimo tudi močan vrh, ki je lahko vzrok različnih vibracij in raztezanj vezi. Vzrok za to so lahko:

- Raztezanje eterske vezi – opazimo, če je vzorec kontaminiran ali vsebuje dodatke. PA6 v svoji strukturi nima eterskih skupin, zato bi to lahko nakazovalo morebitno kontaminacijo, ampak glede na to, da ob glavnem razpadu pri analizi TGA razpade več kot 98 % produkta, lahko to vez izključimo.
- Raztezanje vezi C-N ali tako imenovani amid III pas – v poliamidih se lahko pojavi šibkejši vrh v tem območju zaradi kombinacijskih vibracij (C-N raztezanje + N-H deformacija).
- Kristaliničnost oziroma urejenost PA6 – vzrok za ta vrh je lahko povezan z urejenostjo polimera.
- Si-O vibracije – ob prisotnosti silikonov. Naš vzorec je lahko kontaminiran zaradi silikonskih tesnil ali silikonske paste, ki smo jo nanegli na stičišča steklovine z namenom, da smo zmanjšali izgube zaradi sublimacije 1,6-diaminoheksana.

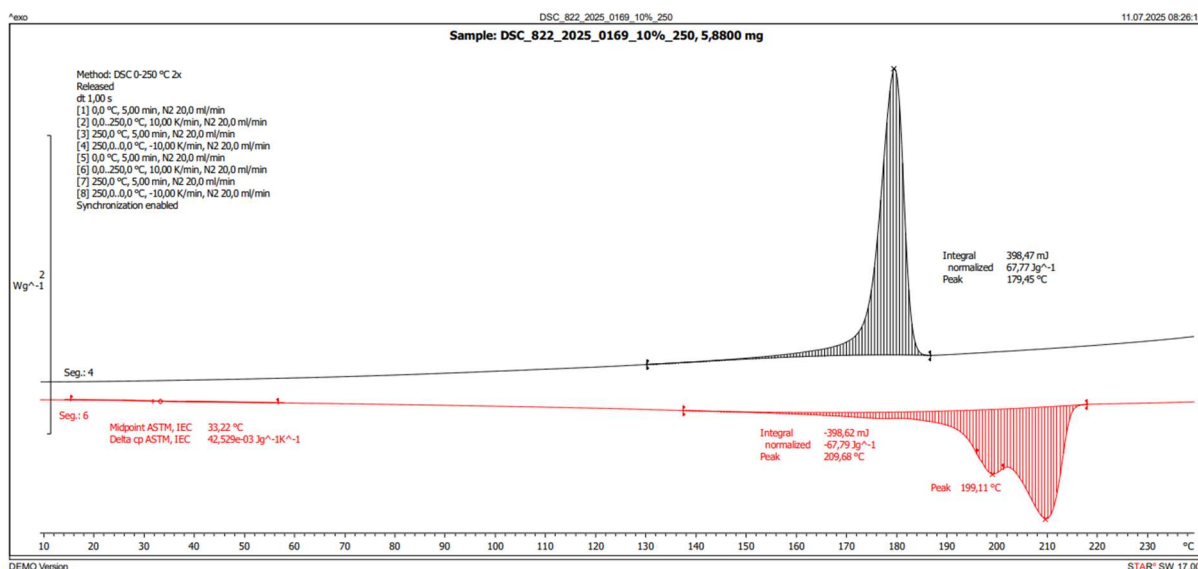
Če je vrh pri 1100 cm⁻¹ izrazit in kombiniran z drugimi pasovi, ki niso značilni za poliamide, kot je npr. širok -OH pas pri ~3400 cm⁻¹ ali C-O pas pri ~1200 cm⁻¹, lahko gre za hidrolizo polimera ali prisotnost dodanih snovi.

Če je vrh šibek in se ujema z znanimi pasovi PA6, gre verjetno za amid III ali urejenost poliamida.

