

Teplotní chování degradovaného polybutenu-1

Bc. Jakub Foltýn

Diplomová práce
2020

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Bc. Jakub Foltýn
Osobní číslo:	T18242
Studijní program:	N2808 Chemie a technologie materiálů
Studijní obor:	Inženýrství polymerů
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Teplotní chování degradovaného polybutenu-1

Zásady pro vypracování

- Vypracování literární rešerše
- Analýza degradovaných vzorků při zrychleném a přirozeném stárnutí vhodnou metodikou
- Zpracování naměřených výsledků a jejich diskuze

Forma zpracování diplomové práce: Tisková/elektronická

Seznam doporučené literatury:

- Beníček, L., Chvátalová, L., Obadal, M., Čermák, R., Verney, V., & Commereuc, S. (2011). Photodegradation of isotactic poly(1-butene): Multiscale characterization. *Polymer Degradation and Stability*, 96(10), 1740-1744. doi:10.1016/j.polydegradstab.2011.08.001
- Rabello, M. S., & White, J. R. (1997). Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene – II. re-crystallization of degraded molecules. *Polymer*, 38(26), 6389-6399. doi:10.1016/S0032-3861(97)00214-0
- Lemaire, J., Gardette, J. -, Lacoste, J., Delprat, P., & Vaillant, D. (1996). Mechanisms of photooxidation of polyolefins: Prediction of lifetime in weathering conditions. *Advances in Chemistry Series*, 249, 574-575

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 17. února 2020

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užít své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové 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.

Prohlašuji,

- že jsem diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá teplotním chováním degradovaného polybutenu-1, který byl vystaven jak venkovnímu stárnutí po dobu několika měsíců, tak urychlenému UV ozařování, a pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie byly analyzovány změny v teplotách tání, krystalizace a vliv na kinetiku fázové transformace. Doplňkově je využita širokouhlá rentgenografie pro potvrzení změn při fázové transformaci.

Ze získaných výsledků bylo zjištěno, že způsob degradace vede k významně rozdílným výsledkům v teplotním chování polybutenu-1 a to tak, že povětrnostní stárnutí i po relativně krátkou dobu významněji sníží krystalizaci a ovlivní fázovou transformaci. V případě teploty krystalizace docházelo k výraznému poklesu teplot až o 15 – 20 °C oproti nedegradovanému vzorku. Z hlediska kinetiky fázové transformace dochází k nejvýraznějším změnám během prvních tří dnů. U přirozeně stárnutých vzorků byla fázová transformace kompletně dokončena již po 7 dnech, zatímco u urychleně stárnutých vzorků nedošlo k úplné transformaci ani po čtyřech měsících.

Klíčová slova: degradace, polybuten-1, diferenciální skenovací kalorimetrie, tání, krystalizace, transformace

ABSTRACT

This master thesis deals with the thermal behaviour of degraded polybutene-1 which was exposed to both outdoor aging for several months and accelerated UV irradiation and through differential scanning calorimetry were analyzed changes in melting points, crystallization and the effect on phase transformation kinetics. In addition, widescreen radiography is used to confirmation of changes in the phase transformation.

From obtained results it was found that method of degradation leads to significantly different results in thermal behaviour of polybutene-1 so the weather is aging even for a relatively short time, significantly reduces crystallization and affects the phase transformation. In case of the crystallization temperature there was a significant drop in temperature of up to 15 – 20°C beside the non-degraded sample. In terms of phase transformation kinetics, the most significant changes occur during the first three day. In the case of naturally

aged samples the phase transformation was completely completed after 7 days, while in the case of rapidly aged samples complete transformation did not occur even after 4 months.

Keywords: degradation, polybutene-1, differential scanning calorimetry, melting, crystallization, transformation

Rád bych poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Lubomírovi Beníčkoví, Ph.D. za odborné vedení, pomoc a podporu při tvorbě této diplomové práce.

Prohlašuji, že odevzdaná verze bakalářské/diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYBUTEN-1	12
1.1 HISTORIE PB-1	12
1.2 STRUKTURA PB-1	12
1.3 VLASTNOSTI PB-1	13
1.3.1 Mechanické vlastnosti	13
1.3.2 Fyzikální vlastnosti	14
1.3.3 Aplikace	15
1.4 POLYMORFISMUS IPB-1	16
2 DEGRADACE	19
2.1 TERMODEGRADACE.....	19
2.1.1 Termooxidace.....	21
2.2 MECHANODEGRADACE.....	21
2.3 CHEMODEGRADACE	22
2.3.1 Koroze za napětí.....	22
2.4 BIODEGRADACE	23
2.5 FOTODEGRADACE.....	24
2.5.1 Radikálová oxidace	26
2.5.2 Fotooxidace polyolefinů.....	30
2.5.3 Přirozené stárnutí	31
2.6 OXIDACE PB-1	34
3 KRYSTALIZACE	37
3.1 IZOTERMNÍ KRYSTALIZACE	38
3.2 NEIZOTERMNÍ KRYSTALIZACE	39
3.3 KINETIKA KRYSTALIZACE	40
3.4 VLIV MORFOLOGIE NA FOTODEGRADAČNÍ KINETIKU	40
3.4.1 Vliv degradace na krystalizaci PB-1	40
II PRAKTICKÁ ČÁST	42
4 CÍL PRÁCE	43
5 MATERIÁL A PŘÍPRAVA VZORKU	44
5.1 MATERIÁL	44
5.2 PŘÍPRAVA VZORKU.....	44
5.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ PRO DSC ANALÝZU	45
5.4 PŘÍPRAVA VZORKU PRO WAXS ANALÝZU	45

6	METODY	46
6.1	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE – DSC	46
6.1.1	Princip měření	48
6.1.2	Postup a ovlivňující faktory	49
6.2	ŠIROKOUHLOVÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE – WAXS	49
6.2.1	Rentgenové záření	49
6.2.2	Širokouhlová rentgenová difrakce – WAXS	51
7	MĚŘENÍ	52
8	VYHODNOCENÍ DAT	54
8.1	TEPLOTA TÁNÍ A KRYSTALIZACE	54
8.2	VYHODNOCENÍ OBSAHU FÁZE	54
8.3	VYHODNOCENÍ WAXS ANALÝZY	56
9	STANOVENÍ TEPLoty TÁNÍ A KRYSTALIZACE	57
10	FÁZOVÁ TRANSFORMACE	60
	ZÁVĚR	74
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	76
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	80
	SEZNAM OBRÁZKŮ	82
	SEZNAM TABULEK	84

ÚVOD

Samotné polymery představují relativně mladou skupinu materiálů vzhledem k dříve používaným materiálům, mezi které patří například dřevo, keramika, sklo a kovy. V dnešní době více než polovina spotřeby materiálů patří právě polymerům. Mezi hlavní výhody plastů patří zejména nízká hmotnost a cena, vynikající zpracovatelnost, chemická odolnost atd. Mezi hlavní nevýhody polymerů se řadí nízká odolnost vůči UV záření, hořlavost a vysoká teplotní roztažnost.

Trendem této doby je používat polymerní materiály téměř všude, kde je to možné. Dochází k nahrazení materiálů, které jsou dražší a v některých případech vykazují dokonce horší vlastnosti než polymery. Důležitým předpokladem pro použití polymeru je, aby nevykazoval pouze dobré vlastnosti za standardních podmínek, ale aby byl schopen vykazovat své unikátní vlastnosti i v prostředí aplikace. Největší problém aplikace daného polymeru představuje degradace, jelikož se projevuje negativními účinky na výsledný produkt, který po ovlivnění struktury ztrácí své vlastnosti a není schopen vykonávat svou výchozí funkci. Jedná se však o vlivy, kterým nelze předcházet, a proto je nutné, s těmito jevy při výběru polymeru pro danou aplikaci počítat. V některých případech představuje degradace dokonce žádanou reakci, a to tam, kde se požaduje po finálním výrobku jen krátkodobá či řízená životnost.

Poly(1-buten) je polymerní materiál, který doposud nenalezl široké uplatnění, i přesto, že jeho vlastnosti se řadí mezi izotaktický polypropylen a polyethylen s vysokou hustotou. V některých případech dokonce vykazuje lepší vlastnosti než již zmíněné polyolefiny. Nejširší uplatnění nachází ve vodovodních systémech. Pro toto odvětví se využívá více než 40 let. Předchozí studia předpověděla životnost potrubí až 50 let díky testům zrychleného stárnutí, avšak při aplikaci docházelo k selhání potrubí již po 10 letech. Vědecké zkoumání ukázalo, že předčasné selhání trubek je vyvolané oxidací.

Tato diplomová práce se zabývá vlivem degradace na výsledné vlastnosti poly(1-butenu). Jedná se o analýzu degradovaných vzorků při zrychleném a přirozeném stárnutí pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie a doplňkově k potvrzení obsahu fází byla provedena širokouhlová rentgenová difrakce.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYBUTEN-1

1.1 Historie PB-1

Polybuten byl poprvé syntetizován v roce 1954, což je o rok později než vznik polypropylenu. Teprve po 10 letech došlo k průmyslové výrobě německou firmou Hüls.

Po osmi letech nezávisle na výrobě v Německu společnost Mobil Oil v USA vyvinula vlastní procesní technologii na výrobu polybutenu-1 a postavila malý průmyslový závod v Louisianě. Na počátku 70. let byl výrobní závod koupen a provozován firmou Witco Chemical Corporation.

V roce 1973 byla ukončena výroba firmou Hüls, jelikož měla několik výrobních problémů ve svém polymeračním závodě.

Na konci roku 1977 firmu Witco Chemical Corporation převzala organizace Shell Chemicals USA. Společnost poté zahájila významný investiční program za účelem zlepšení kvality produktů a zvýšení výrobní kapacity.

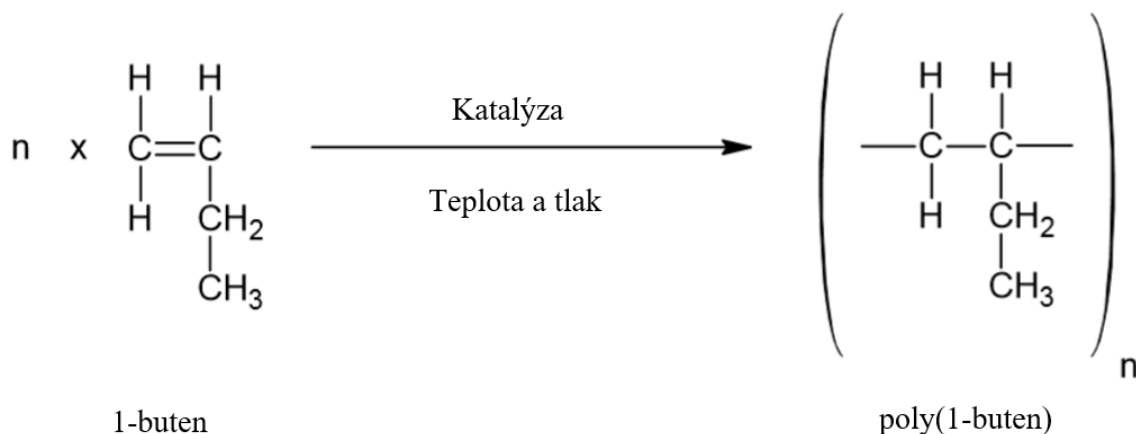
V roce 1988 bylo portfolio výroby vloženo do rukou dceřiné společnosti Shell Montell Polyolefins. Následně v roce 2000 došlo ke spojení s Targor a Elenac GmbH, což vedlo k vytvoření nové organizace Basell Polyolefines. V prosinci 2007 následovalo sloučení firem Basell Polyolefines a Lyondell Chemical Company a vznikla nová společnost LyondellBasell, která představuje jednu z největších světových polymerních a chemických organizací. [1–4]

1.2 Struktura PB-1

Polybuten-1 je řazen do skupiny termoplastických polyolefinů. Vyskytuje se ve třech možných stereochemických uspořádání polymerního řetězce:

- Syndiotaktické
- Izotaktické
- Ataktické

Syntéza PB-1 je uvedena obrázkem č. 1. Pomocí stereospecifického katalyzátorového systému Ziegler-Natta a úpravě podmínek reakce lze řídit stereoregularitu polymeru. Takticita PB-1 je silně závislá na použitém katalytickém systému, teplotě a tlaku. [1,4–7]



Obr. 1. Syntéza PB-1 [1]

1.3 Vlastnosti PB-1

Polybuten-1 má řadu atraktivních vlastností, což ho odlišuje od běžných termoplastů jako je např. PP nebo PE. Jedná se o semikrystalický polymer s vysokou izotakticitou a krystalinitou. Díky vysoké molekulové hmotnosti a krystalinitě má výsledný produkt dobrou odolnost vůči degradaci při napětí a tečení. Mezi další výhody oproti jiným poleolefinům patří houževnatost, pevnost v natržení, flexibilita, odolnost proti praskání v tahu, odolnosti proti nárazu a otěru.

Krystalické vrstvy v PB-1 jsou spojeny tzv. tie-vazbami. Tyto tie-molekuly se nacházejí v amorfní části polymeru. Skrz vysokou molekulovou hmotnost je generováno velké množství vazebných molekul a relativně dlouhých C_2H_5 skupin. Tyto dva faktory zajišťují velmi dobrou stabilitu vazeb mezi sousedními krystality. Krystalické lamely vytvářejí sférické superstruktury, což má za následek tvorbu silné, trojrozměrné sítě zapletených krystalitů. [1,8]

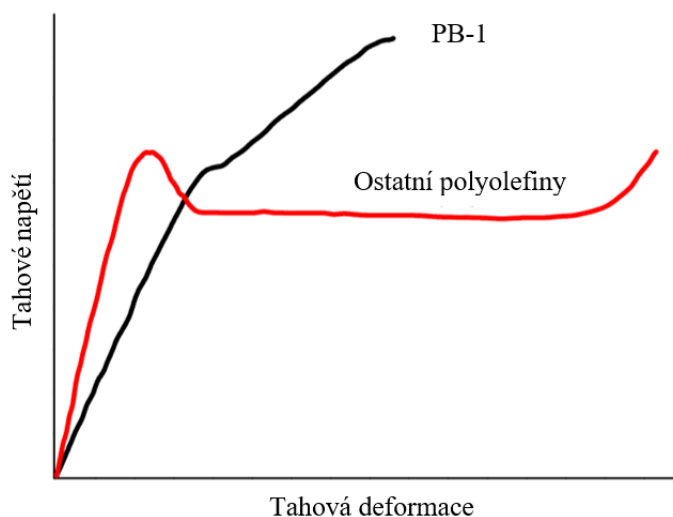
1.3.1 Mechanické vlastnosti

V tabulce č. 1 jsou uvedené mechanické vlastnosti PB-1. Jedná se o průměrné hodnoty a nelze je považovat za specifické, jelikož se ve skutečnosti vyrábí několik různých tříd s vlastnostmi specifickými pro jednotlivou aplikaci.

Tab. 1. Mechanické vlastnosti PB-1 [1]

Materiálová vlastnost	Metoda	Jednotka	PB-1 4237
Pevnost na mezi skluzu	ISO R 527	MPa	20
Pevnost v tahu při přetržení	ISO R 527	MPa	35
Prodloužení při přetržení	ISO R 527	%	300

Na obrázku č. 2 lze pozorovat rozdílný průběh tahové zkoušky oproti jiným polyolefinům. PB-1 nevykazuje typické chování tvorby krčku při protahování, které lze sledovat u PO. Namísto tomu má tendenci podporovat zatížení, zatímco se neustále protahuje. Tento efekt se nejvíce projeví v modulu pružnosti a mezi skluzu. PB-1 dokáže odolat zřetelně vyššímu zatížení, ale vykazuje větší deformaci. [1,9]



Obr. 2. Tahová křivka pro PB-1 a ostatní PO [1]

PB-1 vykazuje vynikající rázovou houževnatost. Dle normy ISO 180 je vrubová houževnatost při pokojové teplotě definována jako vrubová houževnatost „bez přetržení“. Materiál si svou flexibilitu zachovává i pod bodem mrazu, čehož se využívá při instalaci v chladných ročních obdobích. [1]

1.3.2 Fyzikální vlastnosti

V tabulce č. 2 lze vidět hustoty a body tání pro různé krystalografické formy PB-1.

Tab. 2. Hustota a bod tání PB-1 [1]

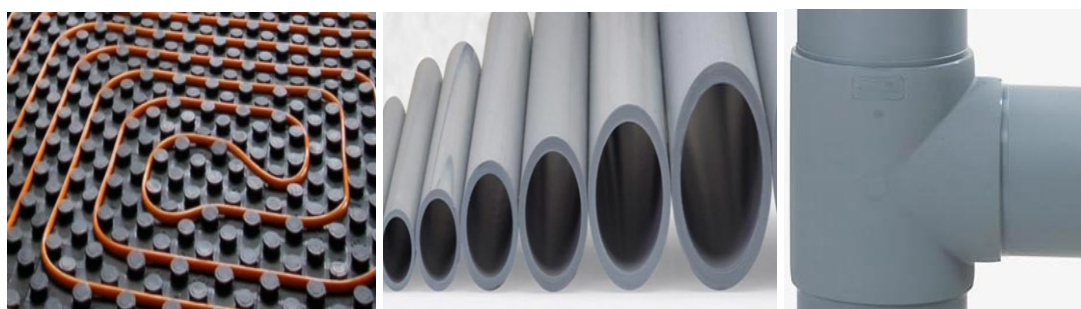
Materiál	Hustota (g.cm ³)	T _m (°C)
PB-1 amorfní	0,868	—
PB-1 forma I	0,950 - 0,960	125 - 126
PB-1 forma II	0,819 - 0,902	120 - 130
PB-1 forma III	0,897 - 0,906	106 - 110

Izotaktický PB-1 má vynikající odolnost proti otěru za mokra při testování v podmínkách typu písek/kaše. Funguje identicky jako UHMW-PE, který vyniká především svou mimořádnou odolností proti otěru a opotřebení. [1]

1.3.3 Aplikace

Izotaktický PB-1 má řadu atraktivních vlastností, které ho odlišují od typických polyolefinů, jako je např. izotaktický PE nebo PP. Avšak i po více než padesáti letech od svého objevu je PB-1 stále poměrně neprobádaným materiálem i přes svůj velký potenciál. Je využíván ve velmi malém množství a doposud nenalezl velký obchodní úspěch vzhledem k ostatním PO.

Hlavní pozornost v oblasti použití PB-1 jsou potrubní materiály (obr. č. 3.), jelikož se zde využívá schopnost zhotovit výrobek s nižší tloušťkou stěn pro daný požadavek na tlak, než u jiných PO. Spolu s nízkou hustotou může v některých případech vést k ekonomickému použití. Převážně se jedná o potrubí se studenou a teplou vodou s malými otvory domovní instalace. Používá se jak při stavbě nových budov, tak i pro rekonstrukci starších nemovitostí. Producenti potrubních systémů tvrdí, že systémy vyrobené z PB-1 nabízejí snadnou a rychlou instalaci, snížený počet spojů a konektorů ve srovnání s běžnými a tužšími materiály. V provozech, kde se nachází tvrdá voda, nedochází ke korozi či zvláknování jako při použití kovů. [1,10–12]



Obr. 3. Příklady použití PB-1 [13]

Dalším důležitým odvětvím je využití PB-1 pro snadné odlepení a otvírání plastových obalů v potravinářském průmyslu. Typickým příkladem jsou lepenkové obaly pro obiloviny nebo k balení předem balených lahůdkových výrobků jako jsou studená masa, sýry nebo uzený losos. Lze také použít při úpravě filmu pro zvýšení flexibility a měkkosti bez ztráty čistoty, čehož se využívá například u polypropylénových vláken za účelem zvýšení měkkosti a pružnosti. Dále je možná aplikace jako přísada do tavných lepidel, čímž dojde k protažení času lepení až na 30 minut, společně se zlepšenou teplotní stabilitou lepidla a ke zvýšení jeho viskozity. [11,14]

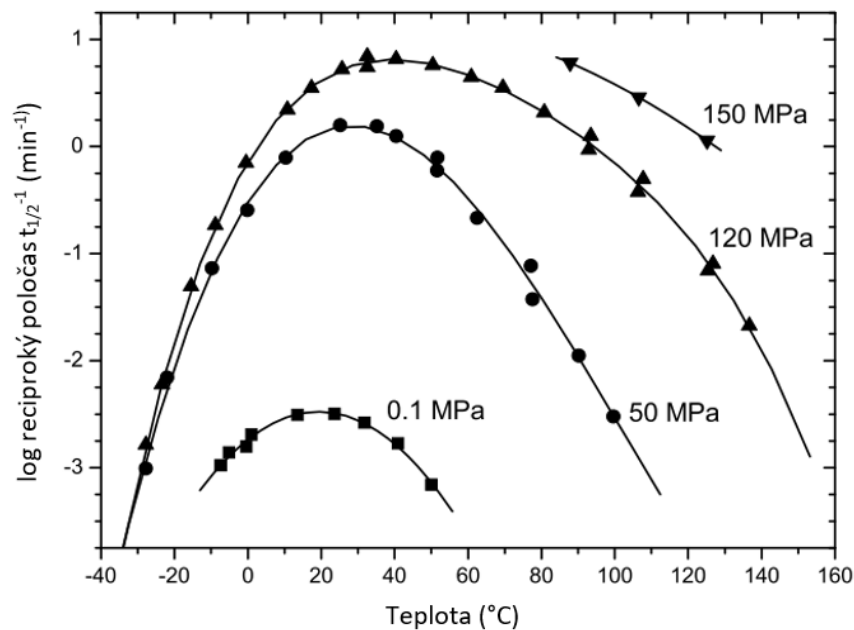
1.4 Polymorfismus iPB-1

Izotaktický PB-1 je semikrystalický polyolefin vykazující polymorfismus a lze ho nalézt ve třech základních krystalických formách I, II a III ze třemi různými formacemi šroubovice (viz tab. 3). Forma I je fáze nejstabilnější a má uspořádané řetězce v konformaci šroubovice 3/1. Existuje ve dvou možných variantách I a I', což druhá varianta je označována jako nedokonalá, která má ve své struktuře mnoho defektů. Z čehož plyne, že mají téměř analogickou strukturu a hlavním rozdílem je způsob přípravy. K vytvoření formy I dochází transformací z formy II v pevné fázi a vykazuje nejvyšší stabilitu, teplotu tání a hustotu za teploty 25 °C. Forma I' je syntetizována v nízké koncentraci při specifických podmínkách krystalizace, a to buď z taveniny nebo roztoku. Typickým příkladem je použití 1 – 5 % isoamylacetátu či jiných rozpouštědel a jeho následné vysrážení pomocí ethanolu nebo acetonu. U fáze II a III se jedná taktéž o šroubovici, avšak v konfiguraci 11/3 a 4/1. Obě fáze II a III jsou nestabilní a mají tendenci se měnit na stabilní fázi I. [10,12,15–20]

Tab. 3. Struktura izotaktického PB-1 [1,21]

Krystalická forma	Tvar šroubovice
I	spletená hexagonální
I'	nespletená hexagonální
II	Tetragonální
III	Ortorombická
Amorfní	—

Nejzajímavějším jevem je transformace z formy II na I. Samotné detaily této přeměny nejsou do té doby zcela vyjasněny. Při ochlazování taveniny zde nastává nukleace za vzniku formy II, která je kineticky výhodná. V tomto stádiu je polymer relativně měkký a mechanicky slabý. Následně dochází k fázové transformaci na formu I, která je termodynamicky výhodná. Fázový přechod při pokojové teplotě je velmi pomalý, a tudíž transformace je obecně ukončena během 10 dnů. Dále je tento přechod doprovázen zlepšením určitých fyzikálních vlastností jako jsou např. tuhost, tvrdost, hustota či zmenšení objemu vzorku oproti formě II. Mezi jiné žádoucí vlastnosti materiálu patří vzestup teploty tání ze 120 °C na 135 °C. Samotná struktura polymeru se během tohoto fázového přechodu viditelně nemění. Je známo, že celková kinetika je ovlivněna namáháním, tlakem a teplotou. Tato závislost je uvedena na obr. č. 4. U iPB-1 existují tři možnosti fázové transformace, které buď zvyšují, snižují nebo neovlivňují rychlost fázové transformace. [1,17–19,22,23]

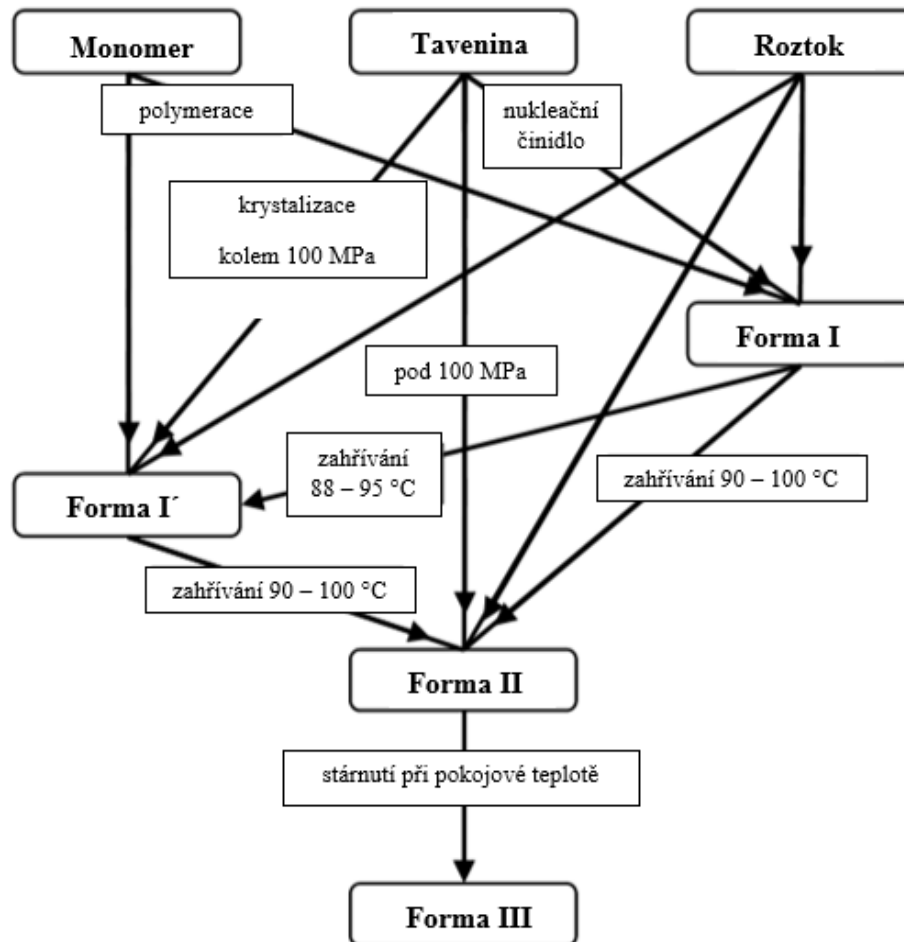


Obr. 4. Závislost fázové transformace formy I na formu II na teplotě a tlaku [1]

Řada studií je zaměřeno na zvýšení rychlosti přeměny z II na I, jelikož nestabilní fáze II reprezentuje značné praktické problémy. Studie se zajímaly zejména o:

1. Použití vhodných nukleačních látek či krystalických přísad. Tato varianta je jasnou volbou, protože v případě rekrystalizace se jedná o proces, který zahrnuje nukleaci. Avšak výsledky ukázaly, že pokusy urychlit transformaci byly úspěšné jen z části, kdy ke zrychlení došlo pouze v tenkých vrstvách. V případě aplikace salicylátu sodného došlo k nárůstu rychlosti transformace maximálně 2x. Na druhou stranu byla objevena činidla, které mají opačný efekt jako jsou např. slída nebo Na_2CO_3 a došlo ke zpomalení rychlosti transformace 2 – 3x.
2. Značný vliv mají i základní podmínky ovlivňující přechod II – I. Přičemž nejvyšší rychlosti se dosahuje při teplotě 25 °C a normální tlaku. Změna teploty způsobí, že dojde ke zpomalení, a to nezávisle na tom, zda dojde ke snížení či zvýšení teploty. Účinek tahu, tlaku nebo stříhu má za účinek zvýšení rychlosti přechodu a proběhne skoro okamžitě. Detailní průzkum velikosti či doby působení jednotlivých mechanických zatížení není doposud publikován.
3. Působení elektronového nebo gama záření vyvolává roztržení polymerních řetězců. Pokud je vzorek vystaven záření na vzduchu, dochází zde k tvorbě radikálů, které poté reagují se vzdušným kyslíkem a tím nastává retardační účinek vůči síťování.
4. Dále je zde vliv magnetického, mikrovlnného a elektrického pole. [11,20]

Interkonverze mezi různými fyzikálními formami je schematicky znázorněno na obr. 5.



