

# **Stárnutí EVS kopolymeru ve vodní lázni**

Bc. Petra Trňáčková

---

Diplomová práce  
2011



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů  
akademický rok: 2010/2011

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Petra TRŇÁČKOVÁ**  
Osobní číslo: **T09618**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství polymerů**

Téma práce: **Stárnutí EVS kopolymeru ve vodní lázni**

Zásady pro vypracování:

- (1) Vypracovat rešerši na téma termální frakcionace polymerů
- (2) Katalyzovaný i nekatalyzovaný EVS kopolymer bude síťován a stárnut ve vodní lázni. Různá síťovací kinetika kopolymerů může mít vliv na morfologii, jako i na chemické vlastnosti způsobené síťováním a stárnutím. Tento fakt je umocněn i tím, že nekatalyzovaný kopolymer na rozdíl od katalyzovaného neobsahuje antioxidant.
  - Morfologie bude sledována pomocí DSC metodou termální frakcionace a pomocí širokouhlé rentgenové difrakce (WAXS).
  - Chemická změny budou sledované metodou FTIR.
  - Podle vhodnosti se bude u kopolymerů zjišťovat obsah gelu extrakční metodou.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

**MÜLLER, A., J., ARNAL, M., L.;** Thermal fractionation of polymers; *Progress in polymer science*; 2005; p. 559-603.

**MONRABAL, B., ROMERO, L., MAYO, N., SANCHO-TELLO, J.;** Advances in crystallization elution fractionation; *Macromol. Symp. Journal*; 2009; p. 14-24.

**WOLF, B., KENIG, S., KLOPSTOCK, J., MILTZ, J.;** Thermal fractionation and identification of low-density polyethylenes; *Journal of applied polymer science*; 1996; Vol. 62; p. 1339-1345.

**GOEDE, E., MALLON, P., PASCH, H.;** Fractionation and analysis of an impact Poly(propylene) copolymer by TREF and SEC-FTIR; *Macromolekular materials and Engineering*; 2010; p. 366-373.

Vedoucí diplomové práce:

**Ing. Miroslav Pastorek**

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce:

**11. února 2011**

Termín odevzdání diplomové práce:

**30. května 2011**

Ve Zlíně dne 11. února 2011

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.  
*ředitel ústavu*

## PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby <sup>1)</sup>;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 <sup>2)</sup>;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 <sup>3)</sup> odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně .....

.....

<sup>1)</sup> zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

<sup>2)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

<sup>3)</sup> zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výtěžku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlíží k výši výtěžku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce zkoumá změny v etylen – vinylsilanovém kopolyměru. Tyto změny jsou vyvolány dlouhodobým účinkem vodního prostředí. Ve vodném prostředí dojde k síťování a následnému stárnutí etylen – vinylsilanového kopolyměru. Důležitými parametry ovlivňujícími stupeň a rychlost síťování a konečnou morfologii kopolyměru jsou teplota, doba a vlhkost prostředí. Síťováním dochází v materiálu ke zlepšení mechanických vlastností a naopak stárnutím k nevratným změnám v morfologii a chemických vlastnostech. Etylen – vinylsilanový kopolymer je materiál podobný LDPE a používá se nejčastěji pro výrobu kabelových izolací a izolací vodičů. Vzorky byly připraveny vytlačením směsi EVS kopolyměru VISICO LE 4423 s katalytickou předsměsí AMBICAT LE 4476 v poměru 95:5 a po vytlačení byly nařezány na pásy a umístěny na určitou dobu do vodní lázně při teplotě vody 90 °C. Pro zjištění změn, které v materiálu nastaly v průběhu síťování a následného stárnutí byly použity metody: infračervená spektroskopie pro zjištění chemických změn, diferenciální snímací kalorimetrie pro sledování morfologie a mechanické tahové zkoušky pro zjištění změn v tuhosti a pevnosti materiálu.

**Klíčová slova:** síťovaný polyetylen, EVS kopolymer, infračervená spektroskopie, diferenciální snímací kalorimetrie, mechanické tahové zkoušky.

## **ABSTRACT**

Master thesis investigates changes in ethylene- vinylsilane copolymer. These changes are caused by a long-term effect of aqueous environment. In the aqueous environment, crosslinking and consequent aging of ethylene-vinylsilane copolymer occurs. Temperature, time and humidity are important parameters affecting the degree and rate of crosslinking, as well as final morphology of the copolymer. Crosslinking improves mechanical properties in the material and, on the contrary, aging leads to irreversible changes in morphology and chemical properties. Ethylene-vinylsilane copolymer is the material similar to LDPE, and it is used mostly for production of cable insulation and conductors. Samples were prepared by extruding a mixture of EVS copolymer VISICO LE 4423 with catalytic masterbatch AMBICAT LE 4476 in the ratio 95:5 and after extruding, the samples were cut into strips and subsequently placed to water bath at temperature of 90 °C for certain time. Several methods have been used for determination of changes in the material during crosslinking and subsequent aging, namely infrared spectroscopy for detection of chemical changes, differential scanning calorimetry for following the morphology and mechanical tensile tests for detection of changes in stiffness and toughness.

**Keyword:** crosslinked polyethylene, EVS copolymer, infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, mechanical tensile tests.

Na tomto místě bych velice ráda poděkovala především svému vedoucímu diplomové práce Ing. Miroslavu Pastorkovi za odborné vedení při měření v experimentální části práce, za konzultace, cenné rady, pomoc a připomínky při zpracování jak teoretické části práce, tak experimentální.

Dále bych chtěla poděkovat paní laborantce Ivě Macíkové za velkou pomoc s experimentem a Ing. Ondřeji Rudolfovi za pomoc při analýze vodního výluhu.

A v neposlední řadě patří velké díky mé rodině za trpělivost, toleranci a podporu.

**Motto:**

*„ Nejsme tu proto, abychom se učili – učíme se proto, abychom byli. ”*

*Pavel Kosorin*

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě výsledků, je – li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně

.....



## OBSAH

<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
<b>I TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
<b>1 KABELOVÉ IZOLACE</b> .....	<b>13</b>
<b>2 SÍŤOVANÝ POLYETYLEN</b> .....	<b>15</b>
2.1 SÍŤOVÁNÍ POMOCÍ PEROXIDŮ.....	16
2.2 SÍŤOVÁNÍ ZÁŘENÍM .....	16
2.3 SÍŤOVÁNÍ SILANOVÝMI SLOUČENINAMI.....	18
2.3.1 Polyetylen roubovaný vinylsilanem.....	19
2.3.1.1 Monosil – jednofázový proces.....	21
2.3.1.2 Sioplas – dvoufázový proces .....	22
2.3.2 Kopolymer etylenu a vinyl alkoxyasilanu .....	23
<b>3 TERMÁLNÍ METODY PRO HODNOCENÍ NADMOLEKULÁRNÍCH STRUKTUR POLYMERŮ</b> .....	<b>25</b>
3.1 DTA.....	26
3.2 DSC .....	26
3.3 TGA.....	29
3.4 TMA .....	29
<b>4 KRYSTALIZAČNÍ FRAKCIONACE POLYMERU</b> .....	<b>31</b>
4.1 KRYSTALIZACE .....	31
4.1.1 Krystalinita.....	33
4.2 OBECNÉ ROZDĚLENÍ NA ELUČNÍ A TEPELNÉ METODY .....	34
4.3 ELUČNÍ METODY FRAKCIONACE .....	35
4.3.1 TREF .....	35
4.3.2 CRYSTAF.....	37
4.4 TEPELNÁ FRAKCIONACE .....	37
4.4.1 Kroková krystalizace (SC).....	37
4.4.2 Samo - nukleace a chlazení (SSA).....	38
4.5 ROZDÍLY MEZI TREF, CRYSTAF A TEPELNOU FRAKCIONACÍ .....	41
<b>II PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>42</b>
<b>5 SYSTÉM LE4423 A AMBICAT LE 4476</b> .....	<b>43</b>
<b>6 PŘÍPRAVA VZORKŮ</b> .....	<b>44</b>
<b>7 MĚŘENÍ</b> .....	<b>46</b>
7.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE .....	46
7.2 DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE .....	47
7.3 MECHANICKÉ TAHOVÉ ZKOUŠKY .....	49
<b>8 VÝSLEDKY A DISKUSE</b> .....	<b>51</b>
8.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE .....	51
8.1.1 Analýza vodního výluhu .....	53
8.1.2 Analýza polymerních vzorků .....	56

8.2	DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE .....	59
8.3	MECHANICKÉ TAHOVÉ ZKOUŠKY .....	66
<b>ZÁVĚR</b>	.....	<b>71</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY</b>	.....	<b>73</b>
<b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK</b>	.....	<b>77</b>
<b>SEZNAM OBRÁZKŮ</b>	.....	<b>79</b>
<b>SEZNAM TABULEK</b>	.....	<b>81</b>
<b>SEZNAM SCHÉMAT</b>	.....	<b>82</b>
<b>SEZNAM PŘÍLOH</b>	.....	<b>83</b>

## ÚVOD

Polymery, jelikož jsou všeobecně špatnými vodiči elektrického proudu, mohou být využity na výrobu kabelových izolací. Nejpoužívanějšími typy z nich jsou různé druhy kaučuků, elastomery, fluoropolymery, polyvinylchlorid, polyetylen a další. Polyetylen díky tomu, že je jeden z nejvíce produkovaných polymerů na světě se širokým rozsahem použitelnosti, je materiál, který je výhodné různě modifikovat.

Modifikací polyethylenu dosahujeme všeobecně zlepšení některých fyzikálních vlastností, mezi které patří například tepelná odolnost, odolnost proti oděru a tvorbě trhlin a v neposlední řadě odolnost vůči povětrnostním vlivům. Této modifikace dosáhneme síťováním. Síťováním dojde k tomu, že původně lineární molekuly PE se propojí příčnými chemickými vazbami.

Jsou známé tři metody síťování a to: síťování peroxidy, zářením a nebo silanovými sloučeninami. Nejnovější metodou je právě síťování silanovými sloučeninami, což nám umožňuje bezradikálově síťovat nasycené polymery. Při tomto druhu síťování je důležitá přítomnost vody, která se rozptýlí do materiálu a díky tomu je schopný síťovat i za normálních podmínek, což činí tuto metodu ekonomicky výhodnější oproti ostatním technikám síťování.

Síťovaný polyetylen má kromě využití pro kabelové izolace i velký rozsah použitelnosti pro izolace potrubí, jak pro teplou, tak pro studenou vodu. Mimořádně důležitá vlastnost trubek ze síťovaného polyethylenu je vysoká odolnost proti šíření trhlin. Proto se polyetylen stává nejvíce používaným materiálem pro výrobu potrubí.

Jestliže je silanem síťovaný polyetylen vystaven po delší dobu vysoké teplotě, dojde u něj ke stárnutí. Toto stárnutí v materiálu způsobí nevratné, avšak pozorovatelné změny. Pokud materiál obsahuje katalyzátor a antioxidant, pak díky katalyzátoru u něj dochází k urychlení síťování, což se projeví výraznými změnami morfologie a chemickými změnami a antioxidant zabraňuje termooxidačnímu stárnutí. Proto, díky antioxidantu, materiál nestárne tak výrazně jako materiál bez antioxidantu. Tyto změny v morfologii je možné sledovat například pomocí termální frakcionace a pomocí infračervené spektroskopie sledujeme chemické změny v materiálu.

## **I. TEORETICKÁ ČÁST**

## 1 KABELOVÉ IZOLACE

Jedna z prvních elektrických izolací byla použita pro telegrafní dráty v roce 1795. Později, v roce 1848, byla použita pro izolaci telegrafních drátů gutaperča, což je druh gumy velice podobný kaučuku. Gutaperča byla také použita na podmořské kabely odolné proti vlhkosti [1].

Dnes se jako syntetické izolační materiály používá nejčastěji přírodní kaučuk, butadien - styrenový kaučuk, butylenový kaučuk, nitrilový kaučuk, chloroprenový kaučuk, chlorosulfonovaný a chlorovaný PE, etylen - propylenové elastomery, PE, silikonové polymery, polyvinylchlorid, fluoropolymery, polyvinyliden fluorid a termoplastické elastomery [1].

Existují dva typy kabelů. Kabely napájecí a kabely telekomunikační. Napájecí kabely jsou nejčastěji vyráběny pomocí sítování. Napájecí kabely se klasifikují buď podle typu použitého polymeru nebo podle elektrického napětí. Dle použitého typu polymeru dělíme kabely na vyrobené z polyvinylchloridu, XLPE a elastomeru. Dle elektrického napětí dělíme kabely na nízko, středně, vysoce a velmi vysoce napěťové [2].

Napájecí kabely jsou používány k přenosu elektrické energie z elektráren, která je vytvářena pro finální aplikace, jako je její použití a spotřeba. Za aplikační a speciální vlastnosti jsou považovány: retardéry hoření, ohnivzdorné přísady, radiačně odolné přísady, podmořské kabely odolné vlhkosti a další.

Nejpoužívanějšími polymery pro kabelový průmysl jsou: XLPE – sítovaný polyetylen, silanem sítovaný polyetylen, etylen – propylenová pryž (EPR), etylen - propylenová pryž (EPDM), silikonové pryže. Dále se pro izolace používá PVC, nejčastěji pro pokovování a opláštění kabelů. Etylen - vinylacetátový kopolymer (EVA), etylen - etylakrylát (EEA), etylen-butylakrylát (EBA) jsou používány jako polovodivé vrstvy (stínící a chránící izolace) a pro opláštění nehalogenovanými retardéry hoření. Dále to mohou být elastomery jako například chlórsulfonovaný polyetylen (CSM), akrylonitril butadienová pryž (NBR), které se používají stejně jako PVC pro pokovování a opláštění kabelů [2].

Zesíťované polymery vykazují obvykle lepší mechanické a elektrické vlastnosti než termoplastické polymery a kaučuky. Zesíťované suroviny jsou lisovány při vysoké teplotě, tak jako termoplasty, ale na rozdíl od nich po vylisování dojde ještě k chemické přeměně ve vnitřní struktuře polymeru. Po této přeměně způsobené zesíťováním se vytvoří nevratné příčné vazby mezi polymerními řetězci, které je zafixují v uspořádání podobném síti (odtud termín zesíťování). Zesíťované polymery se už ani při vysokých teplotách netaví. Tato

vlastnost jim dovoluje dosáhnout (po krátkou dobu) i velmi vysoké vrcholové teploty v porovnání s provozní teplotou materiálu. Pokud jsou ale tyto materiály vystaveny extrémním teplotám po delší dobu, mohou degradovat a ztrácet své mechanické a elektrické vlastnosti.

Kabely, které mají izolaci z nezesíťovaného polyetyleny, jsou obecně málo používané, protože nízká provozní teplota 70 - 90 °C jejich použití velmi limituje. Naopak, upravené výrobky na bázi polyetyleny mají široké použití v oblasti plášťů pro ohnivzdorné kabely, a to obvykle v kombinaci s cennějšími surovinami (např. izolace ze silikonu).

Kabely vyrobené z XLPE umožňují vyšší provozní teploty 120 - 130 °C, s velmi vysokými krátkodobými vrcholy (> 200 °C) [3].

## 2 SÍŤOVANÝ POLYETYLEN

Fyzikální a mechanické vlastnosti dlouhých polymerních řetězců závisí na jejich chemické struktuře a pohyblivosti, ale také na spojování mezi sousedními molekulami. Tyto vlastnosti mohou ovlivňovat krystalinitu, tuhost ve skelném stavu, zapleteniny řetězců a vodíkovou vazbu. Extrémně důležitou formu takového intermolekulárního vázání představují příčné vazby reprezentující permanentní chemické vazby mezi původně samostatnými molekulami. Mohou se vyskytovat buď přímo z jednoho polymerního řetězce na druhý vázaného C - C vazbou nebo nepřímo přes krátký chemický řetězec jako v S - vazbě při vulkanizaci pryže [4].

Účinek takových vazeb závisí nejen na jejich hustotě a na chemické struktuře jednotlivých vazeb, ale také na molekulové pohyblivosti, morfologii a na distribuci těchto příčných vazeb. Distribuce příčných vazeb se přitom liší v krystalických oblastech a více flexibilních amorfních oblastech. Vhodné přísady (náplně), jako jsou například saze v pryži, mohou také hrát důležitou roli [4].

Mnoho z těchto fyzikálních vlastností ovlivněných hustotou příčných vazeb jsou také závislé na zapleteninách řetězců. Síťování může být provedeno u dlouhých polymerních řetězců s řadou chemických činidel, ale také vysoko - energetickým zářením, které má mnoho výhod [4].

Síťování polyetylenů má značný praktický význam. Rozšiřuje rozsah použití v aplikacích, kde je potřeba vyšších provozních teplot a zlepšuje mechanické vlastnosti polymeru. Jsou různé způsoby jak dosáhnout síťování polyetylenů [5].

Síťováním dosahujeme lepších vlastností materiálu. Mezi tyto vlastnosti patří například: odolnost vůči deformaci při působení tepla, odolnost k šíření trhlin, oděruvzdornost a odolnost vůči povětrnostním vlivům [6].

Polyetylen neobsahuje žádné reaktivní skupiny, tedy nemá funkční skupiny v řetězci, které by vedly k vytvoření trojrozměrné sítě, jako například v případě teplem tvrditelné pryskyřice. Síťovat tedy může pouze v případě, jsou – li do něj začleněny další komponenty. Nejběžnějším způsobem síťování je použití peroxidů. Druhým způsobem je síťování polyetylenů radiací a třetím typem je síťování silanovými sloučeninami [5, 7].

Elastomery jsou snadno deformovatelné materiály pomocí vnějších sil. Na rozdíl od termoplastů nemůže mít lineární či rozvětvený řetězec zesíťovaných polymerů přechod z tekutého stavu. Toto zvláště platí, když je hustota příčné vazby vysoká. V tuhých domé-

nách jsou fyzikální vazebné síly relativně silnější, než ve flexibilních doménách. A to proto, že vzájemná fyzikální spojení jsou rozhodující k síťování flexibilních domén. Tyto materiály se poté jeví jako termoplastické [8].

## 2.1 Síťování pomocí peroxidů

Peroxidy poskytují zdroj volných radikálů. Tyto volné radikály jsou schopné odštěpit vodík z hlavního polyetylenového řetězce, a tak vzniká volné radikální místo v polyetylenu. Tímto přenosem je možné zesíťovat dva polyetylenové řetězce [5].

Síťování pomocí peroxidů zahrnuje míchání polymeru s peroxidem během výrobního procesu a tvoření volných radikálů, které síťují polymerní řetězec, a i vytvoření síťované struktury během následného tepelného rozkladu [9].

Hlavním schématem (Schéma 1) tohoto typu síťování je generace primárních volných radikálů (A). Dochází k přesunu těchto radikálů na polymerní řetězec při současném odtržení vodíku (B), a vytvoření dvou polymerních radikálů k vytvoření nové vazby uhlík-uhlík (C) [9].

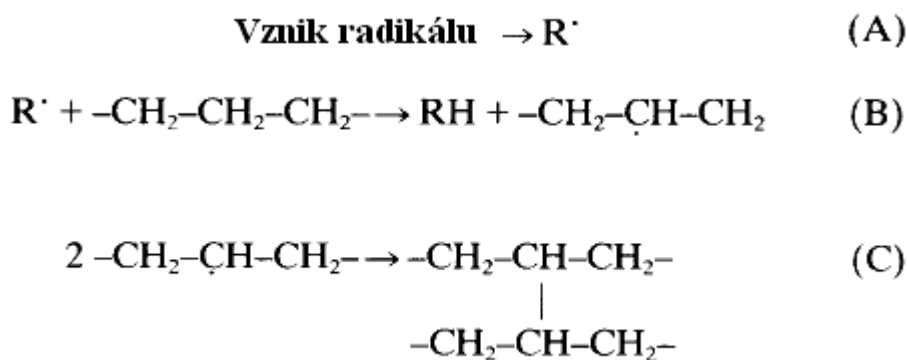


Schéma 1: Síťování pomocí peroxidů [9]

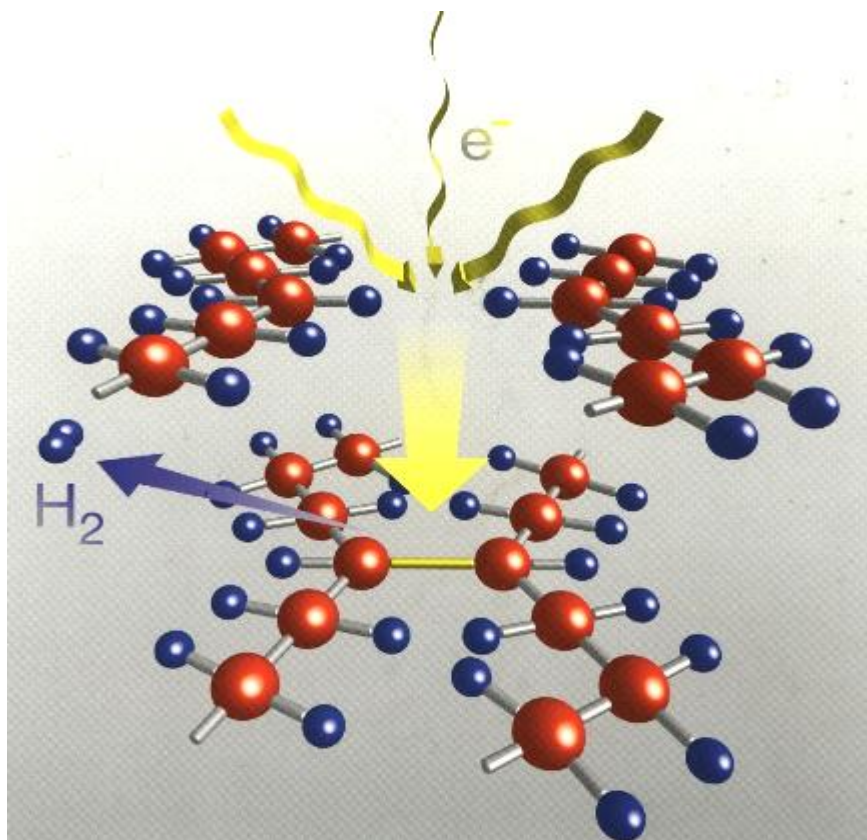
Jedna z nejběžnějších látek používaných pro síťování peroxidy je DCP [9].

## 2.2 Síťování zářením

V tomto případě je volný radikál v hlavním řetězci polyetylenu výsledkem ozáření elektronovým paprskem. Při ozařování polyetylenu nastává několik chemických reakcí,



především štěpné a síťovací. Jednoduchou síťovací reakci, ve které je zahrnuta i menší štěpící reakce můžeme vidět na Obrázku 1 [5, 6, 10].



Obrázek 1: Síťování radiací [10]

Hlavními faktory, na které by měl být brán zřetel při ozařování polymerních směsí, jsou: čistota složek polymerů, přítomnost jiných přísad a jejich koncentrace, jako jsou například antioxidanty. Dále přítomnost či nepřítomnost vzduchu nebo jiného plynu, teplota, dávka záření, zdroj záření, kterým může být buď gama, nebo elektronové záření a hlavně tloušťka vzorku [11].

Při síťování PE pomocí záření se používají tyto druhy záření:

- 1) UV- záření,
- 2) ultra - vysokofrekvenční energie,
- 3) elektronový paprsek,
- 4) gama záření.

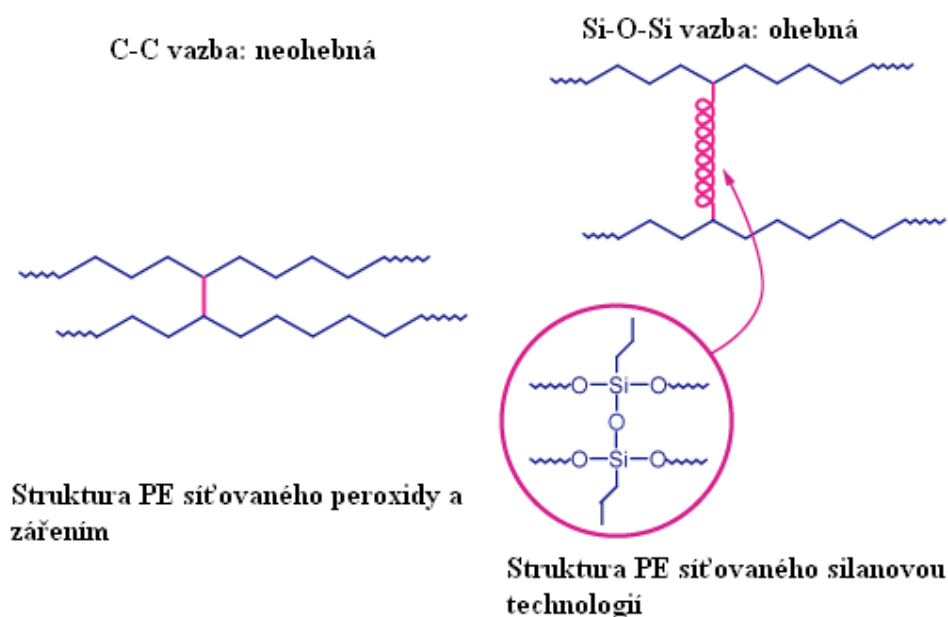
Nejpoužívanějšími zářeními jsou gama záření a elektronový paprsek [6].

### 2.3 Síťování silanovými sloučeninami

Zahrnuje roubování vinyltriethoxysilanu nebo vinyltrimetoxysilanu, který je nejpoužívanější, do polyetyleny s pomocí malého množství peroxidu jako radikálního iniciátoru následovaného silanovou hydrolyzou a silanolovou kondenzační reakcí.

Síťování probíhá mezi silanolovými skupinami a dochází k vytvoření siloxanové Si – O – Si struktury se ztrátou vody. Tato reakce je často urychlena přítomností organické směsi jako je DBTDL. Tato reakce vyžaduje přítomnost vody, která se musí rozptýlit do polymeru. Difúze vody je proto určující stupeň pro rychlost síťování [9].