4.2 Rezultati DSC

Kot rezultat DSC smo dobili krivuljo, iz katere lahko odčitamo temperaturne prehode. Ker je PA6 delno kristaliničen material, smo pričakovali, da bosta na krivulji segrevanja vidna dva prehoda, in sicer temperatura steklastega prehoda (~ 68 °C) in temperatura tališča (med 210 in 220 °C). Na krivulji ohlajanja pa smo pričakovali en prehod, in sicer temperatura kristalizacije (med 170 in 190 °C). Kot rezultat meritve smo vzeli krivuljo prvega ohlajanja (segment 4 – črna krivulja) in krivuljo drugega segrevanja (segment

6 – rdeča krivulja). Na krivulji segrevanja opazimo steklasti prehod in taljenje vzorca, na krivulji ohlajanja pa opazimo kristalizacijo vzorca. Na sliki 15 je predstavljen termogram DSC enega izmed vzorcev. Glavne rezultate meritve lahko vidimo tudi v tabeli 6.



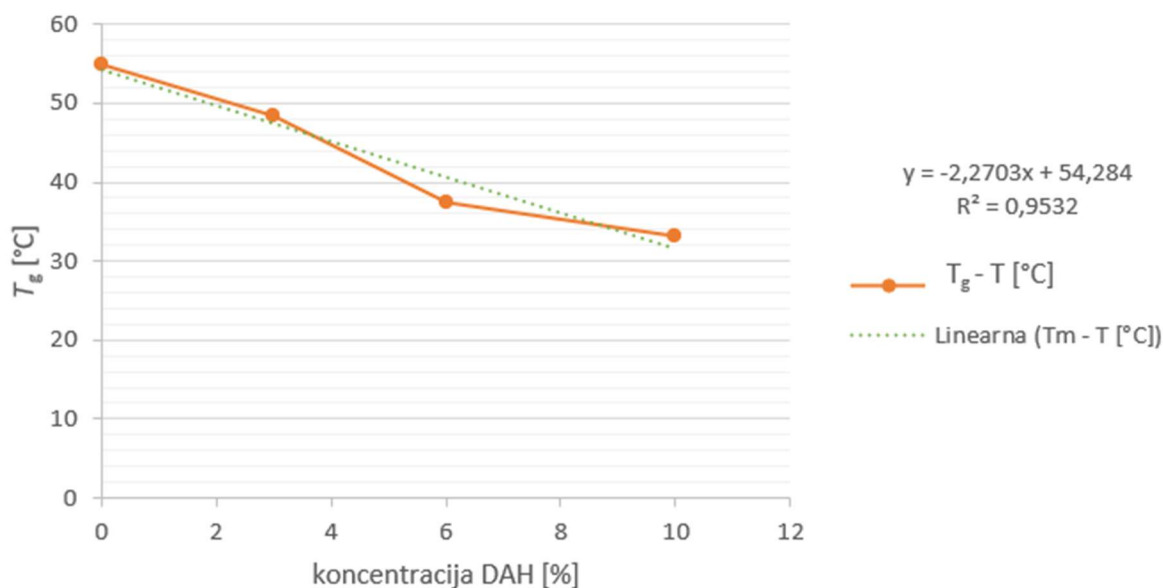
Slika 15: Termogram DSC produkta, sintetiziranega z 10 % amina pri 250 °C

Tabela 6: Rezultati DSC

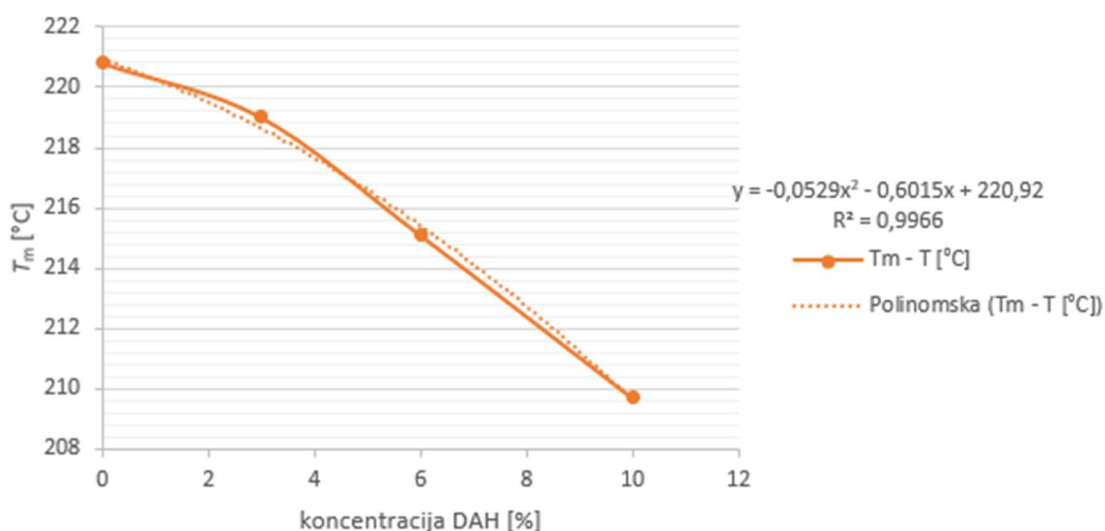
Vzorec	T_g		T_m		T_c	
	T [°C]	ΔC_p [mJ/gK]	T [°C]	ΔH [J/g]	T [°C]	ΔH [J/g]
1	54,9	66,7	220,8	-52,4	181,9	52,4
2	53,9	77,0	220,4	-58,6	179,9	58,6
3	48,4	65,3	219,0	-66,4	183,2	66,4
4	40,9	33,4	216,0	-70,4	185,6	70,4
5	37,5	28,6	215,1	-68,8	184,2	68,8
6	35,0	39,9	210,0	-67,4	179,4	67,4
7	33,2	42,5	209,7	-67,8	179,5	67,8