Obr. 5. Interkonverze mezi různými fyzikálními formami PB-1 [1]

2 DEGRADACE

Degradaci plastu lze definovat jako soubor nevratných a nežádoucích změn materiálových vlastností, které jsou zapříčiněny fyzikálními, chemickými a fyzikálně-chemickými procesy.

Degradaci daného polymeru může způsobit:

- Světlo
- Povětrnostní podmínky
- Teplota
- Ozon
- Kyslík
- Chemické látky
- Mechanické namáhání [24]

2.1 Termodegradace

Jedná se o tepelný rozklad ve vakuu či inertní atmosféře a je zahájen působením tepelné energie. Dochází zde ke vzniku těkavých produktů, které mají různé chemické složení a uhlíkový zbytek a jeho struktura je jen těžko definovatelná. Monomer lze získat ve velkém výtěžku v ojedinělých situacích. Tento typ degradace nastává nejčastěji při zpracování, jelikož dochází k vystavení polymerů zpracovatelským teplotám. Nemusí zde docházet k výraznému projevu degradace v průběhu zpracování, avšak dochází ke vzniku poruchových center, které pak způsobují následující reakce degradace, což je např. oxidace. Polyolefiny musí být vystaveny nad jejich teplotu zpracování, aby se dosáhlo významné degradace, zatímco co u PA a PES může být důležitá degradace vzniklá během zpracování. K tepelnému stárnutí dochází při teplotách výrazně nižších než při samotném tepelném rozkladu. Dochází zde ke změnám jak molekulární struktury, tak i nadmolekulární struktury polymeru, a tudíž se jedná o proces dlouhodobý. Mezi hlavní vlastnost ovlivňující tepelnou odolnost patří pevnost vazeb, které se v daném polymeru nachází. K rozkladu hlavního řetězce dochází především dvě možnými způsoby:

- a) Jedná se o sled dílčích štěpných reakcí v rozdílných místech řetězce. Tyto místa jsou určeny chemickou strukturou nebo se jedná o statistické rozdělení. Tento typ štěpení

se označuje jako statistické. Může zde v ojedinělých případech vzniknout i monomer, avšak většinou vznikají segmenty s různou molekulovou hmotností.

- b) Druhým způsobem je depolymerace, přičemž zde vzniká monomer, a to ve vysokém procentuálním výtěžku. Tímto způsobem se však rozkládá malé procento polymerů.

V tabulce č. 4 je uvedeno množství monomeru, které vzniká při tepelném namáhání a tabulka č. 5 znázorňuje vliv teploty rozkladu na počet vzniklých monomerů. U polymerů obsahující polární substituenty na hlavním řetězci může při tepelném vystavení docházet k jejich odtrhávání. Jedná se o zásadní reakci, jelikož v ojedinělých případech jsou substituenty odtrhávány při teplotách výrazně nižších, než při kterých je daný polymer zpracováván. Tyto reakce jsou doprovázeny uvolněním těkavých zplodin, což je doprovázeno podstatnými barevnými změnami. Mezi polymery, u kterých dochází k odtržení těkavých látek patří např. PVC a PVDC, kde dojde k odštěpení chlorovodíku. [21,25]

Tab. 4. Tepelné štěpení vybraných polymerů při teplotě 450 °C [25]

Polymer	Výtěžek monomeru (%)	T _h (°C)
PMMA	95	327
PTFE	95	509
PS	42	364
IPE	0,1	414
rPE	0,03	404
PP	2	387
PMA	2	328
PVDF	<1	330
PVAC	0	269
PVC	0	260
PVAL	0	268

Zkratka T_h představuje teplotu, při níž dojde k uvolnění padesáti hmotnostních procent z polymeru během třiceti minutového ohřevu.

Tab. 5. Vliv teploty na obsah monomeru [25]

Polymer	Obsah při 500 °C (%)	Obsah při 800 °C (%)	Obsah při 1200 °C (%)
PMMA	95	82	13
PMS	100	88	38
PS	51	10	0,5
PTFE	97	91	78
PE	0,03	5	26
PP	0,4	18	16

2.1.1 Termooxidace

Pokud dojde k vystavení polymeru atmosféře, ve které je obsažen kyslík, může dojít k termooxidaci při vyšší teplotě, což představuje důležitý praktický význam, protože probíhá i při výrazně nižších teplotách než termolýza. Už za teplot o něco větších, než je teplota laboratorní probíhá termooxidace určitou rychlostí.

Dále lze sledovat tzv. proces autooxidace. Indukční periodu lze sledovat v průběhu oxidačních reakcí a během této doby se koncentrují produkty vzniklé oxidací, což způsobí zvýšení rychlosti reakce.

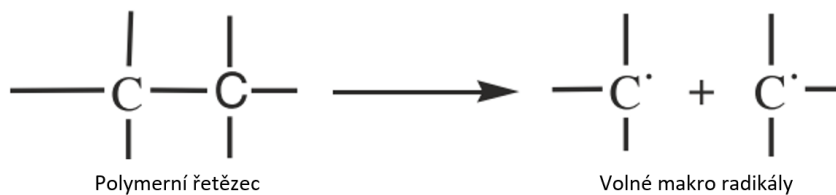
Oxidační se účinek se na polymerech podepisuje různým způsobem, a to trháním řetězců, síťováním nebo jejich větvením. Mohou probíhat i současně a podle podmínek reakce může jeden ze způsobů dominovat. V první části oxidace vznikají hydroperoxy, které se dále štěpí na nové radikály nebo dojde ke vzniku stabilních produktů s navázaným kyslíkem. [25]

2.2 Mechanodegradace

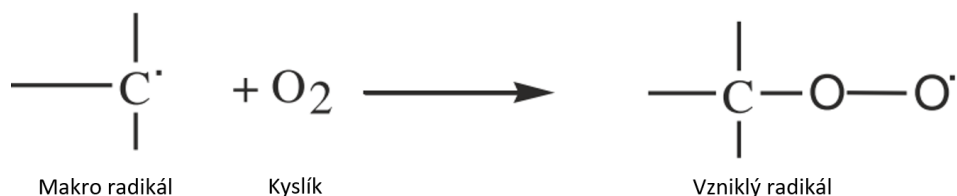
Jedná se o degradaci způsobenou mechanickým zatížením. Degradace je doprovázena změnou struktury, což vede ke změnám určitých vlastností polymeru. Jestliže dojde k vyvinutí dostatečného napětí uvnitř hmoty, které vykazuje vyšší hodnoty, než je pevnost kovalentních vazeb, zapříčiní trhání řetězců a vazeb. Ke štěpení může docházet jak v tuhém skupenství např. při mletí, tak i tavenině či v roztocích.

Při štěpení C-C vazeb zde dochází ke vzniku radikálů. Průběh vzniku radikálů je znázorněn na obr. č. 6. Vzniklé radikály mohou buď rekombinovat v nepřítomnosti kyslíku, nebo se dále tvoří v důsledku přítomnosti peroxy radikálů (obr. č. 7). Nejsilnější účinek se projevuje při nízkých teplotách. S rostoucí teplotou se zvyšuje ohebnost řetězce, a tím vliv smykových sil na degradaci klesá. Za prvotní reakce se považuje štěpení hlavního řetězce, k nimž se pak připojují reakce následující. Prvotně dojde ke štěpení nejdelších řetězců, přičemž toto štěpení postupuje tak dlouho, dokud je délka řetězců větší než délka kritická.

Mimo teplotu zde působí vliv silového pole, který snižuje pevnost vazeb. Při zatížení polymeru dojde nejdříve k deformaci vazeb na primárním řetězci. Hromadí se zde deformační energie a poté dochází k přeměně na vibrační energii, která je disociována ve formě tepla, což způsobí, že vazby jsou po určitý čas v excitovaném stavu. V tomto stavu se mohou vazby štěpit, avšak při zachování určitých předpokladů. [25–27]



Obr. 6. Vznik radikálů [27]



Obr. 7. Následná reakce makro radikálu s kyslíkem [27]

2.3 Chemodegradace

Chemodegradace neboli koroze. Určité polymery vykazují vynikající odolnost vůči chemickým vlivům. Do této skupiny polymerů se řadí např. fluoroplasty. Na druhou stranu jsou polymery, které jsou vysoce citlivé na působení chemikálií (kyseliny, zásady, rozpouštědla), což může být klíčovým faktorem pro aplikaci v daném prostředí. Vyskytuje se zejména v různorodém systému a probíhají zde především elementární chemické reakce mezi činidlem a daným polymerem. Chemodegradace je velmi ovlivněna difúzními pochody.

Polymery obsahující čistý uhlík, nasycený primární řetězec a bez substituentů mají předpoklad celkem dobré odolnosti vůči chemickým změnám. Pokud dojde k substituci atomu vodíku za atom fluoru či chloru dojde k nárůstu odolnosti. Naopak odolnost klesá s přítomností funkčních skupin, dvojných vazeb a substituentů.

Vliv chemikálií může vyvolat štěpení řetězců, síťování nebo dochází k navázání chemického činidla. Tyto mechanismy mohou probíhat společně. Typickým příkladem štěpení řetězce je např. hydrolyza nebo zde dochází k síťování např. při acidolýze PVAL.

Intenzitu chemodegradace taktéž ovlivňují přísady, což jsou zejména aditiva, změkčovadla a pigmenty. [25,27]

2.3.1 Koroze za napětí

Dojde k ní při současném působení mechanického namáhání a prostředí, což se projeví tvorbou otevřených trhlin na povrchu. Zároveň substance, které způsobují korozi za napětí, jsou proti danému polymeru pasivní. Při korozi se značně oslabují mechanické vlastnosti

a muže se zde docházet k typickému lomu. Lze ji nalézt převážně u lineárních polymerů, v případě síťovaných se vyskytuje ojediněle. Pokud dojde ke kontaktu polymeru s aktivní látkou, dochází k hromadění této substance v místech koncentrace napětí. Na vrcholu trhliny vznikají bobtnací tlaky, protože se aktivní látka dostane do defektu polymeru. Dojde k výraznému snížení energie lomu, což je způsobené energetickým ustálením vnitřního povrchu trhliny, ke kterému dochází hromaděním monovrstvy na vnějšku trhliny.

Při použití jednotlivých polymerů nelze překročit hodnoty kritického znehodnocení, protože v opačném případě dochází ke značnému poškození díky trhlinám. Dalším vlivem, který způsobuje poškození výrobků je vnitřní pnutí. Znehodnocení u výrobku s vnitřním pnutím je podpořeno tehdy, když je v přímém kontaktu s aktivními látkami.

Účinek chemodegradace závisí také na molekulové hmotnosti a to tak, že čím vyšší je molekulová hmotnost daného polymeru, tím je odolnější vůči chemickým látkám. Velmi nebezpečná je koroze pro praktické užití v konkrétním prostředí. Aktivní látky, které vyvolávají korozi mohou být jak v kapalném či plynném skupenství. V tabulce č. 6 je uveden souhrn aktivních látek, které mohou způsobit korozi za napětí. [25]

Tab. 6. Přehled aktivních látek [25]

Polymer	Aktivní látka
PO	oleje rostlinné, živočišné, minerální, nižší alkoholy, alifatické a aromatické uhlovodíky, estery, ketony, mastné kyseliny
PS	alifatické uhlovodíky, mastné kyseliny, oleje, ketony, vyšší alkoholy
PVC	alkoholy, estery
PMMA	mastné kyseliny, oleje, aromatické uhlovodíky, nižší alkoholy, metylmetakrylát
PCTFE	metanol, aceton
PA	alifatické a aromatické uhlovodíky, alkoholy, ketony, voda
PC	alifatické a aromatické uhlovodíky, mastné kyseliny, oleje, chlorované uhlovodíky, horká voda

2.4 Biodegradace

Jedná se o degradaci vyvolanou mikroorganismy a v některých případech i makroorganismy. Samotný polymer může sloužit jako zdroj potravy pro tyto organismy nebo jsou zde přítomny enzymy, které způsobují narušení struktury. Enzymy jsou uvolňovány během života mikroorganismů. Biodegradace způsobená makroorganismy nastává tehdy, když je výsledný produkt vystaven přímému kontaktu s hlodavci anebo uvnitř produktu cítí výživu.

Aby mohla být biodegradace zahájena jsou nezbytné určité předpoklady. Jedná se o charakter polymeru a přísad, společně s prostředím, jenž umožňuje život mikroorganismů. Nejvíce z mikroorganismů na polymery útočí plísně, které včetně jiných organismů vyžadují pro svou existenci konkrétní prostředí, pokud není tato podmínka dochází k jejich záhubě. I přes jejich odumření, můžou v místě zaútočení setrvat spóry, které schopné odolávat i značně obtížným podmínkám. Pro růst plísní se vyhovující teplota pohybuje v intervalu 25 až 35 °C. Při nižší teplotě je růst zpomalen, až do té teploty, kdy je růst zcela zastaven. Současně dochází k záhubě vegetativního dílu mikroorganismů. Teplota, která je pro většinu mikroorganismů kritická je blízká nule. Co se týče sporů, ty jsou schopné přežít teploty zřetelně nižší i vyšší teploty. Horním limitem pro růst plísní je pak 45 °C. Typickým příkladem polymerů, u kterých se objevuje tento typ degradace jsou PVAL, PVAC a NR. [25]

2.5 Fotodegradace

Proces degradace způsobený slunečním zářením, nejčastěji UV záření, se označuje jako UV-degradace nebo fotodegradace. Vystavení materiálu UV záření může zapříčinit urychlení procesu degradace v polymerních materiálech. Fotodegradace (štěpení řetězce či zesíťování nebo oba dva mechanismy současně) nastane aktivací polymerní makromolekuly, což je zajištěno pohlcením fotonu daným polymerem. V případě fotoinicovaného rozkladu je světlo pohlceno fotoinicátory, které se rozpadají na volné radikály. Fotoinicátory můžou být označovány jako chromofory, mezi které patří např. hydroperoxydy, zbytky katalyzátorů, karbonyly a nenasycené molekuly obsahující násobné vazby či aromatické kruhy. Obecně jsou faktory způsobující fotodegradaci rozděleny na dvě kategorie:

- I. Vnitřní nečistoty, které mohou obsahovat chromoforické skupiny. Dostávají se do struktury polymeru v průběhu jeho zpracování a skladování. Do této skupiny patří:
 - a) Hydroperoxydy
 - b) Karbonyl
 - c) Nenasycené vazby (C=C)
 - d) Zbytky katalyzátoru
 - e) Komplexy s kyslíkem

II. Vnější nečistoty, které mohou obsahovat chromoforické skupiny. Patří sem:

- a) Stopy rozpouštědel, katalyzátoru
- b) Sloučeniny z městské atmosféry či smogu, např. polynukleární uhlovodíky jako jsou naftalen a anthracen v polypropylenu a butadienu
- c) Přísady (barviva, pigmenty, tepelné stabilizátory, fotostabilizátory)
- d) Stopy kovů a jejich oxidů, uvolněné ze zpracovatelských zařízení (Fe, Ni nebo Cr)

Poté zahajují rozklad polymerních makromolekul na nízkomolekulární, což je doprovázeno snížením molekulové hmotnosti polymeru. Projeví se ztrátou lesku povrchu a významným zhoršením mnoha vlastností materiálu v čase. Při fototermálním rozkladu dochází jak k procesům fotodegradace, tak i tepelné degradace. Oba procesy se navzájem ovlivňují a tím můžou zvyšovat rychlost toho druhého. Stárnutí je ve většině případech způsobené slunečním zářením, znečišťujícími látkami a vzduchem. Tyto procesy jsou dále podporovány v přítomnosti vody, organických rozpouštědel, či účinkem mechanického namáhání a teploty. [1,12,24,27–29]

Podrobné degradační chování PB-1 není ještě zcela popsáno, avšak předpokládá se podobné chování jako v případě izotaktického polypropylenu díky přítomnosti terciálního uhlíku na páteřním řetězci. Čistý PB-1 obsahuje ve svém řetězci pouze vazby C–C a C–H. Díky této skutečnosti lze očekávat pohlcení světla při vlnových délkách vyšších než 200 nm. Avšak fakta dokazují, že k fotodegradaci dochází i při vlnových délkách vyšších jak 300 nm, z čehož lze usoudit, že v tomto polymeru musí být přítomny určité chromoforické skupiny. Tyto skupiny v komerčních PB-1 vznikají během tepelného zpracování a polymerace.

Během polymerní fotodegradace se objevují dva typy procesů:

- 1) Primární fotochemické reakce způsobené pohlceným zářením, v důsledku čehož dojde k přeskupení volných radikálů nebo k neradikálovému přeskupení.
- 2) Sekundární fotochemické reakce, ve kterých se vytvořily radikály, zahajují řadu reakcí, které probíhají nezávisle na světle. [12]

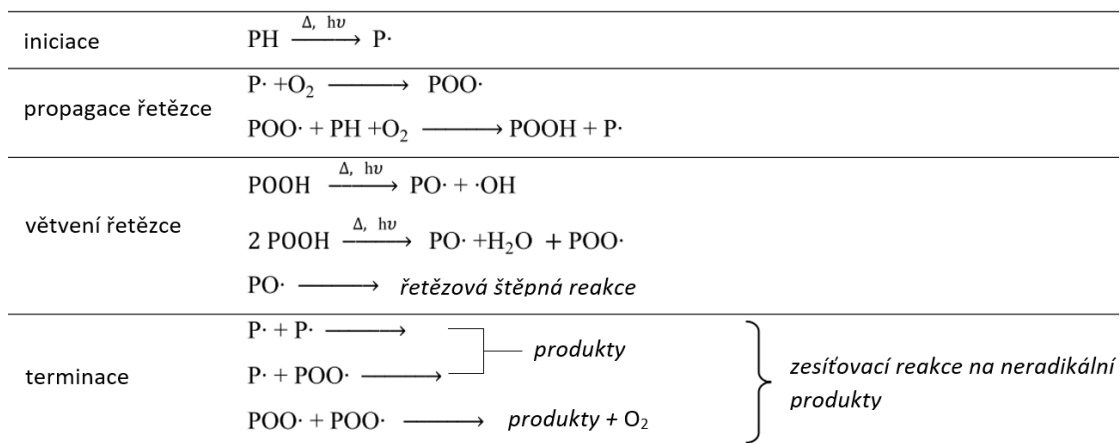
Obecně je přijímáno, že štěpná reakce u semikrystalických polymerů probíhá především v amorfní části. Nicméně samotná degradace je ovlivněna i fyzikálními faktory, mezi které se řadí velikost, uspořádání a rozdělení krystalické části. Kinetika fotodegradace

v polymerních systémech závisí na permeabilitě kyslíku v celém objemu materiálu. V zásadě se očekává, že rozsah degradace bude postupně klesat se zvyšujícím stupněm krystalinity a molekulární orientací. Dále rychlost oxidace klesá s klesající difúzí kyslíku.

Na druhou stranu molekulární orientace a krystalinita jsou faktory, které určují pohyblivost radikálů, což zapříčiní snížení rychlosti terminace, tudíž dojde k umožnění zvýšení rychlosti šíření chemických reakcí. Tento jev vede ke štěpení molekul, tudíž dochází k opačnému účinku než v případě jevu způsobeného sníženou pohyblivostí kyslíku. Který z těchto účinků bude dominovat, závisí specifických oxidačních podmínkách, mezi které řadí i typ degradace, teploty a koncentraci kyslíku. [12,30]

2.5.1 Radikálová oxidace

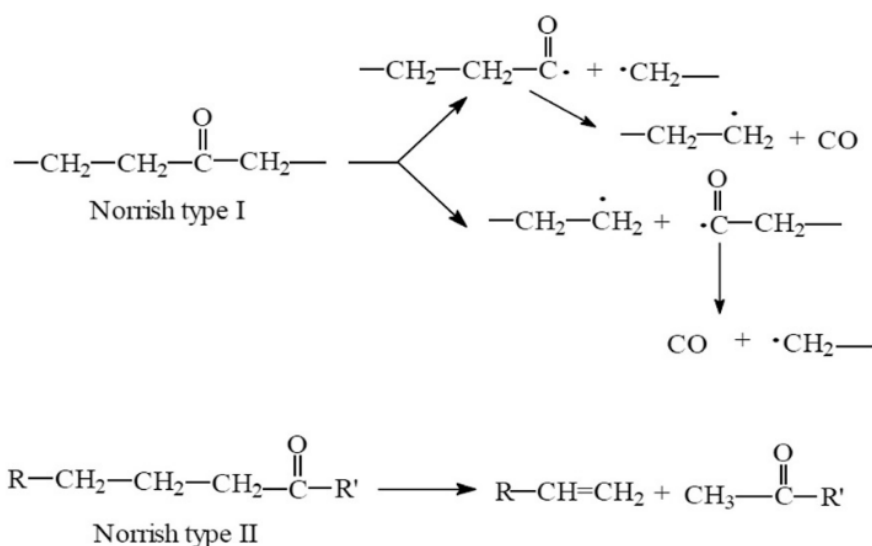
Hydroperoxydy jsou dobře známy jako hlavní produkty oxidace volných radikálů u většiny polymerů. Samotný mechanismus pro poly-1-buten stále není známý, ale navrhuje se zde předpoklad, že oxidace probíhá podobným mechanismem jako v případě polypropyleny. Pro tento polymer jsou výsledné hydroperoxydy téměř terciární, když tvoří asi cca 90 % a zbytek jsou vesměs sekundární. V porovnání s druhým polyolefinem konkrétně s polyetylenem má pouze sekundární hydroperoxydy. Obecný mechanismus radikálové oxidace je znázorněn na obrázku č. 8.