Použití silanů nám zlepšuje flexibilitu a síťování. Silanem síťované polyolefiny jsou spojeny skrz Si - O – Si - vazbu, místo C - C vazby. Siloxanové vazby jsou méně tuhé než C - C - vazby a dávají flexibilitu zesíťovanému polymeru (Obrázek 2) [12].



Obrázek 2: Schéma síťování [12]

### 2.3.1 Polyetylen roubovaný vinylsilanem

Vinylsilan je používán pro síťování nepolárních a nereaktivních polymerů, jako je polyetylen a etylenové kopolymery vyžadující volný radikálový mechanismus (Schéma 2).

Obecně jsou vinylsilany roubovány organickým peroxidem, který se používá k iniciaci roubovací reakce. Proces roubování nastává v tavenině polyetylenu při určité teplotě, kdy se molekula peroxidu rozštěpí na dva radikály a tyto vzniklé radikály způsobí odtrhnutí vodíku z řetězce polyetylenu za vzniku makroradikálu [13].

Makroradikál v dalším kroku reaguje s nenasycenou vazbou vinyl alkoxy-silanu. Tímto způsobem dojde k navázání vinyl alkoxy-silanu na polyetylenový řetězec a radikál se přesune na vinylovou skupinu. Terminace této reakce nastává různými způsoby, většinou dochází k přenosu radikálu na další řetězec [9, 13].

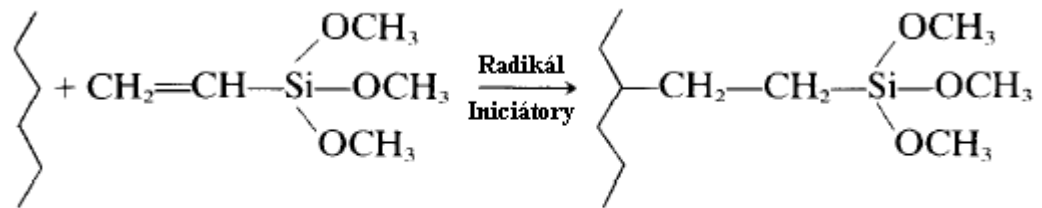
Vinylsilany (Obrázek 3) jsou také používány pro peroxidy a sírou vulkanizované sloučeniny.



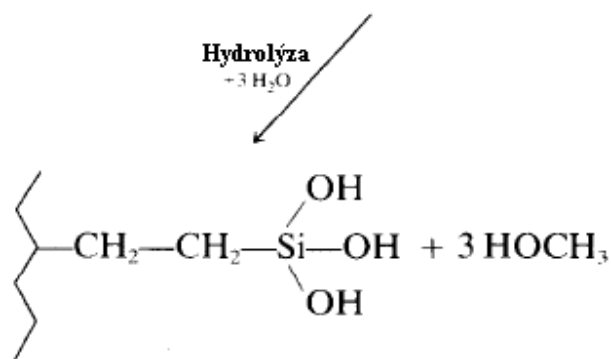
Obrázek 3: Molekula vinylsilanu  
[12]

Reaktivní funkce křemíku v silanech aktivuje samovolné tvoření silanolové vazby pomocí vody či vlhkosti. Tyto silanoly mohou kondenzovat, a tím vznikne vazba Si - O - Si vedoucí k síťování. Tyto reakce jsou obvykle katalyzovány organickými kovovými sloučeninami [12].

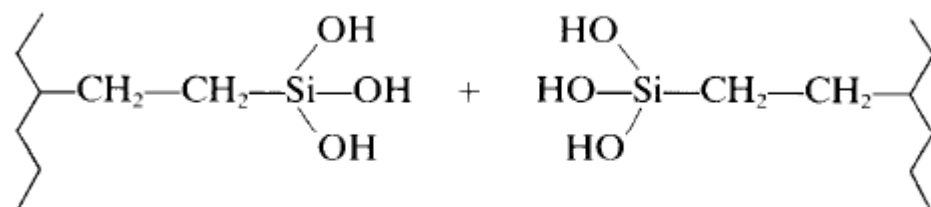
Reaktivita může být způsobena povahou kyslíkových skupin. Metoxy skupiny jsou více reaktivní než etoxy. Tyto pak mohou chemicky více reagovat s minerály (pokud je silan použit jako vazba či pojivo) nebo s ostatními silanovými částmi (pokud je silan užíván jako síťovací činidlo) [12].



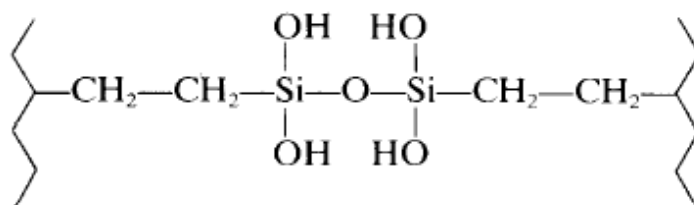
Polyetylen + Silan  $\longrightarrow$  Silanem síťovaný polyetylen



Vytváření silanolových skupin



$-\text{H}_2\text{O}$   $\downarrow$  Silanolová kondenzace  
s katalyzátorem DBTDL



Silanem síťovaný polyetylen

Schéma 2: PE roubovaný vinylsilanem [9]

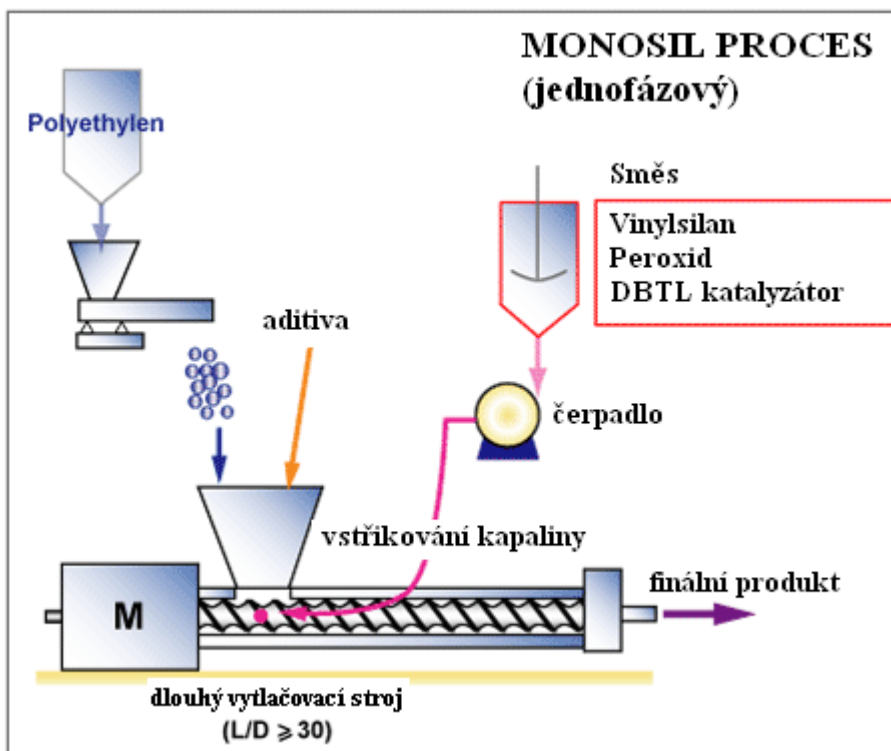
Síťování mění chemickou strukturu polyethylenu. Počáteční termoplast obsahuje lineární řetězce a je přeměněn na polymer se sítí s elastickými vlastnostmi pryže. Existují dvě metody pro síťování pomocí roubování vinylsilanem a to jednofázový proces Monosil a dvoufázový proces Sioplas [9, 12].

### 2.3.1.1 Monosil – jednofázový proces

Monosil proces zavádí pouze v jednom kroku směs vinylsilanu, peroxidu, antioxidantu a katalyzátoru do polyethylenu během konvenčního vytlačování (trubice nebo kabelu). Hotový výrobek je vytvrzen vlhkostí ve vodní lázni nebo parní sauně (Obrázek 4) [12].

Výhodou tohoto procesu je hospodárnost výroby a žádná dodatečná tepelná historie v PE [14].

Jednou z velkých nevýhod tohoto procesu je potřeba delšího vytlačovacího stroje, než je normálně používán pro termoplastické zpracování, a také je potřeba šnek se speciálně navrženým závitem. Mezi další nevýhody patří omezenost použitých přísad. Jisté stabilizátory, jako antioxidanty a retardéry hoření, mohou zasahovat do roubovací reakce, a proto je obtížné či nemožné použít je v Monosil procesu [14].



Obrázek 4: Monosil proces [12]

### 2.3.1.2 Sioplas – dvoufázový proces

Sioplas metoda využívá reaktivní vytlačování založené na roubování vinyl alkoxy-silanu na hlavní řetězec polyetylenů [14].

U sioplas procesu je v prvním kroku polyetylen roubován v přítomnosti směsi vinylsilanu a peroxidu za vzniku síťovaného polyetylenů. Materiál může být buď zpracován přímo, nebo uložen v suchých podmínkách až několik měsíců [12].

Ve druhém kroku, roubovaný polyetylen je smíchán na sucho s katalytickou předsměsí v klasickém vytlačovacím stroji při vytlačování [12].

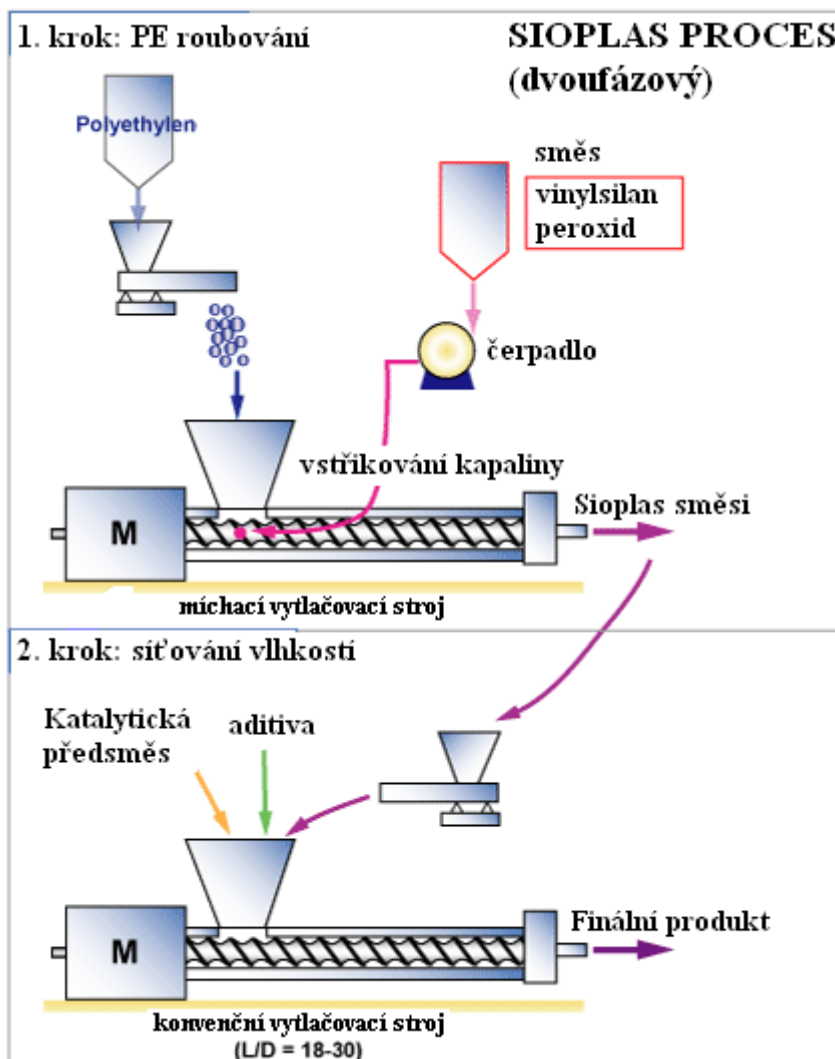
V separačním kroku, síťovací katalyzátor, nejčastěji používaný derivát cínu DBTDL a antioxidant jsou smíchány s polyetylenem v jedno či dvou - šnekovém vytlačovacím stroji [12].

Extrudát je většinu času chlazen ve vodní lázni, která poskytuje vlhkost nutnou pro síťování. Vlhkost je v materiálu limitující faktor, proto je používána horká lázeň či nízkotlaká pára pro urychlení síťování (Obrázek 5) [12].

Sioplas proces může být použit na téměř každý polymer, který obsahuje etylen v hlavním řetězci. EVA, EPR, CPE, EMA a mnoho jiných dovolujících přizpůsobit produkt pro konkrétní použití [14].

Výhodou tohoto procesu je široká použitelnost a lze použít výztuž [12].

K nevýhodám tohoto procesu patří, že z důvodů dvoufázového procesu je důležitým krokem kontrolování produkce kvůli zamezení znečištění materiálu. Další nevýhodou je, že může nastat předčasné síťování před druhou fází procesu [6, 12, 15, 16].



Obrázek 5: Sioplas proces [12]

### 2.3.2 Kopolymer etylenu a vinyl alkoxy silanu

V roce 1980 byl vyvinut systém síťování silanem, který používá etylen-vinyl silanový kopolymer (EVS) a hlavní skupinu katalyzátorů. Polymer je připraven kopolymerací etylenu s vinyltrimetoxysilanem a nepotřebuje další zpracování. Tento proces je řazen mezi vysokotlaké procesy [6, 17].

Kvůli zlepšení síťovacího účinku a vlastností výsledného materiálu, EVS kopolymer bývá upravován pomocí jiných komonomerů, jako je například butylakrylát a nebo metylakrylát. Tyto komonomery kvůli jejich hydrogenovému charakteru umožňují síťovací reakci EVS kopolymeru bez použití vlhkosti, která bývá při síťování používána [18].

Mezi jiné komonomery patří například vinylové estery jako je vinylacetát, vinylbutyrát, nenasycené aromatické monomery jako je styren a  $\alpha$  – metylstyren. Tyto monomery

mohou být přítomny v etylenovém kopolymeru v různých formách, například v náhodné, nebo v blokové formě [3].

Výhodou kopolymerů je, že zajišťují výbornou homogenní distribuci reaktivních silanových míst a vyhýbají se tak značnému použití peroxidu, který je potřebný v dalších PEX – b technologiích při roubování silanových sloučenin. Výsledný produkt nabízí lepší stabilitu procesu a vyšší čistotu [6, 19].

Silanové kopolymery se nejčastěji používají v nízko a středně napěťových kabelech jako izolace [6].



### 3 TERMÁLNÍ METODY PRO HODNOCENÍ NADMOLEKULÁRNÍCH STRUKTUR POLYMERŮ

Nadmolekulární strukturou se rozumí morfologie, která zahrnuje stupeň krystalizace, tvar krystalitů, jejich velikost, orientaci apod.

Stanovení chemické konstituce polymerů je založeno na analytických metodách běžných v oblasti nízkomolekulárních látek. Údaje o makrostruktuře řetězců (jejich délce, distribuci délek a větvení) se získávají měřením vlastností zředěných roztoků polymerů, čemuž zpravidla předchází rozdělení makromolekul podle délky a chemického složení, postupy frakčního srážení a rozpouštění, gelové permeační chromatografie apod. Informace o stupni zesíťování a vlastnostech sítě poskytuje analýza sol - gel, měření botnání a tuhosti gelu [20].

Základní metodou studia uspořádanosti v polymerních systémech je rentgenografie. Při dopadu rentgenových paprsků na soustavu atomů dochází k rozptylu a interferenci paprsků rozptýleného záření. Z difrakce záření X v oblasti velkých úhlů, tzv. širokoúhlé difrakce, lze získat obsah krystalického podílu, uložení atomů v základní krystalické buňce a její rozměry, hustotu krystalické fáze, odhad velikosti krystalitů a stupeň orientace polymeru [20].

Další metodou je termická analýza. Je entalpickou obdobou objemových měření. Nejjednodušší je metoda diferenciální termické analýzy. Při ní se měří rozdíl teplot  $\Delta T$  mezi vzorkem a referenční látkou, které jsou zahřívány společně v pícce, v níž je nařízen lineární vzestup teploty. Zaznamenává se rozdíl teplot jako funkce teploty vzorku.  $\Delta T$  je nenulové v těchto případech: 1) když ve vzorku probíhá chemická reakce, krystalizace nebo jiný exotermický děj, 2) ve vzorku probíhá endotermický děj (tání krystalů, endotermická reakce), 3) tepelná kapacita vzorku se náhle změní (vzroste jako při teplotě skelného přechodu). Metodicky výhodnější je diferenciální snímací kalorimetrie – DSC. Dává obecně informace o teplotě skelného přechodu  $T_g$ , teplotě krystalizace  $T_c$ , tání  $T_m$ , rozkladu  $T_d$ , závislosti  $c_p$  na teplotě a kvantitativní údaje o teplech fázových změn (plocha pod maximum). Umožňuje stanovit stupeň krystalizace pomocí zjištěné entalpie tání polymeru [20, 21].

Termálními metodami pro hodnocení nadmolekulární struktury jsou např.: DTA, TGA, TMA, DMA. Termická analýza zahrnuje skupinu technik, ve kterých jsou měřeny fyzikální vlastnosti látek jako funkce teploty. Látky jsou podrobeny řízenému teplotnímu

programu. V termogravimetrické analýze (TGA) je změna množství látky měřena jako funkce teploty. V diferenční termické analýze (DTA) je měřen rozdíl teplot mezi vzorkem a referenčním vzorkem, kdy jsou oba vystaveny stejné teplotě. DSC je spolehlivá metoda pro udržení stejné teploty jak u zkoumaného vzorku, tak i u referenčního vzorku [2, 22].

Studia tepelných vlastností roubovaných a zesíťovaných polymerů jsou naučné z různých hledisek. Tepelné vlastnosti odráží změny v krystalizaci, chování při tání, vlastnosti při toku a degradaci. Změna v tepelném chování závisí na povaze základního polymeru, stejně jako naroubovaného polymeru. Je to také ovlivněno způsobem roubování či síťování [2].

### 3.1 DTA

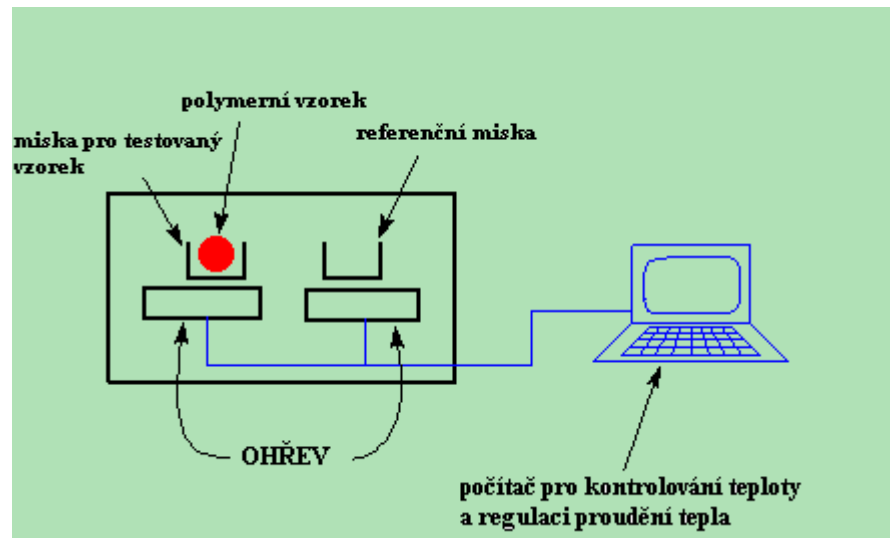
Diferenciální termální analýza je aplikována na měření teplotních rozdílů mezi zkoumaným vzorkem a referenčním vzorkem jako funkce teploty (nebo času). Tento rozdíl teplot nám ukazuje kvalitativní výměnu tepla. DTA je v poslední době více používaná než klasická kalorimetrie. DTA dovoluje použití charakteristických teplot ke stanovení a kvalitní výpovědi o ztrátě tepla při reakci. Další vývoj DTA vedl k zavedení DSC [23].

U DTA metody je vzorek polymeru a referenční vzorek zahřán souběžně v lineárním poměru. Každý vzorek má své vlastní teplotní snímání a zaznamenávající zařízení. Tepelně energetické změny (buď endotermní či exotermní), které se vyskytují během zahřívání, jsou zaznamenávány. Tento termogram nám měří chemické a fyzikální změny, které nastaly ve vzorku. Mezi tyto změny patří tavení, sublimace, skelná změna, přeměna na krystal a krystalizace [23].

### 3.2 DSC

Diferenciální snímací kalorimetrie je metoda používaná zejména ke studiu změny polymeru při zahřívání. Měří rozdíly mezi rychlostí tepelného toku zkoumaného vzorku k referenčnímu vzorku, přičemž jsou oba vzorky vystaveny kontrolovanému teplotnímu programu (Obrázek 6) [21, 23].

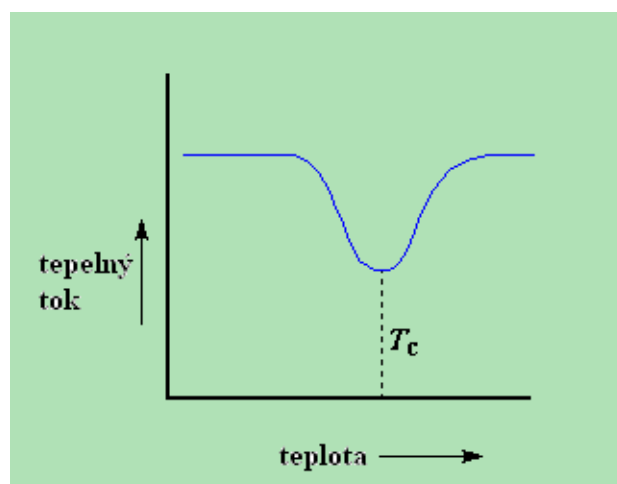
Tepelný děj, který se odehrává ve vzorku, můžeme vidět na křivce DSC jako odchylku. Buď má endotermický, nebo exotermický tvar. Závisí to na tom, zda více či méně dodáme energie do vzorku vztaženého k referenčnímu vzorku [24].



Obrázek 6: Schéma zařízení a princip metody DSC [21]

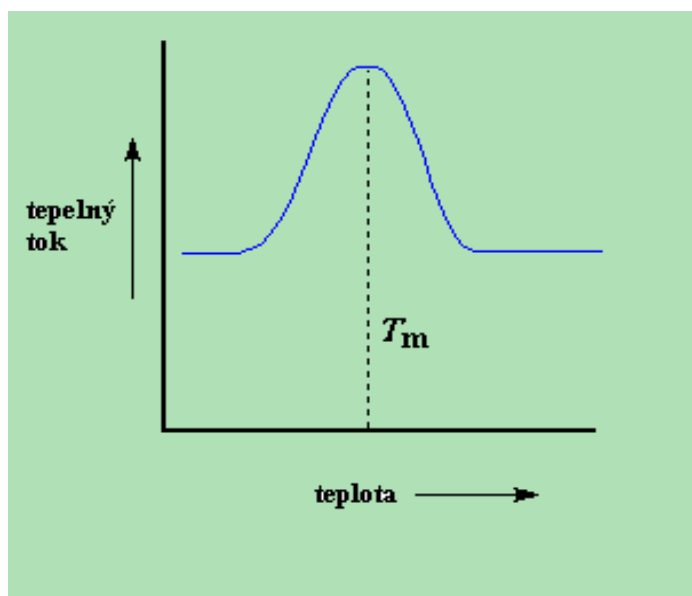
Podstatou DSC metody je ohřev testovaného a referenčního vzorku (standardu) konstantní rychlostí, registrace rozdílu tepelného příkonu pro vzorek a pro standard  $d\Delta H/dt$  [J/s], která je potřebná k udržení nulového teplotního rozdílu [21].

Nad teplotou, kdy dochází k přeměně na sklo, je polymer velmi proměnlivý. Může se kroutit a nikdy nezůstává v jedné pozici delší dobu. V okamžiku, kdy dospějeme ke správné teplotě, dodáme dostatečnou energii k přesunutí do daného uspořádání, které je nazýváno krystalické. Jakmile se polymer přemění na tuto krystalickou strukturu, uvolní teplo. Ve chvíli, kdy je toto teplo uvolněno, počítač kontroluje ohřívač pod pánvičkou se vzorkem. Na Obrázku 7 můžeme vidět pokles tepelného toku s rostoucí teplotou a umístění teploty krystalizace [21, 25].