Pri analizi DSC produktov aminolize PA6 z različnimi koncentracijami DAH pri dveh različnih temperaturah smo opazili dva trenda:

- koncentracija DAH je vplivala na termične prehode pri segrevanju. Več kot je bilo DAH v reakcijski zmesi, nižja sta bili T_g in T_m . Temperatura steklastega prehoda pada linearno. To je grafično prikazano na spodnji sliki 16. Temperatura taljenja pada eksponentno, kar je grafično prikazano na sliki 17.



Slika 16: Vpliv koncentracije DAH na temperaturo steklastega prehoda



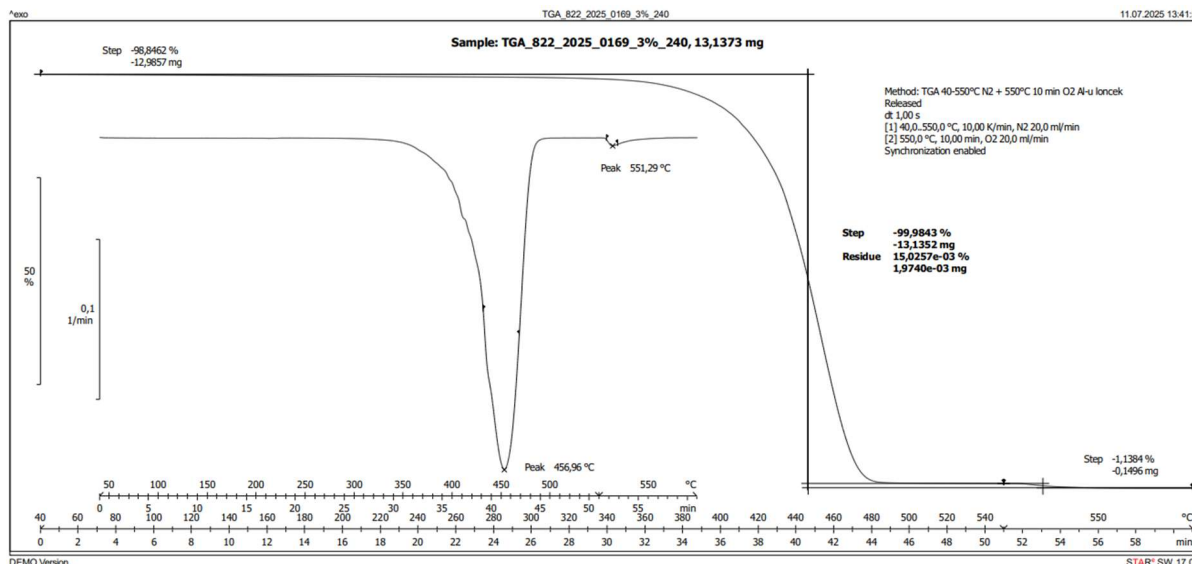
Slika 17: Vpliv koncentracije DAH na temperaturo taljenja

- temperatura aminolize prav tako vpliva na termične prehode. T_g ima pri isti koncentraciji in višji temperaturi nekoliko nižjo vrednost (2–6 $^{\circ}\text{C}$), kar je grafično prikazano na sliki 18. Prav tako pa to velja tudi za T_m , ampak so razlike v temperaturi manjše (0,4–1,6 $^{\circ}\text{C}$), kar je razvidno v tabeli 6.