Obr. 8. Schéma standardního mechanismu oxidace v polymerním řetězci [1]

1. Fotoiniciace – Vnitřní nebo vnější chromoforické skupiny pohlcují světlo a produkují radikály s nízkou Mw nebo polymerní makroradikály. Tato reakce může být zahájena různými fyzikálními faktory jakou jsou: UV záření, teplo, ionizace, ultrazvukové nebo mechanické efekty a chemické faktory. Tuto reakce lze tedy zahájit jakýmkoli prvotním mechanismem tvorby radikálů, kdy dochází k tvorbě hydroperoxidů po reakci s kyslíkem. Hydroperoxydy jsou vysoce fotocitlivé

a k jejich rozkladu většinou dochází s kvantovými výtěžky, což zapříčiní tvorbu radikálů, které jsou schopné se odtrhnout od atomu vodíku z polymeru a tím zahájit fotooxidaci. Vedle iniciace je druhým hlavním přispěvatelem k fotodegradaci polymerů keton fotolýza. Probíhá dvěma hlavními reakcemi, které se nazývají Norrish typ I a Norrish typ II (viz obrázek č. 9). Účinkem fotooxidace dojde k navázání ketonů na páteř polymeru. Pokud dojde k vystavení světlu, nastane pohlcení světla ketonovými skupinami o určité energii, přičemž dojde k přerušení vazby C–C a následně ke štěpení polymerní páteře.

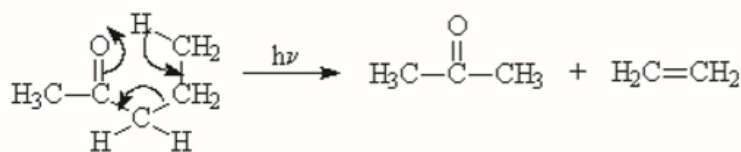


Obr. 9. Reakce Norrish typu 1 a 2 [27]

U prvního typu dochází k homolytickému štěpení vazby u excitovaného ketonu. Vzniká zde dvojice radikálů jejíž osud závisí na daném prostředí. Například v plynné fázi jsou radikály s velkou pravděpodobností dostatečně odděleny, čímž se zabrání rekombinaci. Dalším důležitým parametrem je stabilita vytvořených radikálů. Čím stabilnější vzniklé radikály budou, tím bude větší předpoklad pro štěpení vazby. Obecně jsou možné tři výsledky:

- radikály se mohou rekombinovat
- dva acylové radikály mohou rekombinovat za vzniku diketonu
- acylový radikál může dekarbonylovat a volné karbonylové radikály se mohou rekombinovat

U druhého typu reakce dochází spíše ke štěpení na metylketon a alken, než na tvorbu acylových a alkylových radikálů:

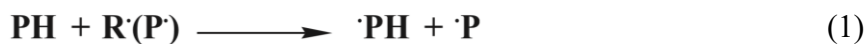


Obr. 10. Typické cesty fotochemických reakcí [31]

Důležitým předpokladem, že k této přeměně může dojít pouze tehdy, pokud je vodík k dispozici. Mechanismus lze vztáhnout na ketony a aldehydy, přičemž estery a další karbonylové sloučeniny mohou taktéž následovat tuto cestu. Alifatické ketony podléhají těmto reakcím jak ze singletového, tak tripletového stavu, zatímco u aromatických ketonů mohou začít výhradně ze stavu tripletového. Oba mechanismy závisí na vlnové délce. S klesající vlnovou délkou většina ketonů produkuje rostoucí množství CO. Při vývoji fotodegradovatelných polymerů využít mechanismus typu II.

2. Propagace – tento krok lze rozdělit do šesti různých kroků:

- a) reakce nízkomolekulárních radikálů a polymerních alkylových radikálů v řetězcovém procesu, přičemž princip je podobný jako při štěpení vodíku z polymeru.



- b) reakce polymerních makro radikálů s kyslíkem, přičemž se tvoří polymerní peroxy radikály.



- c) odtržení vodíku ze stejné nebo jiné polymerní molekuly alkyperoxy radikálem za vzniku hydroperoxidové skupiny.



- d) fotodekompozice hydroperoxidových skupin s tvorbou polymerních peroxy, alkyloxy a peroxy radikálů.



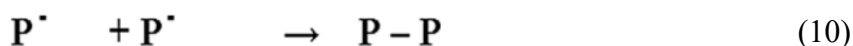
- e) odtržení vodíku ze stejné nebo jiné polymerní molekuly alkylperoxy radikálem za vzniku hydroxylových funkčních skupin.



- f) disproportionační reakce (štěpný proces) polymerních alkoxylových radikálů za vzniku aldehydových koncových skupin a koncových polymerních alkylových radikálů.



3. Terminace – radikály, které vznikly při štěpných reakcích polymerů, lze ukončit celou řadou různých kombinačních reakcí mezi dvojicí polymerních radikálů, přičemž dojde ke vzniku neaktivních produktů:



Když je tlak kyslíku vysoký, dochází k ukončení reakce téměř úplně, a to způsobem znázorněným v reakci č. 8. V opačném případě při nízkém tlaku kyslíku probíhají do určité míry jiné terminační reakce. Při degradaci pevných polymerů, kde nelze udržet dostatečný obsah kyslíku se reakce č. 9. stává hlavní. Polymerní radikály se dále mohou spárovat (reakce č. 10) a vytvářet zesíťované struktury s polymerními peroxy radikály. [1,27,31,32]

Hydroperoxidové skupiny představují klíčové produkty pro pochopení mechanismu a rovněž získání lepšího náhledu na funkci stabilizátorů. Peroxidy v polymerních mediích lze sledovat pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), což představuje přesnější analýzu než klasická titrace peroxidů. Problém je v případě PB-1, jelikož má teplotu tání blízkou teplotě rozkladu peroxidu, takže pro zjištění peroxidových skupin je nutná modulovaná DSC analýza. [1]

2.5.2 Fotooxidace polyolefinů

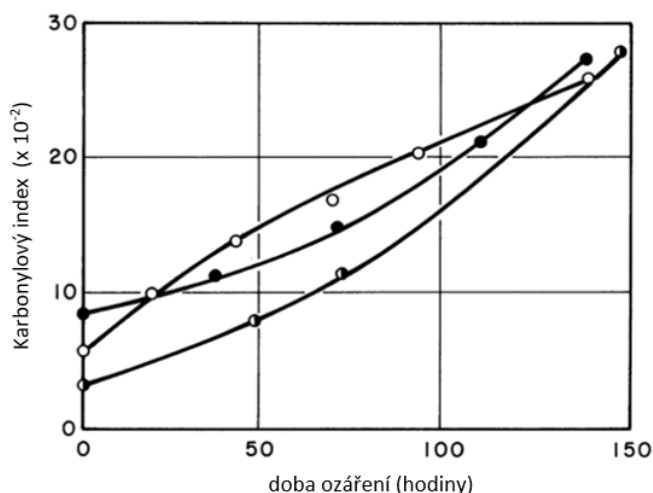
- 1) Polyetylen – v silnějším vzorcích nemodifikovaného polyetyleny s nízkou hustotou je účinek fotodegradace na vzduchu koncentrován na povrchu, který byl předtím vystaven záření. Účinek záření rychle klesá s postupným pronikáním do polymerní hmoty. Aby byl zjištěn profil degradace, řada výzkumníků využívá měření koncentrace karbonylových skupin pomocí infračervené spektroskopie. Při použití přírodních nebo umělých povětrnostních podmínek, koncentrace karbonylu v LDPE prudce klesá, těsně pod povrchem vzorku. Poté do hloubky cca 0,8 mm dochází k neustálému snižování obsahu karbonylu. Ve středu vzorku je obsah karbonylu zanedbatelný. U vzorků se šířkou 25 mm je získán téměř identický karbonylový profil jako v případě měření vzorku ze strany, který nebyl vystaven ultrafialovému záření.

Měření průniku ultrafialového záření do polymeru ukázalo, že jeho intenzita ve středu vykazuje asi polovinu intenzity na exponovaném povrchu. Asi třetina dopadajícího záření dosáhla zadní plochy. Protože koncentrace karbonylu klesá na zanedbatelnou hodnotu ve středu vzorku, avšak intenzita záření je zde stále vysoká, musí být omezení fotodegradace na povrch či blízko povrchu přičítáno nízkému prostupu kyslíku do polymeru.

- 2) Polypropylen – fotooxidace polypropylenu napomohla objasnit iniciační krok při degradaci uhlovodíkových polymerů. Fotooxidace u komerčních vzorků je nejspíše způsobena drobnými stopami hydroperoxidových či karbonylových skupin. Předpokladem je, že tyto nečistoty vznikají účinkem tepelné oxidace během zpracování. Obě tyto skupiny fungují pro pohlcení ultrafialového záření, což představuje skutečnost, která pravděpodobně může za špatnou stabilitu uhlovodíkových polymerů, na rozdíl od purifikovaných analogů s nízkou molekulovou hmotností. Zaujímají přední místo v degračních mechanismech polypropylenu. Přístup kyslíku k hydroperoxidu u PP je podstatně rychlejší než u PE, protože obsahuje terciární vodíky z připojené $-CH_3$ skupiny. Zahájení v nepřítomnosti těchto aktivních skupin je výsledkem odlišné sekvence reakcí. [32,33]

Byly provedeny experimenty fotolýzy s pre-oxidovaným polypropylenem v inertní atmosféře, za účelem zničení fotoaktivních skupin. Před ozařovací úprava pod dusíkem těsně nad 300 nm odstraní jak karbonylové, tak i hydroperoxidové skupiny,

avšak expozice nad 370 nm odstraní pouze druhé. Dále byla provedena fotooxidace na kontrolních a předběžně upravených vzorcích na vzduchu pomocí rtuťové/wolframové výbojky. Výsledky těchto experimentů jsou uvedeny na obr. č. 11. Jak se očekávalo, bylo zjištěno, že karbonylové a hydroperoxidové skupiny výrazně ovlivňují rychlost degradace. Rozklad těchto aktivních skupin však nevykazuje žádnou významnou změnu stability. [32]



Obr. 11. Rychlosti fotooxidace PP filmů v mikroskopickém měřítku po třech hodinách zahřívání na 130 °C [32]

Kde: ○: žádná úprava před ozáření

●: před ozařovací úprava pod dusíkem po dobu 50 hodin při vlnových délkách vyšších než 300 nm

●: před ozařovací úprava pod dusíkem po dobu 50 hodin při vlnových délkách vyšších než 370 nm [32]

2.5.3 Přirozené stárnutí

Přirozené zvětrávání dává spolehlivé údaje o trvanlivosti stabilizovaných polymerů v určité oblasti aplikace. Tato technika má však i určité nevýhody, což je způsobené obtížným porovnáním výsledků v různých geografických oblastech, i přes to, že jsou materiály namáhány podobnou intenzitou slunečního záření, avšak při různých teplotách a atmosférickém znečištění.

Počasí jako celek je skutečně nepředvídatelné a samo o sobě není v krátkodobém i dlouhodobém pohledu opakovatelným faktorem. To je velmi důležitý a nepříznivý faktor pro experimenty při předpovídání dlouhodobé životnosti polymerů ovlivněných

povětrnostními vlivy. Jsou zde uvedeny základní složky počasí, které ovlivňují přirozené stárnutí polymerů:

- sluneční záření
- kyslík a další atmosférické plyny
- kolísání teploty
- vlhkost
- déšť
- vítr

Různé detergenty působí ve společných procesech a jejich účinky jsou ve většině případů komplementární až dokonce synergické. [1,33,34,35]

Záření z elektromagnetického spektra slunce, které dopadá na zemský povrch se mění dle sezóny a geografického umístění. Sluneční spektrum sahá od ultrafialové záření, přes viditelné světlo až do infračervené oblasti. Tepelná degradace je výsledkem absorpce infračerveného záření. Ultrafialové záření s vlnovou délkou 295 až 400 nm je charakteristické pro kontinuální spektrum a představuje asi 1 až 5 % celkového slunečního záření. Jedná se o nebezpečnou složku, která iniciuje většinu venkovních procesů. Dochází zde k fotolýze polymerů, aditivních kovalentních vazeb, hydroperoxidů a excitací chromoforů. UV záření emitované sluncem pod asi 290 nm je odfiltrováno ozonovou vrstvou v horní atmosféře, a tudíž nedopadá na zemský povrch. Kolísání úrovně UV záření z hlediska geografického umístění je způsobeno rozdíly v koncentraci ozonu a intenzitou slunečního záření. Rozptýl záření dále přispívá k množství UV záření, které dosáhne zemského povrchu.

Zvýšení intenzity UV záření či zapojení UV-B záření s vyšší energií pod 295 nm způsobí urychlení fotoproců, avšak současně může způsobit rozdíly v degračních mechanismech a stabilizaci trvanlivosti. Viditelné světlo s vlnovou délkou 400 až 760 nm tvoří přibližně 39 až 53 % dopadajícího slunečního záření a zvyšuje fotodegradaci senzibilizací chromoforů nebo přísad absorbující viditelné světlo. Kromě UV záření se v testech doporučuje použití určité úrovně viditelného světla. IČ záření s vlnovou délkou 760 až 2500 nm tvoří 42 až 60 % slunečního záření. Vyvolává tepelné účinky, a to nejvíce u tmavě pigmentovaných polymerů. IČ záření je zdrojem rozdílů měřených mezi teplotou okolí a povrchovou teplotou ozářeného polymeru. Formálně je možná přesná simulace distribuce

slunečního záření tzv. „standardu“ v dobře navržených zrychlených testech. Za přirozených podmínek se však emise slunečního záření liší ve spektrální distribuci a intenzitě. I při použití optimalizovaných zdrojů umělého záření, jako jsou např. xenonové oblouky, je přesná simulace přírodní expozice omezena. Nicméně zařízení s umělým zdrojem umožňuje srovnání výsledků mezi různými laboratořemi. [1,32]

- 1) Urychlené stárnutí – UV záření je aplikováno prostřednictvím xenonových a uhlíkových světelných lamp. Vzorky jsou zvlhčeny vodou stříkanou při 32 °C po dobu 180 minut a vodou stříkanou při 63 °C po dobu 102 minut. Každý cyklus trvá 120 minut. Zkouška trvající 400 až 1000 hodin odpovídá jednomu roku na Floridě. Tento klimatický set je uveden na obr. č. 12. a může simulovat klimatické faktory (záření, teplo atd.). [36]



Obr. 12. Exteriér a interiér zkušebního přístroje pro umělé stárnutí a zvětrávání [37]

- 2) Testy v přirozeném prostředí – Tyto testy se provádí v USA (Arizona a Florida) a na poušti v Kalahari v Africe. Jedná se o dlouhodobé testy, ale získávají se zde dobré výsledky. Odolnost vůči UV záření nebo povětrnostním vlivům je vyjádřena jako odolnost vůči změnám vlastností, které vznikají vlivem slunečního záření, UV záření a okolních podmínek. Suché tepelné zkoušky se provádějí v poušti Kalahari a vlhké horké testy na Floridě. Zařízení EMMA je uvedeno na obr. č. 13. [36]



Obr. 13. EMMA: rovníková montáž se zrcátky pro zrychlení stárnutí [38]

Některé polymery pohlcují UV záření prostřednictvím skupin ve své normální struktuře, ale docela často jsou to primární strukturální absorbenty, které jsou strukturálními nepravidelnostmi, nebo přidruženými nečistotami. Polyetylen ve své ideální struktuře by neměl obsahovat žádné skupiny schopné absorbovat záření blízké UV. I přesto je tento polymer mnohem méně stabilní, než by se očekávalo, na základě stability jeho analogů s nízkou molekulovou hmotností. Nestabilita je způsobena přítomností stop karbonylových či hydroperoxy skupin, které vznikají během zpracování. Vedle těchto skupin mohou také zbytky katalyzátoru fungovat jako místa pro absorpci UV záření.

Jednotlivé polymery absorbují UV záření ve specifických oblastech vlnových délek, vykazující maxima aktivačních spekter, ve kterých je každý z nich nejvíce citlivý na fotooxidaci. Například pro polyetylen je toto maximum 300 nm a pro polypropylen 310 nm. Při výběru stabilizátorů UV záření by měla být tato maxima zohledněna, aby byla zajištěna nejvyšší úroveň ochrany. [32]

2.6 Oxidace PB-1

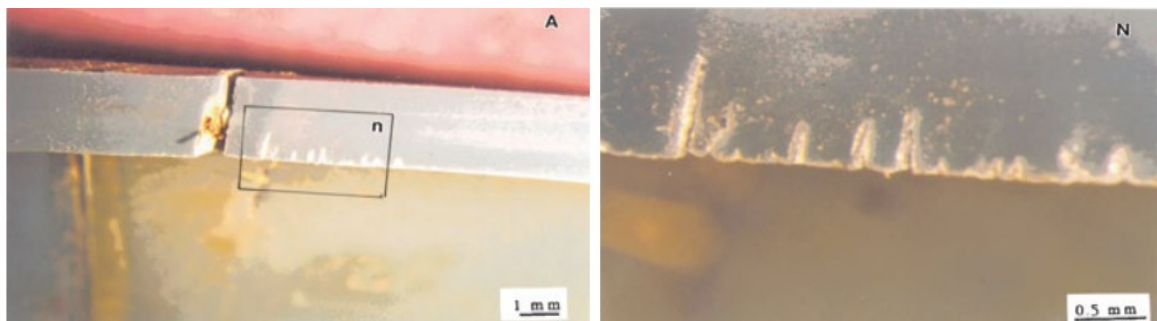
Nejširší využití PB-1 se nachází ve vodovodních systémech, proto byla provedena analýza předčasného selhání trubek. Z vědeckého výzkumu poškozených trubek se ukázalo, že dochází ke korozi za napětí, která je způsobena oxidací. Scénář degradace je následující:

1. Oxidace polymeru na vnitřním povrchu potrubí. Oxidační reakce má za následek narušení polymerního řetězce, což vede ke snížení molekulové hmotnosti uvnitř povrchu potrubí.
2. Polymer s nižší molekulovou hmotností podléhá další krystalizaci, která vede k lokalizovanému zhutnění polymeru na vnitřním povrchu.
3. Lokalizované oblasti zhuštěného polymeru vytvářejí lokalizovaná napětí, která vedou ke vzniku mikrotrhlin uvnitř trubky.
4. Oxidovaný polymer má v mikrotrhlinách vyšší hydrofilitu, což zvyšuje kontakt mezi polymerem a vodou.
5. Mikrotrhliny představují nová místa pro pokračující oxidaci, krystalizaci, zahušťování a další růst trhlin
6. V určitém okamžiku proniknou trhliny dostatečně hluboko do stěny potrubí, poté dochází k prasknutí této stěny trubky

Mnoho výzkumníků použilo infračervenou analýzu pro prokázání přítomnosti oxidace na vnitřním povrchu potrubí z poly(1-butenu). Ze získaných výsledků bylo zřejmé, že oxidace je pozorována absorpčním pásem mezi $1710 - 1730 \text{ cm}^{-1}$. V případě absorpčních pásů ve stárnoucím poly(1-butenovém) vodovodnímu potrubí je tento rozsah o něco širší. Pohybuje se v intervalu $1675 - 1800 \text{ cm}^{-1}$, což je způsobeno komplexnější oxidací. Dále zde byla dokázána přítomnost chloridu kyseliny, bylo prokázáno, že přítomnost chloridu podporuje degradaci. Reprezentativní poruchy potrubí jsou uvedeny na obrázcích č. 14 a 15.[39]



Obr. 14. Porucha poly(1-butenového) potrubí [39]



Obr. 15 Rostoucí trhliny z vnitřku poly(1-butenového) potrubí [39]

Jedním z návrhů, proč dochází k předčasnému selhání poly(1-butenového) potrubí, je z důvodu mechanického namáhání. Avšak provedené testy neprokázaly žádné namáhání. Kruhové trubky byly extrudovány bez jakéhokoli důkazu mechanického namáhání vyvolaného praskáním. Tloušťka stěny byla v celé zkoumané oblasti stejná, s výjimkou míst, kde rostly vnitřní trhliny. V trubkách nebyly přítomny žádné zlomy ani drážky. Všechny poruchy potrubí iniciovány z vnitřku potrubí v místech mimo přípojovací aparatury.

Dalším návrhem je, že k oxidaci vnitřku trubek došlo během jejího vytlačování. Pro tuto skutečnost neexistují žádné důkazy. Trubky mají relativně malý průměr a během vytlačovacího procesu by se ochladily poměrně rychle. Kromě toho antioxidant by měl

v tomto krátkém časovém období účinný. Pokud by oxidace v procesu byla problémem, vytlačování pod inertní atmosférou by tento problém dávno vyřešilo. Na rozdíl o toho se ukázalo, že nepoužitá trubka je bez oxidace, zatímco trubice, která je záměrně oxidována v laboratorních podmínkách replikuje selhání.

Jak již bylo dříve naznačeno, že oxidaci způsobuje přítomnost chloru ve vodě. Je přítomen téměř všech vodních zdrojích. Sice existuje silný důkaz, že chlor urychluje oxidační proces, avšak potrubí pro přenos pitné vody musí být odolné vůči přítomnosti chloru.

Studie ukázala, že ještě před dosažením předpokládané životnosti trubek došlo k vyčerpání antioxidační ochrany uvnitř trubek a oxidace pokračovala, což se projevilo selháním vodovodního potrubí. [39]

3 KRYSTALIZACE

V případě krystalizace polymerních látek se jedná o proces, při kterém dochází k uspořádání molekul do krystalických útvarů. Útvar, který se nejčastěji vytváří během krystalizace, se označuje jako sférolit.

Velký význam z hlediska krystalizace představuje rychlost růstu krystalické formy. Některé polymery lze rychlým zchlazením převést přímo do sklovité fáze, aniž by krystalizace nastala. Mezi tyto polymerní látky patří např. přírodní kaučuk či izotaktický polystyren. U jiných polymerů může nastat problém s dosažením čistě amorfního polymeru pod bodem tání prostřednictvím rychlého ochlazení, což nastává např. u polyethylenu [40,41].

Jedná se zde o fázový přechod 1. řádu, kdy dochází k přechodu z kapalně fáze na pevnou fázi. Sklon polymerních řetězců ke krystalizaci ovlivňují dvě skutečnosti:

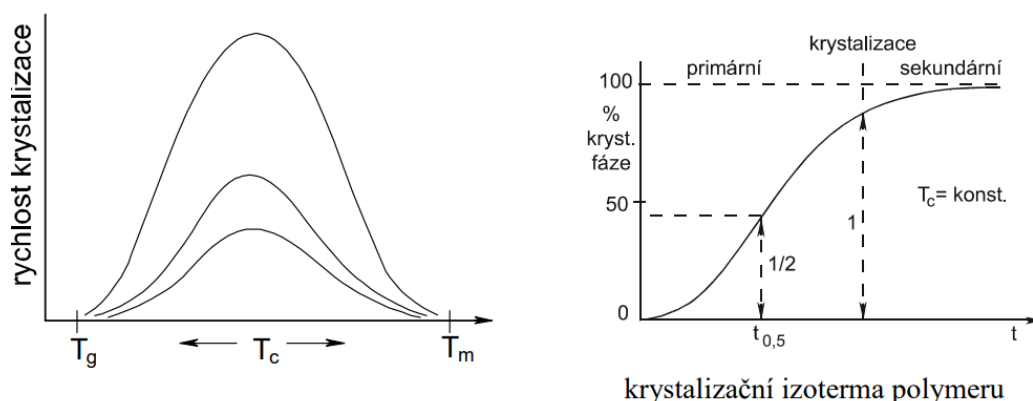
1. Konfigurace – nejvýhodnější konfiguraci představuje jednoduchá a souměrná skladba opakujících se jednotek, které mají významnou ohebnost a flexibilitu částí řetězců
2. Mezimolekulární interakce – sklon ke krystalizaci se též zvyšuje při vysoké hustotě soudržné energie

Vlastní krystalizace je značně ovlivněna pohybem segmentů polymerních řetězců. Tato pohyblivost je ohraničena dvěma typickými teplotami. Dolní hranice se označuje jako teplota skelného přechodu (T_g), jedná se o teplotu, při které dochází k zastavení pohybu segmentů, což je způsobené dominancí mezimolekulárních sil. Horní hranici představuje teplota tání (T_m). Nad touto teplotou je pohyb segmentu tak velký, že řetězce nejsou schopny zůstat v ustálené poloze. Další silně teplotně závislou veličinou je rychlost krystalizace. Nejvyšší rychlost krystalizace se nachází téměř uprostřed T_g a T_m , což je zobrazeno na obr. č. 16. Kromě rychlosti krystalizace v závislosti na teplotě je zde zobrazen nárůst krystalické formy, který má esovitý průběh.

Krystalizaci lze podle rychlosti rozdělit na dva typy. První část je označována jako tzv. primární krystalizace (rychlá) a druhá část je označována jako sekundární krystalizace. U sekundární krystalizace může dojít i k dokrystalizaci zbytkové amorfní části prostřednictvím zvýšené teploty či prodloužení času.