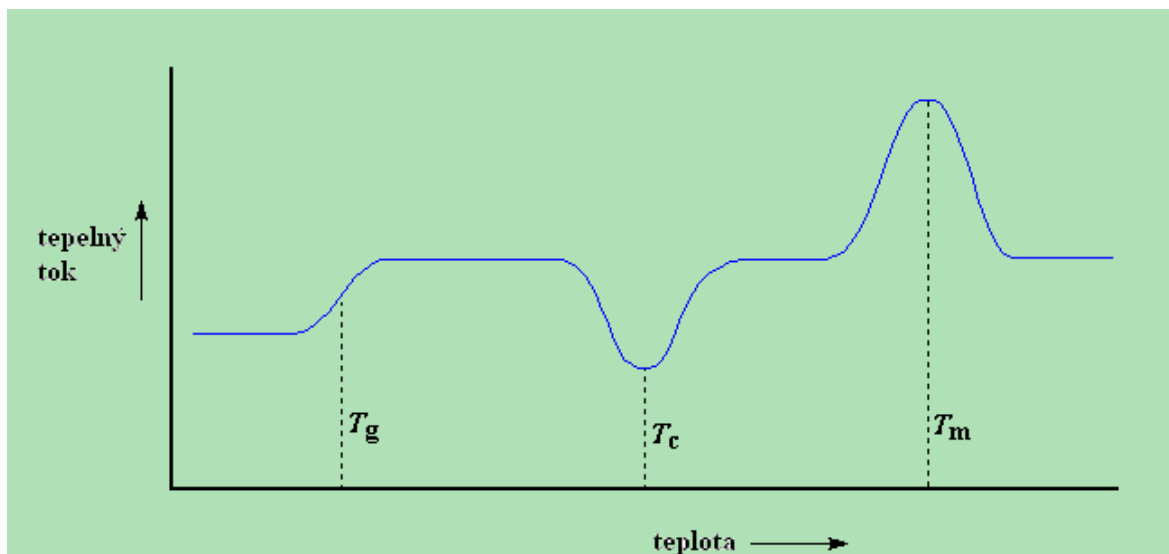


Obrázek 7: Krystalizace [21]

Teplu nám umožňuje tvoření krystalů polymeru, ale příliš mnoho tepla může být také nežádoucí. Jestliže budeme udržovat teplo polymeru okolo jeho  $T_c$ , nakonec dosáhneme další tepelné přeměny, nazývané tavení. Ve chvíli, kdy dosáhneme teploty tavení polymeru, či  $T_m$ , polymerní krystaly se začnou rozpadat, čili tát. Řetězce se odpojí z jejich nařízeného uspořádání a začnou volně rotovat. Když začnou polymerní krystaly tát, polymer musí absorbovat teplo. Tavení je přechod prvního řádu. To znamená, že když dosáhneme teploty tavení, teplota polymeru se nezvýší, až do doby než budou roztaveny všechny krystaly. To znamená, že ohřívač pod pánvičkou se vzorkem dává takové teplo, aby došlo k roztání krystalů, a musí toto teplo při stejné stoupající rychlosti dodat i referenčnímu vzorku. Tento jev je zobrazen na Obrázku 8, jako tání [21, 25].



Obrázek 8: Tání [21]



Obrázek 9: Všechny teploty společně v jednom grafu DSC [21]

U vzorků, které pomalu krystalizují a které byly při zpracování rychle zchlazeny, se může objevit při malém ohřevu exotermní minimum, které způsobuje dodatečná dokrystalizace nad  $T_g$ . Podmínkou této dokrystalizace je uvolnění pohyblivosti segmentů makromolekul, které zaujmají náhodilé konformace. K této dodatečné dokrystalizaci dochází mezi  $T_g$  a  $T_m$ , jak je vidět na Obrázku 9 [21, 24].

### 3.3 TGA

Termogravimetrická analýza nebo zkráceně termogravimetrie (TG nebo TGA) je termická analýza, která kvantitativně sleduje změnu hmotnosti (přírůstek, úbytek) vzorku. Při statickém uspořádání se posuzuje okamžitá hmotnost  $w$  v závislosti na čase  $t$  při konstantní teplotě (izotermní technika). Výsledkem měření je termogravimetrická křivka, která uvádí okamžitou hmotnost vzorku v závislosti na teplotě a čase. Tvar křivky je ovlivněn rychlostí ohřívání. Čím vyšší je rychlost ohřevu, tím užší je teplotní interval, ve kterém probíhá změna hmotnosti [22, 24].

### 3.4 TMA

Termomechanická analýza (TMA) měří deformaci při statickém nebo dynamickém zatížení v závislosti na čase nebo teplotě. Z této skupiny se někdy odstraňuje měření rozměrů vzorku, které se provádí při zanedbatelném zatížení. Na rozdíl od DMA je vzorek podroben konstantnímu zatížení. Vedle sledování expanze vzorku v závislosti na teplotě (dilatometrie), je možné např. sledovat penetraci jehly do kompaktního vzorku, která

umožní sledovat měknutí vzorku. U filmů nebo vláken může být sledována změna napětí při konstantní délce. TMA slouží k charakterizaci pevných látek, která je založena na měření změny výšky studovaného vzorku (expanze, kontrakce) v závislosti na teplotě, čase a vložené síle. Vzorek je umístěn v ochranném křemíkovém obale, buď do křemenné destičky, nebo křemenné mističky, podle použité metody. Tento obal zajišťuje ochranu proti slepení vzorku s měřícím zařízením – pecí. Pec bývá zpravidla vyrobena z korundové keramiky, teplotní program je zajišťován pomocí čidla a termočlánu umístěného v bezprostřední blízkosti vzorku. Při měření lze buď sledovat změnu výšky na teplotě při konstantní rychlosti ohřevu, nebo změnu výšky v závislosti na čase při konstantní teplotě [22, 24].

## 4 KRYSTALIZAČNÍ FRAKCIONACE POLYMERU

### 4.1 Krystalizace

Krystalická struktura vzniká snadno, pokud má makromolekula symetrickou stavbu, pravidelný a hladký řetězec a lineární tvar. Předpokladem je rovněž jejich dostatečná pohyblivost – konformace. Také se zvyšováním mezimolekulárních sil rostou předpoklady ke krystalizaci. Krystalizace polymerů probíhá znatelnou rychlostí teprve při značném podchlazení taveniny na teplotu mnohem nižší než je teplota tání [20, 26].

Krystalizace kapaliny při dané teplotě a tlaku probíhá tehdy, když je děj provázen poklesem Gibbsovy volné energie  $G$ . Volná energie krystalické fáze  $G_K$  tedy musí být nižší než volná energie fáze amorfní, kapalné  $G_L$ .

$$\Delta G_V = G_K - G_L < 0$$

Krystalizační volná energie  $\Delta G_V$  se skládá z části entalpické a entropické [20].

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

Krystalizace by měla probíhat již při malém podchlazení pod teplotou tání  $T_m$ , a to rovnoměrně v celém prostoru [20].

Studium krystalizačního procesu polymeru má teoretický i praktický význam. Krystalizační proces určuje výslednou strukturu a vlastnosti polymeru. Krystalizační proces vyžaduje určitý čas. Polymery mohou existovat ve dvou stavech, a to amorfním nebo krystalickým.

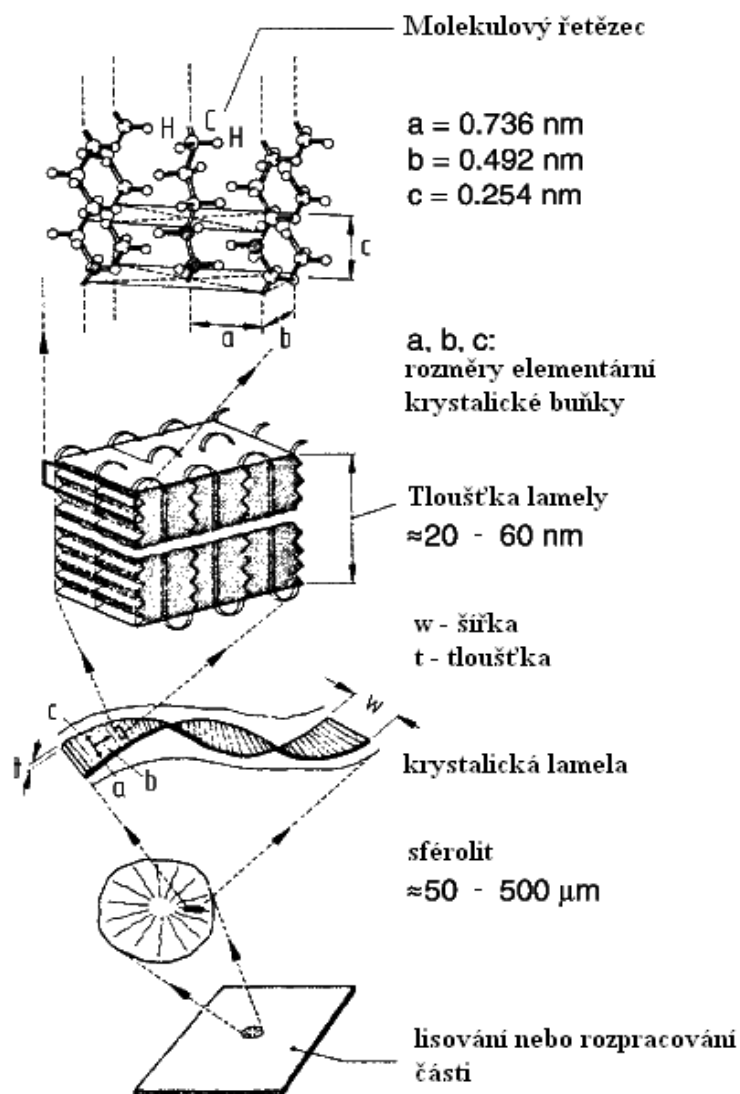
Termodynamické údaje ukazují, že v rovnovážném stavu mohou dosáhnout polymery o vysoké molekulové hmotě a pravidelné molekulární struktuře poměrně vysoké krystalinity. Při krystalizaci polymeru musí vstupovat velký počet sousedících jednotek téhož řetězce do krystalu pravidelným způsobem.

Za určitých podmínek mizí poslední stopy krystalické fáze polymerů náhle a při dobře definovatelné a reprodukovatelné teplotě. Tato teplota se nazývá rovnovážná teplota tání  $T_m^\circ$ . Správné určení hodnoty této teploty je u polymerů komplikované.

Krystalická změna polymerů může obecně probíhat v rozmezí teploty tání a teploty skelného přechodu  $T_g$ . Nad teplotou tání není možná stabilní existence krystalické fáze, pod teplotou skelného přechodu ustává pohyb úseků řetězce a není tedy možné jejich přemísťování a uspořádávání nutné pro každý krystalizační proces [26].

Polymerní řetězce krystalizující společně nemají nikdy úplně krystalickou strukturu a je to způsobeno jejich přirozeně dlouhými řetězci a následnými zapleteninami. Teplota tání polymeru -  $T_f$ , je vždy vyšší než teplota skelného přechodu -  $T_g$ . Takže polymer může být tvrdý a neohebný nebo naopak ohebný. Toto se týká amorfních polymerů [27].

Obrázek 10 schématicky vykresluje individuální strukturální části pro polyetylen, který vyvolává vznik krystalické a sférolitické mikrostruktury. Nicméně v polymerních materiálech běžně používaných pro průmyslové aplikace není dosaženo dokonale krystalického stavu. Naopak ve dvoufázovém systému byly nalezeny amorfní i krystalické oblasti. Pro popis tohoto stavu se používá semikrystalická mikrostruktura. Amorfní struktury se skládají z neuspořádaných částí molekul a nachází se na povrchu krystalických lamel, mezi lamelami a sférolity - na jejich rozhraní [8].



Obrázek 10: Architektura krystalické struktury polyetylenu

[8]



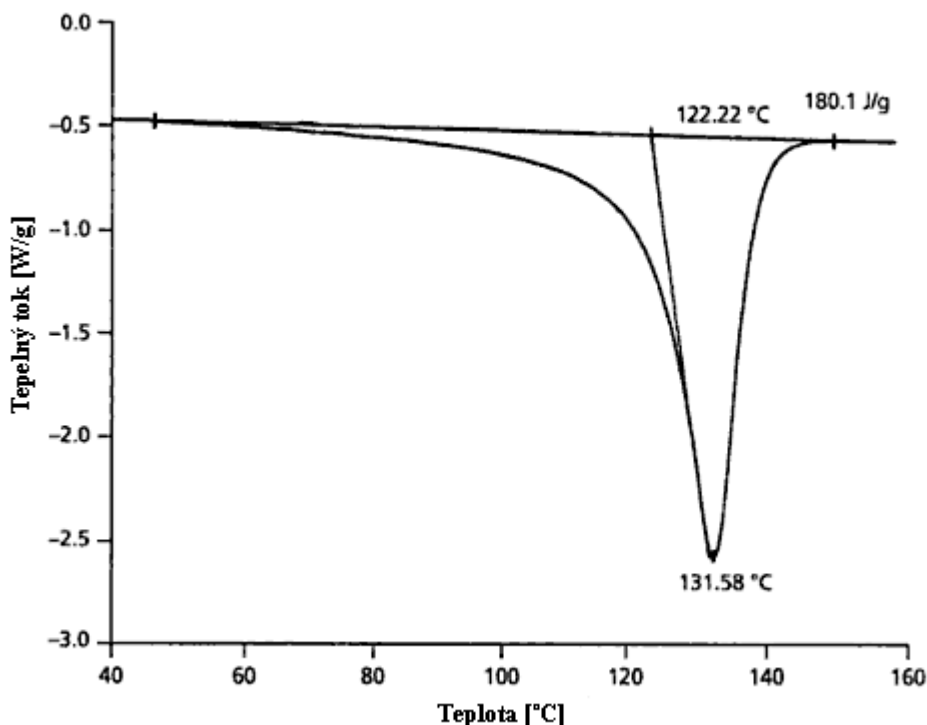
#### 4.1.1 Krystalinita

Krystalinita je schopnost dosáhnout určitého stupně uspořádanosti a vykazovat určitou nadmolekulární strukturu. Tato schopnost dosáhnout určitého stupně uspořádanosti závisí na geometrickém tvaru řetězců, objemu postranních substituentů, délce postranních řetězců, ohebnosti řetězců a polaritě makromolekul. Krystalická struktura vzniká tím snadněji, čím je molekula symetričtější, řetězce hladší a pravidelnější [28].

V semikrystalických polymerech, jako je polyetylen, má míra krystalinity (v %) vliv na tuhost, tvrdost a ohnivzdornost. V semikrystalických polymerech jsou některé makromolekuly uspořádány jako krystalické, mající amorfni matrici. Tuhost polymeru je způsobena větší koncentrací krystalické fáze. Míra krystalinity polymeru je důležitá, jestliže krystalinita ovlivňuje fyzikální vlastnosti jako je hustota, permeabilita a tání.

Krystalinitu můžeme určit pomocí DSC křivky podělením měřeného skupenského tepla tání skupenským teplem tání 100 % krystalického materiálu. Teplota krystalizace nám slouží pro identifikaci semikrystalických polymerů (Obrázek 11) [29].

Semikrystalické polymery jsou houževnaté, jejich pevnost se s rostoucí krystalinitou zvyšuje.



Obrázek 11: DSC křivka tání polyetylenu [29]

$$P_c (\%) = \frac{\Delta H_m(s)}{\Delta H_m(C)}$$

$P_c$  – % krystalinity

$\Delta H_m (s)$  – teplo tání měřeného vzorku

$\Delta H_m (C)$  – teplo tání úplně zkrystalizovaného vzorku [30].

Pro krystalizaci jsou nutné i vhodné kinetické podmínky, které souvisejí s pohyblivostí makromolekul nebo jejich částí. Závisí především na teplotě, se kterou souvisí dva faktory rozhodující o tvorbě krystalické fáze, a to rychlost nukleace a rychlost růstu krystalitů [28].

Nukleace znamená tvorbu krystalických zárodků, na nichž rostou krystality. Nukleace mnoha polymerů značně závisí na jejich teplotní historii. Malé uspořádané oblasti mohou v tavenině přetrvávat i po dlouhou dobu a po ochlazení pak působí jako předurčená centra krystalizace (samonukleace). Jejich počet a rozměry závisí na teplotě předešlé krystalizace a na teplotě a době, po kterou byl polymer taven. Pod  $T_m$  a nad  $T_g$  k nukleaci nedochází. Se snižující se teplotou (pod  $T_m$ ) rychlost nukleace roste až k maximu, směrem k  $T_g$  se opět snižuje v důsledku snižující se pohyblivosti makromolekul. Obdobnou závislost vykazuje i rychlost růstu krystalitů [20, 28].

Při pomalém ochlazování polymeru z  $T_m$  se vytvoří jen malé množství zárodků a struktura je tedy hrubozrnná. Aby byla struktura jemnozrnná, musí krystalizace proběhnout při takové teplotě, která způsobí vytvoření velkého množství zárodků. Pro vytvoření jemnozrnné struktury se používají i tzv. nukleační přísady [28].

## 4.2 Obecné rozdělení na eluční a tepelné metody

Vývoj Ziegler - Natových a metallocenových katalyzátorů dovoluje kontrolovaný růst množství a distribuci  $\alpha$ -olefinových komonomerů uvnitř řetězců. Znalost distribuce  $\alpha$ -olefinů podél řetězce je zvláště důležitá. Mnoho z těchto kopolymerů může vykazovat vysoce různorodé intra a nebo interkomonomerní distribuce. Vývoj spolehlivých technik k tomu, aby charakterizovaly distribuci krátkých rozvětvených řetězců (SCB – short chain branching), které jsou produkovány kopolymerizací, je cílem mnoha výzkumů na trhu. Distribucí krátkých rozvětvených řetězců je ovlivněno mnoho fyzikálních a chemických vlastností polymeru [31].

Distribuce komonomerů v etylen/ $\alpha$ -olefinových kopolymerech je obvykle charakterizována pomocí TREF – eluční frakcionace při krokově rostoucí teplotě (temperature rising elution fractionation) a při pokusech zlepšit analyzační čas je související technika nazývaná CRYSTAF (crystallization analysis fractionation) [31].

### 4.3 Eluční metody frakcionace

#### 4.3.1 TREF

Tato technika umožňuje rozdělení polymerních řetězců vymýváním. Buď jeden po druhém při rostoucí teplotě materiálu, který byl krystalizován z roztoku při velmi pomalém chlazení nebo násobnými kroky. Taková pomalá krystalizace z roztoku je příznivá k molekulovému dělení krátkých rozvětvených řetězců, jejich obsahu a distribuci s omezeným vlivem molekulové váhy [31].

TREF je výstižně definováno jako technika k oddělení semikrystalických polymerů podle jejich vztahu k teplotě rozpustnosti a tím pádem k jejich molekulárním strukturám. Dvě důležité části této definice musí být zdůrazněny. Zaprvé, TREF rozdělí na díly jen semikrystalické polymery. Není vhodný pro amorfní polymery. A zadruhé, TREF technika frakcionace polymerního řetězce podle molekulové struktury ovlivňuje krystalinitu a rozpustnost. Odlišné molekulární struktury semikrystalických polymerů se odrážejí v jejich krystalinitě a rozpustnosti. TREF je citlivý na tyto odlišnosti v molekulární struktuře [32].

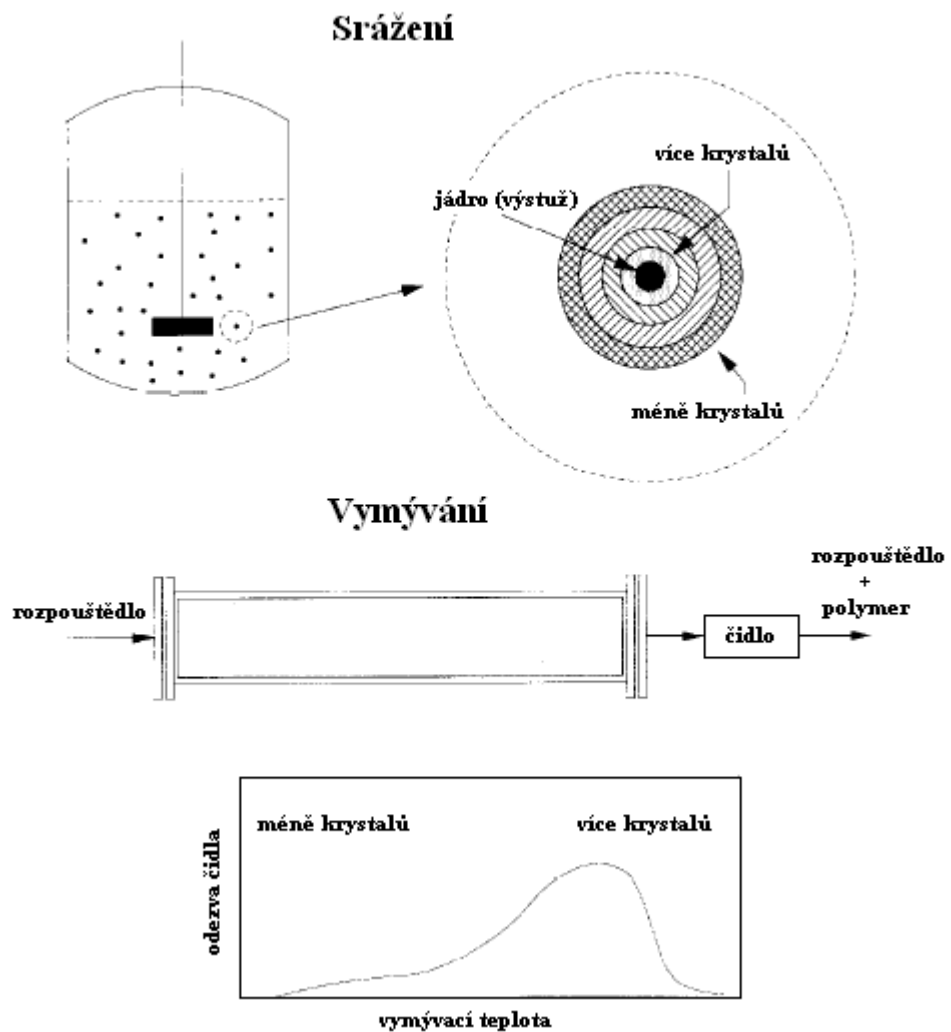
TREF funguje v obráceném pořadí, například: využitím rozdílné rozpouštěcí teploty, která nastává kvůli rozdílným krystalinitám polymerních řetězců můžeme odvodit jejich molekulární struktury [32].

TREF může být rozdělen na dva následné stupně, jak můžeme vidět na Obrázku 12, a sice srážení a vymývání. Ve srážecím kroku se polymer rozpustí v dobrém rozpouštědle. Srážení nebo krystalizace jsou uskutečněny při dobře kontrolovaných podmínkách, a to při pomalu klesající teplotě. Polymerní frakce, které zůstanou v roztoku, jsou odstraněny jako první frakce. Vrstvy, které jsou blíže k výztuži (jádro), byly vysráženy při vyšších teplotách, a proto jsou více krystalické než vnější vrstvy. Tento krok může být proveden v míchací nádobě, jak můžeme vidět na obrázku [32].

Ve druhém kroku jsou polymerní vrstvy vymývány v obráceném pořadí, než ve kterém byly vysráženy. Rozpouštědlo protéká skrz plný sloupec pokrytý polymerem, při pomalu se zvyšující teplotě. Pokud je sloupec připojený k hromadnému detektoru koncentra-

ce, můžeme získat křivku, která je vidět na obrázku. Nižší krystalická frakce je vymývána jako první při nižší teplotě a vyšší krystalická frakce je vymývána při vyšších teplotách na konci frakcionace [32].

TREF může být ovládán dvěma způsoby. Zaprvé, přípravná TREF technika rozdělení, ve které je polymer rozdělen na frakce při předurčeném rozmezí teplot, kdy frakce jsou pak analyzovány bez provozu přístroje k určení jejich mikrostruktury. A zadruhé, analytický TREF, což je analytická technika, ve které je polymer vymýván při nepřerušném sledování zapnutým detektorem, jak můžeme vidět v Obrázku 12 [32].



Obrázek 12: Schématické znázornění TREF [32]

### 4.3.2 CRYSTAF

CRYSTAF je krystalizační analýza pomocí frakcionace. Tato metoda může být použita pro určení míry chemického složení a distribuce a je založená na nepřetržité krystalizaci polymerního řetězce ze zředěného roztoku. Sleduje se přitom koncentrace polymeru v roztoku během stupně krystalizace. Proto časy pro rozbor u CRYSTAF jsou kratší, avšak významné a obě metody TREF i CRYSTAF používají rozpouštědlo a využívají drahé vybavení. Navzdory zmíněným stinným stránkám, TREF i CRYSTAF mají nepochybně analytické přednosti a těmito technikami jsou nejlépe získány kvantitativní distribuce krátkých rozvětvených řetězců. CRYSTAF je nejčastěji používán k analyzování LLDPE [31, 33, 34].

## 4.4 Tepelná frakcionace

Existují dvě hlavní techniky aplikovány u termální frakcionace, 1. SC - kroková krystalizace (Step crystallization) a 2. SSA – samo-nukleace a chlazení (Self - nucleation and annealing) [31].

### 4.4.1 Kroková krystalizace (SC)

Tato metoda termální krystalizace je důsledkem molekulového dělení a způsobuje, že dochází ke krystalizaci řetězce nebo segmentů řetězců při specifických teplotách [31].

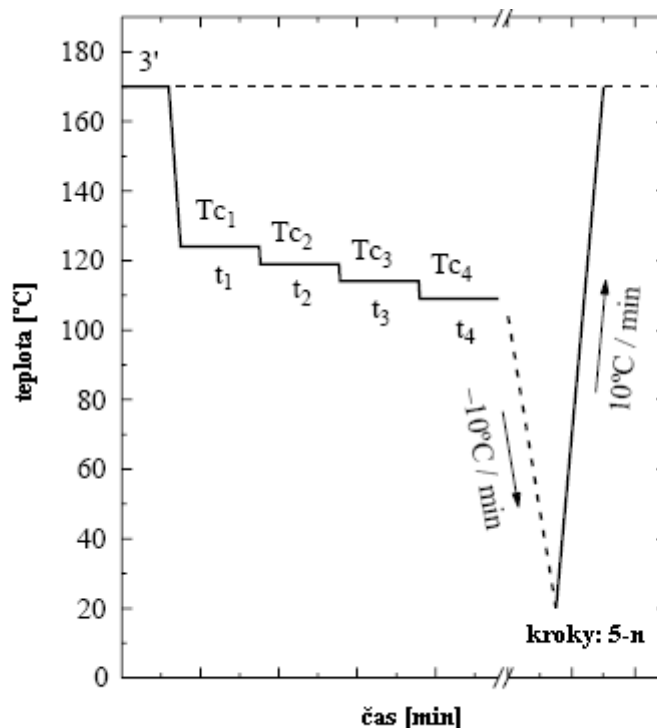
Délka metylenových částí bude v případě etylen/ $\alpha$  – olefinových kopolymerů omezena obsahem komonomerních jednotek a jejich distribucí podél řetězce. Experimentálně vzorky podléhají izotermní krystalizaci, která se postupně opakuje při nižších teplotách. Obdobnou cestou probíhá chladicí frakcionace u TREF.