4.3 Rezultati TGA

Pri TGA smo opazovali, kako se spreminja masa produkta pod vplivom temperature. S tem lahko določimo potek razpada in čistost produkta. Glede na to, da smo produkt po sintezi čistili, smo pričakovali, da bo produkt vseboval več kot 95 % PA6.

Vzorci smo segrevali od 40 °C do 550 °C s hitrostjo segrevanja 10 K/min v dušikovi atmosferi. Pri 550 °C smo vzorec še 20 min prepihovali s kisikom. Na sliki 18 je predstavljena krivulja meritve TGA. Rezultate vseh termogravimetričnih analiz lahko vidimo v tabeli 7.



Slika 18: Rezultati meritve TGA produkta, sintetiziranega s 3 % amina pri 240 °C

Tabela 7: Rezultati TGA

Vzorec	Glavni razpad		Izgorevanje ~ 550 °C	Ostanek
	T [°C]	W [%]	W [%]	W [%]
1	457,1	99,5	0,2	0,2
2	457,0	98,8	1,1	0,02
3	459,6	99,5	0,4	0,1
4	458,2	99,8	0,2	0,3
5	460,6	99,7	0,2	0,1
6	458,6	99,9	0,1	0,2
7	458,0	99,8	0,1	0,1

Rezultate meritve TGA lahko primerjamo glede na:

- Izgubo mase: vsi vzorci so pokazali visoko izgubo mase (> 99 %), kar kaže na skoraj popolno razgradnjo vzorcev. Ostanke so bili minimalni (0,02–0,34 %), kar nakazuje na nizko vsebnost anorganskih primesi, ki niso izgorele ob prisotnosti kisika. Tako nizek ostanek je v okviru napake instrumenta.
- Temperature razgradnje: glavne razgradnje so bile opažene med 457 in 461 °C. pri približno 550 °C opazimo, da je vzorec, kolikor ga je ostalo, v večini zgorel. Prvi vrh ustreza razgradnji poliamida, drugi pa oksidaciji ostankov v kisikovi atmosferi.
- Vpliv koncentracije in temperature: ni jasnega trenda vpliva koncentracije ali temperature na izgubo mase, iz česar lahko sklepamo na podobno razgradnjo produktov pri vseh pogojih.

4.4 Rezultati določevanja molskih mas

Rezultati merjena viskoznosti so zapisani v tabeli 8.

Tabela 8: Rezultati določanja molskih mas

Vzorec	1	3	5	6	7
Pretočni čas [s]	357,94	173,13	139,13	128,63	127,78
Relativna viskoznost η_{rel}	3,51	1,68	1,34	1,23	1,23
Intrinzična viskoznost $[\eta]$ [mL/g]	158,3	56,8	30,7	21,4	21,4
Molska masa M [g/mol]	340 000	68 000	28 000	16 000	16 000

Rezultati se razlikujejo od rezultatov, dobljenih z izračunom, ker so vrednosti konstant K in a za ta sistem različne. Zato smo se odločili, da vzamemo vrednosti, ki nam jih je podal program za izračun molskih mas v podjetju AquafilSLO.

Pri meritvi je lahko prišlo do manjše napake, saj na viskoznost raztopine vpliva več faktorjev, kot npr. dolžina molekul, prisotnost drugih snovi v vzorcu itd. Do napake je lahko prišlo predvsem zato, ker je poliamid 6 higroskopičen in je verjetno nase vezal manjšo količino vlage iz zraka. Do napake lahko pride tudi zaradi človeškega faktorja, saj pretočni čas merimo s štoparico. Napako smo zmanjšali tako, da je vse meritve opravljala ena oseba.

Na podlagi rezultatov merjenja viskoznosti lahko ugotovimo, da razlika v temperaturi 10 °C ne vpliva na dolžino verig, saj sta bili viskoznost in s tem molska masa enaki. Razlika se vidi pri koncentraciji DAH v reakcijski zmesi – več kot je bilo prisotnega DAH, manjša je molska masa, krajše so molekule. Opazimo lahko tudi, da material ne degradira ob štiriurnem mešanju pri 250 °C, ampak se verige združijo, saj ima PA6 podjetja AquafilSLO relativno viskoznost okrog 2 (molska masa ~ 113 000 g/mol), naš produkt pa ima vrednost relativne viskoznosti 3,51.