Jelikož se jedná o složitý děj stanovuje se rychlost krystalizace většinou pomocí poločasu primární krystalizace. Problematičnost krystalizace je také způsobena existencí dvou dějů, ze kterých se krystalizační reakce skládá. První se nazývá nukleace, což představuje tvorbu

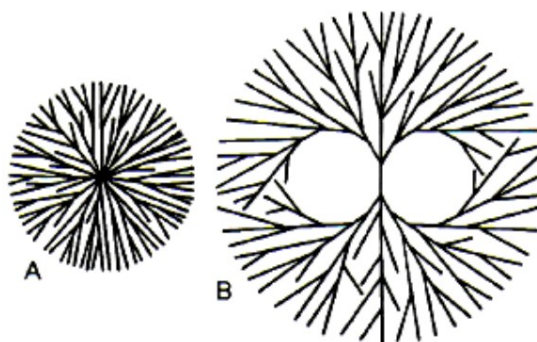
krystalizačních zárodků a v následujícím kroku se jedná o samovolný růst krystalických útvarů. Rozlišuje se krystalizace izotermní a neizotermní. [42]



Obr. 16. Rychlost a časový průběh krystalizace[42]

3.1 Izotermní krystalizace

U izotermní krystalizace vzniká krystalizační zárodek, který má přibližně stejné rozměry ve všech směrech a hned od začátku krystalizace roste ve všech směrech stejně. Výsledkem tohoto typu krystalizace je radiální kulový sférolit, který je zobrazen na obr. č. 17. K rovnoměrnému vyplnění prostoru dochází prostřednictvím růstu sférolitů, přičemž dochází k jejich větvení či ohybu lamel nebo probíhají oba mechanismy současně. Každý polymer má svůj specifický úhel, při kterém dochází k větvení lamel. Velikost sférolitů na konci krystalizace je nepřímo úměrná koncentraci nukleačních zárodků. Pokud je krystalizační teplota vysoká, avšak blízká teplotě tání, vzniká malý počet dokonalých sférolitů o velkých rozměrech.



Obr. 17. A – radiální kulový sférolit, B – dendritický sférolit [41]

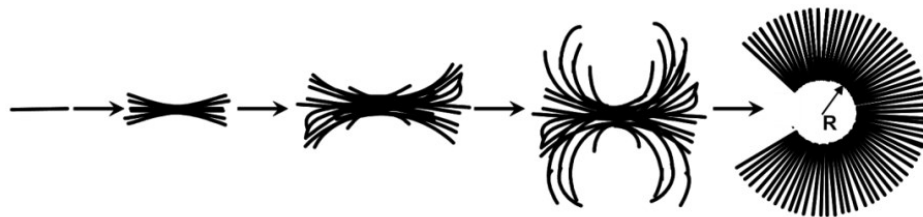
U tohoto typu krystalizace se uplatňují dva mechanismy nukleace: termální a atermální. V případě termální nukleace dochází po zchlazení taveniny na teplotu krystalizace k vytvoření určitého počtu zárodků, avšak počet zárodků není konečný a s narůstajícím časem dále roste. U atermální nukleace dochází taktéž ke vzniku určitého počtu zárodků,

ale s rostoucím časem se nemění. Doba, během níž se krystalizační zárodky tvoří závisí na krystalizační teplotě, eventuálně na přítomnosti nukleačních přísad.

Za konstantních podmínek dochází k nárůstu poloměru sférolitu lineárně, z čehož vyplývá, že rychlost růstu je konstantní. [41]

3.2 Neizotermní krystalizace

U neizotermní krystalizace vzniká zárodek, který má sklon k růstu lamel ve směru jeho délky, poté následuje jeho větvení a vzniká snopec, který se dále vyvíjí, až do okamžiku jeho uzavření. V dalších krocích pokračuje růst rovnoměrně ve všech směrech. Výsledkem neizotermní krystalizace je sférolit s chomáčovitou strukturou, který je označován jako dendritický sférolit či dendrit. Dendrity jsou výsledkem rychlé krystalizace. Průběh růstu dendritického sférolitu je schématicky zobrazen na obr. č. 18.



Obr. 18. Vývojová stádia dendritu [41]

U neizotermní krystalizace se nejčastěji pracuje při podmínkách stálého chlazení a vztah mezi teplotou a časem lze vyjádřit dle následující rovnice:

$$T(t) = T_i - \Omega(t) \quad (11)$$

Kde: T_i – počáteční teplota

$\Omega(t)$ – funkce času

Studium krystalizace v případě neizotermních podmínek je mnohem náročnější než za podmínek izotermních, protože je nutné brát teplotu jako funkci času $T(t)$. Mechanika fázové přeměny je rovněž závislá rychlosti ochlazování vzorku. Pokud je rychlost ochlazování vyšší, nastává nukleace při nižších teplotách, zatímco v opačném případě při nižší rychlosti chlazení, nastává krystalizace při vyšších teplotách. [41]

3.3 Kinetika krystalizace

Kinetiku krystalizace lze popsat pomocí Avramiho rovnice, která ve zjednodušeném případě má tvar:

$$\theta = e^{-K \cdot t^n} \quad (12)$$

Kde: θ – zlomek nekrystalizované fáze

t – doba krystalizace

K – konstanta závislá na charakteru nukleace a růstu

n – může nabývat hodnot 1, 2, 3, a to podle charakteru nukleace a růstu [42]

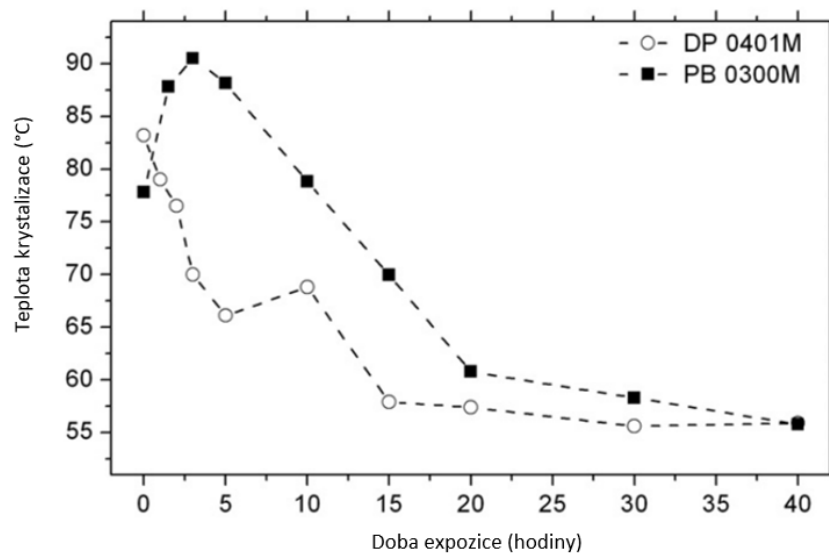
3.4 Vliv morfologie na fotodegradační kinetiku

Obecně je přijímáno, že degradační reakce u semikrystalických polymerů probíhá převážně v amorfních oblastech. Proces degradace je však ovlivněn i fyzikálními faktory, jako je uspořádání a velikost krystalických oblastí. Hlavní roli při určování vlastností těchto materiálů hraje velikost sférolitu. Větší velikost sférolitů u pomalu chlazených vzorků ve srovnání s normálně chlazenými vzorky způsobuje, že tyto vzorky jsou zvláště náchylné na povětrnostní podmínky.

Vedle velikosti sférolitů je důležitá i velikost krystalů. Očekává se, že rozsah degradace se bude snižovat se zvyšováním stupně krystalinity a molekulární orientace, čímž dojde k ovlivnění difúze kyslíku. Na druhou stranu, krystalizace a molekulární orientace určují pohyblivost radikálů, a proto snižují rychlost terminace, což umožňuje zvýšení šíření chemických reakcí, které vedou ke štěpení molekul, což představuje opačný účinek než v případě způsobeném sníženou mobilitou kyslíku. [24]

3.4.1 Vliv degradace na krystalizaci PB-1

V počáteční fázi degradace lze očekávat převažující štěpení řetězce, což může mít pozitivní vliv na kinetiku krystalizace. V důsledku toho je výsledná struktura stabilnější a její teplota tání v krátkodobě ozářených vzorcích může dokonce překročit teplotu nedegradovaných vzorků. Po štěpení řetězce však následuje zavedení nečistot do molekulární struktury. Tento jev vede ke snížení krystalizace, čímž vzniká méně stabilní struktura. Na obr. č. 19. lze vidět postupné snižování teplot v závislosti na době ozařování. Tato skutečnost potvrzuje, že štěpení řetězce příznivě ovlivňuje rychlost krystalizace, což je způsobeno zvýšenou mobilitou, která je důsledkem částečného uvolnění řetězce. [12]



Obr. 19. Krystalizační chování po urychleném stárnutí [12]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce je provedení termální analýzy degradovaných vzorků PB-1 při zrychleném a přirozeném stárnutí, u kterých byly provedeny analýzy mechanických a chemických vlastností a mikroskopie. Tyto vzorky byly měřeny pomocí DSC analýzy, u kterých se následně hodnotily tyto skutečnosti:

- vliv penetrace degradace napříč vzorkem
- vliv na změny teplot tání a krystalizace
- vliv na rychlost fázové transformace

5 MATERIÁL A PŘÍPRAVA VZORKU

5.1 Materiál

V této práci byl použit komerčně dostupný druh od izotaktického poly(1-butenu), který je vyráběn firmou Basell Polyolefins se sídlem v Louvain la Neuve, Belgie. Materiál je označován obchodním názvem DP 0401M a jedná se o semikrystalický polymer. Vlastnosti tohoto materiálu jsou uvedeny v tabulce č. 7. [1]

Tab. 7. Vlastnosti použitého materiálu [1]

Materiál	DP 0401 M
Hustota ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	0,915
Index toku taveniny	15 g/10 min
Modul pevnosti v ohybu	450 MPa
Pevnost na mezi kluzu	22 MPa
Pevnost v tahu při přetržení	29 MPa
Prodloužení v tahu při přetržení	300 %
Teplota 1. tání	126 °C
Teplota 2. tání	114 °C

5.2 Příprava vzorku

Materiál byl extrudován pomocí jednošnekového extrudéru Brabender Plasti-Corder PLE 651 s nastavením teploty 140 °C, 145 °C (válec) a 150 °C (hlava). Rychlost otáčení byla 20 otáček za minutu. Výsledkem je extrudovaný pásek o šířce 20 mm a tloušťce 2 mm. Tyto pásy byly dále podrobeny vlivům přirozeného či urychleného stárnutí.

Podmínky degradace u přirozeného stárnutí:

- 250 metrů nad mořem
- expoziční úhel 45°
- délka vystavení 0 – 103 dní (červen – září)

Urychlené stárnutí:

- komerční zařízení SEPAP 12/24 MPC
- konstantní teplota 60 °C
- UV záření o vlnové délce vyšší než 300 nm
- Délka vystavení 0 – 300 hodin

5.3 Příprava vzorků pro DSC analýzu

Přípravné kroky vzorku vedoucí k DSC analýze jsou následující:

- separace pásku na tři vrstvy pomocí skalpelu (I – povrchová vrstva, II – střední vrstva a III – spodní vrstva).
- navážení vzorku do hliníkové pánvičky na analytických vahách o hmotnosti cca 7 mg
- uzavření pánvičky druhou částí na speciálním lisu
- propíchnutí vrchní vrstvy pánvičky

Tři vrstvy byly separovány, aby se zjistila míra penetrace degradace napříč vzorkem.

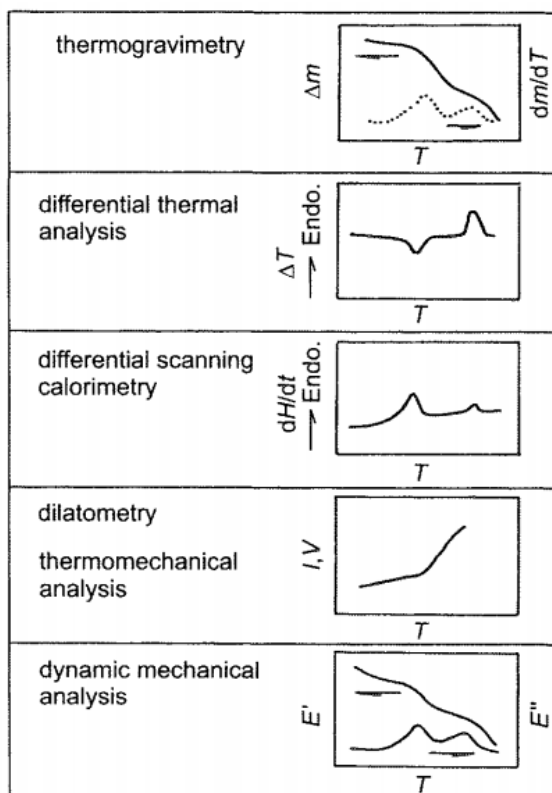
5.4 Příprava vzorku pro WAXS analýzu

Pásek byl rozlisován v hydraulickém lisu při 160 °C po dobu 5 minut a následně zchlazen ve studeném lise o teplotě 30 °C po dobu 5 minut. Výsledná tloušťka vzorku byla 1 mm.

6 METODY

6.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie – DSC

Tato metoda je velice populární a řadí se do skupiny termických analýz. Termín termická analýza se často používá k popisu analytických experimentálních metod, které zkoumají určité vlastnosti vzorku jako funkci teploty. Samotná definice je příliš obecná, než aby se dala použít v samotné praxi. Je zde zvolen určitý teplotní program při zachování specifických podmínek. Mezi primární termické zkoušky patří diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), diferenční termická analýza (DTA), termogravimetrie (TG), termomechanická analýza (TMA) a dynamická mechanická analýza (DMA). Selektce reprezentativních křivek termické analýzy je uveden na obrázku č. 20. [29,43–46]

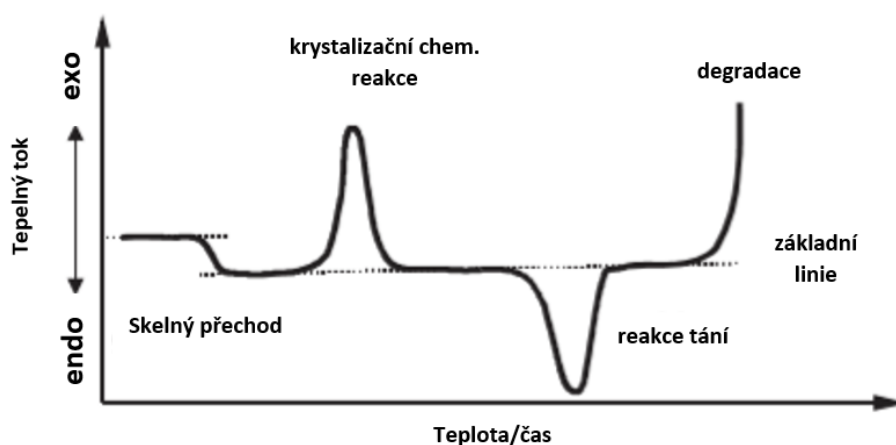


Obr. 20. Reprezentativní TA křivky [44]

DSC lze použít ke studiu tání krystalického polymeru nebo skelného přechodu. Slouží k určení množství tepla, které je buď pohlceno nebo naopak uvolněno látkou, která prochází určitou změnou, a to buď změnou fyzikální, nebo chemickou. Změna jako taková mění vnitřní energii látky. Pro praktické aplikace nás zajímá hlavně změna entalpie ΔH mezi dvěma stavy:

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (13)$$

Procesy, které zvyšují entalpii, což je tání, odpařování nebo skelný přechod, jsou označovány jako endotermické, zatímco procesy, které snižují jeho krystalizaci, progresivní vytvrzování a rozklad, se nazývají exotermní (viz. obrázek č. 21.). Změna entalpie se měří pomocí kalorimetru zaznamenáním posunu tepelného toku \dot{Q} ze základní linie. Základní linie neboli čára je lineární část křivky, která představuje podmínky, za kterých nedochází k žádné reakci nebo přechodu. Předpokládá se, že reakční teplo nebo přechod či obojí jsou na základní linii nulové.



Obr. 21. Schématický diagram křivky DSC ukazující možné přechody [46]

Specifická tepelná kapacita c_p je množství energie, která je potřeba ke zvýšení teploty 1 gramu materiálu o 1 °C při konstantním tlaku. Pro měření c_p je potřeba komplikovaného zařízení, a proto při použití DSC analýzy se určuje tepelný tok, což je množství tepla přeneseného za jednotku času a hmotnost m . Tepelný tok je přímo měrné tepelné kapacitě. Faktor proporcionality je rychlost ohřevu. Následující rovnice jasně popisuje vztah mezi nejdůležitějšími vlivnými faktory, konkrétně rychlosti ohřevu a hmotnosti:

$$\frac{\dot{Q}}{m} = v \cdot c_p \quad (14)$$

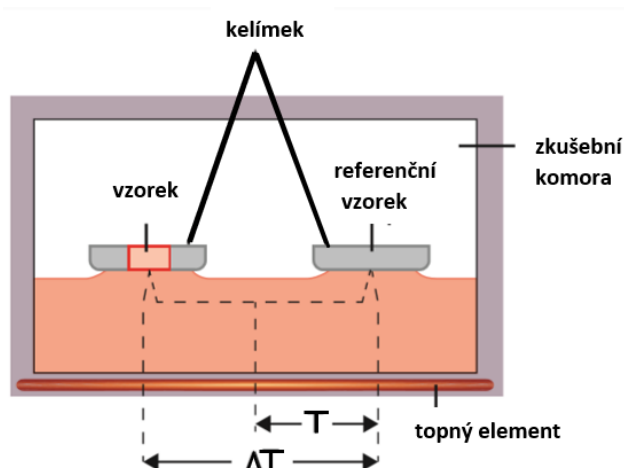
Diferenční skenovací kalorimetrie může být také použita pro stanovení stavu stabilizace plastového dílu. Zde DSC měří čas do zahájení exotermické reakce pod atmosférou kyslíku a konstantní teplotou. Hodnota tohoto charakteristického čísla umožňuje kvalitativní posouzení stavu stárnoucího materiálu. [35,46–48]

6.1.1 Princip měření

Dle norem lze identifikovat dvě metody DSC pro měření rozdílu mezi tepelnými přechody ve vzorku a v referenčním materiálu:

- Heat-Flux DSC – rozdíl toku tepla
- Power-compensation DSC – rozdíl toku energie

Vychází ze stejného principu jako diferenční termická analýza. Vzorek, který má být analyzován, a referenční vzorek jsou společně zahřívány a ochlazovány. Rozdíl teploty (DTA) nebo rozdíl specifického tepla (DSC) mezi dvěma vzorky je stanoven jako funkce teploty. Dnes je DSC v podstatě jedinou metodou, která je využívána v průmyslovém prostředí. Používají se zde dva kelímky, které se zahřívají v peci stejnou rychlostí. Vzorek k analýze by měl mít hmotnost kolem 0,1 až 20 mg. Schématické znázornění testu DSC je uvedeno na obr. č. 22. Teplotní rozdíl mezi oběma kelímky je úměrný tepelné kapacitě vzorku. Systém může být kalibrován inertními referenčními materiály např. indium. Ve skenovacích kalorimetrech kompenzujících výkon jsou oba kelímky zahřívány v samostatných topných jednotkách, přičemž je zajištěno, že nedochází k teplotním rozdílům. Příslušný požadovaný tepelný výkon a známá měrná tepelná kapacita referenčního vzorku se používají k určení tepelné kapacity analyzovaného vzorku jako funkce teploty. Jak bylo řečeno, metoda umožňuje identifikaci endotermických a exotermických procesů, způsobených krystalizací a skelným přechodem. Počáteční ohřev poskytuje o tepelné a mechanické historii materiálu. Například post-krystalizace semikrystalického polymeru může být přičtena zchlazení během výroby nebo vrchol vytvrzení může být způsoben neúplným vytvrzením. Druhá doba ohřevu (po specifikované době chlazení) se používá k charakterizaci chování materiálu. [35,46]



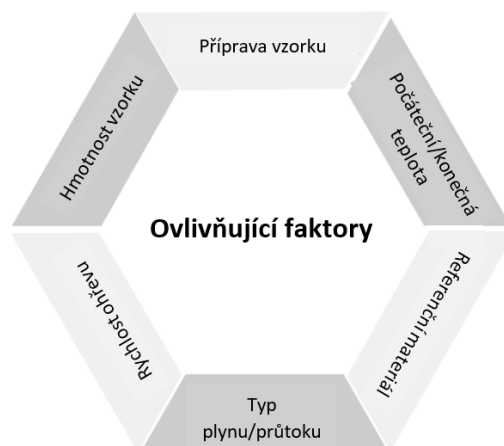
Obr. 22. Schéma nastavení DSC setu [35]

6.1.2 Postup a ovlivňující faktory

Kroky, které jsou zapojené do experimentu DSC:

- příprava vzorku
- navážení vzorku na pánvičku
- uzavření pánvičky pomocí speciálního lisu
- vložení zkušební a referenčního vzorku do zkušební komory
- nastavení průtoku plynu
- nastavení teplotního programu

Faktory ovlivňující nástroje a vzorky jsou: [46]



Obr. 23. Faktory ovlivňující DSC analýzu [46]

6.2 ŠIROKOÚHLOVÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE – WAXS

6.2.1 Rentgenové záření

Samotné rentgenové záření představuje jednu z forem elektromagnetického záření. Dle vlnové délky lze rozdělit toto záření na dva typy:

- 1) Měkké s vlnovou délkou v intervalu $10^{-8} - 10^{-10}$ m
- 2) Tvrdé s vlnovou délkou v intervalu $10^{-10} - 10^{-12}$ m

Dále se rentgenové záření může dělit dle způsobu vzniku:

- 1) Brzdné – dle názvu se jedná o záření, které má zrod při brždění elektronu. Tato situace může nastat při dopadu na povrch látky. Dochází zde k přeměně pohybové energie na energii fotonů elektromagnetického záření, když elektrony s vysokou rychlostí jsou náhle tlumeny při dopadu na anodu. Vyskytují se zde fotony o všech vlnových délkách. Tento typ záření je spojitě.
- 2) Charakteristické záření – Elektrony s vysokou rychlostí a určitou energií mohou vyvolat, že dojde k odpoutání nějakého z vnitřních elektronů antikatomy. Dochází k tomu při brždění těchto elektronů v kovu, jelikož mají značnou energii, kterou předávají atomům daného kovu. Vzniká zde prázdné místo, které obsazuje elektron o vyšší energii. K vyzáření fotonu dochází proto, že elektron musí snížit svou energii. Tento typ záření je čárové a je pro daný kov typické. [49]

Informace o krystalické struktuře polymerních materiálů lze získat z rozptylu rentgenových paprsků. Krystalická mřížka se dá proložit nekonečným počtem rovnoběžných rovin s konstantní vzdáleností. Předpokladem k tomu, aby došlo k „odrazu“ monochromatického rentgenového paprsku na osnově rovin s Millerovými indexy „hkl“, je nutné, aby úhel dopadu „ θ “ na rovinu osnovy splňoval Braggovu podmínku:

$$d = \frac{n\lambda}{2 \sin \theta} \quad (15)$$

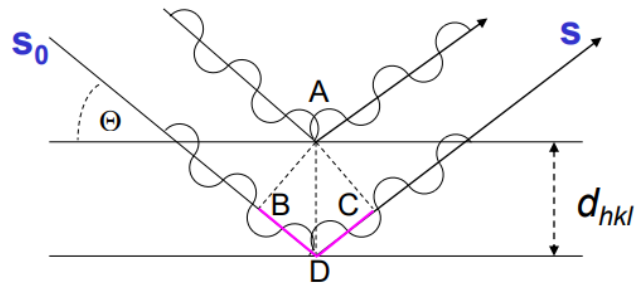
Kde: d – vzdálenost rovin

λ – vlnová délka

θ – úhel dopadu

n – celé číslo

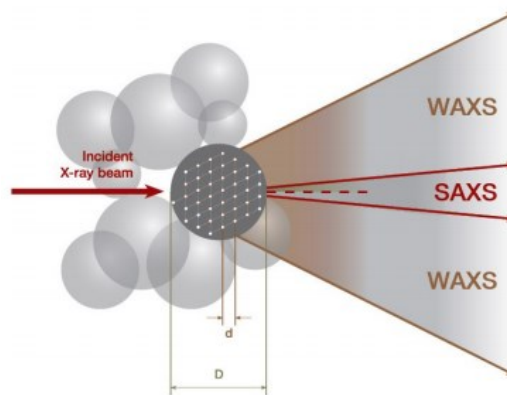
K odrazu rentgenových paprsků nedojde tehdy, pokud svazek monochromatických paprsků dopadne na jediný krystal, jelikož není splněna Braggova podmínka. Avšak při velkém počtu krystalitů s náhodným uspořádáním vůči sobě, se vždy najde charakteristický počet krystalitů, jenž jsou uspořádány k dopadajícímu svazku tak, že je splněna Braggova podmínka a dojde k reflexu. Lze získat odrazy pro všechny osnovy atomových rovin, podmínkou je dostatečné množství náhodně uspořádaných krystalitů a jejich vzdálenost musí být větší než $\lambda/2$. Jedná se o základ rentgenových metod, zabývajících se studiem polykrystalických a práškových látek. [50]



Obr. 24. Odvození Braggovy rovnice [49]

6.2.2 Širokoúhlová rentgenová difrakce – WAXS

Jedná se o tradiční metodu pro studium krystalických polymerů. Tento typ se používá zejména pro popis menších struktur, mezi které se řadí krystalické mřížky polymerních materiálů na molekulárním a atomovém stupni. Difrakční obrazec vzorku vzniká díky monochromatickému rentgenovému záření. Širokoúhlá rentgenová difrakce probíhá v difrakčním úhlu $2\theta > 5^\circ$, což je hlavní rozdíl od metody malouhlového rozptylu rentgenového záření, které se označuje zkratkou SAXS. Pro tuto metodu probíhá difrakce v difrakčním úhlu $2\theta < 5^\circ$. [1,49]



Obr. 25. SAXS a WAXS [49]

7 MĚŘENÍ

Pro měření uvedených vlastností byl použit diferenční skenovací kalorimetr DSC1 od firmy Mettler Toledo (obrázek č. 26), což je přístroj, který lze využít pro určení teplot tání, skelného přechodu a krystalizací nejrozličnějších materiálů. Teplotní rozsah přístroje je -80 až 600 °C. Jako proplachovací plyn byl použit dusík.