Postup krokové krystalizace probíhá následujícím způsobem:

- a) Vzorek je zahřán na teplotu 20 °C nebo 30 °C nad teplotou tání materiálu.
- b) Dalším krokem je zchlazení při konstantní rychlosti chlazení k první izotermální krystalizační teplotě  $T_{c1}$ .
- c) Poté je vzorek udržován při této teplotě po určitou dobu, která je většinou mezi 30 a 600 minutami.
- d) Krok c) je zopakován s použitím postupně se snižující teploty krystalizace. Stupně izotermální krystalizační teploty jsou odděleny od sebe po 4, 5, 6 nebo 10 °C. Tyto teplotní rozdíly definují tzv. frakcionační okno použité u SC.

- e) Následuje opětovné roztání zkrystalizovaného polymeru. Chování zkrystalizovaného vzorku při tání je popsáno pomocí DSC ohřivacího snímku. Rozsah ohřivací rychlosti je mezi 2,5 – 20 °C [35].

Pro získání vydařených výsledků při této metodě je důležité mít tyto parametry: počáteční  $T_c$ , počet izotermálních kroků, rychlost chlazení z taveniny a rychlost mezi izotermálním krokem a konečným ohřevem (Obrázek 13) [31, 36, 37].



Obrázek 13: Schématické znázornění teplotního programu aplikovaného na vzorky během SC [31]

#### 4.4.2 Samo - nukleace a chlazení (SSA)

Následné samo - nukleační a chladicí techniky jsou založeny na následných aplikacích samo-nukleačního a chladicího kroku v polymerním vzorku, kde každý cyklus je podobný navrhnutým cyklům pro vyhodnocování samo - nukleačního procesu. Po tepelné úpravě nám konečný ohřev u DSC ukazuje distribuci bodu tání vyvolaného SSA metodou, jako výsledek analýzy různorodé povahy struktur řetězce polymeru. Metoda SSA se používá pro charakterizaci různých PE stupňů, síťovaného PE a omezeného polymerního krysta-

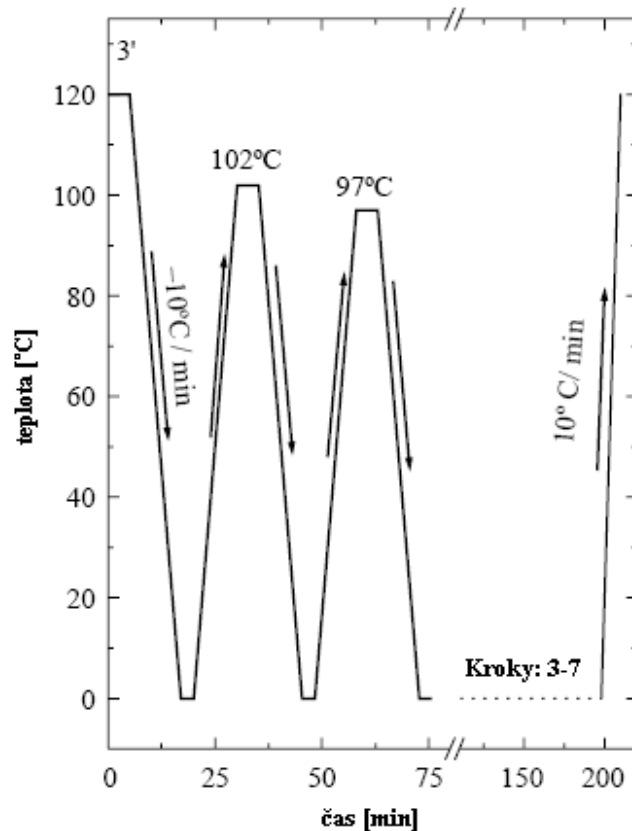
lizačního řetězce uvnitř mikrofáze oddělených blokových kopolymerů [38].

SSA technika rozšiřuje potenciální molekulární frakcionaci, která se může vyskytovat během krystalizace [31].

- a) Vzorek taje po dobu 3 minut. Počáteční teplota tání je vybrána tak, aby byla mnohem vyšší než teplota tání zkoumaného polymeru kvůli tomu, aby byla vymazána předchozí teplotní historie. Typická teplota bývá nejméně 25 °C, vyšší než by měla být vybraná teplota tání. Toto počáteční tání při maximální teplotě ničí všechna tepelně citlivá jádra a naopak neovlivňuje jen tepelně odolná heterogenní jádra neznámé povahy.
- b) Vznik počátečního standardního stavu: vzorek je zchlazen konstantní rychlostí (nejčastěji 10 °C/ min) až k minimu. Toto minimum by mělo být tak nízké, aby došlo ke krystalizaci během chlazení. Vrchol teploty krystalizace zaznamenané během tohoto chladicího snímání bude označován jako standardní teplota krystalizace, protože je funkcí hustoty tepelně stálých jader vzorku. Vzorek je udržován při minimální teplotě po dobu 5 minut (či méně).
- c) Samotná SSA technika: vzorek je zahříván konstantní rychlostí (stejnou rychlostí jako v bodu b) což je 10 °C/ min), z vybrané minimální teploty až do vybrané tzv. "self - seeding" teploty označované  $T_s$ , umístěné přinejmenším na začátku, při konečném rozsahu teploty tání vzorku. Vzorek je poté udržován při této teplotě po dobu 5 minut. Toto izotermické zpracování při  $T_s$  má za následek částečné tání a závisí na  $T_s$  při žihání neroztavených krystalů, zatímco některé z roztavených druhů mohou izotermicky krystalizovat.
- d) Chlazení z  $T_s$ : vzorek je chlazen konstantní rychlostí 10 °C/ min z  $T_s$  dolů ke zvolené minimální teplotě. Během tohoto chlazení, frakcionace polymeru, který byl roztaven na  $T_s$ , bude krystalizovat během chlazení v závislosti na  $T_s$  použité v kroku c). Jestliže je vzorek v Doméně I., bude krystalizovat při standardní  $T_c$ . Jestliže je v Doméně II., bude krystalizovat při vyšší teplotě a bude to samo - nukleační proces. Nakonec, jestliže bude krystalizovat v Doméně III., bude ihned krystalizovat během chlazení těsně pod  $T_s$ .
- e) Ohřev k nové  $T_s$  nebo frakcionaci: vzorek je znovu ohřán při stejné konstantní rychlosti 10 °C/ min, ale tentokrát až do nové  $T_s$ , která je o 5 °C nižší než předchozí  $T_s$ . Vzorek je udržován při této nové  $T_s$  po dobu 5 minut. Tato úprava způsobí, že neroztavené krystaly jsou při této teplotě žihány. Proto zhoustnou a některé z rozta-

vených druhů mohou izotermicky krystalizovat, zatímco zbytek roztavených krystalizovatelných řetězců krystalizuje pouze během následného chlazení z  $T_s$ . Tento krok má zásadní význam pro frakcionaci, jelikož definuje frakcionační okno, nebo-li teplotní interval vybraný pro frakcionaci.

- f) Kroky d) a e) jsou opakovány při stále nižší  $T_s$ : rozdíly v  $T_s$  jsou lepší, pokud zůstanou u vybrané  $\Delta T$ . Počet opakování může být vybrán k tomu, aby pokryl celou řadu teplot tání vzorku se standardní teplotní historií či kratším rozsahem.
- g) Konečné tání: vzorek je ohřán při zvolené konstantní rychlosti  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  ze zvoleného teplotního minima až k maximální teplotě tání jako je v kroku a) (Obrázek 14) [31].



Obrázek 14: Schématické znázornění aplikovaného SSA teplotního programu [31]



#### 4.5 Rozdíly mezi TREF, CRYSTAF a tepelnou frakcionací

Hlavním rozdílem je studie krystalizace a tání vzorků metodou DSC, kdy je brána do úvahy jen krystalická část materiálu.

To znamená, že u vzorků s nízkou krystalinitou je analyzována jen malá část vzorků, a předpokládá se, že tato část je zástupcem všech vzorků. Dalším důležitým rozdílem je to, že u tepelné frakcionace není nikdy polymerní řetězec fyzikálně oddělen, a proto je tato technika citlivá na lineární a souvislé části řetězce nebo na délku metylenových částí (MSL – methylene sequence length). Z toho vyplývá, že tepelná frakcionace je stejně citlivá jak na vnitřní, tak i na mimo molekulární vady. TREF a CRYSTAF mají sklon k větší citlivosti na intermolekulární různorodost než na intramolekulární různorodost v závislosti na společném rozpouštění rozvětvených makromolekul. Nakonec je velmi důležité si uvědomit, že u tepelné frakcionace, konečné rozdělení získaného bodu tání závisí na tom, jak blízko rovnováže jsou krystaly vytvořeny [31].

## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 5 SYSTÉM LE4423 A AMBICAT LE 4476

V této práci se zabýváme zkoumáním změn EVS kopolymeru stárnutého ve vodní lázni metodami DSC, FTIR a mechanickými tahovými zkouškami (zvolenými místo metody WAXS, která se ukázala jako nevhodná). Tento použitý EVS kopolymer byl vyroben vysoko – tlakovou metodou VISICO procesem. Použitý EVS kopolymer je komerčním produktem Visico™ LE 4423 firmy Borealis AB.

EVS kopolymery jsou používány pro síťování vlhkostí pro aplikaci v kabelářství. VISICO™LE 4423 obsahuje tzv. sušidlo, které nám váže vlhkost a brání dočasnému síťování. Při vytlačování dochází ke tvoření hrudek gelu, proto aby k tomuto tvoření hrudek nedocházelo, se do materiálu přidává toto sušidlo. Před vytlačováním je VISICO™LE 4423 smíchán s katalytickou předsměsí. Tato použitá předsměs je označována jako AMBICAT™ LE 4476, vyvinutá firmou Borealis. Katalytická předsměs AMBICAT™LE 4476 obsahuje patentovaný síťovací katalytický systém, který je přívětivý k životnímu prostředí, protože neobsahuje těžké kovy. AMBICAT™LE 4476 obsahuje antioxidanty, deaktivátory kovu a sušidlo [39, 40].

VISICO pro tuto práci byl dodán v únoru roku 2007 a AMBICAT je z července 2010. Firma Borealis deklaruje dobu použitelnosti VISICO 18 měsíců a AMBICATu 15 měsíců. Z hlediska zkoumání stárnutí jsme se rozhodli použít starší materiály, u kterých se dá očekávat vyplývané sušidlo a jiné změny způsobené časovou změnou.

## 6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

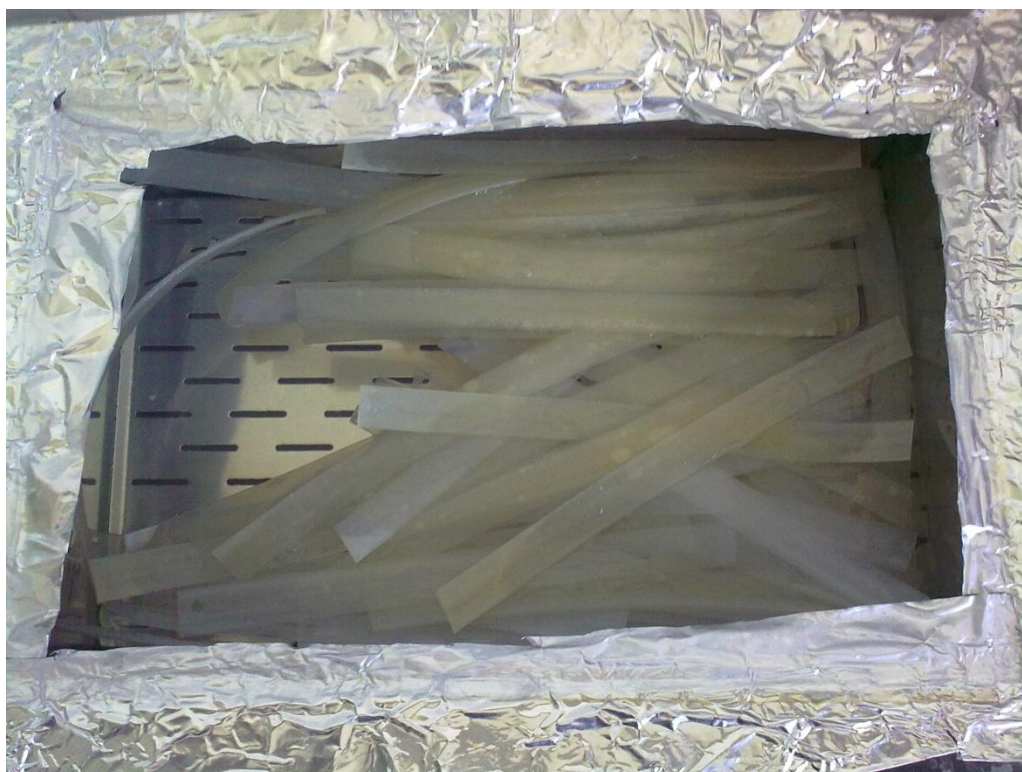
Smícháním EVS kopolymeru LE 4423 a katalytické předsměsi AMBICAT LE 4476 v poměru 95:5 byly připraveny vzorky. Směs byla vytlačována ve tvaru pásu za použití vytlačovacího stroje Brabender (Obrázek 15). Tento pás byl po vytlačení nastříhán na pásy rozměrů 20 x 250 mm. Teplotní nastavení stroje bylo 100 °C, 150 °C, 150 °C, 165 °C, 165 °C. Kompresní poměr šneku byl 4:1 a rychlost otáčení byla 20 ot/min. Pásy byly po vytlačení umístěny do lázně s destilovanou vodou po dobu 30 dní při teplotě 90°C (Obrázek 16, 17). Vzorky byly odebírány v určitých časových intervalech k analyzování.



Obrázek 15: Vytlačovací linka



Obrázek 16: Sítování vzorků ve vodní lázni při 90 °C



Obrázek 17: Vzorky ve vodní lázni při 90 °C

## 7 MĚŘENÍ

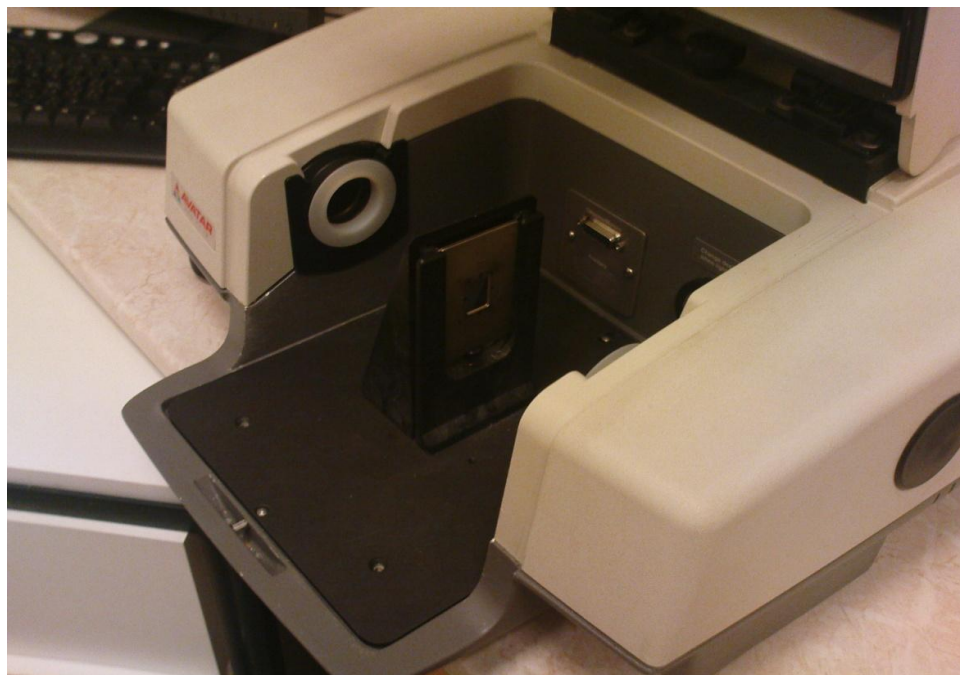
### 7.1 Infračervená spektroskopie

Vzorky pro infračervenou spektroskopii byly připraveny nařezáním plátků ve směru příčném na tloušťku 100  $\mu\text{m}$  pomocí přístroje MICROTOM (rotační mikrotom Leica RM 2255) (Obrázek 18).

Transmisní spektra byla změřena na přístroji FTIR AVATAR 320 NICOLET při rozlišení 2  $\text{cm}^{-1}$ , měřená oblast byla od 4000  $\text{cm}^{-1}$  – 550  $\text{cm}^{-1}$  a počet skenů byl 32 (Obrázek 19).



Obrázek 18: MICROTOM - Leica RM 2255



Obrázek 19: FTIR Avatat 320 NICOLET

## 7.2 Diferenciální snímací kalorimetrie

Pro měření a analýzu vzorků byl použit přístroj PerkinElmer Pyris - 1 diferenciální snímací kalorimetr (Obrázek 21). Tento systém termické analýzy je používán ke studiu tavení a krystalizace vzorků. Měření bylo prováděno v dusíkové atmosféře 20 ml/min.

Pro měření standardního skenu byl použit teplotní režim:

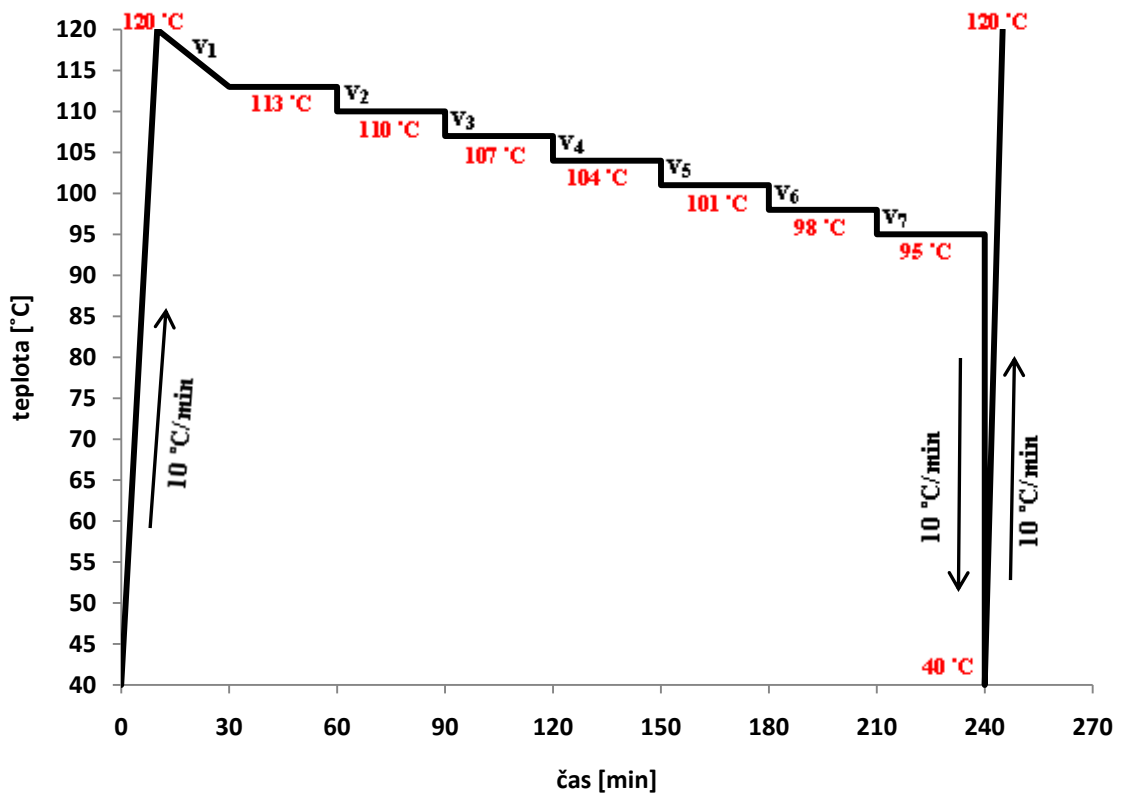
1. ohřev 40 °C – 120 °C při rychlosti snímání 10 °C/min
2. chlazení 120 °C – 40 °C při rychlosti snímání 10 °C/min
3. ohřev 40 °C – 120 °C při rychlosti snímání 10 °C/min

Hmotnost vzorků byla přibližně 6-8 mg a vzorky byly vyřezány z vytlačených vzorků a byly zalisovány do standardní hliníkové pánvičky.

Pro měření termální frakcionace můžeme vidět teplotní režimy na Obrázku 20, kde je rychlost chlazení mezi jednotlivými kroky označena  $v_1 - v_7 = 1$  °C/ min s izotermálním krokem délky 30 minut.

1. ohřev 40 °C – 120 °C při rychlosti snímání 10 °C/min
2. chlazení 120 °C – 113 °C při rychlosti snímání 1 °C/min
3. izotermální krok 113 °C po dobu 30 minut

4. chlazení 113 °C – 110 °C při rychlosti snímání 1 °C/min
5. izotermální krok 110 °C po dobu 30 minut
6. chlazení 110 °C – 107 °C při rychlosti snímání 1 °C/min
7. izotermální krok 107 °C po dobu 30 minut
8. chlazení 107 °C – 104 °C při rychlosti snímání 1 °C/min
9. izotermální krok 104 °C po dobu 30 minut
10. chlazení 104 °C – 101 °C při rychlosti snímání 1 °C/min
11. izotermální krok 101 °C po dobu 30 minut
12. chlazení 101 °C – 98 °C při rychlosti snímání 1 °C/min
13. izotermální krok 98 °C po dobu 30 minut
14. chlazení 98 °C – 95 °C při rychlosti snímání 1 °C/min
15. izotermální krok 95 °C po dobu 30 minut
16. chlazení 95 °C – 40 °C při rychlosti snímání 1 °C/min
17. ohřev 40 °C – 120 °C při rychlosti snímání 10 °C/min



Obrázek 20: Teplotní režimy pro termální frakcionaci





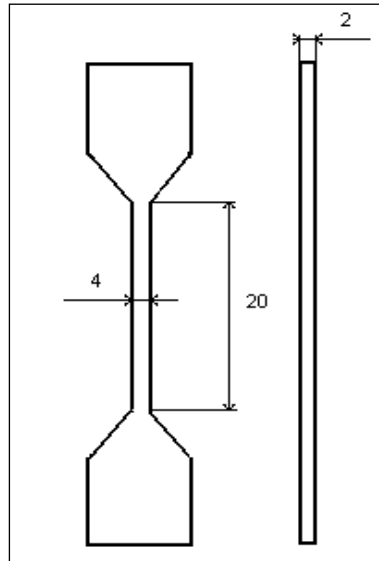
Obrázek 21: Diferenciální snímací kalorimetr PerkinElmer Pyris - 1

### 7.3 Mechanické tahové zkoušky

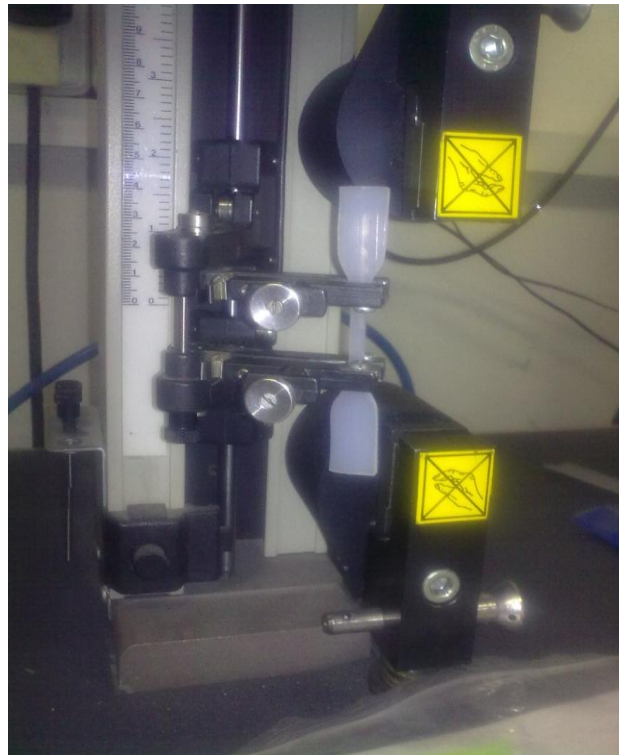
Z vytlačených a nařezaných vzorků na pásy byla vyseknuta tělíska (Obrázek 22). Toto testovací tělísko bylo ve tvaru oboustranné lopatky (ISO 527) s počáteční délkou cca 20 mm, tloušťkou cca 2 mm a šířkou cca 4 mm (Obrázek 23). Vzorky byly poté měřeny na přístroji TENSOMETER T 2000 (Obrázek 24), při rychlosti 250 mm/min.



Obrázek 22: Přístroj pro vyseknutí tělísek



*Obrázek 23: Testovací tělís-  
ko tvaru oboustranné lopatky  
(rozměry v mm)*



*Obrázek 24: Uchycení testovacího tělíska  
v přístroji TENSOMETER T 2000*

## 8 VÝSLEDKY A DISKUSE

### 8.1 Infračervená spektroskopie

Infračervenou spektroskopií sledujeme stupeň síťování. Při síťovacích reakcích dochází k reakci určitých vazeb na jiné charakteristické vazby.