5 SKLEP

Rezultati diplomske naloge so pokazali, da aminoliza PA6 z DAH poteka uspešno pri obeh temperaturah (240 °C in 250 °C), ne glede na koncentracijo amina. Vrednosti pH vodne raztopine, v kateri smo dispergirali zmleti produkt, so visoke (med 7 in 13), kar nakazuje prisotnost amina, ki ni reagiral, vendar smo ga uspešno odstranili s postopkom čiščenja.

Analize FTIR produktov so potrdile, da se kemijska struktura polimera pri reakciji ni bistveno spremenila. Meritve DSC so razkrile značilne temperaturne prehode: taljenje (210–220 °C), steklast prehod (33–55 °C) in kristalizacija (179–186 °C), kar potrjuje delno kristalinično naravo produktov. Temperatura taljenja z manjšanjem koncentracije pada, temperatura steklastega prehoda pa z manjšanjem koncentracij narašča. Analize TGA so pokazale, da se večina vzorcev razgradi pri okoli 450 °C, kar pomeni visoko termično stabilnost. Meritve viskoznosti in določanje molekulskih mas pa so nas nekoliko presenetili, saj je material, ki mu nismo dodali DAH, imel daljše verige od izvirnega materiala. Pričakovali smo degradacijo materiala, saj je bil material štiri ure izpostavljen temperaturi 250 °C. Ostali rezultati so bili v skladu s pričakovanji. Najkrajše verige in s tem najnižjo vrednost relativne viskoznosti sta imela produkta, sintetizirana z 10 % DAH. Dobili smo eksponentno padajoči graf.

Ugotovili smo, da hipoteze, ki smo si jih postavili pred pričetkom eksperimentalnega dela, delno držijo. Ugotovili smo, da aminoliza PA6 z DAH vodi do razcepitve verig in nastanka polimerov z manjšo molekulsko maso, ki so zaključeni z aminoskupinami, kar smo predvidevali že pred pričetkom. Potrdimo lahko tudi to, da reakcijski pogoji občutno vplivajo na lastnosti končnega produkta, saj se razlika v temperaturnih prehodih spreminja s spreminjanjem koncentracije dodanega amina. Ovržemo pa lahko hipotezo, da modificirani PA6 kaže višjo vrednost temperature steklastega prehoda, tališča itd. oziroma boljšo stabilnost polimera pri višjih temperaturah v primerjavi z izvirnim polimerom, saj so temperature prehodov nekoliko nižje.

Eksperimentalno smo potrdili, da je aminoliza PA6 z DAH učinkovita metoda za razgradnjo poliamidov, pri čemer so nastali produkti primerni za nadaljnjo uporabo. Prihodnje raziskave bi se lahko osredotočile na optimizacijo reakcijskih pogojev, kot so podaljšanje reakcijskega časa, širše temperaturno območje in karakterizacija mehanskih lastnosti produktov in PA6.