Obr. 26. DSC1 Mettler Toledo

Pro potvrzení výsledků DSC analýzy byla dále provedena rentgenová difrakční analýza. Byl zde použit rentgenový difraktometr Panalytical X'Pert PRO s rentgenkou CuK α a Ni filtrem. Měří se zde v režimu širokých úhlů tzn. $2\theta > 5^\circ$. Pomocí tohoto přístroje je možné studovat strukturu materiálu, jeho morfologii, orientaci nebo stupeň krystalinity. Vzorky pro analýzu byly v pevném stavu. Měření probíhalo v intervalu 2θ od 5° do 30° .

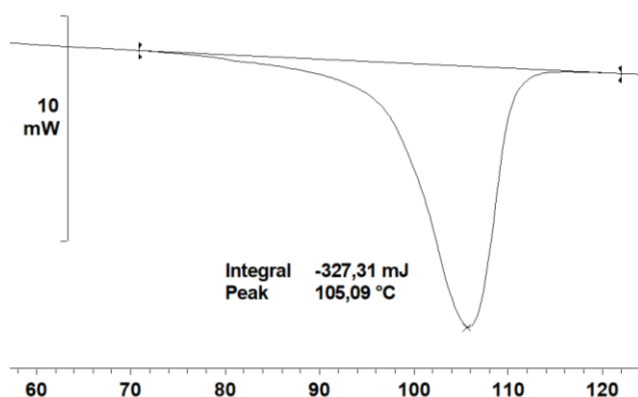


Obr. 27. Rentgenový difraktometr Panalytical X'Pert PRO

8 VYHODNOCENÍ DAT

8.1 Teplota tání a krystalizace

Pro vyhodnocení teplot tání a krystalizace je dostačující samotný program STARe Evaluation Software a lze pracovat přímo se získanými křivkami. Zjištění určité teploty tání či krystalizace je velice jednoduché. V prvním kroku se otevře daná křivka, která má být vyhodnocena. V následujícím kroku se označí část křivky, kterou chceme vyhodnotit. Po označení se použije funkce integration a díky tomu získáme teplotu tání/krystalizace. Ukázka výsledku tohoto vyhodnocení je uvedena na obr. č. 28.



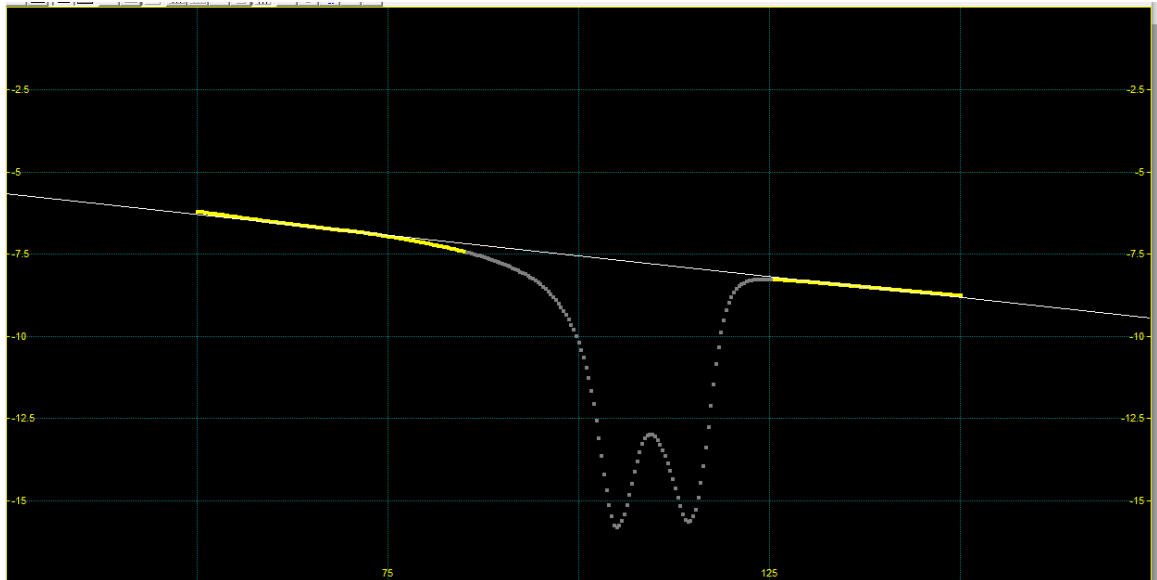
Obr. 28. Ukázka vyhodnocení teploty tání/krystalizace

8.2 Vyhodnocení obsahu fáze

Pro následné vyhodnocení fázové transformace již není původní program dostačující, a proto je nutný export dat do jiného programu, který splňuje podmínky pro další kroky. Vyhodnocení dat začíná uložením naměřených hodnot v programu STARe Evaluation Software ve formátu TXT. Tento typ přípony je dále možné importovat jako textový soubor do programu Microsoft Office Excel. Důležitým předpokladem pro správné vložení dat do pracovního sešitu programu excelu je nutné zvolit typ souboru s oddělovačem nikoliv s pevnou mezerou. Jedná se tak o datový soubor, jenž má pole oddělené speciálními znaky jako je např. čárka či tabulátor. V následujícím kroku je zvolen jako oddělovač mezera, čímž jsou data připravena k dalším krokům vyhodnocení.

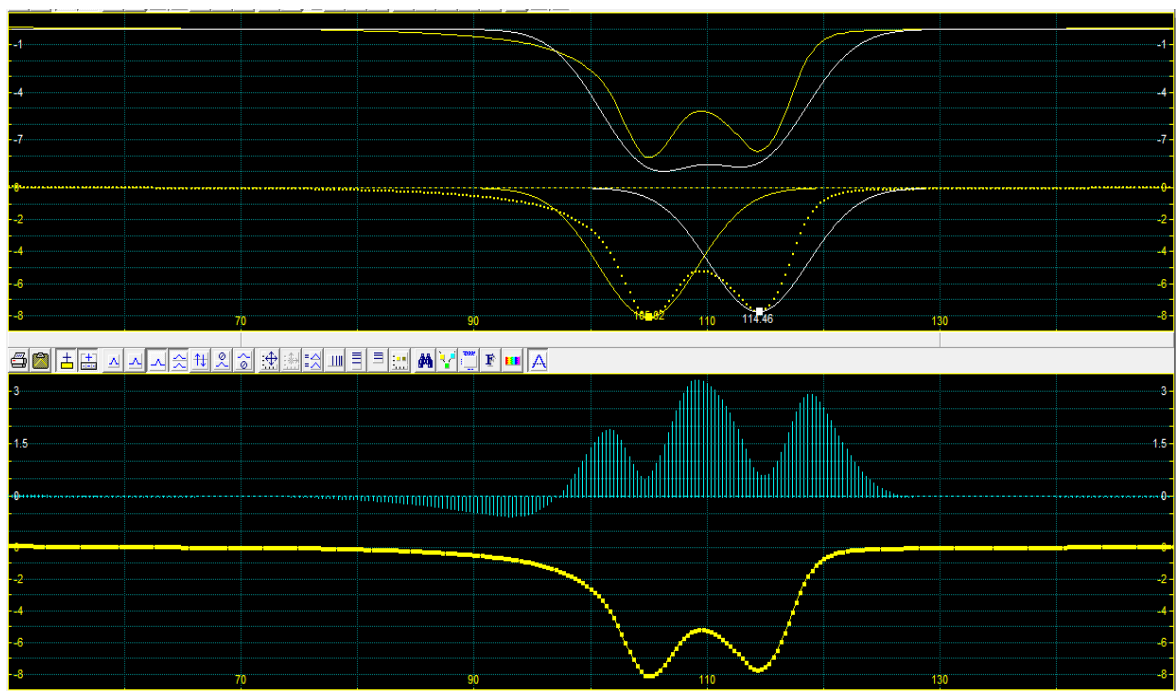
Při vyhodnocení obsahu fáze vůči obsahu byl dále použit program PeakFit v4.12. Tento program vyžaduje pro správné užití, aby vkládající data měli místo desetinné čárky tečku, tudíž je nutné v excelu pomocí funkce „najít a vybrat“ nahradit desetinnou čárku. Takto upravený sešit lze importovat do programu a dále s ním pracovat. Přes funkci section byla

vybrána část křivky, která se následně vyhodnocuje. Poté se pomocí funkce Autofit and Subtract Baseline vybere základní linie, podle které se hodnotí celková výška píku, která je potřebná pro závěrečný výpočet obsahu fáze (viz obrázek č. 29.)



Obr. 29. Ukázka výběru základní linie v programu PeakFit v4.12

Po určení základní linie následuje zvolení funkce AutoFit Peaks/Residuals. Zde dochází k označení píků, které chceme vyhodnotit a po výběru následuje zobrazení výsledků pomocí tlačítka List Peak Estimates. Obsah fáze I se dále vypočítá jako poměr výšky vrcholu píku fáze I k sumě výšek píků fáze I fáze II.



Obr. 30. Označení píků fáze I a fáze II v programu Peakfit v4.12

Auto-Scan Peak Estimates

File	Edit	Style			
Peak	Area	Amplitude	Center	Width	
1	-82.53265	-7.753425	114.46429	10.000000	
2	-86.17808	-8.095890	105.01623	10.000000	

Peak	Function	Parameters		
1	Gauss Amp	-7.753425	114.46429	4.2466090
2	Gauss Amp	-8.095890	105.01623	4.2466090

Obr. 31. Získané výsledky pomocí programu PeakFit v4.12.

8.3 Vyhodnocení WAXS Analýzy

Pro vyhodnocení výsledků z WAXS analýzy je nutný jejich export prostřednictvím programu X'Pert High Score ve formátu ASC. Tento typ datového souboru je možné importovat do programu Microsoft Office Excel. Při vkládání je nutné postupovat stejně jako v případě vyhodnocování obsahu pomocí oddělovače. Takto importovaná data jsou připravena pro sestrojení výsledných grafů.

Pro prezentaci všech výsledků byly grafy sestrojeny v programu OriginPro 2016.

9 STANOVENÍ TEPLoty TÁNÍ A KRYSTALIZACE

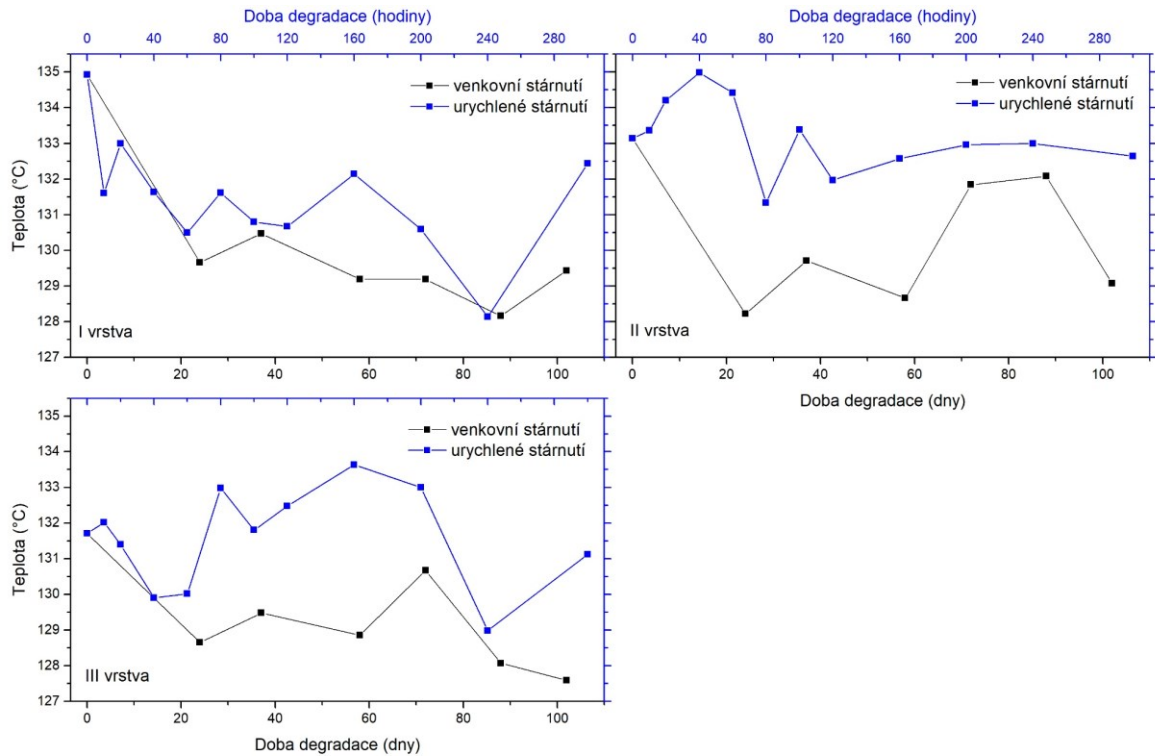
Jako první byla provedená termální analýza pro zjištění teploty tání u vzorků, které byly podrobené urychlenému či přirozenému stárnutí. Z každého vzorku byly vyseparovány tři vrstvy za účelem zjištění vlivu penetrace degradace. Byl zde nastaven teplotní program s rychlostí 20 °C /min v intervalu od 30 do 170 °C.

Chování degradovaných vzorků při prvním tání pro všechny tři vrstvy je znázorněno na obr. č. 32. Z uvedených grafů lze usoudit, že teplota tání u obou typů se pohybuje v intervalu 127 až 135 °C, což odpovídá teplotě tání fáze I. Výraznější pokles vzhledem k výchozí teplotě nultého vzorku, jenž nebyl vystaven žádnému ozáření, nastává obecně u přirozeně stárnutých vzorků. Teplota tání napříč vzorkem se příliš neliší, tudíž záření proniká mnohem hlouběji, než se očekávalo a míra degradace je ve všech vrstvách velmi podobná.

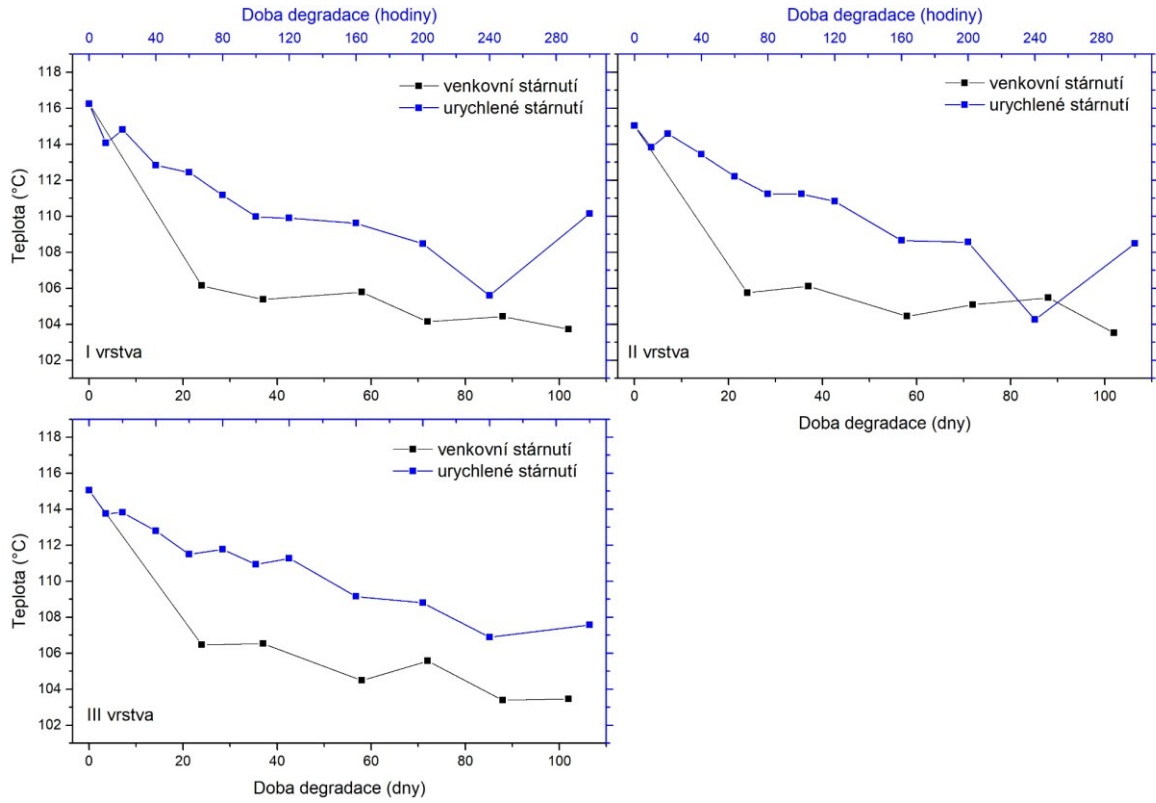
K pozorování teploty tání fáze II, která je přítomna po roztavení a za určitý čas se přemění na fázi I, bylo následně provedeno sekundární tavení a krystalizace. Výsledky získané z druhého tání jsou uvedené na obr. 33. U druhého tání lze vidět výraznější trend z hlediska poklesu s rostoucí dobou ozáření s celkovým poklesem. U přirozeně stárnutých vzorků je celkový pokles teploty tání cca 12 ~ 13 °C mezi časem 0 – 102 dní a u urychleně stárnutých dochází k poklesu o cca 6 ~ 8 °C mezi časem 0 – 300 hodin. Jako v případě prvního tání je pokles teploty výraznější u venkovního stárnutí, což ale nelze brát jako směrodatné, jelikož skutečné povětrnostní stárnutí nelze jednoduše nastavit, protože zahrnuje i jiné vlivy, jako je například vliv deště a střídání teplot oproti samotné UV expozici. Tato skutečnost navazuje na teorii, kde docházelo k oxidaci vnitřního povrchu trubky pomocí vodovodní vody, což vedlo k poklesu molekulové hmotnosti. Snížená molekulová hmotnost vede k oslabení polymeru, a tudíž lze předpokládat i pokles teploty tání.

V počáteční fázi degradace lze očekávat převládající štěpení řetězce, což může pozitivně ovlivnit kinetiku krystalizace. To se projeví tak, že výsledná struktura je termodynamicky stabilnější a její teplota tání v krátkodobě ozářených vzorcích může dokonce překročit teplotu vzorku, který nebyl ozářen. Tento jev je možno vidět v případě vzorku urychleného stárnutí v prostřední vrstvě u prvního tání (II vrstva), kde dochází k nárůstu teploty nad teplotu tání neozářeného vzorku a s rostoucí dobou ozáření dochází k postupnému poklesu pod tuto teplotu. Následný pokles může být způsoben zavedením nečistot do molekulární struktury a znesnadňuje skládání řetězců do pravidelné struktury.

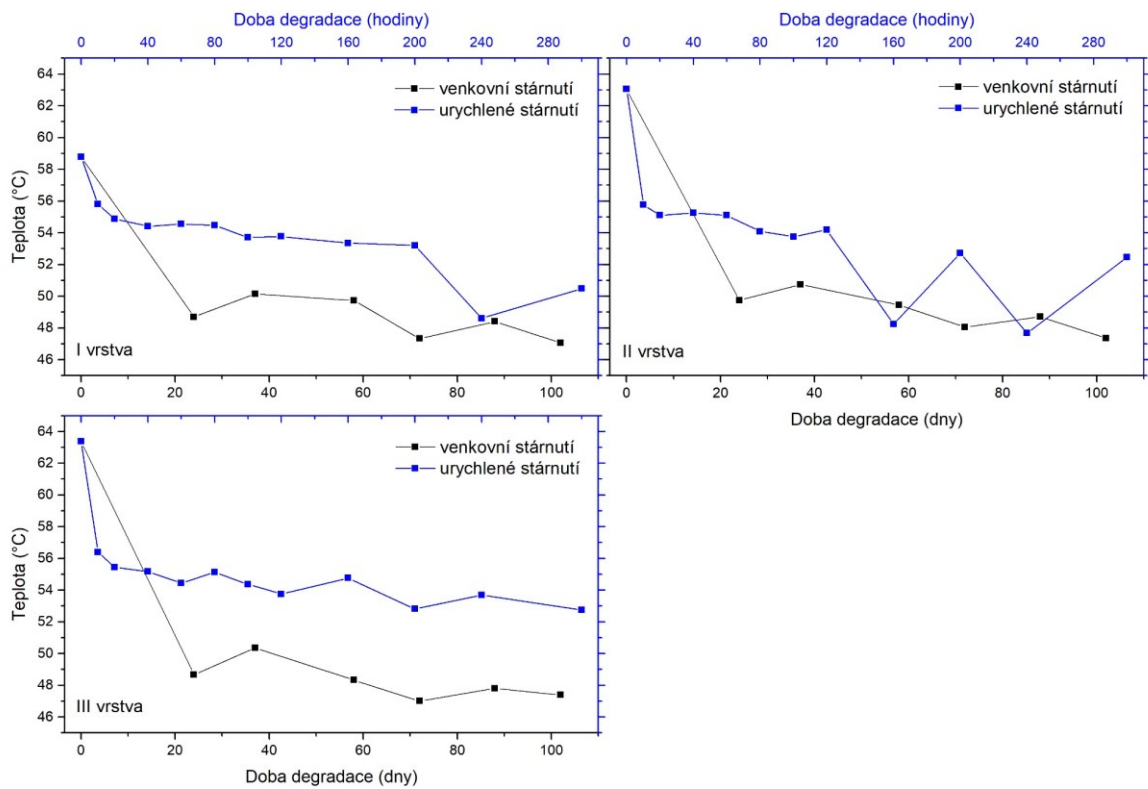
U krystalizace tento jev není pozorován a dochází zde rovnou k významnému poklesu teploty krystalizace (viz. obrázek č. 34.). Pro potvrzení by bylo nutné mít vzorek s nižší dobou ozáření, avšak z průběhu poklesu teploty krystalizace lze odvodit, že tento trend je způsoben právě narůstajícím množstvím heterogenit v polymerním řetězci. K výraznému poklesu dochází hned pro první vzorky, které byly podrobené ozáření vzhledem k nultému vzorku, a s rostoucí dobou ozáření lze pozorovat pouze mírné změny v teplotě.



Obr. 32. Vývoj hodnot píku prvního tání pro degradované vzorky v závislosti na době ozáření



Obr. 33. Vývoj hodnot píku druhého tání pro degradované vzorky v závislosti na době ozáření



Obr. 34. Vývoj hodnoty krystalizačního píku degradovaných vzorků v závislosti na době ozáření

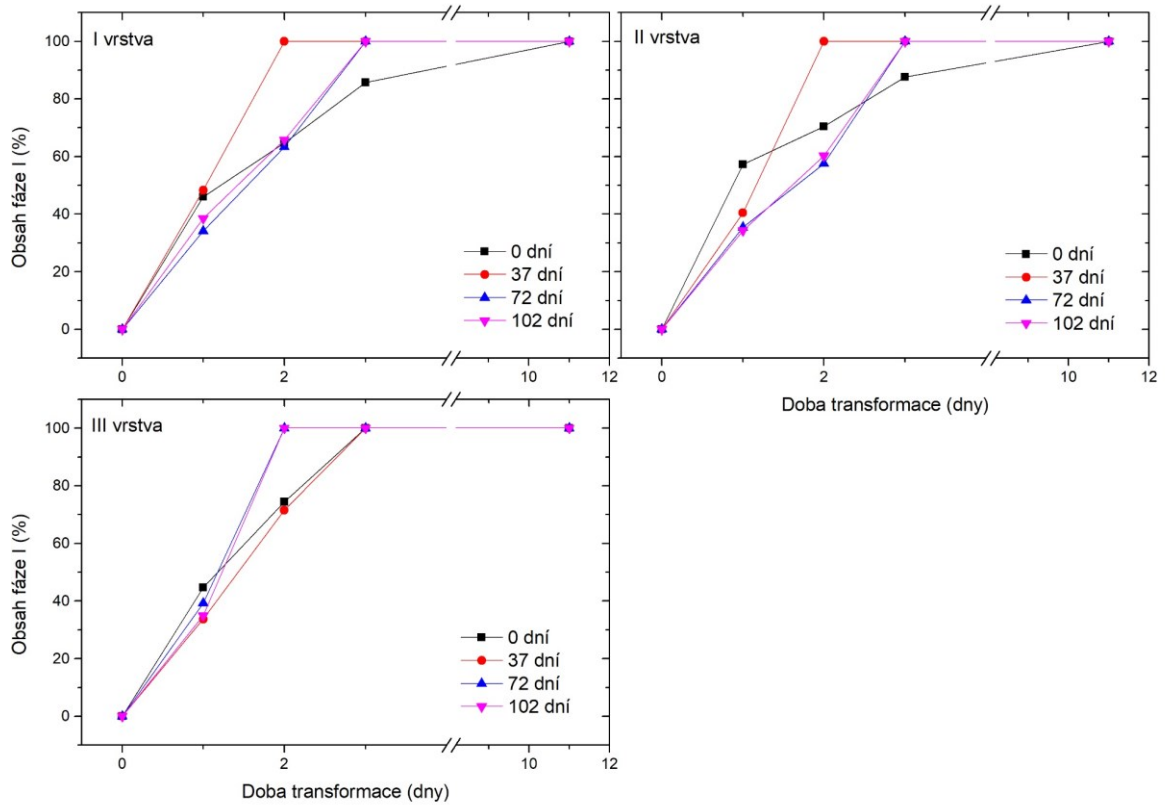
10 FÁZOVÁ TRANSFORMACE

Jelikož jsou výsledné vlastnosti materiálu ovlivněné fázovou přeměnou je nutné tento jev pochopit v souvislosti s aplikací polymerů. Účelem této studie je zjistit vliv degradace a ovlivnění rychlosti fázové přeměny.