Disiloxanové uspořádání Si – O - Si se v infračervených spektrech projevuje dvěma valenčními vibracemi – asymetrickou, symetrickou a vibrací deformační. Asymetrická vibrace je patrná v infračervených spektrech, symetrická v Ramanových a deformační se vyskytuje v oblasti pod  $180\text{ cm}^{-1}$  a má větší význam pro studium stavby molekul siloxanů, než pro diagnostické účely. Zvláštnost vibračního projevu Si – O - Si vazby vyplývá z poměrně neobvyklého vazebného uspořádání atomů [41, 42]

Geometrie molekul siloxanů a disiloxanů jsou analogické a substituce na křemíkovém atomu se proto neprojevuje většími posuny frekvence vazeb Si - O. Spektra lineárních, rozvětvených i síťovaných siloxanů jsou v případě stejného substituentu podobná. Oblast výskytu symetrické valenční vibrace skupiny Si – O - Si je ve všech spektrech siloxanových sloučenin  $630 - 480\text{ cm}^{-1}$  a asymetrické vibrace v oblasti  $1130 - 1020\text{ cm}^{-1}$ . Pro lineární siloxany je charakteristická velká hodnota valenčního úhlu Si – O - Si. U cyklických siloxanů typu  $(\text{R}_2\text{SiO})_n$ , nazývaných trimery, zůstává hodnota valenčního úhlu velká a proto i frekvence vibrací vazeb Si – O - Si leží ve stejné oblasti jako v necyklických molekulách. Cyklické formy siloxanů se projevují v oblasti vlnočtu  $1020 - 1010\text{ cm}^{-1}$ , což je přibližně o  $60\text{ cm}^{-1}$  méně než u vyšších cyklosiloxanů ( $1090 - 1070\text{ cm}^{-1}$ ). Vazby pro dlouhé siloxanové molekuly jsou široké s maximy okolo  $1085\text{ cm}^{-1}$  a  $1025\text{ cm}^{-1}$ . Vyšší cyklické siloxany a lineární polysiloxany je poměrně těžké od sebe odlišit, protože se tyto oblasti často překrývají [41, 42].

U metoxysilanů je skupina  $\text{CH}_3$  charakterizována malým počtem pásů valenčních a deformačních vibrací C – H vazeb. Pásky asymetrické valenční vibrace C – H vazeb metoxy skupiny v metoxysilanech se vyskytují v oblasti  $2960 - 2930\text{ cm}^{-1}$ , symetrické vibrace v oblasti  $2860 - 2830\text{ cm}^{-1}$ , symetrické a asymetrické deformační vibrace v oblasti  $1475 - 1460\text{ cm}^{-1}$ . Frekvence vibrací skupiny SiOC metoxysilanů se projevují v oblastech  $1115 - 1090\text{ cm}^{-1}$  (asymetrická) a  $850 - 640\text{ cm}^{-1}$  (symetrická). Oblast  $850 - 640\text{ cm}^{-1}$  odpovídá tedy symetrické vibraci skupiny SiOC, ale na rozdíl od asymetrické vibrace vykazují metoxysilany v závislosti na počtu skupin  $\text{CH}_3\text{OH}$  v této oblasti řadu pásů [42].

Tabulka 1: Vlnočty charakteristických Si – skupin [41]

Vlnčet vazby [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Chemická skupina
~1190	Si-O-CH <sub>3</sub>
~1100 (1095)	
850 – 800 (800)	
1090-1020 (1065, 1025)	Si-O-Si
1480-1440 (1467)	-CH <sub>2</sub> -
2940-2915	-CH <sub>2</sub> - (acyklický, asym.)
2870-2840	-CH <sub>2</sub> - (acyklický, sym.)
2970-2950	-CH <sub>3</sub> (asym).
2885-2865	-CH <sub>3</sub> (sym)
725-720	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> -
1630-1680	>C=C<
3670-3580	Volná OH
3550-3230	OH vázaná vodíkovým můstkem (intermolekulárně)
3590-3400	OH vázaná vodíkovým můstkem (intramolekulárně)
1745-1715	Nasycený alifatický keton a aldehyd (C=O)
1150-1060	Nasycený alifatický ether (C-O-C)
1205-1125	Alifatický terc. alkohol (C-O)

Při síťování alkoxy-silanovými sloučeninami píky pro charakteristické metoxy skupiny (Si-O-CH<sub>3</sub>) klesají, protože v průběhu síťovacích reakcí dochází u nich k reakci s vodou. Naproti tomu dochází k nárůstu píků charakteristických pro siloxanové vazby (Si – O – Si), protože tyto siloxanové vazby vznikají kondenzačními reakcemi [41].

Katalytický účinek na síťovací reakce silanolových skupin mají karboxylové kyseliny, její deriváty i anhydridy. Tyto látky jsou schopné katalyzovat reakce buď kopolymerací zařazenou do makromolekul, nebo reakcí v nízkomolekulární formě [41].

V průběhu fáze síťování a fáze stárnutí se termooxidační jevy většinou projevují nárůstem intenzity karbonylové vazby v oblasti okolo 1730  $\text{cm}^{-1}$  [41].

V Tabulce 1 jsou vypsány základní vibrace možných chemických vazeb vyskytujících se v etylen-silanových kopolymerech [41].

### 8.1.1 Analýza vodního výluhu

Testované vzorky byly umístěny po dobu 720 hodin společně v destilované vodě při 90 °C. Vzorky VISICO čistého bez katalyzátoru byly bez zabarvení, naproti tomu vzorky VISICO + AMBICAT měly již od začátku měření nahnědlou barvu, díky obsahu katalyzátoru AMBICAT, který má hnědé zabarvení. V průběhu stárnutí ve vodní lázni docházelo k postupnému hnědnutí VISICO + AMBICAT a od 480 hodin došlo i k zabarvení VISICO čistých vzorků (viz. Příloha 1). Zabavení však nebylo pravidelné. Nebylo na celém povrchu vzorku. Vzorky měly zabarvení velice podobné vzorkům VISICO + AMBICAT. To pravděpodobně poukazuje na přítomnost části aditiv z katalytické směsi AMBICAT ve vodě, které postupně migrovaly i do VISICO čistého a způsobily zabarvení. Současně došlo i k zabarvení vody do žluta.

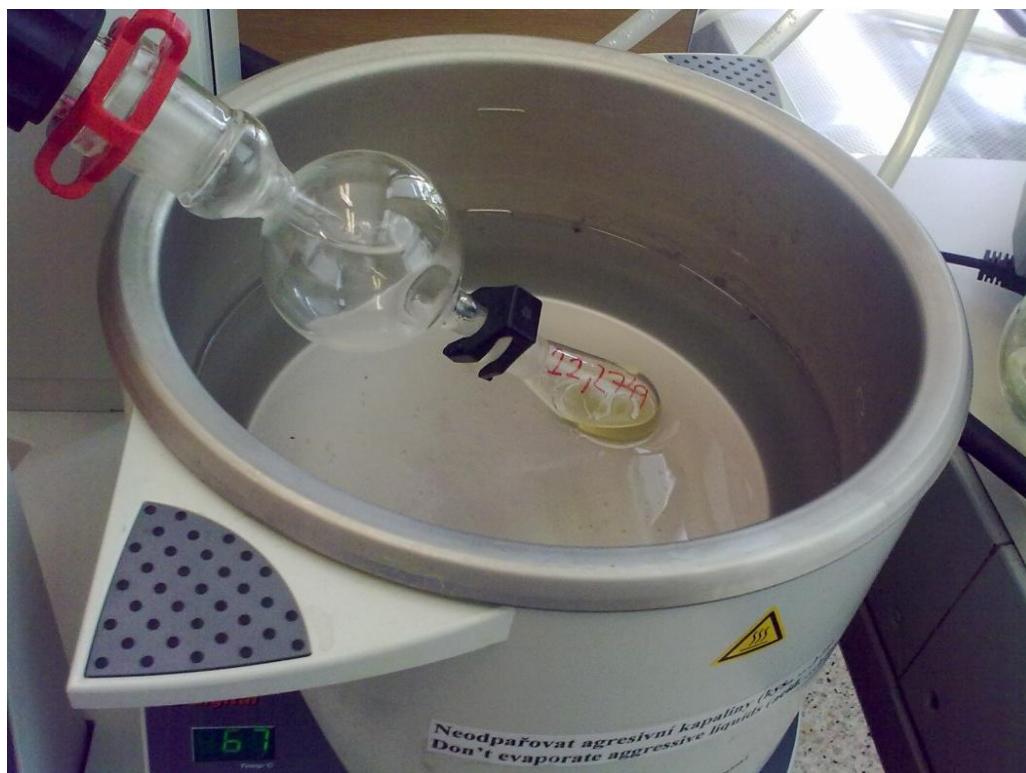
Proto jsme provedli analýzu vodního výluhu.

Voda byla nejdříve odpařena na vakuové odparce při cca 60 °C (Obrázek 25). Vznikla nám usazenina s pevnými částicemi (Obrázek 26). Z této usazeniny jsme vylisovali KBr tabletu a pomocí FTIR transmise jsme vzorek analyzovali.

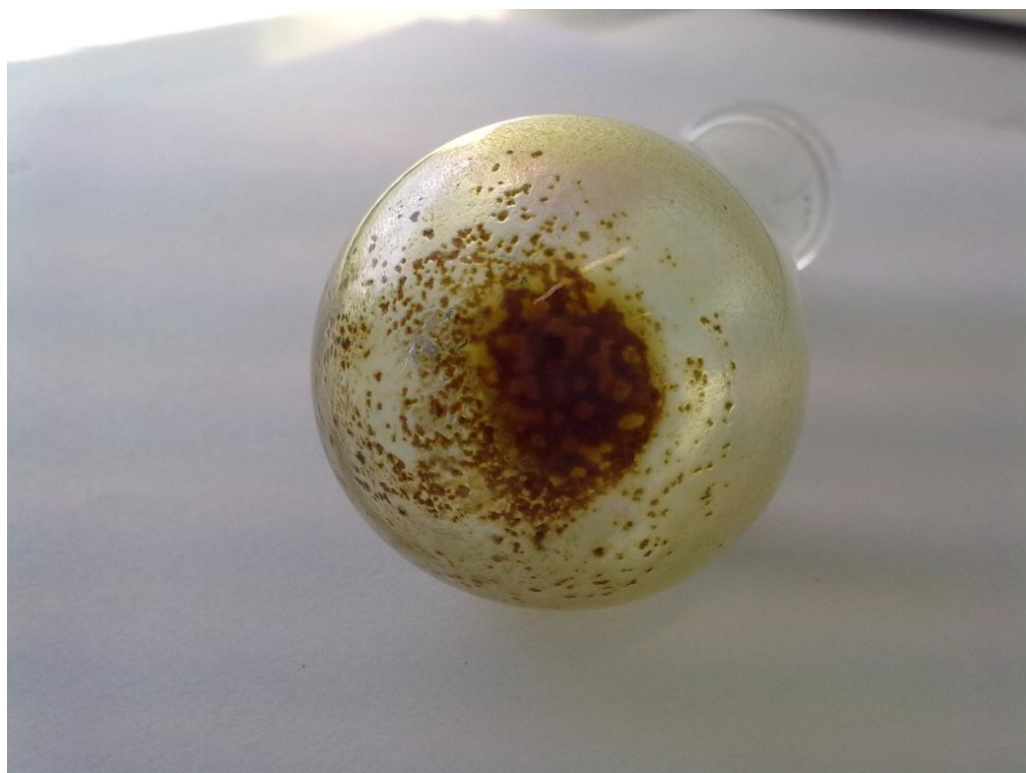
Na Obrázku 27 je porovnání vodního výluhu se spektry přístupné databáze (HR Polymer Additives and Plasticizers) dodávané softwarem Omnic. Jeden z výsledků, ne v nejlepší shodě, je cínový katalyzátor síťování, DBTDL, který se běžně používá pro silanem síťované polymery. I když shoda s výluhem je jen poloviční, hlavně kvůli výraznému širokému píku při 3420  $\text{cm}^{-1}$  a píku při 1068  $\text{cm}^{-1}$ , nedá se tedy přítomnost cínového katalyzátoru vyloučit. Je tedy možné, že spektrum tvoří směs látek schopných migrovat z AMBICAT do vody a pravděpodobně následně i do čistého VISICO, kde způsobily hnědé zabarvení a výraznou změnu vlastností, hlavně díky síťování.

Další možné látky, zčásti shodné se spektrem, zahrnují organické látky s karboxylovými OH a C = O skupinami, nebo taky aminy a amidy.

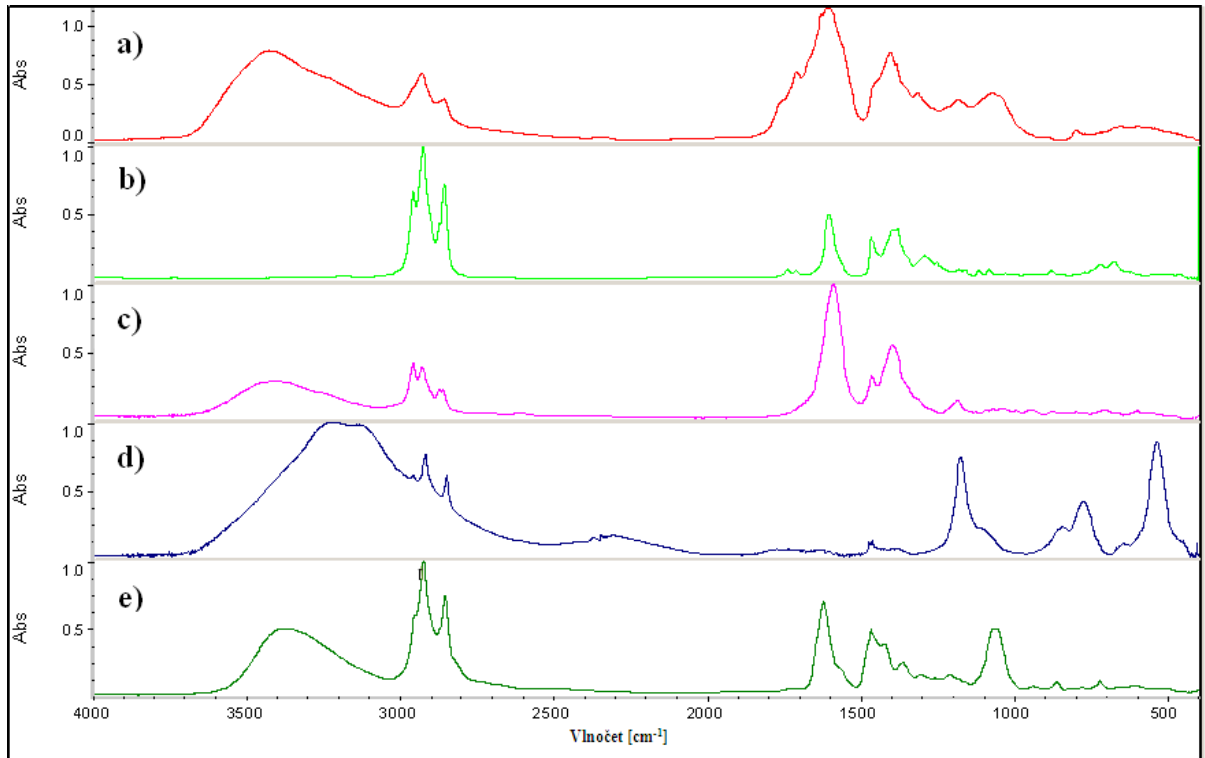
Na Obrázku 28 je společné spektrum vodního výluhu a AMBICAT vylisovaného na fólii a následně změřeného na transmisi. Většina píků vodního výluhu zapadá do spektra AMBICAT, rozdíly jsou ale patrné, v AMBICAT dominují hlavně CH<sub>2</sub> vibrace polyetylenového nosiče a vibrace kyslíkových vazeb (viz Tabulka 1).



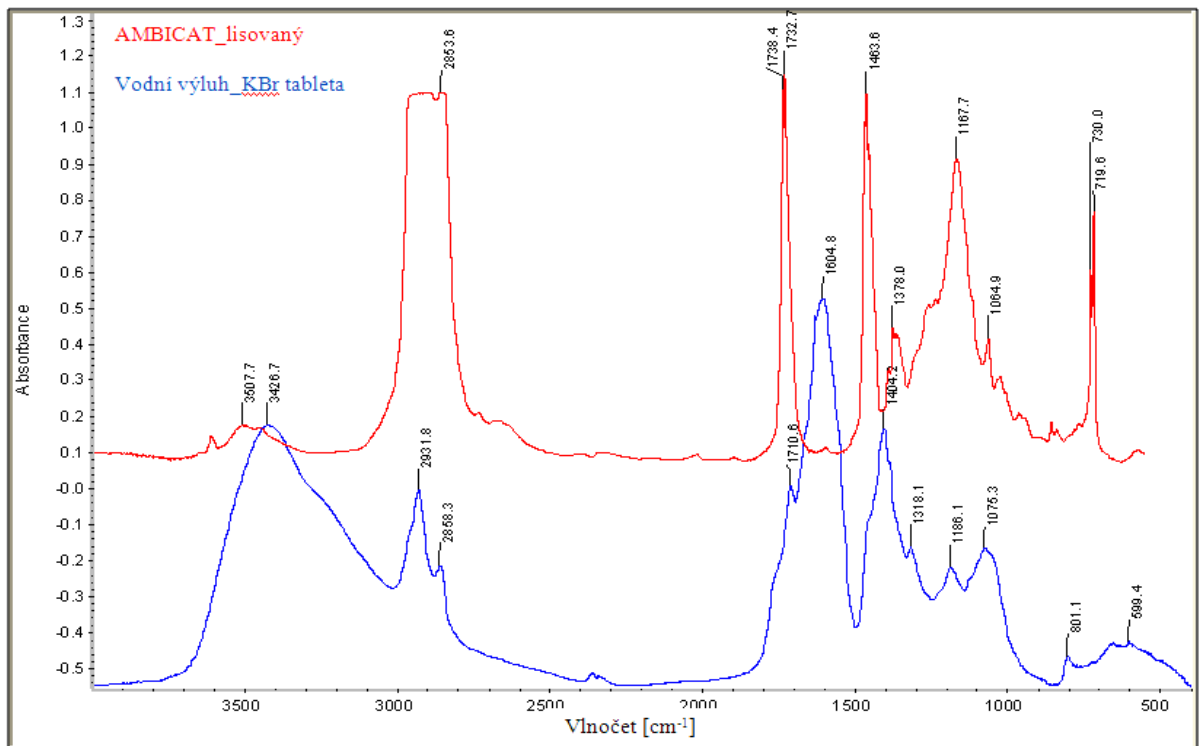
Obrázek 25: Vakuová odparka Heidolph Laborota 4010 Digital



Obrázek 26: Usazenina s pevnými částicemi odpařeného vzorku



Obrázek 27: Porovnání IČ spekter vodního výluhu se spektry z knihovny spekter: a) vodní výluh; b) Dibutylcín dioctát; c) octyl dipropionát; d) cínové sloučeniny; e) modifikované antistatické aminové přísady



Obrázek 28: Spektra lisovaného AMBICATu a vodního výluhu v KBr tabletech s vyznačenými hodnotami vlnočtů jednotlivých píků

### 8.1.2 Analýza polymerních vzorků

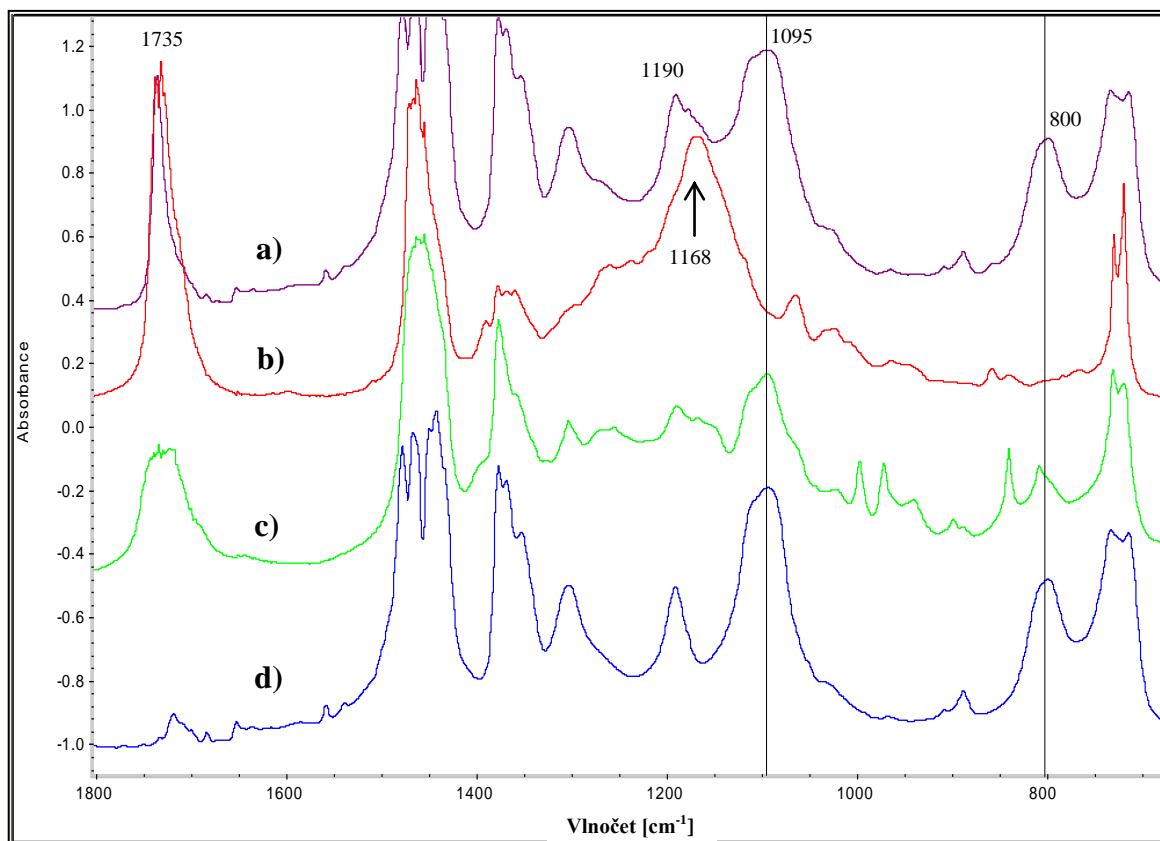
Na Obrázku 29 jsou pro porovnání IČ spektra nových materiálů, tj. materiálů před ukončením doby použitelnosti (shelf life), a starých výchozích materiálů (VISICO z roku 2007). Protože samotný VISICO byl smíchán s katalytickou předsměsí AMBICAT, spektrum VISICO + AMBICAT je jen jakousi poměrovou kombinací obou spekter (platí to u nového i u starého). Proto toto spektrum vykazuje pík při  $1735\text{ cm}^{-1}$ , který se u VISICO čistého (nový) nevyskytuje. I pík AMBICAT při  $1168\text{ cm}^{-1}$  tvaruje výsledné spektrum v této oblasti.

Zajímavé je porovnání čistého VISICO nového a starého (*c*) vs. *d*). Na spektru starého VISICO je patrný nárůst širokého píku při  $1735\text{ cm}^{-1}$  patřící C = O vibraci. Dále pak dochází k celkovému poklesu intenzit metoxy vibrací (Si - OCH<sub>3</sub>) při  $1095\text{ cm}^{-1}$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ . Dochází tedy časem k určitému znehodnocení výchozího materiálu, pravděpodobně k mírné oxidaci a zreagování části metoxy skupin. Materiál je ale možné i nadále normálně zpracovat na vytlačovacím stroji, a je schopen síťovacích reakcí.

Na Obrázku 30 jsou IČ spektra již stárnutého VISICO čistého. Spektrum z doby 0 hodin je totožné se spektrem *c*) z Obrázku 29. Z poklesu intenzit při  $1095\text{ cm}^{-1}$  (Si - OCH<sub>3</sub>) a nárůstu intenzit při  $1065\text{ cm}^{-1}$  a  $1025\text{ cm}^{-1}$  (Si - O - Si) můžeme sledovat postup síťovacích reakcí. Na obrázku můžeme vidět jen minimální změny až do 96 hodin, po této době se začínají jednotlivé intenzity rapidně měnit. Současně s touto změnou se zvyšuje i vibrace C = O při  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Protože tento materiál neobsahuje antioxidant, může nárůst intenzity při  $1720\text{ cm}^{-1}$  značit i termooxidační reakce, ale žádné dvojně vazby, spojené s degradací polymeru (kolem  $1650\text{ cm}^{-1}$ ), se na spektru neprojeví až do 720 hodin stárnutí.

V souvislosti s možným nálezem části aditiv ve vodě a postupným zbarvením povrchů vzorků VISICO čistého je možné se domnívat, že od 96 hodin probíhá síťování, ovlivněné právě vodním výluhem. Pokud by část aditiv migrovala do vzorku, mohlo by to právě způsobit nárůst intenzity při  $1720\text{ cm}^{-1}$  a nastartovat síťovací reakce. I změny dalších měřených vlastností s tímto časem souvisí (viz. následující kapitoly).