SEZNAM LITERATURE IN VIROV

- [1] L. Zheng, M. Wang, Y. Li, Y. Xiong, C. Wu, Recycling and Degradation of Polyamides, *Molecules* 29 (2024) 1742. <https://doi.org/10.3390/molecules29081742>.
- [2] R. Prajapati, K. Kohli, S. Maity, B. Sharma, Potential Chemicals from Plastic Wastes, *Molecules* 26 (2021) 3175. <https://doi.org/10.3390/molecules26113175>.
- [3] N. Gama, J. Araújo, B. Godinho, A. Ferreira, A. Barros-Timmons, Solvolysis of Nylon: A Pathway to Sustainable Recycling and Circular Economy, *Sustainability* 16 (2024) 9725. <https://doi.org/10.3390/su16229725>.
- [4] U.N. Ndagano, L. Cahill, C. Smullen, J. Gaughran, S.M. Kelleher, The Current State-of-the-Art of the Processes Involved in the Chemical Recycling of Textile Waste, *Molecules* 30 (2025) 299. <https://doi.org/10.3390/molecules30020299>.
- [5] K.J. Saunders, Polyamides and related polymers, in: *Organic Polymer Chemistry*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1973: pp. 175–202. https://doi.org/10.1007/978-94-017-2504-0_9.
- [6] M. Kohutiar, L. Kakošová, M. Krbata, R. Janík, J.J. Fekiač, A. Breznická, M. Eckert, P. Mikuš, Ľ. Timárová, Comprehensive Review: Technological Approaches, Properties, and Applications of Pure and Reinforced Polyamide 6 (PA6) and Polyamide 12 (PA12) Composite Materials, *Polymers (Basel)* 17 (2025) 442. <https://doi.org/10.3390/polym17040442>.
- [7] M. Barczewski, A. Hejna, J. Andrzejewski, J. Aniśko, A. Piasecki, A. Mróz, Z. Ortega, D. Rutkowska, K. Sałasińska, The Recyclability of Fire-Retarded Biobased Polyamide 11 (PA11) Composites Reinforced with Basalt Fibers (BFs): The Influence of Reprocessing on Structure, Properties, and Fire Behavior, *Molecules* 29 (2024) 3233. <https://doi.org/10.3390/molecules29133233>.
- [8] Kat de Naoum, What to Know About Polyamide and How It's Used, *Xometry* (2023). <https://www.xometry.com/resources/materials/polyamide/> (accessed September 19, 2025).
- [9] Nylon 6 vs Nylon 6/6: What's the difference, 2021. <https://www.copeplastics.com/knowledge-base/blog/nylon-6-vs-nylon-6-6-whats-the-difference/> (accessed September 19, 2025).
- [10] M. Varghese, M.W. Grinstaff, Beyond nylon 6: polyamides *via* ring opening polymerization of designer lactam monomers for biomedical applications, *Chem Soc Rev* 51 (2022) 8258–8275. <https://doi.org/10.1039/D1CS00930C>.
- [11] Hexamethylenediamine, *PubChem* (2025). <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Hexamethylenediamine> (accessed September 19, 2025).
- [12] I.A. Ignatyev, W. Thielemans, B. Vander Beke, Recycling of Polymers: A Review, *ChemSusChem* 7 (2014) 1579–1593. <https://doi.org/10.1002/cssc.201300898>.

- [13] N. Castanha, F.B.H. Dantas, L. Marangoni Júnior, Mechanical recycling of polyamides: a review, *Trends Food Sci Technol* 162 (2025) 105107. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2025.105107>.
- [14] Mehansko recikliranje, *Ultrapolymers* (2025). <https://ultrapolymers.com/sl-SI/trajnost/mehansko-recikliranje> (accessed July 18, 2025).
- [15] Kemično recikliranje, *Recycle Label* (2025). <https://www.rlabel.org/sl/geridonususum-uygulamalari/kimyasal-geri-donusum/> (accessed July 18, 2025).
- [16] H.H. Shah, M. Amin, A. Iqbal, I. Nadeem, M. Kalin, A.M. Soomar, A.M. Galal, A review on gasification and pyrolysis of waste plastics, *Front Chem* 10 (2023). <https://doi.org/10.3389/fchem.2022.960894>.
- [17] 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>.
- [18] 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>.
- [19] S. Saleh Alghamdi, S. John, N. Roy Choudhury, N.K. Dutta, Additive Manufacturing of Polymer Materials: Progress, Promise and Challenges, *Polymers (Basel)* 13 (2021) 753. <https://doi.org/10.3390/polym13050753>.
- [20] Testna metoda infrardeče Fourierjeve transformacije (FTIR), *Eurolab* (2025). <https://www.kalite.com/sl/eurolab/fourier-donusumu-kizilotesi-ftir-spektroskopisi-test-yontemi> (accessed July 18, 2025).
- [21] Database of ATR-FT-IR spectra of various materials, *Institute of Chemistry University of Tartu* (2025). <https://spectra.chem.ut.ee/textile-fibres/polyamide/> (accessed July 18, 2025).
- [22] Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), *Eurofins EAG Laboratories* (2025). <https://www.eag.com/techniques/spectroscopy/fourier-transform-infrared-spectroscopy-ftir/> (accessed July 18, 2025).
- [23] K. Kodre, S. Attarde, P. Yendhe, R. Patil, V. Barge, Research and Reviews: *Journal of Pharmaceutical Analysis Differential Scanning Calorimetry: A Review*, 2014.
- [24] C. Leyva-Porras, P. Cruz-Alcantar, V. Espinosa-Solís, E. Martínez-Guerra, C.I. Piñón-Balderrama, I.C. Martínez, M.Z. Saavedra-Leos, Application of differential scanning calorimetry (DSC) and modulated differential scanning calorimetry (MDSC) in food and drug industries, *Polymers (Basel)* 12 (2020). <https://doi.org/10.3390/polym12010005>.