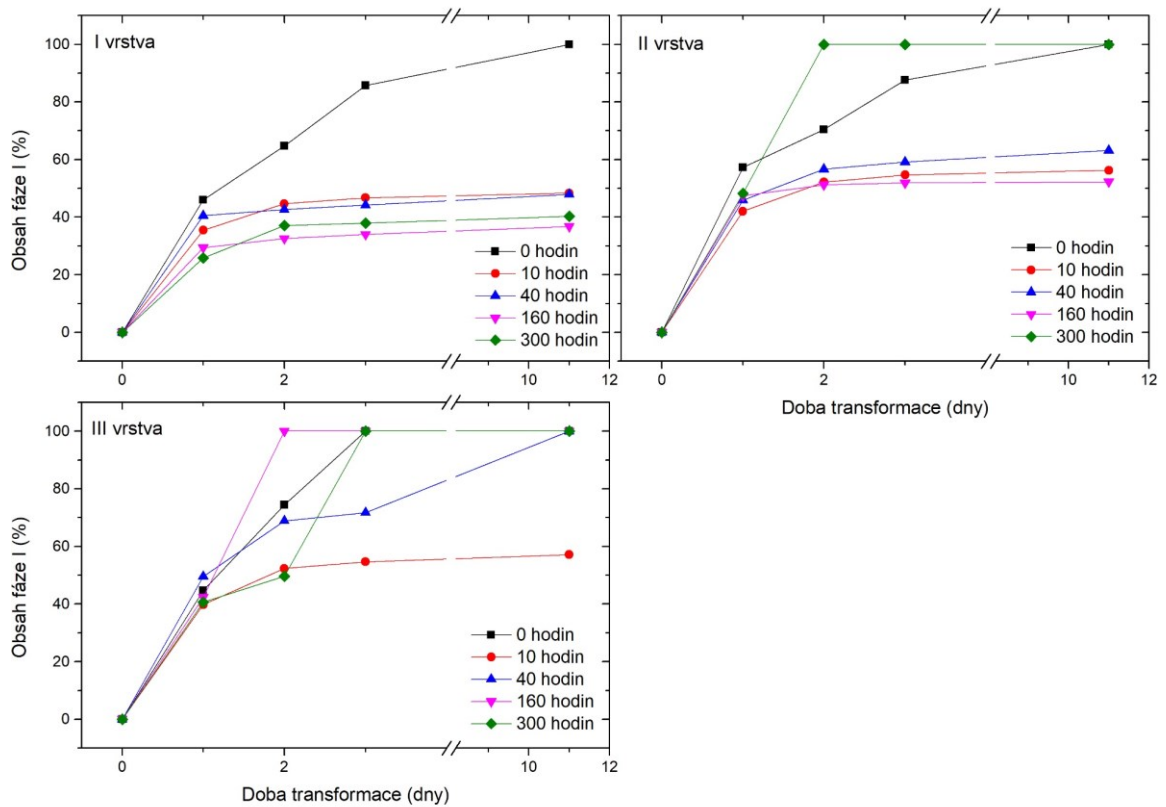
Na obrázcích č. 35 a 36 lze vidět vývoj následné fázové transformace v znovu roztavených vzorcích obsahu pro všechny tři vrstvy. U obou typu vzorků jsou nejdůležitější tři dny transformace, a proto byl graf rozdělen na dvě části, kde čtyři dny tvoří 70 % celkové velikosti osy x a zbylá druhá část osy tvoří 30 % osy x až do hodnoty dvanácti dní transformace.

U přirozeně stárnutých vzorků dochází k úplné transformaci již po třech dnech pro všechny vzorky i jejich jednotlivé vrstvy. Nejvyšší rychlost transformace nastává pro tyto vzorky během prvního až druhého dne, kdy dochází k nárůstu fáze I z nuly na cca 30 až 70 %.

U urychleně stárnutých vzorků lze vidět rozdílný trend než v případě přirozeně stárnutých. Z uvedeného obrázku sice vyplývá stejná situace, co se týče nejvyšší rychlosti transformace, kdy k ní dochází mezi prvním a druhým dnem, avšak v případě vzorků separovaných z povrchu vzorku nepřekročí hodnotu 50 % obsahu fáze ani po jedenácti dnech transformace, z čehož vyplývá, že polymerní řetězec není schopen zcela přetransformovat ani po jedenácti dnech. Pro ověření byla provedena kontrola po čtyřech měsících a došlo k potvrzení, že k celkové transformaci nedojde. Pro střední vrstvu platí podobný výsledek, avšak lze vidět určitý pokles fáze II vůči fázi I, což může být způsobeno proniknutím menšího záření do této vrstvy. Tato teorie je potvrzena u třetí vrstvy, kde proniklo nejnižší procento záření a téměř všechny vzorky po 11 dnech transformovaly do fáze I.



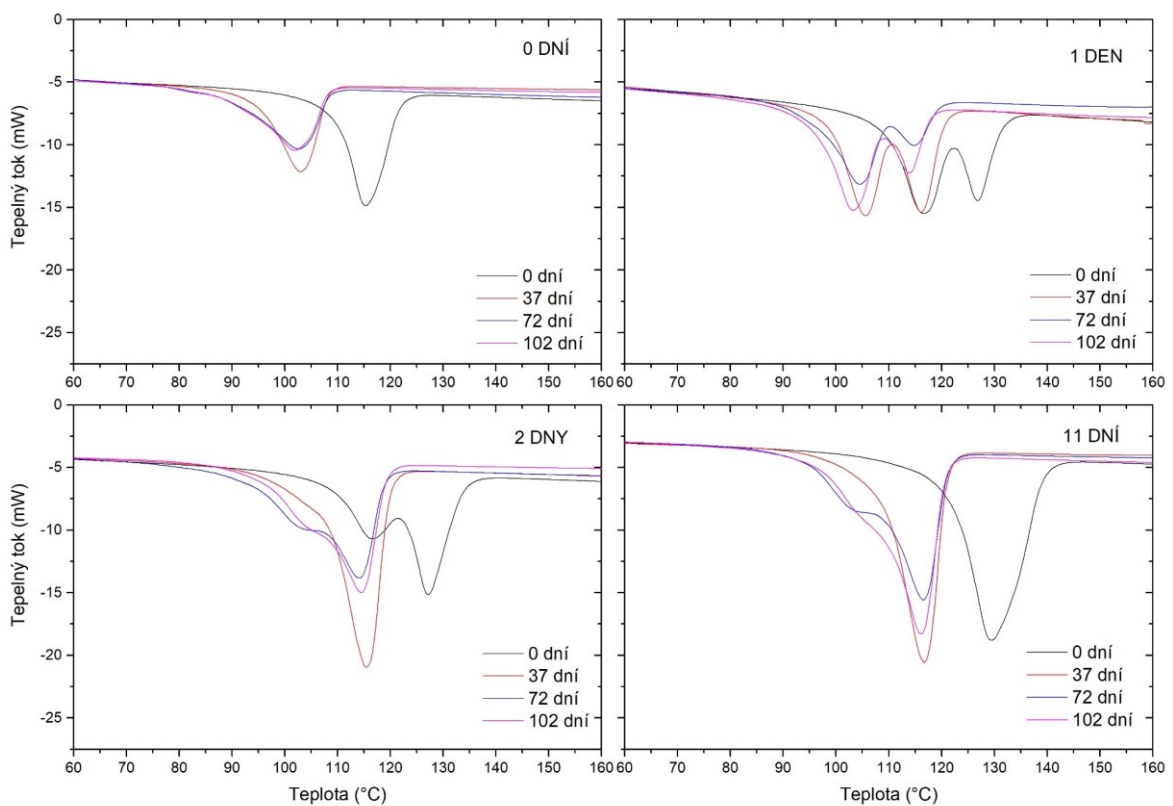
Obr. 35. Vývoj obsahu fáze pro přirozeně stárnuté vzorky (0 – 102 dní)



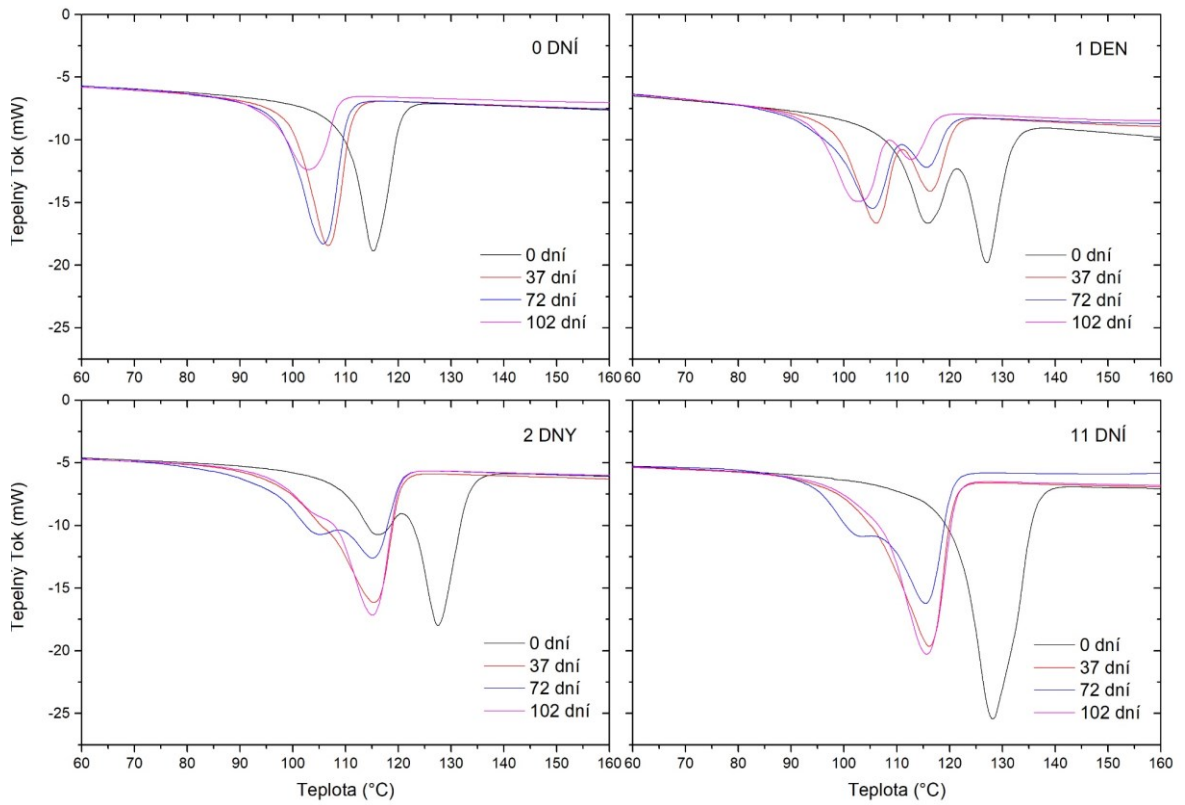
Obr. 36. Vývoj obsahu fáze I pro urychleně stárnuté vzorky (0 – 300 hodin)

Na obrázcích č. 37 – 39 lze vidět průběh tavení během transformace pro vzorky degradované přirozeným stárnutím a na obrázcích č. 40 – 45 lze vidět vzorky podrobené urychlenému stárnutí. U druhého typu vzorků bylo nutné pro větší přehlednost rozdělit výsledky do dvou skupin dle doby ozáření.

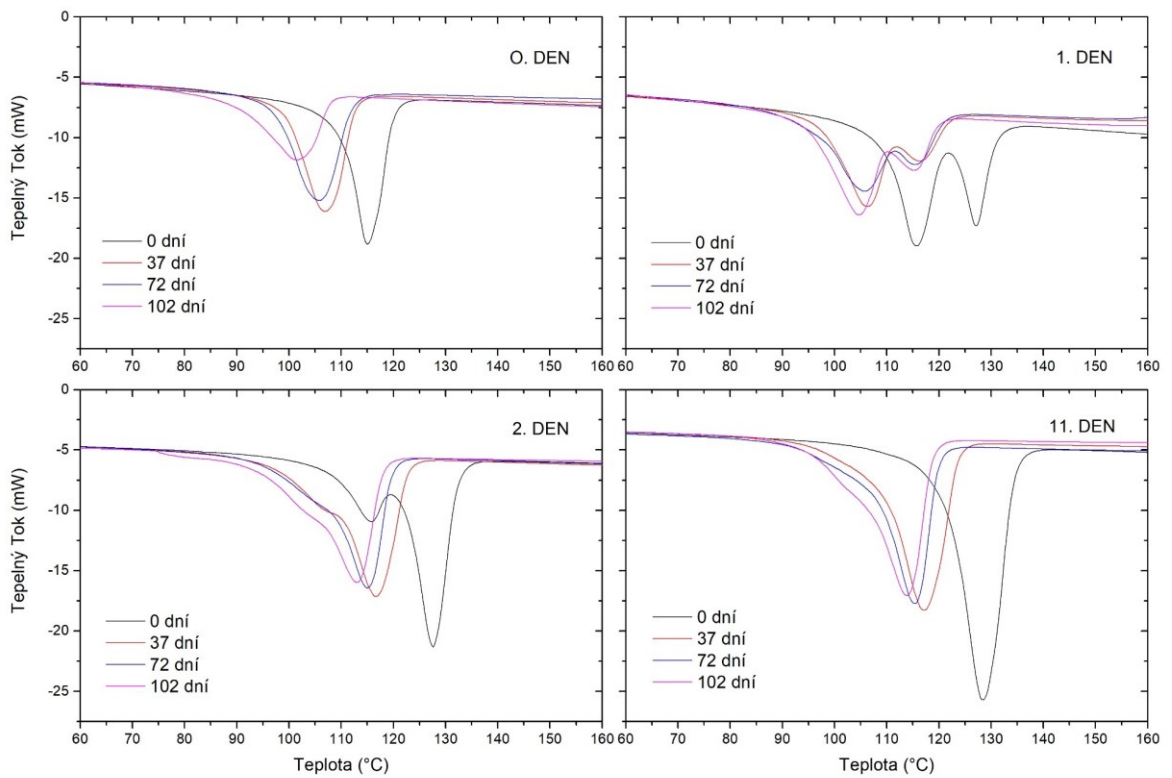
Jednotlivé fáze lze jednoduše od sebe odseparovat díky rozdílné teplotě tání. Nejlépe je přítomnost obou fází vidět v prvním dni transformace, kdy je obsah jednotlivých fází přibližně stejný, přičemž v nultém dni je přítomna pouze fáze II. U přirozeně stárnutých vzorků je transformace v průběhu jedenácti dní kompletně dokončena a je zde pouze fáze I.



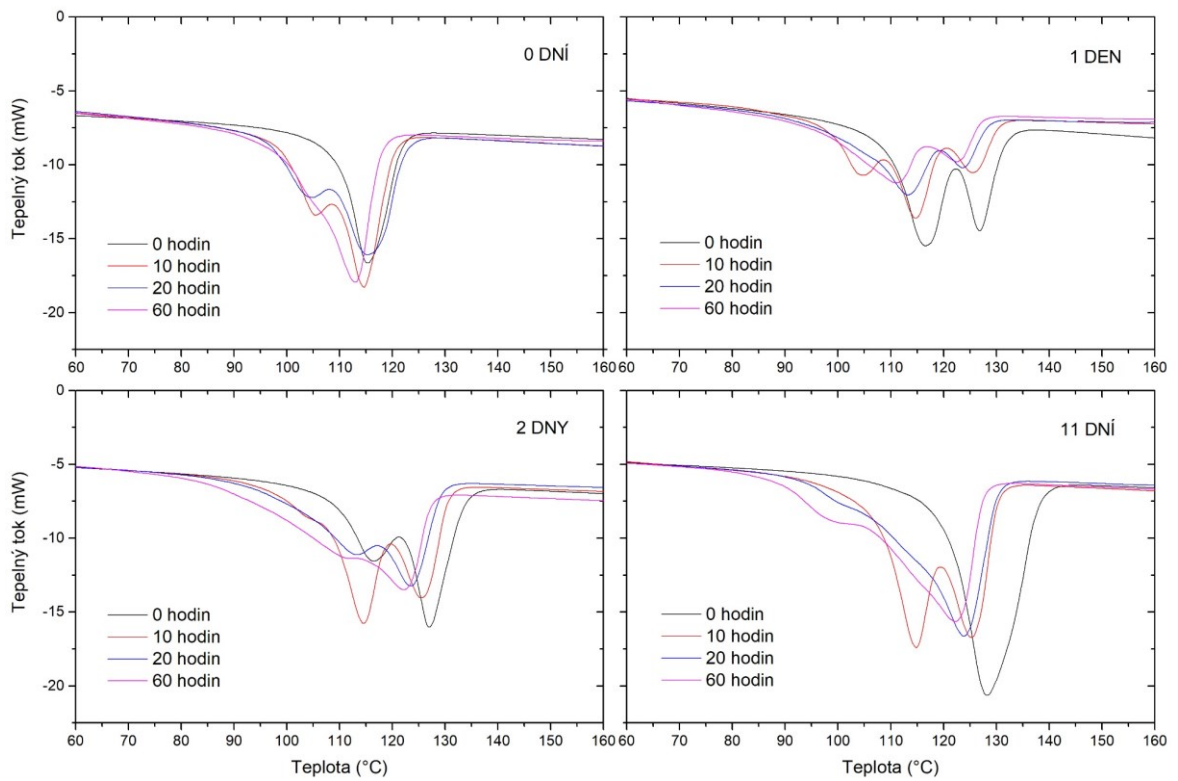
Obr. 37. Vývoj teploty tání u přirozeně stárnutých vzorků během transformace pro povrchovou vrstvu (0 – 102 dní)



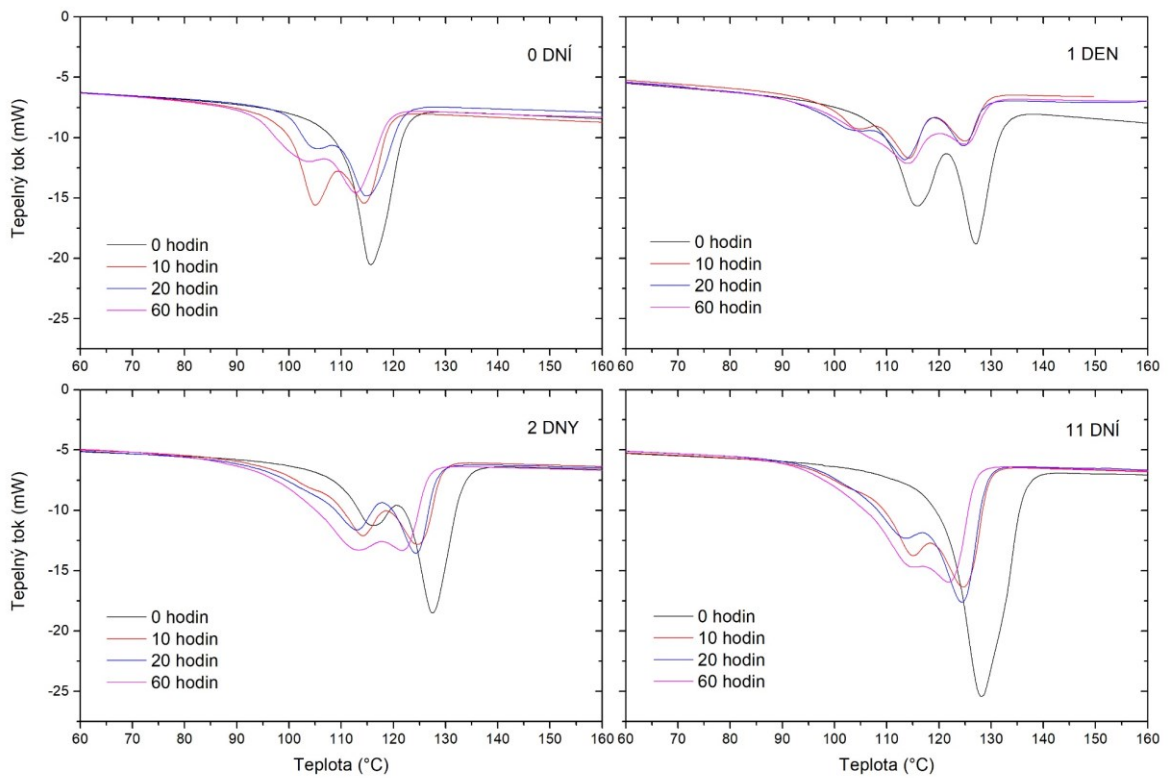
Obr. 38. Vývoj teploty tání u přirozeně stárnutých vzorků během transformace pro spodní vrstvu (0 – 102 dní)



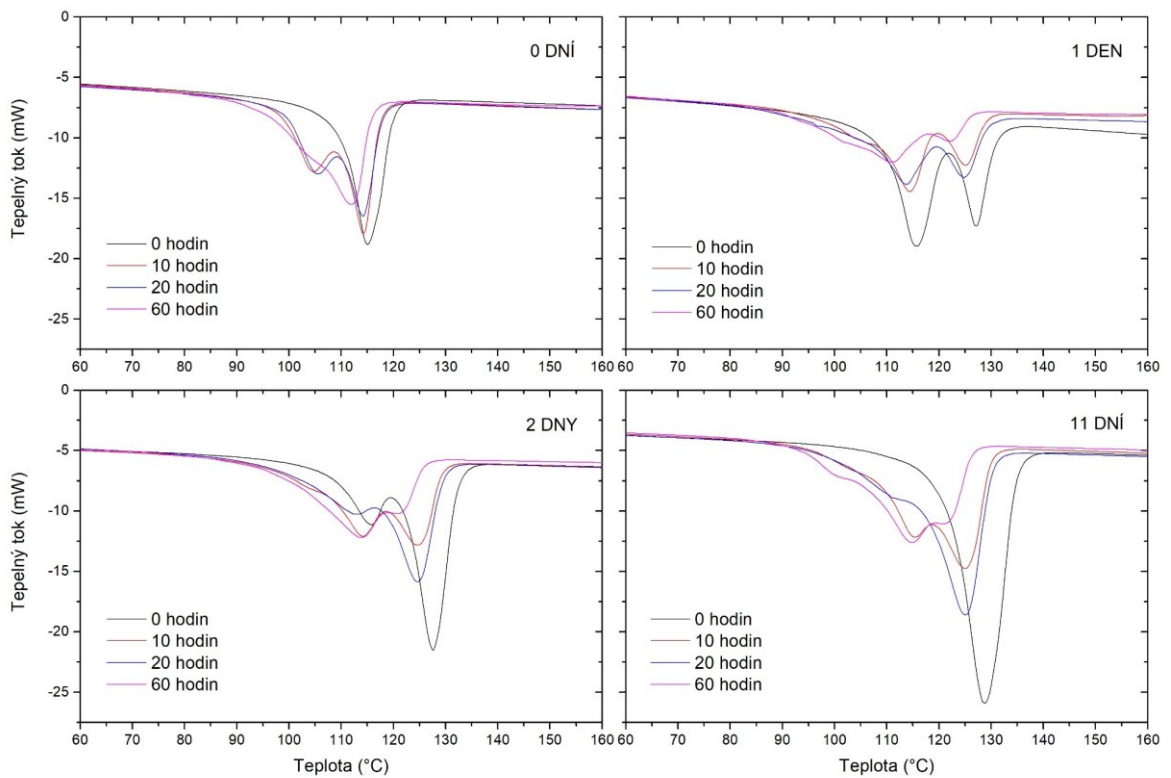
Obr. 39. Vývoj teploty tání u přirozeně stárnutých vzorků během transformace pro spodní vrstvu (0 – 102 dní)