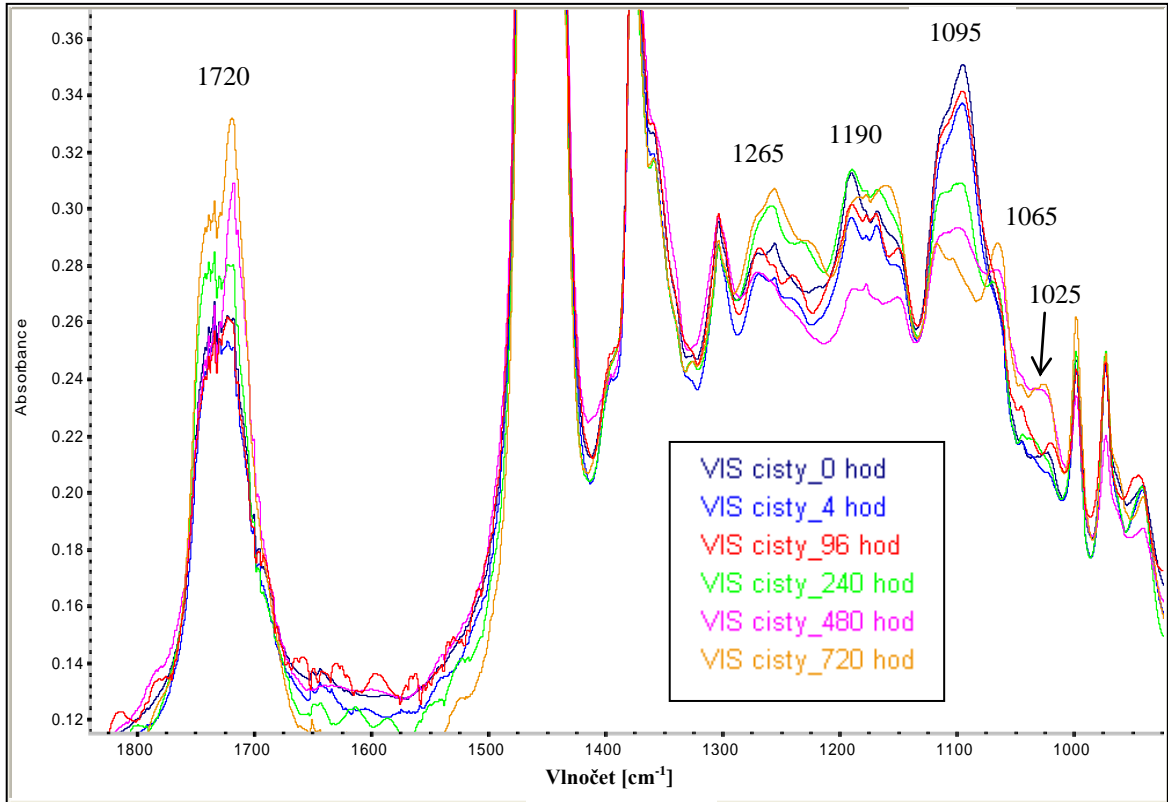




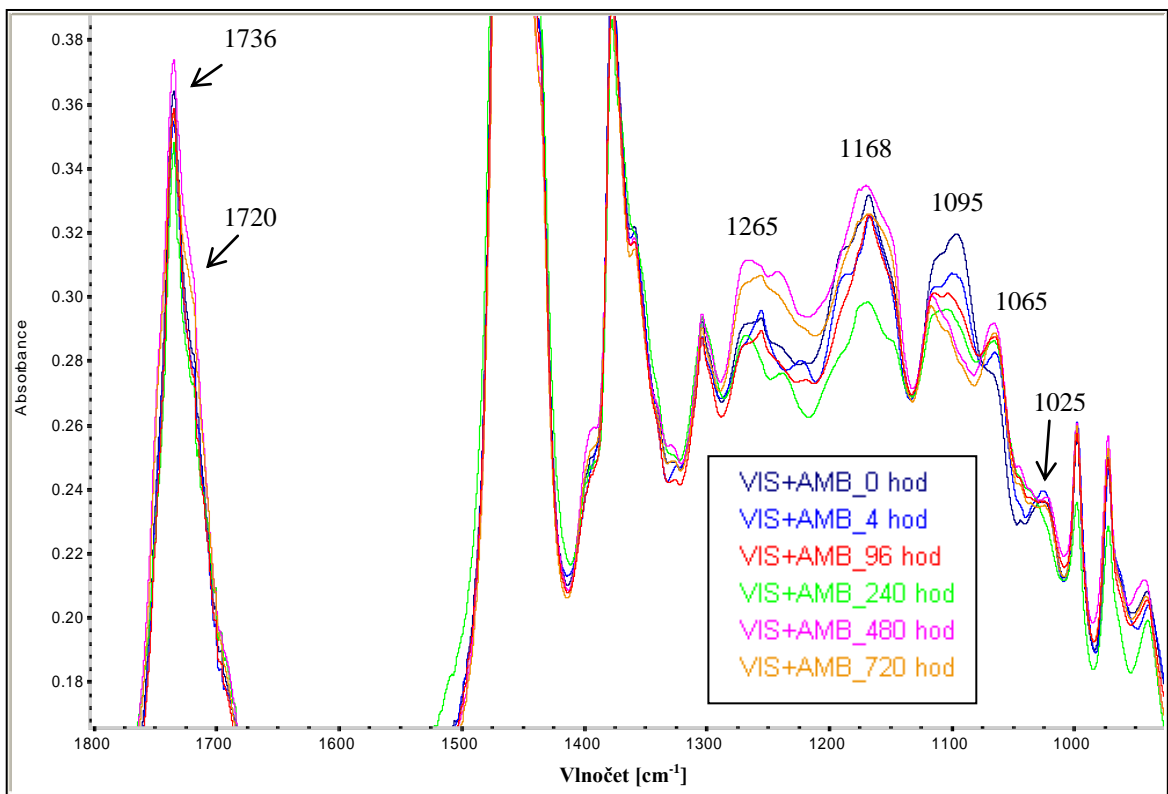
Obrázek 29: IČ spektra výchozích materiálů (ofsetové zobrazení) s vyznačenými vlnočty zkoumaných píků: a) VISICO + AMBICAT - nový, nezesíťovaný; b) AMBICAT; c) VISICO čistý – starý, nezesíťovaný; d) VISICO čistý – nový, nezesíťovaný

Na Obrázku 31 jsou IČ spektra VISICO materiálu smíchaného s AMBICATEm. Při porovnání s VISICO čistým je zajímavý mírný pokles intenzity u  $1095\text{ cm}^{-1}$  a nárůst u  $1065\text{ cm}^{-1}$  již u vzorku 0 hodin. To by mohlo značit předčasné síťování již v průběhu procesu přípravy vzorků, možná i díky vyplývanému sušidlu, které je původně přítomno ve směsi.

Na rozdíl od spekter VISICO čistého, dochází k výrazné změně intenzit indikujících síťování již u 4 hodin stárnutí a síťování pokračuje poměrně rovnoměrně až do 720 hodin. Zajímavý je výskyt výrazného píku při  $1736\text{ cm}^{-1}$ , který pravděpodobně souvisí s přítomností předsměsi AMBICAT, jak již bylo zmíněno výše. Protože se tento pík v čase nemění, není možné mluvit o termooxidačních reakcích (navíc, AMBICAT obsahuje anti-oxidant). Na obrázku je vidět i mírný nárůst šířky ramena při  $1720\text{ cm}^{-1}$ . Stejně jako u VISICO čistého, i tady není viditelný pík kolem  $1650\text{ cm}^{-1}$  značící C = C vazby.



Obrázek 30: IČ spektra VISICO čistého po dobu stárnutí ve vodní lázni (full - scale režim).



Obrázek 31: IČ spektra VISICO + AMBICAT po dobu stárnutí ve vodní lázni (full - scale)

## 8.2 Diferenciální snímací kalorimetrie

Diferenciální snímací kalorimetrie nám umožňuje sledovat změny v morfologii polymeru způsobené například síťováním, vlivem teploty nebo času. Křivky získané pomocí DSC jsou závislostí rozdílů tepelné energie dodané do měřeného a referenčního vzorku na čas. Z toho plyne, že plocha studované křivky odpovídá dané energetické přeměně.

Při ohřevu semikrystalických polymerů dochází v určité fázi k endotermnímu procesu, čili tání krystalické fáze, a naopak při ochlazování v tavenině dojde ke krystalizaci, což je exotermní proces. K tomuto exotermnímu procesu dochází zpravidla při nižší teplotě, než je teplota tání polymeru. Jak endotermní, tak exotermní proces se projeví píkem a každý z nich má určitou vrcholovou teplotu.

Na Obrázku 32 jsou endotermní křivky 1. ohřevu VISICO čistého bez katalyzátoru. Můžeme vidět, že u vzorku 0 hodin je na křivce pouze jeden pík a u dalších vzorků se objevují už píky dva. Je to způsobeno podmínkami stárnutí. Stárnutí nám probíhá při 90 °C, to je dostatečná teplota pro tento materiál, aby docházelo k rekrystalizaci části krystalického podílu, což se projeví jako druhý pík. Tento pík nám v čase narůstá a dochází k posunu jeho vrcholové teploty k vyšším teplotám, protože se zrekrystalizuje více a více krystalického podílu. Také primární pík se v čase zvětšuje a jeho vrcholová teplota se posouvá k vyšším teplotám. Z grafu nám tedy vyplývá, že i krystalinita narůstá (viz. Tabulka 2).

Obrázek 33 nám zobrazuje exotermní křivky VISICO čistého bez katalyzátoru. Můžeme vidět, že u vzorku 720 hodin je pík širší, než u vzorku 0 hodin. Pokud je krystalizační pík ostrý, látka má schopnost rychle a lehce krystalizovat a nemá mnoho vad v krystalizační struktuře. A čím je pík širší, tím více je vad v molekulové struktuře materiálu. Je to způsobeno různými faktory. Stárnutí má vliv na krystalizační schopnost po roztavení stárnutého materiálu.

Endotermní křivky 2. ohřevu VISICO čistého bez katalyzátoru jsou znázorněny na Obrázku 34. U vzorků dochází s postupem času ke zmenšení a rozšíření píků. Je to způsobeno tím, že morfologická struktura vzniklá rekrystalizací se po roztavení zhomogenizovala v tavenině a konečný pík tání je širší a vykazuje menší teplotu tání. Proto můžeme i u 2. ohřevu vidět pouze jeden krystalizační pík, který souvisí s předešlou krystalizací při ochlazování.

Na druhé straně u 2. ohřevu při režimu termální frakcionace je u křivek znatelné zobrazení více píků (Obrázek 35). Je to způsobeno jiným teplotním režimem. U vzorku stárnutého 0 hodin je struktura pravidelnější, molekuly jsou schopné lépe krystalizovat, a proto se objevují píky i u vyšších teplot. Proces stárnutí způsobuje zhoršení krystalizační schopnosti, proto se píky postupně při vyšších teplotách ztrácí a naopak roste intenzita píků u nižších teplot. Tento pokles začíná být výrazný od 240 hodin. Zajímavý je výskyt 4. a 5. píku u vzorku stárnutého 720 hodin a rovněž výskyt menšího druhého píku i u standardního skenu 2. ohřevu a chlazení u stejného vzorku. Tento jev není možné zatím z výsledků měření vysvětlit, ale mohl by souviset se zbarvením vzorků a migrací látek z vody do VISICO čistého (viz. Příloha 1). Doposud změřené DSC zbarvené a nezbarvené části vzorků by tomu mohly nasvědčovat (není znázorněno na Obrázcích).

Opět stejný případ jako u VISICO čistého i VISICO + AMBICAT (Obrázek 36) u 1. ohřevu vykazuje od 4 hodin stárnutí při 90 °C druhý pík, tato teplota je dostatečná, aby došlo k rekrystalizaci určitého krystalického podílu. Nárůst píků není tak výrazný jako v případě VISICO čistého, což je pravděpodobně způsobeno zesíťovanou strukturou, která brání rekrystalizaci. Z důvodu síťované struktury jsou i tepla tání a krystalizace menší než v případě VISICO čistého (viz. Tabulka 4). Opět, při roztání se objevuje pouze jeden krystalizační pík stejně jako jeden pík tání u 2. ohřevu, a také dochází k rozšíření a zmenšení píků, způsobené zhomogenizováním zrekrystalizované struktury spojené se síťováním po dobu stárnutí.

Křivky termální frakcionace VISICO + AMBICAT (Obrázek 39) se značně liší od VISICO čistého, což je způsobeno síťováním, které pravděpodobně zčásti proběhlo i v době přípravy vzorku, proto u vzorku stárnutého 0 hodin jsou výrazné jen tři píky. Stejně jako u VISICO čistého po dobu stárnutí dochází k poklesu intenzity píků s nejvyšší teplotou a rostou píky s nižší teplotou. Tento pokles je výraznější z důvodu lepší schopnosti síťovat (díky obsahu katalyzátoru).

V Tabulkách 2 – 5 jsou shrnuty vrcholové teploty píků a charakteristická tepla procesů.

Tabulka 2: Hodnoty píků a  $\Delta H$  u 1. ohřevu, chlazení a 2. ohřevu pro VISICO čistý bez katalyzátoru

VIS čistý	1. ohřev			chlazení		2. ohřev	
čas [hod]	1. pík [°C]	2. pík [°C]	$\Delta H$ [J/g]	pík [°C]	$\Delta H$ [J/g]	pík [°C]	$\Delta H$ [J/g]
0	108.890	-	68.023	96.825	-84.256	108.615	76.334
4	96.256	109.068	73.549	96.254	-85.976	108.411	77.9
96	98.578	108.593	75.064	95.73	-80.561	107.887	72.103
240	99.270	109.283	80.567	96.53	-67.66	107.316	60.213
480	101.859	109.904	79.477	94.215	-69.328	104.819	59.672
720	102.667	110.557	75.352	92.586	-53.672	104.765	60.190

Tabulka 3: Hodnoty píků a  $\Delta H$  u 2. ohřevu při termální frakcionaci pro VISICO čistý bez katalyzátoru

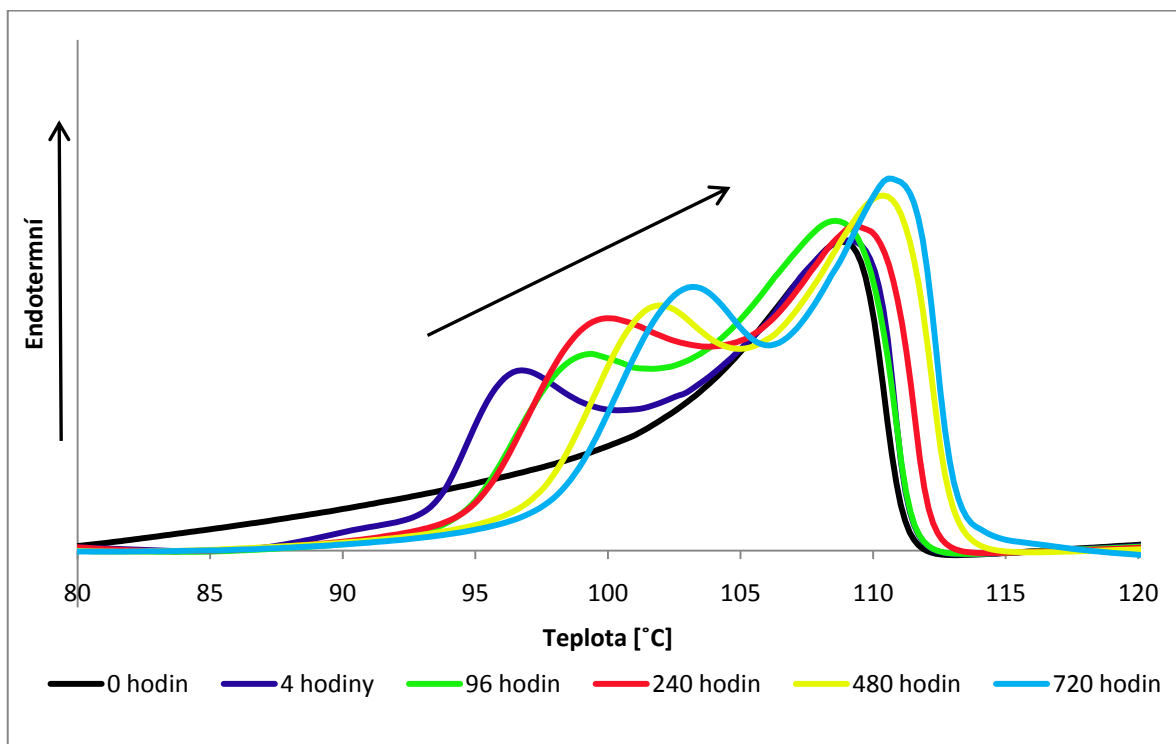
VIS čistý	2. ohřev					
čas [hod]	1. pík [°C]	2. pík [°C]	3. pík [°C]	4. pík [°C]	5. pík [°C]	$\Delta H$ [J/g]
0	100.473	103.754	107.529	110.979	-	67.859
4	100.81	104.088	108.188	111.48	-	66.031
96	100.662	104.103	108.205	111.170	-	62.084
240	101.050	104.276	109.283	111.020	-	64.282
480	101.636	105.569	107.050	-	-	56.138
720	101.720	104.918	107.720	111.840	114.630	53.553

Tabulka 4: Hodnoty píků a  $\Delta H$  u 1. ohřevu, chlazení a 2. ohřevu pro VISICO +AMBICAT

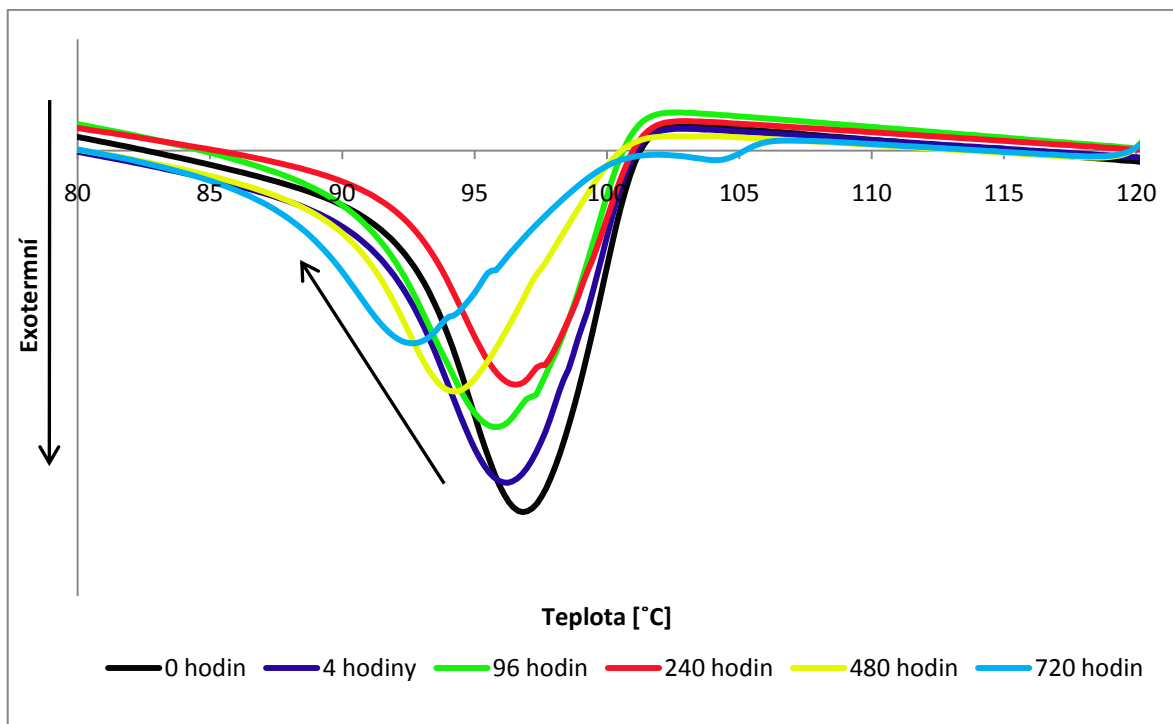
VIS + AMB	1. ohřev			chlazení		2. ohřev	
čas [hod]	1. pík [°C]	2. pík [°C]	$\Delta H$ [J/g]	pík [°C]	$\Delta H$ [J/g]	pík [°C]	$\Delta H$ [J/g]
0	107.746	-	67.446	95.239	-92.993	108.263	84.623
4	96.421	108.078	65.599	94.512	-86.778	105.737	76.932
96	99.039	108.392	74.006	93.608	-67.004	104.845	58.504
240	99.748	108.444	75.429	93.31	-64.647	104.038	54.941
480	100.033	107.418	64.403	93.374	-65.038	103.888	50.946
720	100.490	110.341	74.678	93.023	-65.306	104.206	56.368

Tabulka 5: Hodnoty píků a  $\Delta H$  u 2. ohřevu při termální frakcionaci pro VISICO +AMBICAT

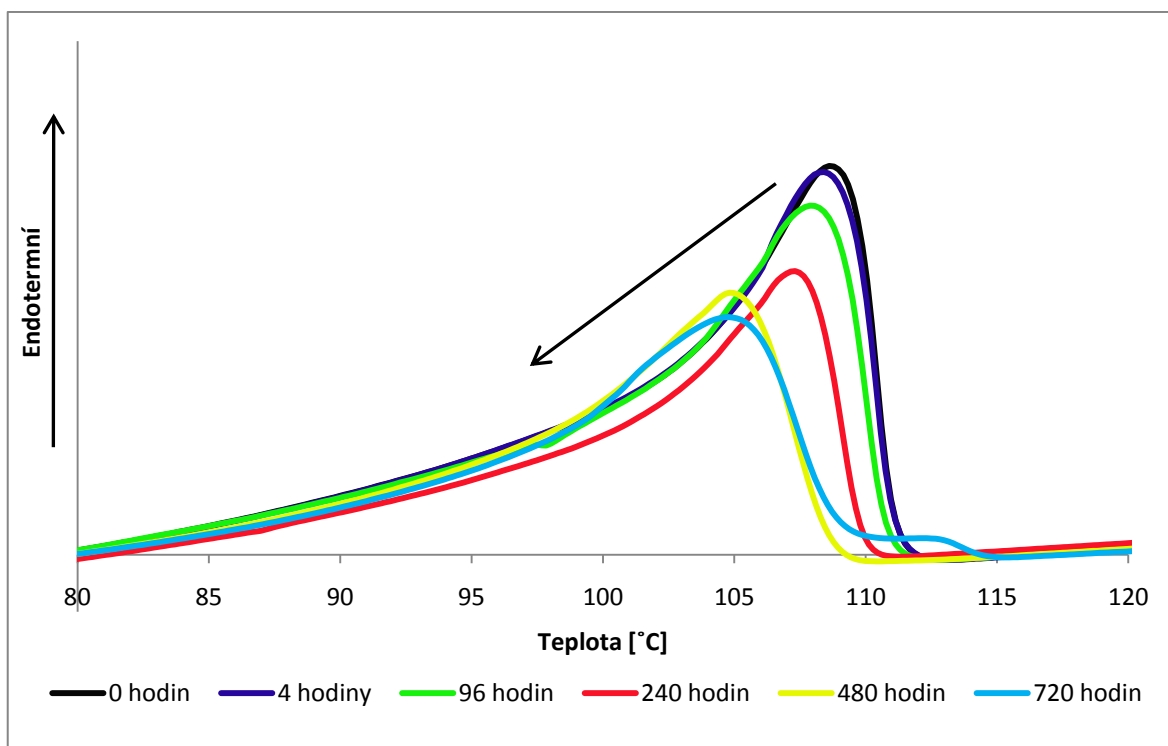
VIS + AMB				
čas [hod]	2. ohřev			
	1. pík [°C]	2. pík [°C]	3. pík [°C]	$\Delta H$ [J/g]
0	101.138	105.394	108.027	60.244
4	101.138	105.231	-	54.192
96	100.963	104.894	-	55.795
240	101.665	105.268	-	54.382
480	100.968	104.573	-	44.745
720	101.352	104.796	-	53.871



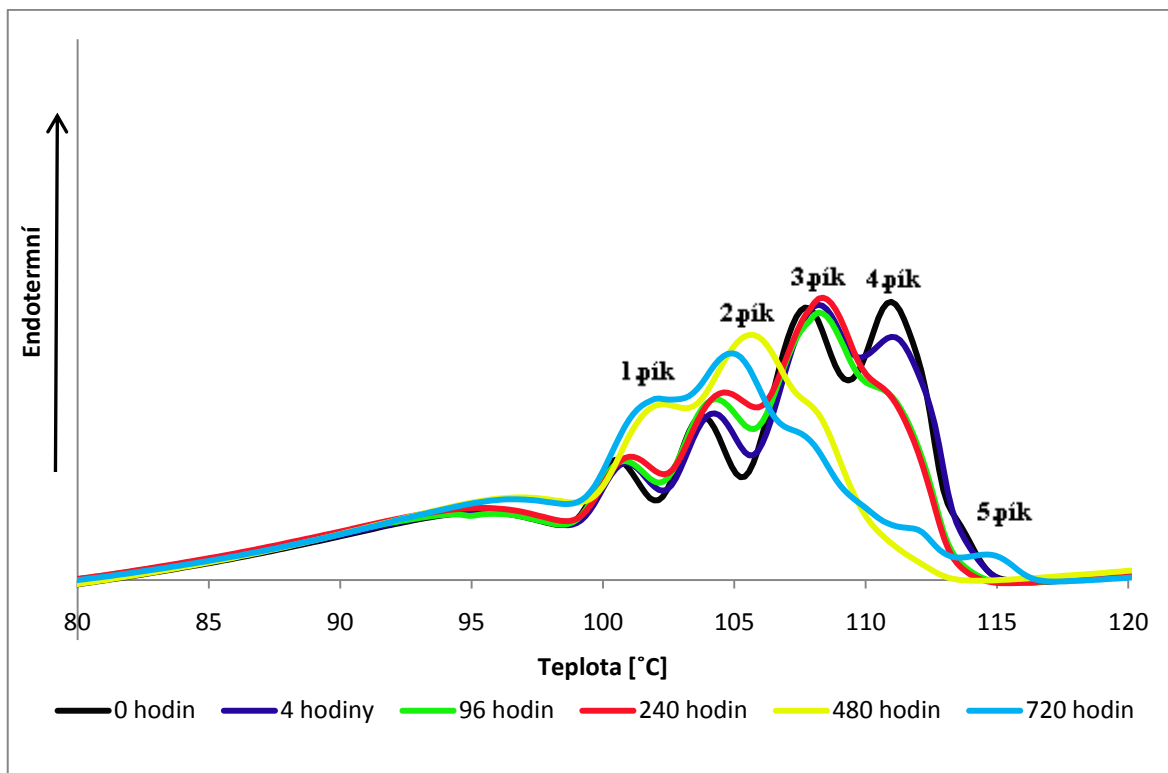
Obrázek 32: Endotermní křivky 1. ohřevu VISICO čistého bez katalyzátoru