-
- [25] Differential Scanning Calorimeter, Shimadzu Excellence in Science (2024). https://www.shimadzu.com/an/service-support/technical-support/thermal/overview/whatis_dsc.html (accessed July 21, 2025).
- [26] S. Kolawole, A. Danladi, U. Semo Ishiaku, B. Dauda, S.A. Kolawole, A. Danladi, U.S. Ishiaku, B.M. Dauda, Thermogravimetry Analysis of Epoxy and Unsaturated Polyester Filled with Some Agricultural Waste of Dates Palm (*Phoenix dactylifera*) and African Elemi (*Canarium shweinfurthii*) Part... Thermogravimetry Analysis of Epoxy and Unsaturated Polyester Filled with Some Agricultural Waste of Dates Palm (*Phoenix dactylifera*) and African Elemi (*Canarium shweinfurthii*) Particulate Composites, 2019. <http://www.sdiarticle3.com/review-history/51213>.
- [27] N. Saadatkhan, A. Carillo Garcia, S. Ackermann, P. Leclerc, M. Latifi, S. Samih, G.S. Patience, J. Chaouki, Experimental methods in chemical engineering: Thermogravimetric analysis—TGA, *Can J Chem Eng* 98 (2020) 34–43. <https://doi.org/10.1002/cjce.23673>.

SEZNAM SLIK

Slika 1: Kemijska struktura poliamida 6 [8]	3
Slika 2: Kemijska struktura 1,6-diaminoheksana [11]	3
Slika 3: Deleži recikliranega plastičnega odpada [12]	4
Slika 4: Spekter FTIR za poliamid 6 [21]	7
Slika 5: Primer krivulje DSC (PET) [25]	8
Slika 6: Primer krivulje TGA [26]	9
Slika 7: Eksperimentalna postavitve za aminolizo	12
Slika 8: Sublimirani amin na vrhu vratu reaktorja	15
Slika 9: Strjeni produkt na mešalu	15
Slika 10: pH prvega produkta, merjenega s pH lističi	16
Slika 11: Meritev viskoznosti v podjetju AquafilSLO.	18
Slika 12: Spektri FTIR vseh vzorcev	19
Slika 13: Spekter FTIR produkta z 10 % amina pri 240 °C	20
Slika 14: Spekter FTIR z vidnim vrhom pri 3700 cm ⁻¹	21
Slika 15: Termogram DSC produkta, sintetiziranega z 10 % amina pri 250 °C	22
Slika 16: Vpliv koncentracije DAH na temperaturo steklastega prehoda	23
Slika 17: Vpliv koncentracije DAH na temperaturo taljenja	23
Slika 18: Rezultati meritve TGA produkta, sintetiziranega s 3 % amina pri 240 °C	24

SEZNAM TABEL

Tabela 1: Zatehte reaktantov za izvedbo aminolize	13
Tabela 2: Oznake vzorcev glede na pogoje aminolize	16
Tabela 3: Zatehtane mase produktov aminolize za določanje molskih mas.....	18
Tabela 4: Značilni vrhovi analize FTIR za PA6.....	19
Tabela 5: Rezultati FTIR	20
Tabela 6: Rezultati DSC	22
Tabela 7: Rezultati TGA	24
Tabela 8: Rezultati določanja molskih mas	25

SEZNAM UPORABLJENIH KRATIC

PA6 - poliamid 6

DSC - diferenčna dinamična kalometrija

TGA - termogravimetrična analiza

FTIR - infrardeča spektroskopija s Fourierovo transformacijo

ISO - International Organization for Standardization

DAH - 1,6-diaminoheksan

ATR - tehnika oslabljen popolne odbojnosti

IR - infrardeča

EAG - baza s spektri FTIR

SEZNAM UPORAVLJENIH SIMBOLOV

% - odstotek

°C - stopinj celzija

K - kelvin

cm-1 - centimeter na minus ena

mW - milivat = gm²/s³

mg, g - milligram, gram

min - minuta

s - sekunda

J - joule = kgm²/s²

mol - mol

mL, dL - mililiter, deciliter