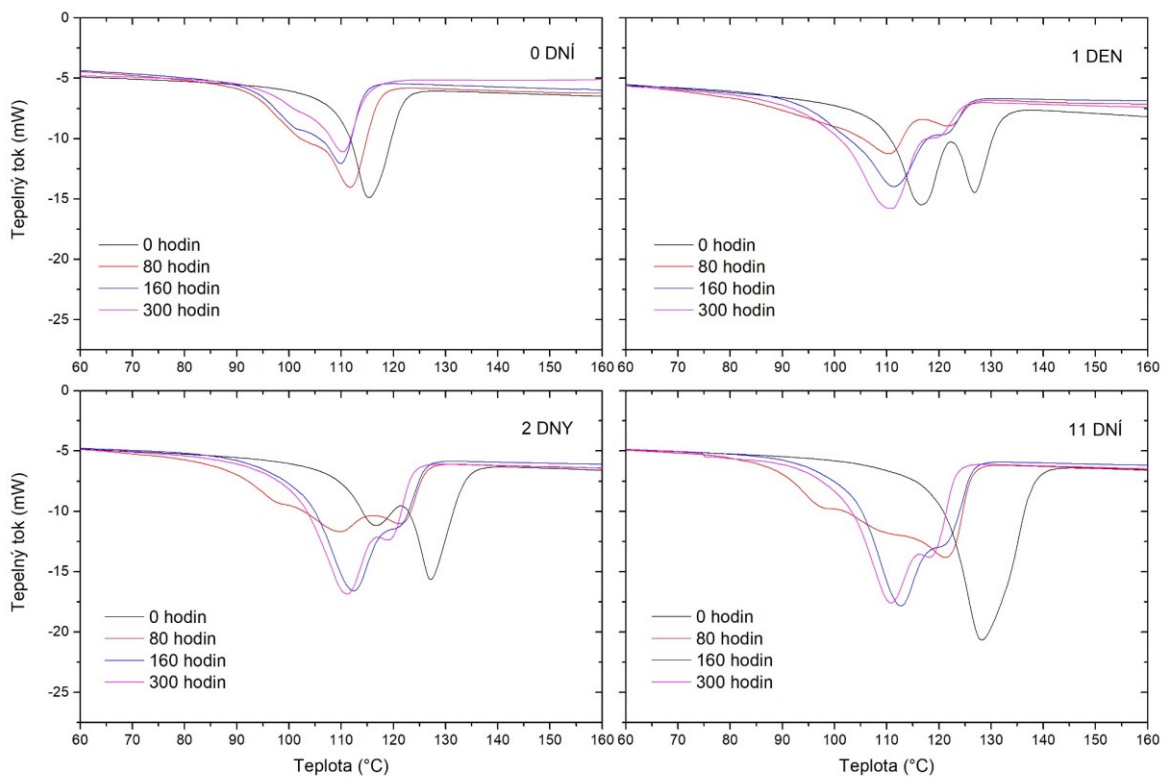
Obr. 40. Vývoj teploty tání u urychleně stárnutých vzorků během transformace pro povrchovou vrstvu (0 – 60 hodin)



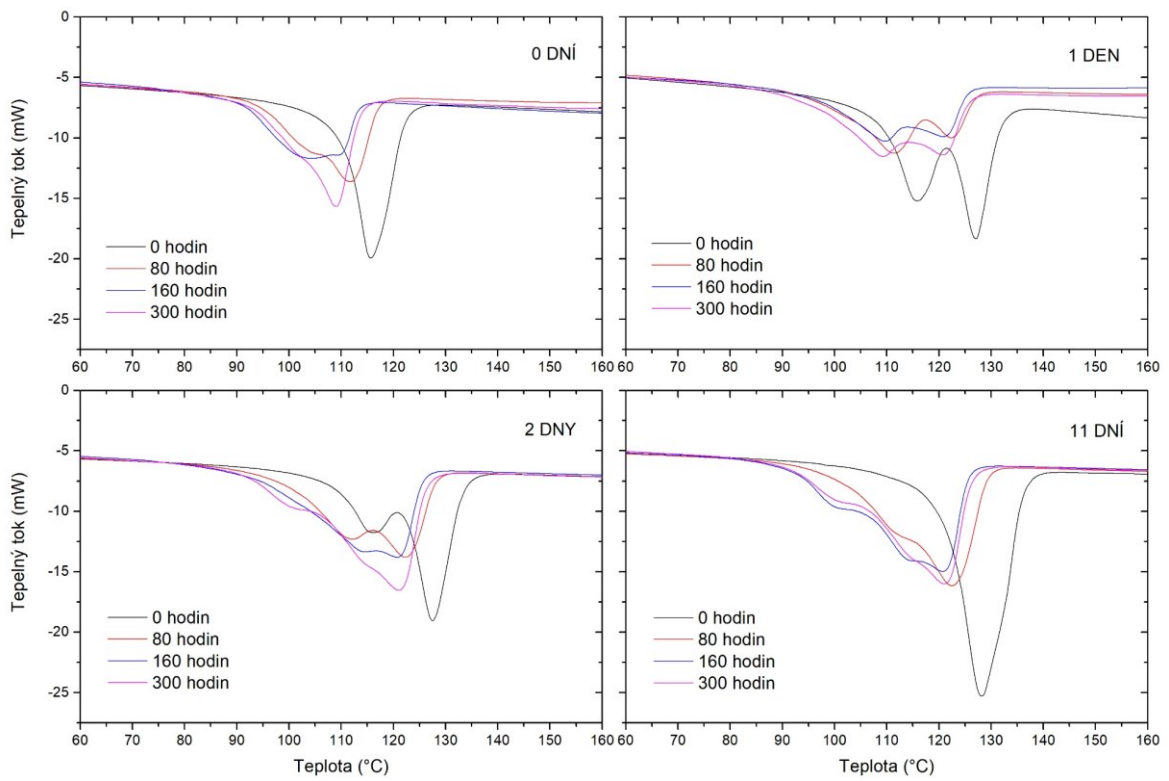
Obr. 41. Vývoj teploty tání u urychleně stárnutých vzorků během transformace pro střední vrstvu (0 – 60 hodin)



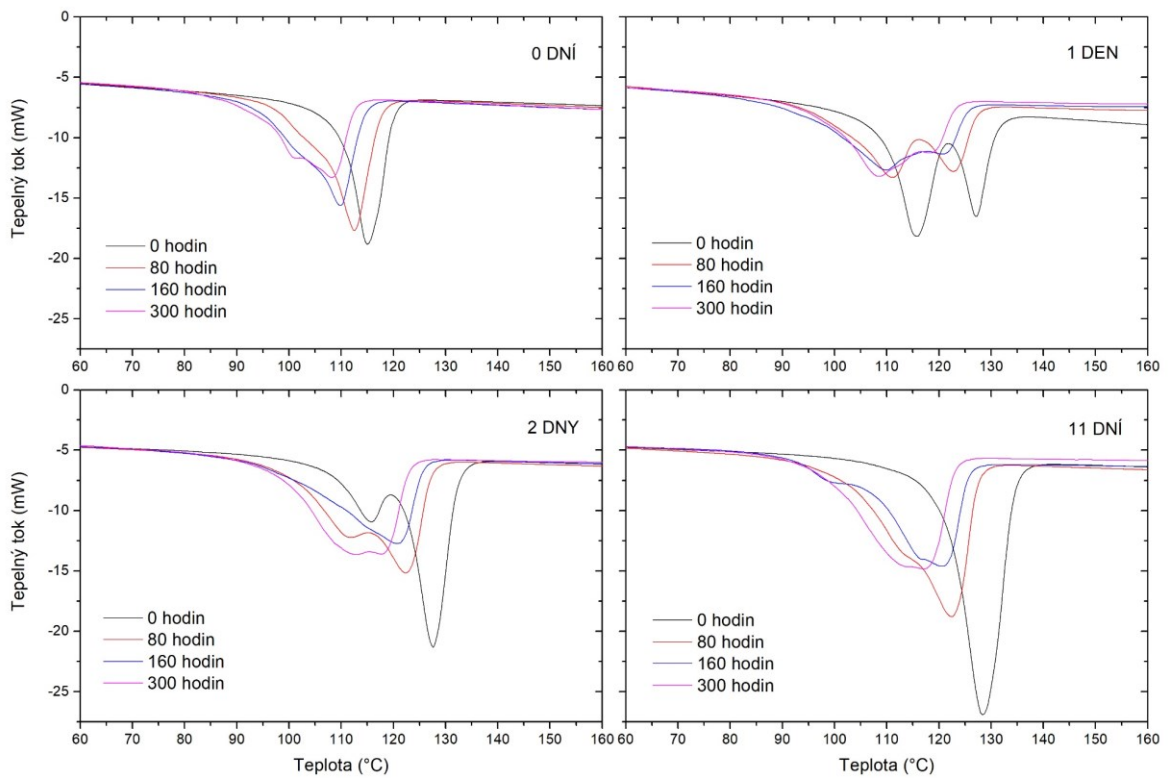
Obr. 42. Vývoj teploty tání u urychleně stárnutých vzorků během transformace pro spodní vrstvu (0 – 60 hodin)



Obr. 43. Vývoj teploty tání u urychleně stárnutých vzorků během transformace pro povrchovou vrstvu (0 – 300 hodin)



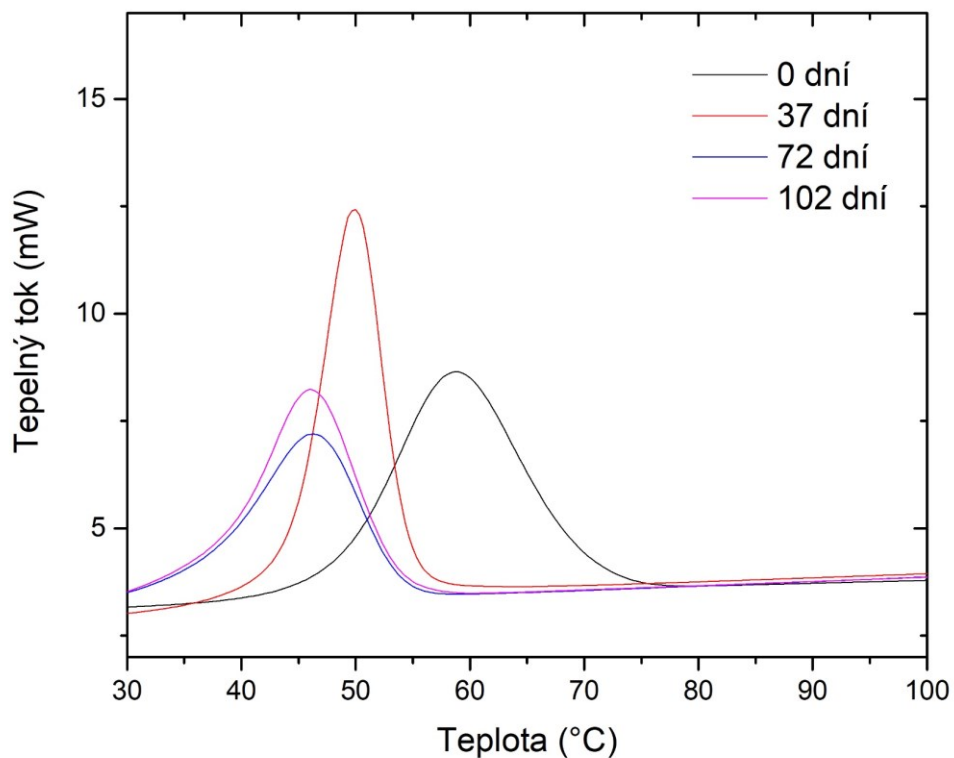
Obr. 44. Vývoj teploty tání u urychleně stárnutých vzorků během transformace pro prostřední vrstvu (0 – 300 hodin)



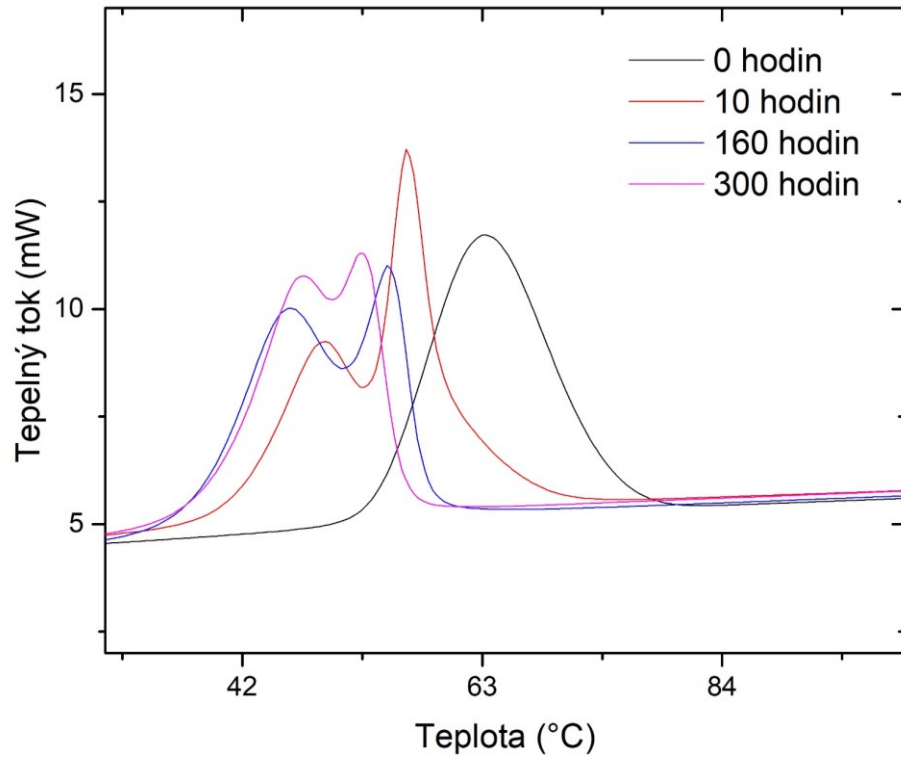
Obr. 45. Vývoj teploty tání u urychleně stárnutých vzorků během transformace pro spodní vrstvu (0 – 300 hodin)

Na obrázcích č. 46 – 47 lze vidět výsledné teploty krystalizace pro oba typy vzorků. Dochází zde k výraznému poklesu teploty cca o 15 až 20 °C u ozářených vzorků oproti vzorku neozářenému. Z toho plyne, že degradace ovlivňuje uspořádanost řetězců, a stávají se méně pravidelné než v případě neozářeného vzorku a tím dojde k výraznému posunu teploty krystalizace.

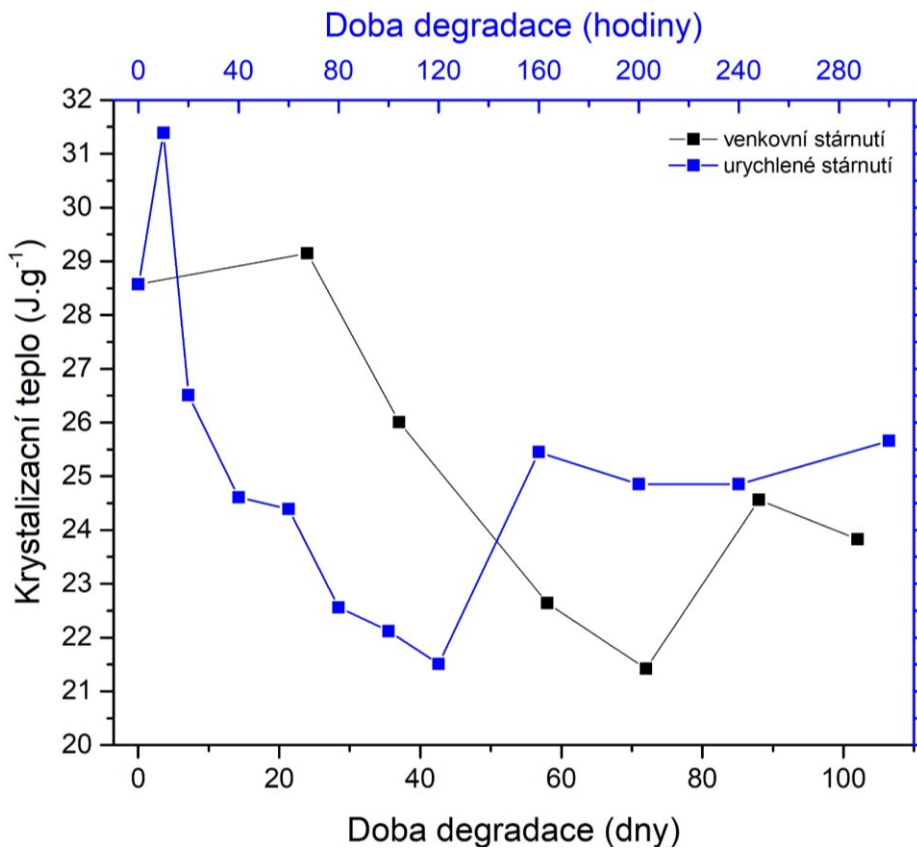
Na těchto obrázcích je však výrazný rozdíl, co se týče počtu výsledných píků. U přirozeně stárnutých vzorků je přítomen pouze jeden pík, zatímco u urychleně stárnutých vzorků jsou dva píky, oproti nedegradovanému vzorku. Tato skutečnost se projeví i na krystalizačním teple, které je uvedeno na obr. č. 48 pro oba druhy vzorků. V případě urychleně stárnutých vzorků dosahuje vyšších hodnot.



Obr. 46. Vývoj teploty krystalizace pro přirozeně stárnuté vzorky během transformace



Obr. 47. Vývoj teploty krystalizace pro urychleně stárnuté vzorky během transformace

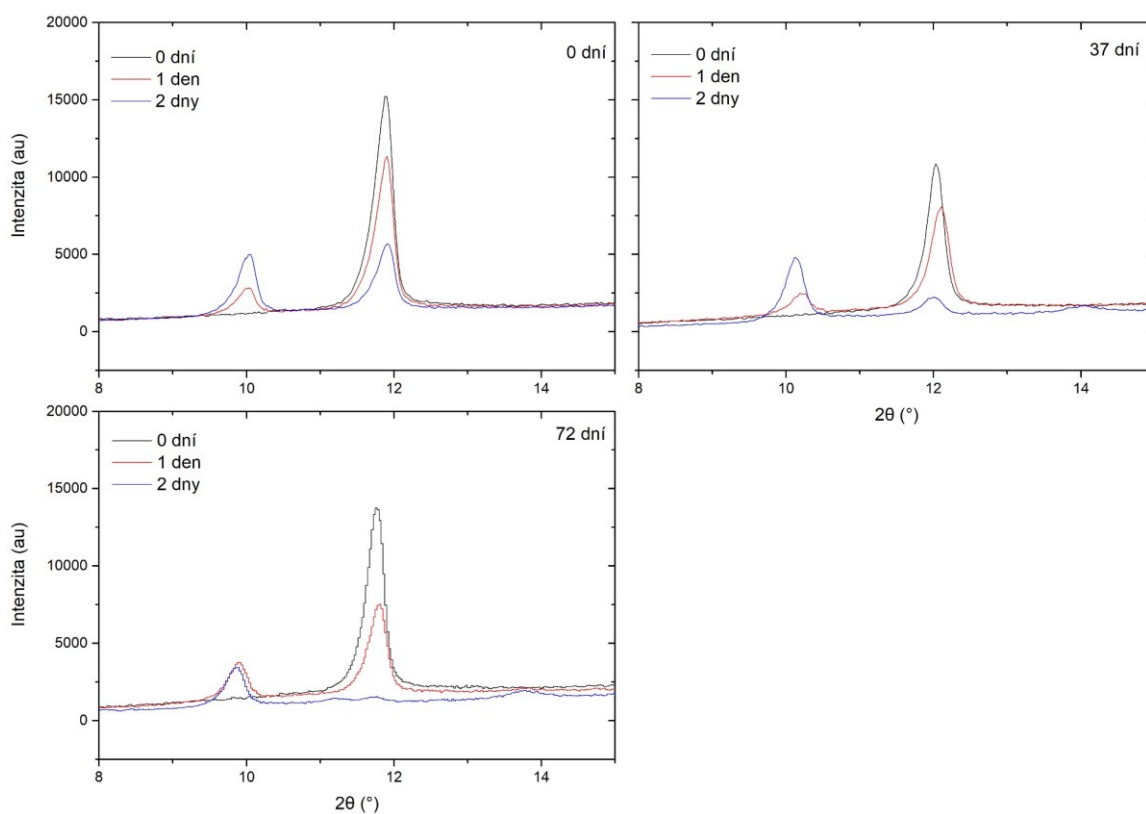


Obr. 48. Krystalizační teplo v závislosti na době degradace pro přirozeně a urychleně stárnuté vzorky

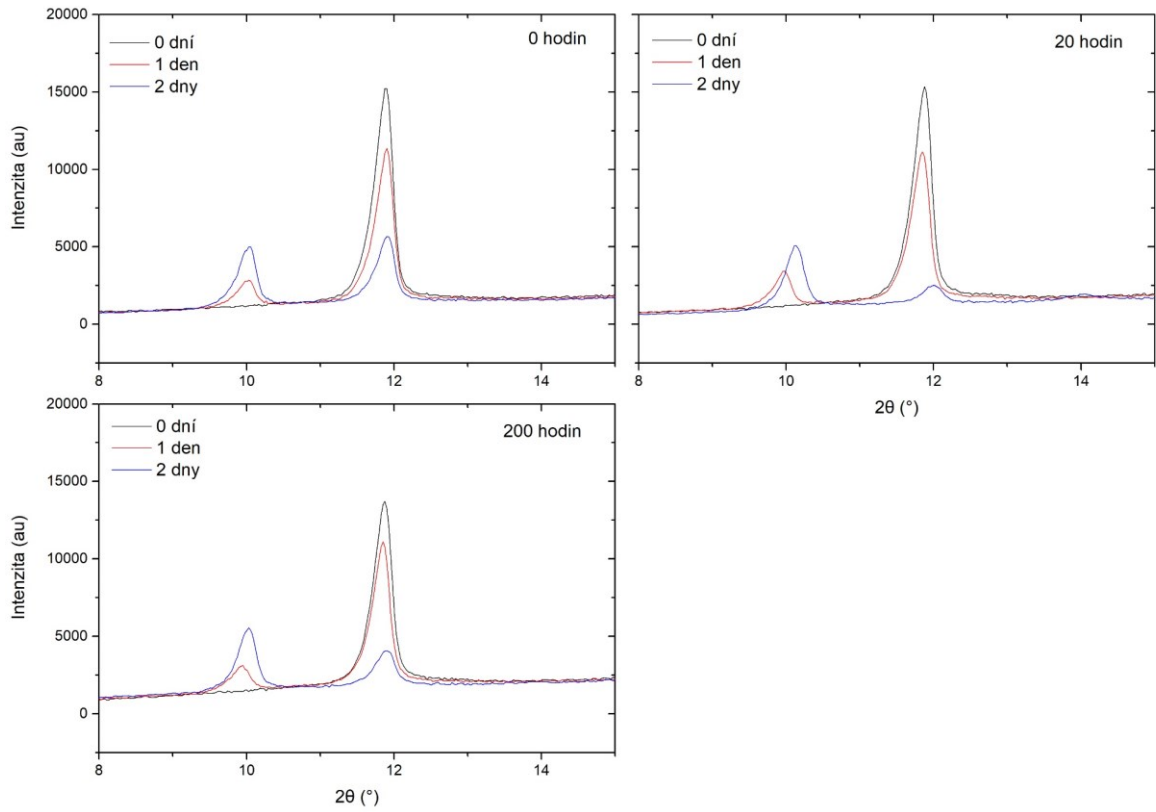
Dále byla fázová transformace zkoumána pomocí WAXS metody, kde výsledky jsou uvedeny na obrázcích č. 49 a 50. Tato analýza byla provedena jako dodatková z důvodu ověření předešlých výsledků DSC analýzy. Z uvedených obrázků lze vyčíst, že u obou vzorků v čase nula je přítomna fáze pouze fáze II, čemuž odpovídá difrakční úhel 12 stupňů. V následujícím dni je viděna i fáze I, čemuž odpovídá difrakční úhel 10 stupňů. V dalším dni lze vidět další narůst fáze I.

Tato skutečnost potvrdila skutečnost, že v případě venkovních vzorků dochází k výraznému posunu teploty dolů.

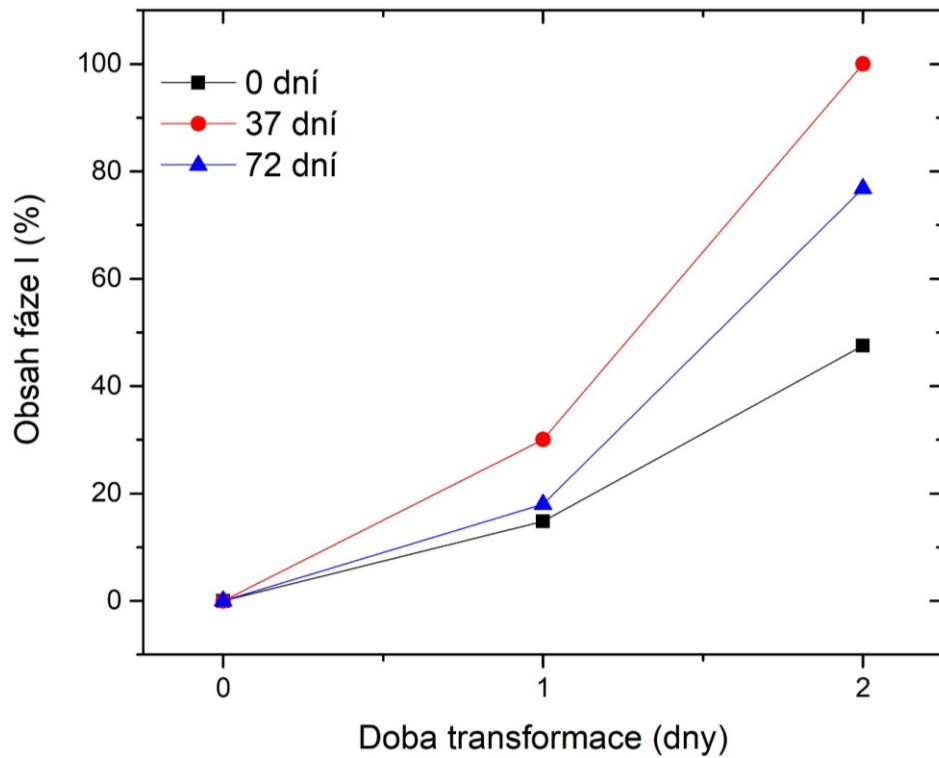
Dále zde byla stanoven obsah fáze I pro oba typy vzorků. Získané výsledky jsou znázorněné na obrázcích č. 51 a 52. Lze vidět, že u obou typů lze vidět zvýšení rychlosti fázové transformace s dobou ozáření ve srovnání se vzorkem nedegradovaným.