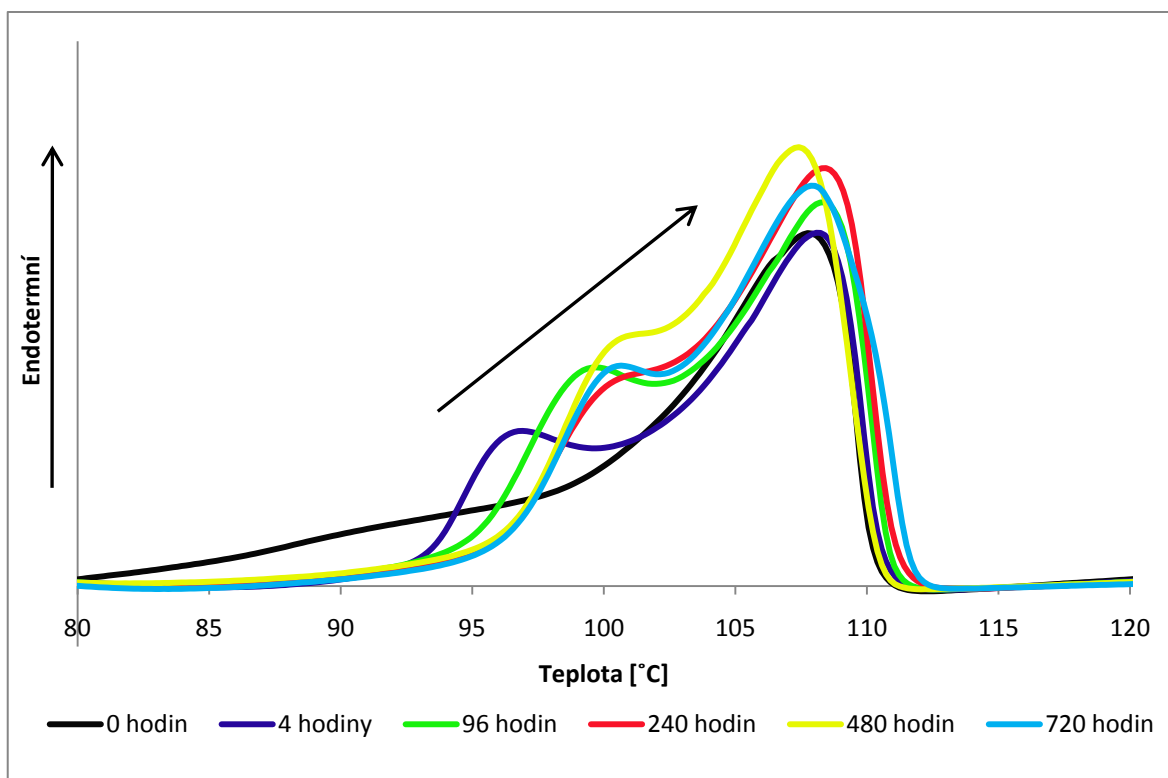
Obrázek 33: Exotermní křivky chlazení VISICO čistého bez katalyzátoru



Obrázek 34: Endotermní křivky 2. ohřevu VISICO čistého bez katalyzátoru

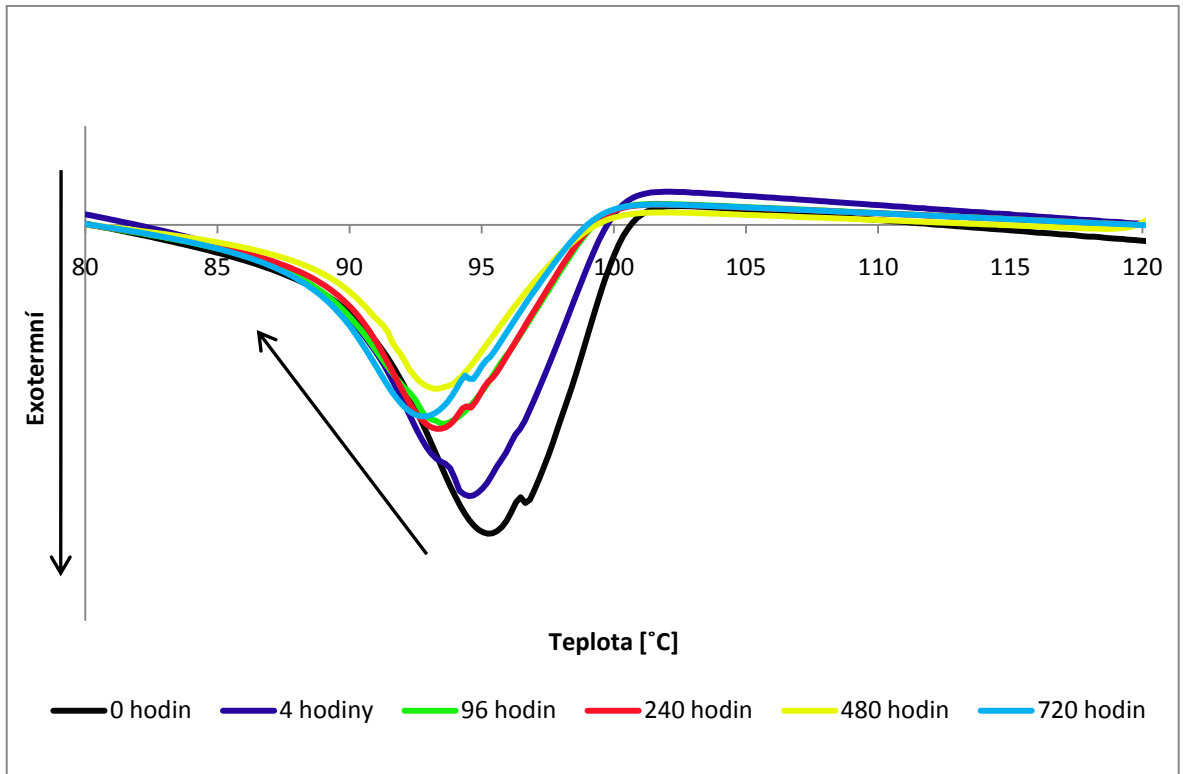


Obrázek 35: Endotermní křivky 2. ohřevu VISICO čistého bez katalyzátoru

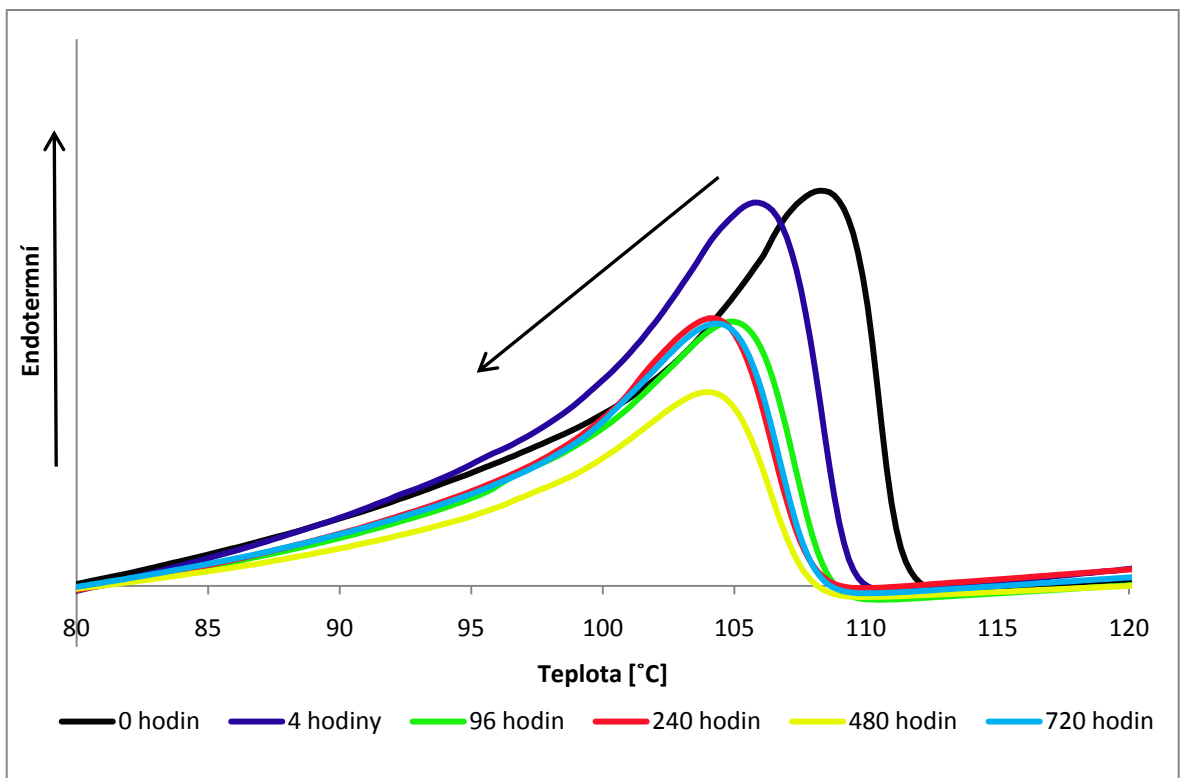


Obrázek 36: Endotermní křivky 1. ohřevu VISICO + AMBICAT

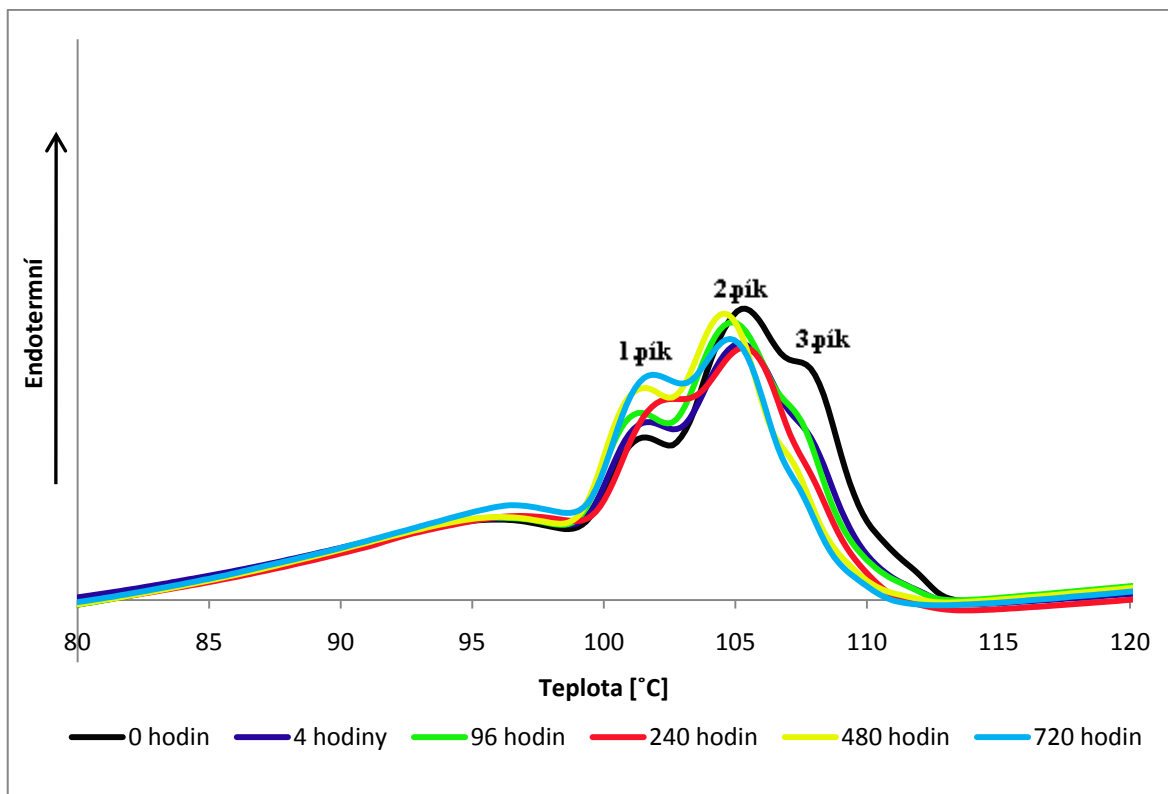




Obrázek 37: Exotermní křivky VISICO + AMBICAT



Obrázek 38: Endotermní křivky 2. ohřevu VISICO + AMBICAT

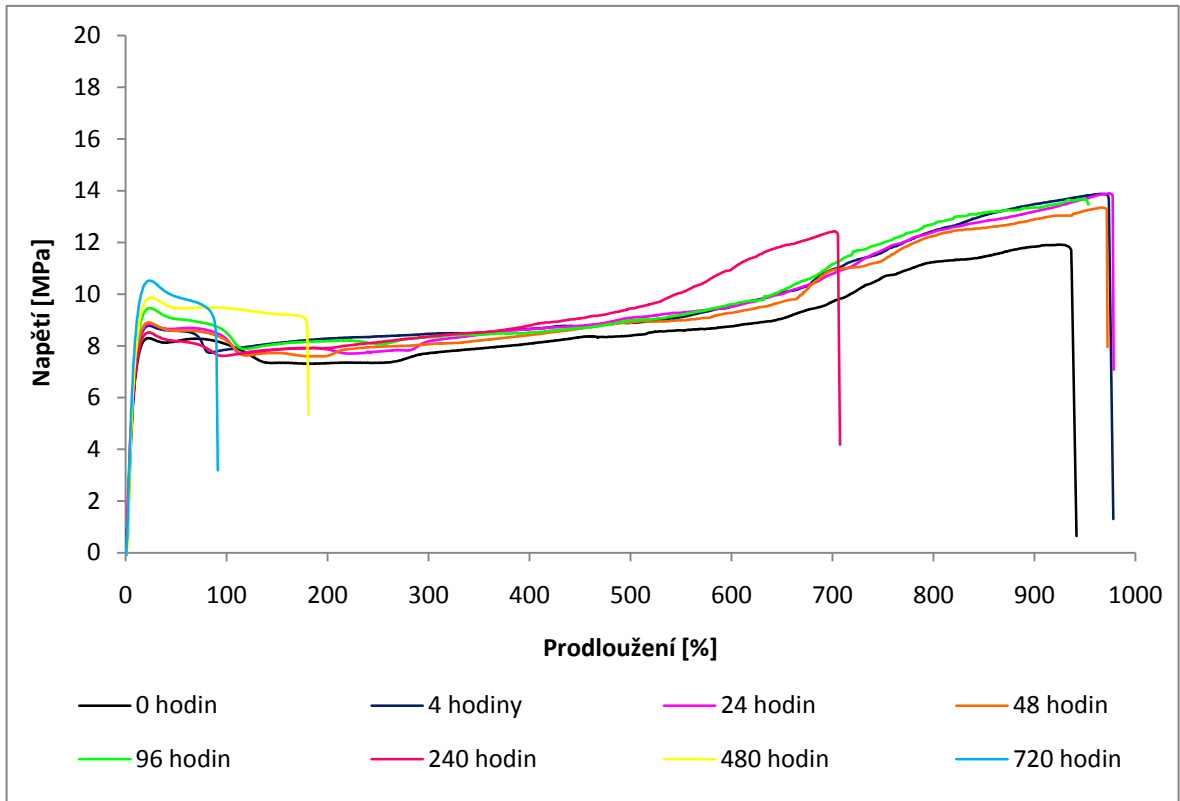


Obrázek 39: Endotermní křivky 2. ohřevu VISICO + AMBICAT

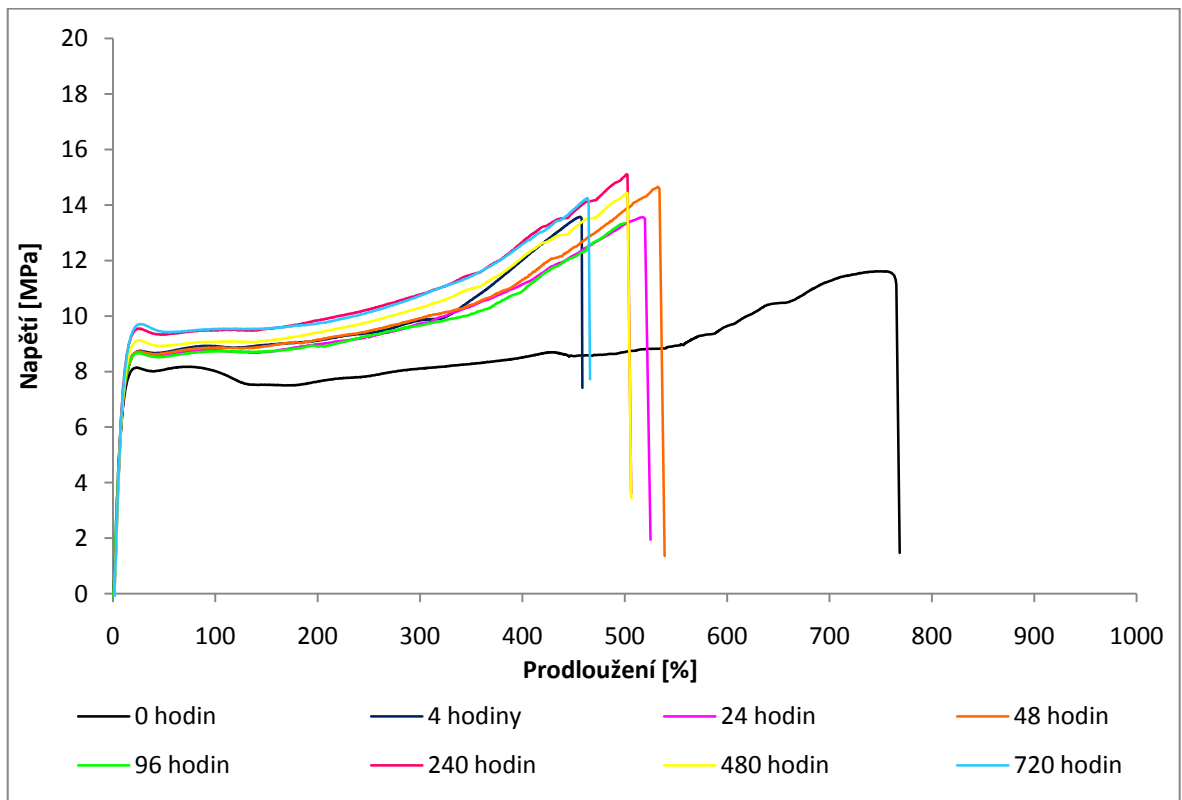
### 8.3 Mechanické tahové zkoušky

V průběhu síťování dochází ke tvorbě příčných vazeb mezi makromolekulami, a proto se zvětšuje průměrná molární hmotnost, a tím pádem i celková tuhost systému. Síťování zvyšuje obecně modul pružnosti materiálu. Mírné síťování nezmění výrazně tuhost a přitom značně zvýší elasticitu materiálu a to díky chemickým spojením jednotlivých makromolekul, které zamezí toku a materiál se proto deformuje vratně přes konformační změny segmentů.

Při dostatečném síťování se stává polymer hůře rozpustným. Rozpustná frakce je nazývána sol a nerozpustná frakce, gel. Netavitelnost materiálu je způsobená spojením makromolekul v trojrozměrnou síť. U semikrystalických polymerů dochází k tání krystalické fáze, ale polymer není schopný téct a tedy zachovává si kaučukovité vlastnosti i nad teplotou tání.



Obrázek 40: Tahové křivky VISICO čistého bez katalyzátoru



Obrázek 41: Tahové křivky VISICO + AMBICAT

Oba materiály při 90 °C rekrystalizují. VISICO čistý bez katalyzátoru lépe rekrystalizuje (ukázalo se nám pomocí metody DSC), má tedy lepší krystalickou strukturu a na Obrázku 40 můžeme vidět, že VISICO čistý vykazuje i výraznější mez kluzu (dokonce jsou tam patrné dvě meze kluzu), která odráží krystalickou strukturu v materiálu.

Mez kluzu software bohužel nedokázal vyhodnotit. VISICO čistý je na začátku v podstatě nezesíťovaný. Od 240 hodin dochází k výraznému poklesu prodloužení při přetržení, které souvisí se síťováním.

U VISICO + AMBICAT také dochází k postupnému nárůstu meze kluzu, ale není tento nárůst tak výrazný jako u VISICO čistého. VISICO + AMBICAT obsahuje tepelný stabilizátor, a proto lépe odolává stárnutí oproti VISICO čistému. Díky katalyzátoru po 4 hodinách pokleslo prodloužení způsobené síťováním, jak můžeme vidět na Obrázku 41. Prodloužení se dále s postupem času výrazně neměnilo.

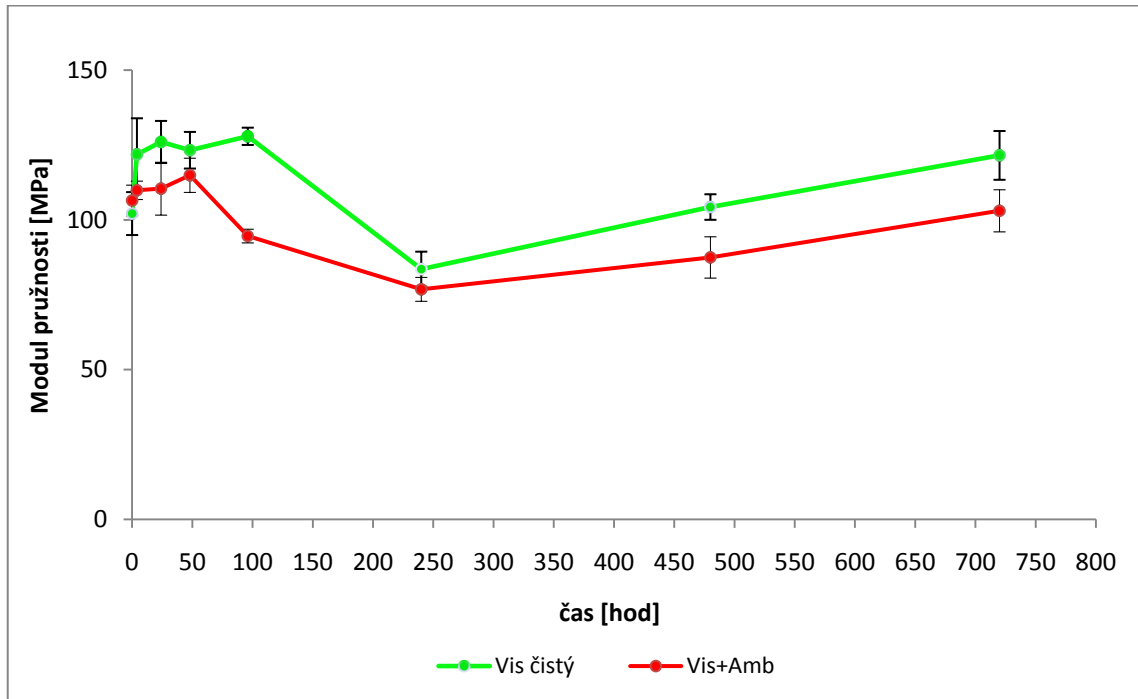
U síťovaných polymerů je tedy možné předpokládat nárůst modulu pružnosti s rostoucím obsahem gelu. S rostoucím obsahem gelu dochází k nárůstu napětí při přetržení a k poklesu prodloužení při přetržení. Je to právě způsobeno omezením nevratné deformace (toku) makromolekul. Ukazatelem síťování je prodloužení při přetržení a je více citlivé na síťování. Jakmile nám materiál s katalyzátorem zesíťuje, má menší prodloužení při přetržení a větší napětí při přetržení.

Na Obrázku 42 můžeme vidět závislost modulu pružnosti na době stárnutí. U VISICO čistého modul pružnosti mírně stoupne a po 96. hodinách dojde k poklesu, a od 240 hodin potom k nárůstu modulu pružnosti. VISICO + AMBICAT vykazuje podobný průběh, ale nedojde k tak výraznému poklesu a následnému nárůstu.

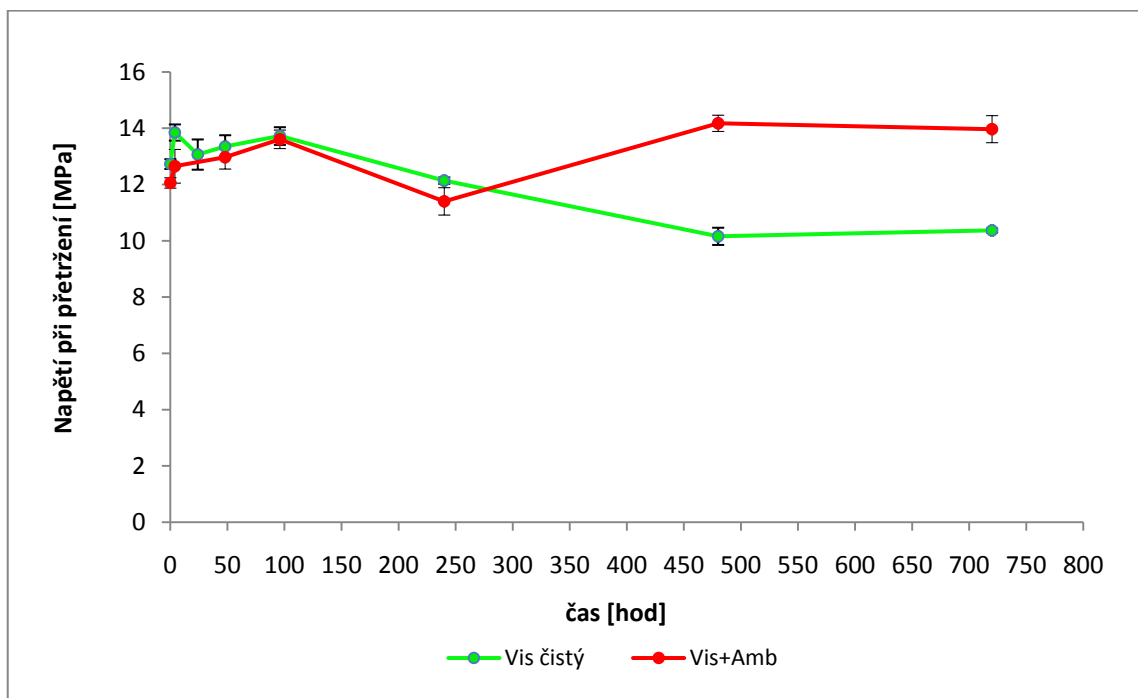
Na Obrázku 43 je vidět závislost napětí při přetržení na době stárnutí. U VISICO čistého dochází v čase k poklesu způsobeném stárnutím a naopak u VISICO+ AMBICAT k nárůstu napětí způsobeném síťováním.

U Obrázku 44, závislosti prodloužení při přetržení na době stárnutí, jak už bylo zmíněno, můžeme vidět výraznější pokles prodloužení při přetržení u vzorku VISICO čistého jako u VISICO + AMBICAT. Je to pravděpodobně způsobeno stárnutím. I když dochází u VISICO čistého k lepší krystalizaci v čase, a tedy k teoreticky většímu poklesu prodloužení, tento pokles je výraznější než by se dalo očekávat jen u pouhé rekrystalizace. Navíc, i u modulu pružnosti by docházelo k výraznějšímu nárůstu. I u VISICO +

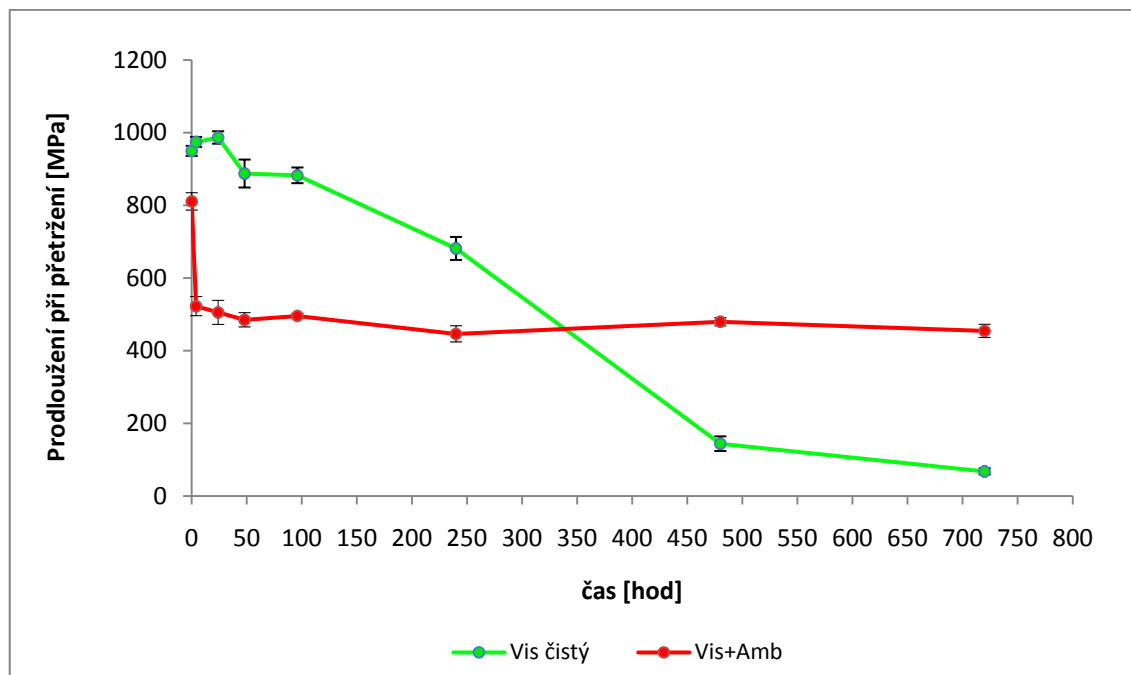
AMBICAT dochází k pomalé rekrystalizaci, průběh prodloužení při přetržení se naproti tomu po 4 hodinách stárnutí v podstatě nemění.



Obrázek 42: Vývoj modulu pružnosti po dobu stárnutí vzorků



Obrázek 43: Vývoj napětí při přetržení po dobu stárnutí vzorků



Obrázek 44: Vývoj prodloužení při přetržení po dobu stárnutí vzorků

## ZÁVĚR

Cílem mé diplomové práce bylo zjistit změny v EVS kopolymeru stárnutém ve vodní lázni. Vzorky pro analýzu byly vytlačeny na vytlačovacím stroji na pásy a následně vloženy do vodní lázně při 90 °C na dobu 30 dnů. Změny vlastností byly analyzovány pomocí tří metod.

Infračervenou spektroskopií bylo provedeno porovnání nového a starého VISICO čistého. Bylo zjištěno, že s postupem času došlo k určitému znehodnocení výchozího materiálu, pravděpodobně k mírné oxidaci a zreagování části metoxy skupin. Tak bylo usouzeno, protože byl vidět pokles intenzit metoxy vibrací (Si – O – CH<sub>3</sub>) při 1095 cm<sup>-1</sup> a 800 cm<sup>-1</sup>. VISICO čistý po dobu stárnutí vykazoval od 0. hodin pokles intenzit při 1095 cm<sup>-1</sup> (Si – O – CH<sub>3</sub>) a nárůst intenzit při 1065 cm<sup>-1</sup> a 1025 cm<sup>-1</sup> (Si – O – Si), což nám ukazuje, že dochází k síťovacím reakcím. Do 96 hodin se objevovaly jen minimální změny v intenzitách, ale po 96 hodinách se jednotlivé intenzity začaly rapidně měnit. Jelikož materiál neobsahuje antioxidant, nárůst intenzit při 1720 cm<sup>-1</sup> (C = O) mohl značit termooxidační reakce, ale ne žádné dvojně vazby spojené s degradací materiálu, které se na spektru neprojevily až do stárnutí do 720 hodin.

Protože byly vzorky po dobu stárnutí v jedné společné vodní lázni, došlo k zabarvení vzorků bez katalyzátoru, proto byla provedena analýza vodního výluhu kvůli podezření na migraci části aditiv z AMBICATu. Díky tomuto zabarvení VISICO čistého se domníváme, že od 96 hodin začalo probíhat síťování ovlivněné právě migrací části aditiv.

VISICO čistý je více krystalický než VISICO + AMBICAT. Jelikož nám stárnutí probíhalo při 90 °C, což je dostatečná teplota pro tento materiál, aby došlo k rekrytalizaci části krystalického podílu, objevoval se nám od 4 hodin na křivkách DSC druhý pík. Díky rekrytalizaci více a více krystalického podílu nám s postupem času docházelo k posunu vrcholové teploty k vyšším teplotám. Na dobrou krystalizační schopnost VISICO čistého má vliv stárnutí, protože došlo k narušení molekulové struktury materiálu po roztavení, pík druhého ohřevu u 0 hodin byl užší než pík na konci stárnutí po 720 hodinách.

Při režimu termální frakcionace se objevilo více píků, díky jinému teplotnímu režimu. Vzorek VISICO čistý stárnutý 0 hodin má více pravidelnou strukturu a proto byly jeho molekuly schopné krystalizovat a objevily se píky i u vyšších teplot. Procesem stárnutí došlo ke zhoršení krystalizační schopnosti, a proto se píky u vyšších teplot začaly ztrácet

a naopak narostla intenzita píků u nižších teplot. U vzorku stárnutého 720 hodin došlo k výskytu 4. a 5. píku, což by mohlo souviset se zabarvením vzorků a migrací látek z AMBICATu do vody a do VISICO čistého.

Naproti tomu u vzorků VISICO + AMBICAT se díky síťování křivky termální frakcionace lišily od čistého vzorku. Bylo to způsobeno zřejmě tím, že došlo k síťování již v průběhu přípravy vzorku, proto se u vzorku stárnutého 0 hodin objevily tři výrazné píky. VISICO + AMBICAT má lepší schopnost síťovat díky obsahu katalyzátoru, oproti VISICO čistému.

Ukazatelem síťování je prodloužení při přetržení. Vzorek VISICO + AMBICAT lépe odolává stárnutí oproti VISICO čistému, protože obsahuje tepelný stabilizátor. Díky síťování, pokleslo prodloužení při přetržení u VISICO + AMBICAT již po 4 hodinách stárnutí. Materiál s katalyzátorem po zesíťování vykazuje menší prodloužení při přetržení a větší napětí při přetržení. Naproti tomu, hodnoty prodloužení při přetržení se u VISICO čistého rapidně mění až od 96 hodin stárnutí. Doba 96 hodin je totožná s počátkem výrazných chemických změn potvrzené FTIR analýzou. Můžeme tedy tvrdit, že chemické změny způsobené síťováním, stárnutím a migrací aditiv mají i podstatný dopad nejen na morfologii polymerů, ale i na výsledné mechanické vlastnosti materiálů.



## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MEAD, J., L., TAO, Z., LIU, H., S.; Insulation materials for wire and cable applications; *Rubber Chemistry and Technology*; 2002; Vol. 75; p. 701-712.
- [2] BHATTACHARYA, A., RAWLINS, J., W., RAY, P.; Polymer grafting and crosslinking; *A John Wiley & Sons, INC. PUBLICATION*; 2009; ISBN: 978-0-470-40465-2.
- [3] ISHINO, I., OHNO, A., ISAKA, T.; Silane-crosslinkable copolymer composition; 1987; U.S. Patent 4689369.
- [4] GÜVEN, O.; Crosslinking and scission in polymers; *Kluwer academic publishers*; 1990; ISBN: 0-7923-0547-7; dostupné z:  
URL: <<http://books.google.com/>>.
- [5] SHIEH, Y., T., CHEN, J., S., LIN, C., C.; Thermal fractionation and crystallization enhancement of silane-grafted water-crosslinked low-density polyethylene; *Journal of Applied Polymer Science*; 2001; Vol. 81; p. 591-599.
- [6] PALMLÖF, M.; Crosslinking of ethylene copolymers; *Chalmers University of Technology*; Dizertační práce; Göteborg; 1999; ISBN 91-7197-835-6; p. 1-14.
- [7] AMATO, L., GILBERT, M., CASWELL, A.; Degradation studies of crosslinked polyethylene. I Aged in air; *Plastics, Rubbers and Composites*; 2005; Vol. 34; No. 4; p. 171.
- [8] ERHARD, G.; Designing with plastics; *Hanser publishers*; 2006; p. 41-69.
- [9] CELINA, M., GEORGE, G., A.; Characterisation and degradation studies of peroxide and silane crosslinked polyethylene; *Elsevier science limited*; 1995; p. 297-312.
- [10] Informační brožura společnosti BGS Beta – Gamma – Service GmbH & Co. KG.
- [11] SINGH, A.; Irradiation of polymer blends containing a polyolefin; *Radiation Physics and Chemistry*; 2001; Vol. 60; p. 453-459.
- [12] *Crosslinking mechanism – Silanes – Silane crosslinking agents*; [cit. 2011-04-14];  
URL:<<http://www.specialchem4polymers.com/tc/silane-crosslinking-agents/index.aspx?id=mechanism>>.

- [13] FABRIS, F., W., STEDILE, F., C., MAULER, R., S. et al.; Free radical modification of LDPE with vinyltriethoxysilane; *European Polymer Journal*; 2004; Vol. 40; p.1119-1126.
- [14] *TECHBULL\_1105.pdf*; [cit. 2011-04-15];  
URL:<[http://www.padanaplastusa.com/techdatasheets/techbull/TECHBULL\\_1105.pdf](http://www.padanaplastusa.com/techdatasheets/techbull/TECHBULL_1105.pdf)>.
- [15] PAPE, G., P.; Moisture crosslinking process for foamed polymers; *Journal of Vinyl & Additive Technology*; 2000; Vol. 6; p. 51.
- [16] *HSC – ZURN–PEX Tubing* [cit. 2011-04-15];  
URL: <<http://www.2hsc.com/zurn/sections/pex.html>>.
- [17] NATHAN, L., Z., CHARLESTON, W., V.; Heat curing of ethylene/vinylsilane copolymers; 1965; U.S. Patent 3225018.
- [18] PALMLÖF, M., HJERTBERG, T.; Catalysis of the Crosslinking reaction of ethylene vinyl silane copolymers using carboxylic acids and DBTDL; *Journal of Applied Polymer Science*; 1999; Vol. 72; p. 521-528.
- [19] SCOTT, H., G.; Cross-linking of a polyolefin with a silane; 1972; U.S. Patent 3646155.
- [20] MEISSNER, B., ZILVAR, V.; Struktura a vlastnosti polymerních materiálů (Fyzika polymerů); *SNTL – Nakladatelství technické literatury*; Praha; 1987.
- [21] *Differential scanning calorimetry*; [cit. 2011-04-13];  
URL: <<http://www.pslc.ws/macrog/dsc.htm>>.
- [22] *Metody termické analýzy*; [cit. 2011-04-13];  
URL: <<http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/files/20060106/prednaska6.pdf>>.
- [23] HÖHNE, G., W., H., HEMMINGER, W., F., FLAMMERSHEIM, H., J.; Differential scanning calorimetry; *Springer – Verlag Berlin Heidelberg*; 2003; ISBN: 3-540-00469-x; dostupné z:  
URL: <<http://books.google.com/>>.
- [24] BROWN, M., E.; Introduction to thermal analysis. Techniques and applications; *Kluwer academic publishers*; 2004; New York; ISBN: 0-306-48404-8.

- [25] WATSON, E., S., O'NEILL, M., J.; Differential mikrocalorimeter; 1962; US Patent 3263484.
- [26] RYBNÍKÁŘ, F.; Kinetika krystalizace polymerů; *Učební texty postgraduálního studia VUT Brno*; Skripta; 1975; p. 1-10.
- [27] SPERLING, L., H.; Introduction to physical polymer science; *John Wiley & Sons, Inc.*; 2006; ISBN 0-471-70606-X.
- [28] *Polymerní materiály*; [cit. 2011-04-29];  
URL:  
<<http://webcache.googleusercontent.com/search?q=cache:a0B80ERI7hUJ:jan.pospic-hal.biz/kestazeni/polymerni%2520materialy%2520%28s%2520obrazky%29.ppt+krystalinita&cd=1&hl=cs&ct=clnk&gl=cz&client=firefox-a&source=www.google.cz>>.
- [29] CROMPTON, T., R.; Polymer reference book; *Rapra technology limited*; 2006; ISBN: 1-85957-526-9; p. 433-437; dostupný z:  
URL: <<http://books.google.com/>>.
- [30] STUART, B.; Polymer analysis; *John Wiley & Sons*; 2002; ISBN: 0471899267; p. 155; dostupný z:  
URL: <<http://books.google.com/>>.
- [31] MÜLLER, A., J., ARNAL, M., L.; Thermal fractionation of polymers; *Progress in polymer science*; 2005; p. 559-603.
- [32] SOARES, J., B., P., HAMIELEC, A., E.; Temperatures rising elution fractionation of linear polyolefins; *Polymer*; 1995; Vol. 36; p. 1639-1654.
- [33] XIA, W., TANIKE, T., TERANO, M., FUJITANI, T., LIU, B., SOARES, J., B., P.; CRYSTAF Analysis of polyethylene synthesized with Phillips Catalyst; *Wiley – VCH Verlag GmbH & Co*; 2009; p. 74-80.
- [34] MONRABAL, B.; Crystallization analysis fractionation: A new technique for the analysis of branching distribution in polyolefins; *Journal of applied polymer science*; 1994; Vol. 52; p. 491-499.
- [35] SCHULTZ, J., M.; Polymer crystallization. The development of crystalline order in thermoplastic polymers; *Oxford: Oxford University Press*; 2001.

- [36] VARGA, J., MENEZEL, J., SOLTI, A.; Memory effect of low-density polyethylene crystallized in a stepwise manner; *J Therm Anal*; 1976; Vol.10; p. 433-440.
- [37] VARGA, J., MENEZEL, J., SOLTI, A.; The melting of high-pressure polyethylene subjected to stepwise heat treatment; *J Therm Anal*; 1979; Vol. 17; p. 333-342.
- [38] ARNAL, M., L., SÁNCHEZ, J., J., MÜLLER, A., J.; Miscibility of linear and branched polyethylene blends by thermal fractionation: use of the successive self-nucleation and annealing (SSA) technique; *Polymer* 42; 2001; p. 6877-6890.
- [39] SULTAN, B., A., ODERKERK, J., JOHANSSON, K. et al.; Crosslinkable high pressure polyethylene composition, a process for the preparation thereof, a pipe and a cable prepared thereof; European Patent Application 1 512 711 A1.
- [40] PASTOREK, M.; On silane crosslinking of polyethylene for wire and cable insulations; *Tomas Bata University in Zlin Faculty of Technology*; Master thesis; 2008; p. 32.
- [41] SOCRATES, G.; Infrared Characteristic Group Frequencies, Tables and Charts – Second Edition; *John Wiley & Sons Ltd*; 1994.
- [42] HORÁK, M., PAPOUŠEK, D.; Infračervená spektra a struktura molekul; *Academia*; Praha; 1976; p. 322 – 333.

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

CPE	Chlorovaný polyetylen
CRYSTAF	Krystalizační frakcionační analýza
CSM	Chlorsulfonovaný polyetylen
DBTDL	Dibutylcín octát
DCP	Dicumyl peroxid
DMA	Dynamicko – mechanická analýza
DSC	Diferenciální snímací kalorimetrie
DTA	Diferenciální termální analýza
EBA	Etylen – butylakrylát
EEA	Etylen – etylakrylát
EMA	Etylen – metylakrylátový kopolymer
EPDM	Etylen – propylendienová pryž
EPR	Etylen – propylenový kaučuk
EVA	Etylen – vinylacetátový kopolymer
EVS	Etylen – vinylsilanový kopolymer
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
G	Gibbsova volná energie
$G_K$	Volná Gibbsova energie krystalické fáze
$G_L$	Volná Gibbsova energie kapalně fáze
$\Delta G_v$	Změna volné Gibbsovy krystalizační energie
$\Delta H$	Entalpie
IČ	Infračervené záření
ISO	Mezinárodní organizace pro normy a standardy
LLDPE	Lineární nízko-hustotní polyetylen
MSL	Délka metylenových řetězců

---

PE	Polyetylen
PEX – b	Silanem síťovaný polyetylen
PVC	Polyvinylchlorid
SC	Kroková krystalizace
SCB	Krátké rozvětvené řetězce
SSA	Samo – nukleace a chlazení
$T_c$	Teplota krystalizace
$T_d$	Teplota rozkladu
$T_f$	Teplota tání amorfních polymerů
$T_g$	Teplota skelného přechodu
$T_m$	Teplota tání krystalických polymerů
$T_m^\circ$	Rovnovážná teplota tání
$T_s$	“ sefl seeding ” teplota
TG	Termogravimetrie
TGA	Termogravimetrická analýza
TMA	Termomechanická analýza
TREF	Eluční frakcionace při krokově rostoucí teplotě
UV	Ultrafialové záření
WAXS	Širokouhlá rentgenová difrakce
Záření X	Rentgenové záření
XLPE	Nízko-hustotní síťovaný polyetylen

## SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1: Síťování radiací [10]</i> .....	17
<i>Obrázek 2: Schéma síťování [12]</i> .....	18
<i>Obrázek 3: Molekula vinylsilanu [12]</i> .....	19
<i>Obrázek 4: Monosil proces [12]</i> .....	21
<i>Obrázek 5: Sioplas proces [12]</i> .....	23
<i>Obrázek 6: Schéma zařízení a princip metody DSC [21]</i> .....	27
<i>Obrázek 7: Krystalizace [21]</i> .....	27
<i>Obrázek 8: Tání [21]</i> .....	28
<i>Obrázek 9: Všechny teploty společně v jednom grafu DSC [21]</i> .....	29
<i>Obrázek 10: Architektura krystalické struktury polyetyleny [8]</i> .....	32
<i>Obrázek 11: DSC křivka tání polyetyleny [29]</i> .....	33
<i>Obrázek 12: Schématické znázornění TREF [32]</i> .....	36
<i>Obrázek 13: Schématické znázornění teplotního programu aplikovaného na vzorky během SC [31]</i> .....	38
<i>Obrázek 14: Schématické znázornění aplikovaného SSA teplotního programu [31]</i> .....	40
<i>Obrázek 15: Vytlačovací linka</i> .....	44
<i>Obrázek 16: Síťování vzorků ve vodní lázni při 90 °C</i> .....	45
<i>Obrázek 17: Vzorky ve vodní lázni při 90 °C</i> .....	45
<i>Obrázek 18: MICROTOM - Leica RM 2255</i> .....	46
<i>Obrázek 19: FTIR Avatat 320 NICOLET</i> .....	47
<i>Obrázek 20: Teplotní režimy pro termální frakcionaci</i> .....	48
<i>Obrázek 21: Diferenciální snímací kalorimetr PerkinElmer Pyris - 1</i> .....	49
<i>Obrázek 22: Přístroj pro vyseknutí tělísek</i> .....	49
<i>Obrázek 23: Testovací tělísko tvaru oboustranné lopatky (rozměry v mm)</i> .....	50
<i>Obrázek 24: Uchycení testovacího tělíska v přístroji TENSOMETER T 2000</i> .....	50
<i>Obrázek 25: Vakuová odparka Heidolph Laborota 4010 Digital</i> .....	54
<i>Obrázek 26: Usazenina s pevnými částicemi odpařeného vzorku</i> .....	54
<i>Obrázek 27: Porovnání IČ spekter vodního výluhu se spektry z knihovny spekter: a) vodní výluh; b) Dibutylcín dioctát; c) octyl dipropionát; d) cínové sloučeniny; e) modifikované antistatické aminové přísady</i> .....	55
<i>Obrázek 28: Spektra lisovaného AMBICATu a vodního výluhu v KBr tabletě s vyznačenými hodnotami vlnočtů jednotlivých píků</i> .....	55

<i>Obrázek 29: IČ spektra výchozích materiálů (ofsetové zobrazení) s vyznačenými vlnočty zkoumaných píků: a) VISICO + AMBICAT - nový, nezesíťovaný; b) AMBICAT; c) VISICO čistý – starý, nezesíťovaný; d) VISICO čistý – nový, nezesíťovaný .....</i>	<i>57</i>
<i>Obrázek 30: IČ spektra VISICO čistého po dobu stárnutí ve vodní lázni (full - scale režim) .....</i>	<i>58</i>
<i>Obrázek 31: IČ spektra VISICO + AMBICAT po dobu stárnutí ve vodní lázni (full - scale) .....</i>	<i>58</i>
<i>Obrázek 32: Endotermní křivky 1. ohřevu VISICO čistého bez katalyzátoru .....</i>	<i>62</i>
<i>Obrázek 33: Exotermní křivky chlazení VISICO čistého bez katalyzátoru .....</i>	<i>63</i>
<i>Obrázek 34: Endotermní křivky 2. ohřevu VISICO čistého bez katalyzátoru .....</i>	<i>63</i>
<i>Obrázek 35: Endotermní křivky 2. ohřevu VISICO čistého bez katalyzátoru .....</i>	<i>64</i>
<i>Obrázek 36: Endotermní křivky 1. ohřevu VISICO + AMBICAT.....</i>	<i>64</i>
<i>Obrázek 37: Exotermní křivky VISICO + AMBICAT.....</i>	<i>65</i>
<i>Obrázek 38: Endotermní křivky 2. ohřevu VISICO + AMBICAT.....</i>	<i>65</i>
<i>Obrázek 39: Endotermní křivky 2. ohřevu VISICO + AMBICAT.....</i>	<i>66</i>
<i>Obrázek 40: Tahové křivky VISICO čistého bez katalyzátoru.....</i>	<i>67</i>
<i>Obrázek 41: Tahové křivky VISICO + AMBICAT.....</i>	<i>67</i>
<i>Obrázek 42: Vývoj modulu pružnosti po dobu stárnutí vzorků .....</i>	<i>69</i>
<i>Obrázek 43: Vývoj napětí při přetržení po dobu stárnutí vzorků .....</i>	<i>69</i>
<i>Obrázek 44: Vývoj prodloužení při přetržení po dobu stárnutí vzorků .....</i>	<i>70</i>



**SEZNAM TABULEK**

<i>Tabulka 1: Vlnočty charakteristických Si – skupin [41].....</i>	<i>52</i>
<i>Tabulka 2: Hodnoty píků a <math>\Delta H</math> u 1. ohřevu, chlazení a 2. ohřevu pro VISICO čistý bez katalyzátoru.....</i>	<i>61</i>
<i>Tabulka 3: Hodnoty píků a <math>\Delta H</math> u 2. ohřevu při termální frakcionaci pro VISICO čistý bez katalyzátoru.....</i>	<i>61</i>
<i>Tabulka 4: Hodnoty píků a <math>\Delta H</math> u 1. ohřevu, chlazení a 2. ohřevu pro VISICO +AMBICAT .....</i>	<i>61</i>
<i>Tabulka 5: Hodnoty píků a <math>\Delta H</math> u 2. ohřevu při termální frakcionaci pro VISICO +AMBICAT .....</i>	<i>62</i>










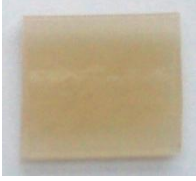

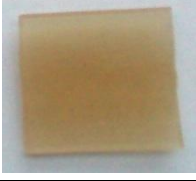



**SEZNAM SCHÉMAT**

<i>Schéma 1: Síťování pomocí peroxidů [9] .....</i>	16
<i>Schéma 2: PE roubovaný vinylsilanem [9] .....</i>	20

## SEZNAM PŘÍLOH

<i>PŘÍLOHA 1: Vzhled vzorků v průběhu stárnutí .....</i>	84
--	----

*PŘÍLOHA 1: Vzhled vzorků v průběhu stárnutí*

<b>VIS čistý</b>	<b>VIS+AMB</b>
0 hod 	0 hod 
4 hod 	4 hod 
24 hod 	24 hod 
48 hod 	48 hod 
96 hod 	96 hod 
240 hod 	240 hod 
480 hod 	480 hod 
720 hod 	720 hod 