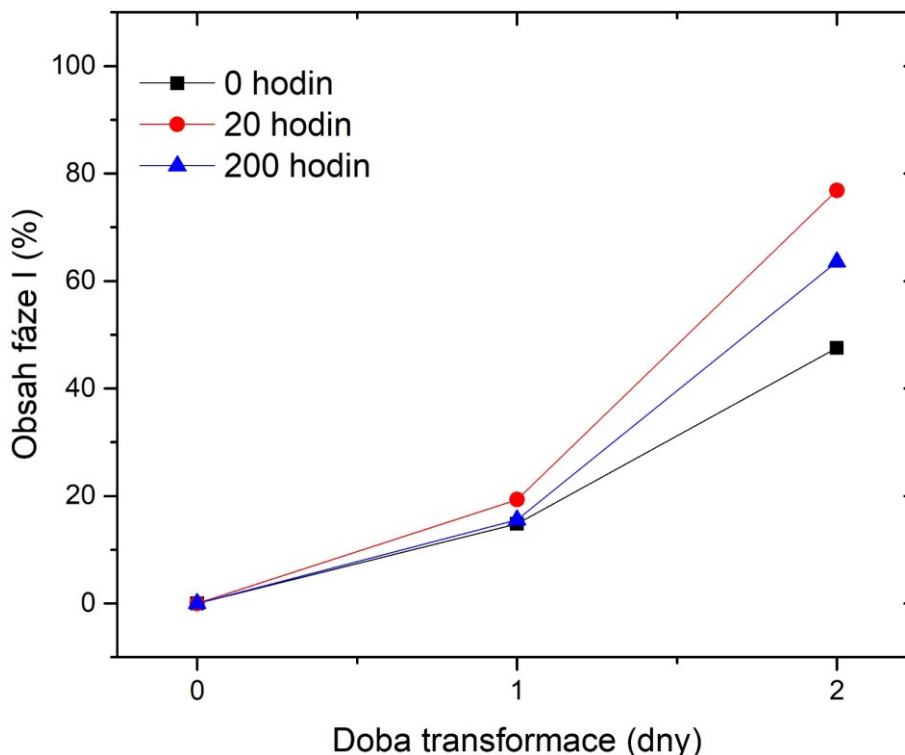
Obr. 49. XRD záznam nedegradovaného vzorku a dvou přirozeně stárnutých vzorků v průběhu fázové transformace během prvních dvou dnů



Obr. 50. XRD záznam nedegradovaného a dvou urychleně stárnutých vzorků v průběhu fázové transformace během prvních dvou dnů

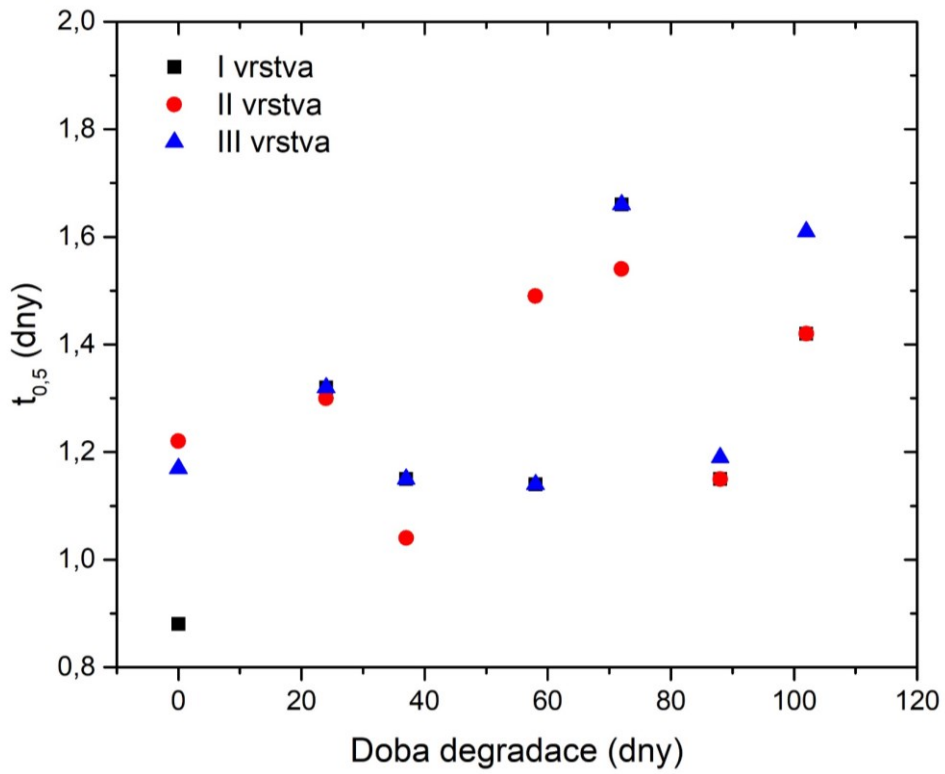


Obr. 51. Obsah fáze I nedegradovaného a dvou přirozeně stárnutých vzorků v průběhu fázové transformace během prvních dvou dnů

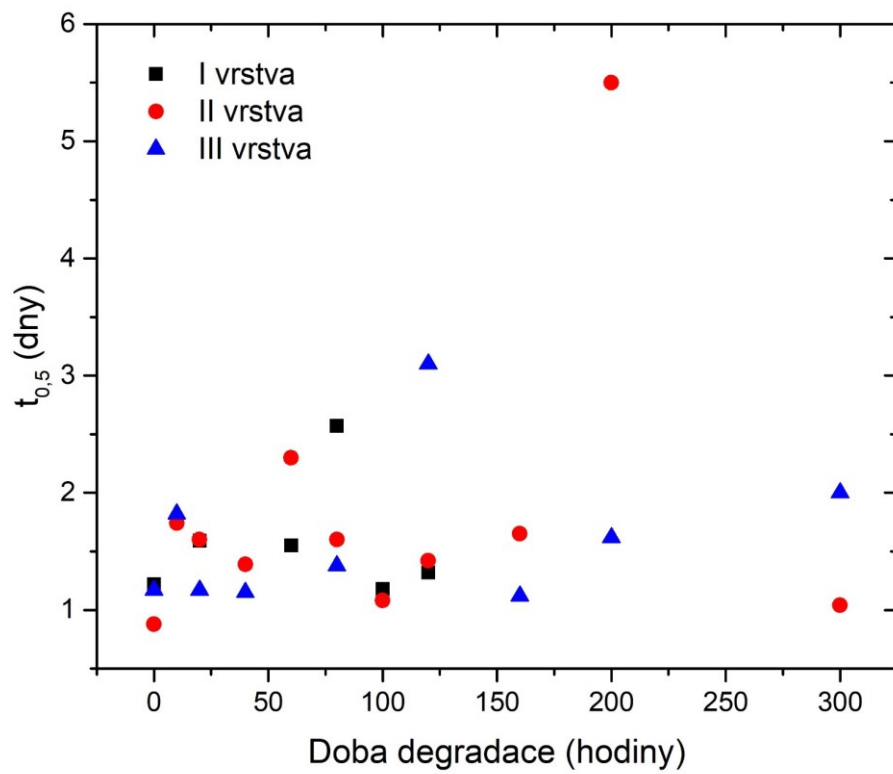


Obr. 52. Obsah fáze I nedegradovaného a dvou urychleně stárnutých vzorků v průběhu fázové transformace během prvních dvou dnů

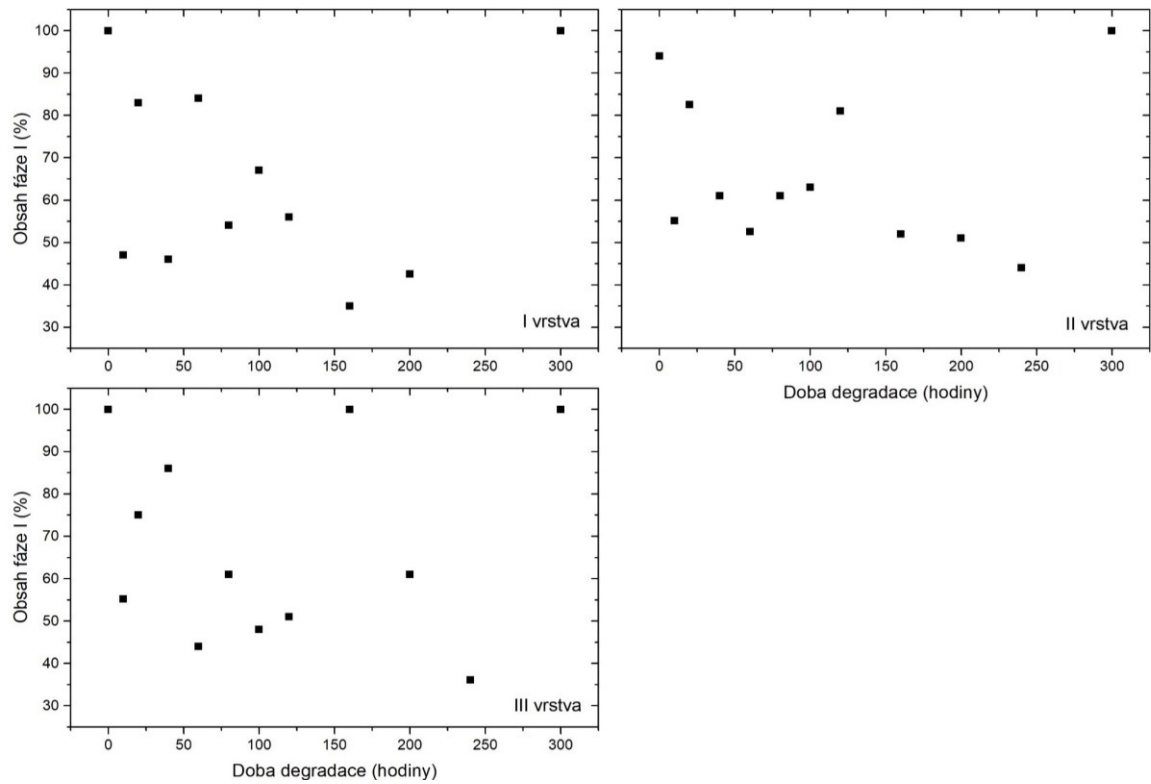
V dalším bodě byl analyzován poločas transformace pro oba typy vzorků a pro všechny tři vrstvy. Získané výsledky jsou uvedené na obrázcích č. 53 – 54. Z uvedených obrázků nelze vyčíst žádný trend, který by naznačoval, že s rostoucí dobou ozařování dochází ke zvýšení doby nutné k dosažení poločasu transformace či naopak. Avšak z uvedených obrázku lze vyčíst, že u některých vzorků nelze odečíst poločas fázové transformace. Proto byl dále proveden odečet obsahu fáze I po 7 dnech transformace a sestrojeny grafy, které zobrazují stav obsahu fáze I po 7 dnech. Výsledky poukazují na výrazný rozdíl v obsahu fáze I s ohledem na typ degradace. V případě přirozeně stárnutých vzorků je transformace dokončena po 7 dnech u všech vzorků. Zatímco u některých urychleně stárnutých vzorků nedojde k transformaci ani do 50 % (viz. obrázek č. 55).



Obr. 53. Poločas transformace pro přirozeně stárnuté vzorky pro všechny tři vrstvy



Obr. 54. Poločas transformace pro urychleně stárnuté vzorky pro všechny tři vrstvy



Obr. 55. Obsah fáze I urychleně stárnutých vzorků po 7 dnech transformace

ZÁVĚR

Znalost degradačního chování polymerních materiálů představuje důležitý faktor z hlediska budoucí aplikace finálního produktu. Jednou z hlavních příčin, která způsobuje selhání polymerního materiálu během aplikace je vliv stárnutí.

V teoretické části této práce byla vypracována literární rešerše týkající se PB-1, která zahrnuje stručný popis historie, struktury a vlastnosti tohoto polymeru. Jsou zde popsány i aktuální poznatky ohledně fázové transformace PB-1. Dále jsou zde uvedeny jednotlivé typy degradací s důkladnějším zaměřením na fotodegradaci. Poslední část teoretické části se zabývá krystalizací a vlivem degradace na krystalizaci.

V praktické části byl jako první zkoumán vliv degradace na vývoj teploty tání. U obou typů vzorků byl pozorován stejný trend, a to takový, že s rostoucí dobou degradace dochází k poklesu teploty tání. Stejný jev nastává jak pro první, tak i pro druhé tání. K výraznějšímu poklesu teploty tání dochází však u přirozeně stárnutých vzorků, což může být způsobeno, že vzorky nebyly vystaveny pouze UV záření, jako v případě urychleného stárnutí, ale vstupují zde do podvědomí i jiné vlivy, mezi které patří např. střídání teplot a vliv deště. Dále zde byl pozorován vliv penetrace degradace napříč vzorkem, kdy získané výsledky ukázaly, že záření proniká mnohem hlouběji než bylo očekáváno, a míra degradace je ve všech vrstvách téměř totožná.

V další části byl pozorován vliv degradace na krystalizaci. I zde byl pozorován stejný trend jako v případě tání, a to takový, že s rostoucí dobou degradace dochází k výraznému poklesu teploty krystalizace, oproti nedegradovanému vzorku, což bylo pozorováno u obou typů vzorků. Jedná se zde značný o pokles teploty cca o 15 až 20 °C, což je z největší pravděpodobností zapříčiněno narušením uspořádanosti řetězců.

Následně bylo zkoumáno, jak je ovlivněna kinetika fázová transformace. U obou typů vzorků dochází k nejvýraznějším změnám během prvních tří dnů. Z hlediska transformace dochází k výraznému rozdílu. U přirozeně stárnutých vzorků dochází k úplné transformaci, zatímco u urychleně stárnutých vzorků nedochází k úplné transformaci ani po čtyřech měsících.

Z důvodu výrazného poklesu teplot, zde byla dále provedena dodatková analýza za účelem ověření, do jaké fáze vzorek transformoval. Jako vhodná metoda se zvolila WAXS metoda, ale vhodnou metodou by mohla být i metoda FTIR, která je rovněž schopna určit jednotlivé

fáze. Tato analýza potvrdila, že v případě degradovaných vzorků dochází k výraznému posunu teploty dolů.

V poslední části byl zkoumán poločas transformace pro přirozeně a urychleně stárnuté vzorky. Ze získaných výsledků nelze říct, že s rostoucí dobou degradace dochází rovněž ke zvýšení doby, potřebné k transformaci do 50 % konverze. U přirozeně stárnutých vzorků dochází k úplné transformaci již po 7 dnech pro všechny vzorky, zatímco u urychleně stárnutých vzorků neproběhne transformace do 50 % konverze ani po 7 dnech.

Další vhodným krokem při studii degradace by bylo stanovení délky řetězce např. viskozimetricky nebo síťování (tavitelnost, rozpustnost/botnění).

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] L. Beníček, The Interrelations between Supramolecular Structure, Properties and Degradability of Isotactic Poly(1-Butene), Doctoral Thesis, UTB in Zlín, Zlín, 2009
- [2] V. Mazáčová, Možnosti aplikace metody DSC, bakalářská práce, ČVUT v Praze, Praha, 2017
- [3] M. K. Kozłowska, U. Domańska, Thermodynamics of Poly(1-Butene)/Diluent Systems, *Journal of Molecular liquids*, 2006, Vol. 125, pp. 76–85 .
- [4] Sasaki D, Okada Y, Suzuki Y, Preparation of Telechelic Oligomers by Controlled Thermal Degradation of Isotactic Poly(1-Butene) and Poly(Propylene-ran-1-Butene), *Polymer Degradation and Stability*, 2007, Vol. 92, pp. 271–279
- [5] H. Stupňánková, Opakované tavení isotaktického polybutenu 1, vliv na změnu krystalinity, bakalářská práce, UTB ve Zlíně, Zlín, 2012
- [6] M. Frašík, Structure and Properties of Polybutene-1, bachelor thesis, UTB in Zlín, Zlín, 2006
- [7] O. R. De Ballesteros, C. De Rosa, F. Auriemma, Crystallization Behavior, Morphology and Crystal Transformation of Blends of Isotactic Poly(1-Butene) with Propene-hexene Copolymer, *Polymer*, 2019, Vol. 183, pp. 1–14
- [8] J. Dolanská, Vliv deformace na přechod II - I u isotaktického PB-1, diplomová práce, UTB ve Zlíně, Zlín, 2014
- [9] J. Kotrla, Vliv stárnutí na přechod II - I u isotaktického PB-1, diplomová práce, UTB ve Zlíně, Zlín, 2014
- [10] V. Causin, C. Marega, A. Marigo, Morphology, Structure and Properties of a Poly(1-Butene)/Montmorillonite Nanocomposite, *Polymer*, 2006, Vol. 47, pp. 4773–4780
- [11] L. Janda, Vliv vnějších polí na fázový přechod II -I isotaktického polybutenu -1, diplomová práce 2017, UTB ve Zlíně, Zlín, 2017
- [12] L. Beníček, L. Chvátalová, M. Obadal, Photodegradation of Isotactic Poly(1-Butene): Multiscale Characterization, *Polymer Degradation and Stability*, 2011, Vol. 96, pp. 1740–1744
- [13] Polybuten History, Polybutene Piping systems Association [Online], Switzerland

- Haka Gerodur, Dostupné z: <http://www.pbpsa.com/pb-1-faq>
- [14] Polybuten-1 (PB-1), British Plastic Federation [Online], Dostupné z: <http://www.bpf.co.uk/Plastipedia/Polymers/Polybutene1.aspx>.
- [15] M. L. Di Lorenzo , M. C. Righetti, The Three-Phase Structure of Isotactic Poly(1-Butene), *Polymer*, 2008, Vol. 49, pp. 1323–1331
- [16] L. Lei, T. Liu , L. Zhao, Direct Melt-Crystallization of Isotactic Poly-1-Butene with Form I' Using High-Pressure CO₂, *Polymer*, 2011, Vol. 2011, pp. 5659-5668
- [17] M. Maruyama , Y Sakamoto, K. Nozaki, Kinetic Study of The II-I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1, *Polymer*, 2010, Vol. 51. pp. 5532–5538
- [18] M. Kaszonyiová , F. Rybníkář , M. Kubišová, The Effect of Melting Conditions on The iPB-1 Structure and The II → I Phase Transformation Rate. *Polymer Testing*, 2018, Vol. 71, pp. 1–5
- [19] M. Cocca , R. Androsch, M. C. Righetti, Conformationally Disordered Crystals and Their Influence on Material Properties: The Cases of Isotactic Polypropylene, Isotactic Poly(1-butene), and Poly(1-Lactic Acid, *Journal of Molecular Structure*, 2014, Vol. 1078, pp. 114–132
- [20] M. Hřibová, Krystalizace vybraných polymerů - strukturní a morfologické studie, habilitační práce, UTB ve Zlíně, Zlín, 2014
- [21] K. Myer, *Applied Plastics Engineering Handbook Processing, Materials, and Applications*, Boston, MA: Elsevier, 2017, ISBN 978-0-323-39040-8
- [22] H. Shao , L. Li , Z. Wang, The Study on Crystal-Crystal Transformation of Isotactic Poly(1-Butene)/poly(1-Butene-co-Propylene) in-Reactor Alloy by FTIR, *Material Letters*, 2012, Vol. 73, pp. 24–27
- [23] M. Kaszonyiova , F. Rybnikar, P.H. Geil, Crystallization and Transformation of Polybutene-1, *Journal of Macromolecular Science*, 2004, Vol. B43, pp. 1095–1114
- [24] M. Hrabalová, Photodegradation of Beta-Nucleated Polypropylene: The Effect of Structure Parameters, Master Thesis, UTB in Zlín, Zlín, 2007
- [25] V. Hagen, Únava a stárnutí materiálu, VUT v Brně, 1981
- [26] G. Geuskens, *Degradation and stabilisation of polymers*, London: Applied Science Publishers, 1975, ISBN 0853346399

- [27] E. Yousif , R. Haddad, Photodegradation and Photostabilization of Polymers, Especially Polystyrene: Review, Springerplus 2, 2013 ,Vol. 398, pp. 1–32
- [28] T. Lu , E. Solis-Ramos, Y. Yi, UV Degradation Model for Polymers and Polymer Matrix Composites, Polymer Degradability and Stability, 2018, Vol. 154, pp. 203–210
- [29] M. S. Rabello, J.R. White, Crystallization and Melting Behaviour of Photodegraded Polypropylene - II. Re-Crystallization of Degraded Molecules, Polymer, 1997, Vol. 38, pp. 6389–6399
- [30] M. S. Rabello, J.R. White, The Role of Physical Structure and Morphology in The Photodegradation Behaviour of Polypropylene, Polymer Degradation and Stability, 1997, Vol. 56, pp. 55–73
- [31] G. Wypych, Handbook of Material Weathering (6th Edition), Toronto: Chemtec Publishing, 2013, ISBN 978-1-927885-31-4
- [32] W. L. Hawkins, Polymer Degradation and Stabilization, Berlin: Springer, 1984, ISBN 3-540-12851-4
- [33] L.W. McKeen, The Effect of UV light and Weather on Plastics and Elastomers (6th Edition), Amsterdam: Elsevier, 2013, ISBN 978-1-455728-51-0
- [34] E. Baur , T. A. Osswald , N. Rudolph, Plastics Handbook: The Resource for Plastics Engineers (5th edition), Cincinnati, Ohio: Hanser publications, 2019, ISBN 978-1-569905-59-3
- [35] A. Srivastava, Introduction to Plastic engineering, Cambridge, MA: William Anrew, 2018, ISBN 978-0-323-39500-7
- [36] J. R. L. Valero, Plastics Injection Molding: Scientific Molding, Recommendations, and Best practices, Cincinnati: Hanser Publications, 2020, ISBN 978-1-566990-689-7
- [37] Weather Ometer Ci 500, Atlas Material Testing Solutions, Brochure, 2013
- [38] Ultra-Accelerated EMMA[®], Atlas Material Testing Solutions, Brochure, 2014
- [39] D. M. Bigg, K. J. Heater, B. L. Grunden, Analysis of the Degradation of Poly(1-Butene) Pipe through Oxidation Induction Time Tests, Advances in Polymer Technology, 2005, Vol. 24, pp. 215–225
- [40] I. Cabadajová, Neizotermní krystalizace polymerů, bakalářská práce, UTB ve Zlíně,

Zlín, 2013

- [41] M. Knotková, Krystalizační chování kopolymerů poly(1-butenu), diplomová práce, UTB ve Zlíně, Zlín, 2015
- [42] K. Stoklasa, Makromolekulární chemie I, Zlín: UTB, 2005
- [43] J. Brogowski, Využití biopolymerů jako obalových materiálů potravin, diplomová práce, UTB ve Zlíně, Zlín, 2013
- [44] T. Hatakeyama, F. X. Quinn, Thermal analysis: Fundamentals and Applications to Polymer Science, New Yor: Wiley, 1994, ISBN 047195103x
- [45] P. Slobodian, Termická analýza materiálů, UTB ve Zlíně, 2014, ISBN 978-80-7454-403-3
- [46] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, P. Trawiel, Thermal Analysis of Plastics: Theory and Practice, Munich: Hanser, 2004, ISBN 3-446-22673-7
- [47] G. Wypych, Handbook of Nucleating Agents, Toronto: ChemTec Publishing, 2016, ISBN 978-1-895198-93-5
- [48] S. M. Al-Salem, Plastics to Energy: Fuel, Chemicals, and Sustainability Implications, United Kingdom: Elsevier, 2019, ISBN 978-0-12-813140-4
- [49] M. Lišková, Charakterizace modifikovaných částic siliky pomocí maloúhlového rozptylu rentgenových paprsků, bakalářská práce, UTB ve Zlíně, Zlín, 2019
- [50] F. Rybníkář, Analýza a zkoušení plastických hmot, Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

CO	Oxid uhelnatý
c_p	Měrná tepelná kapacita
Cr	Chrom
DMA	Dynamicko-mechanická analýza
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
DTA	Diferenční termická analýza
Fe	Železo
IČ	Infračervené záření
iPB-1	Izotaktický poly-1-buten
log	Logaritmus
IPE	Lineární polyethylen
mg	Miligramy
min	Minimum
mm	Milimetry
MPa	Megapascal
M_w	Molekulová hmotnost
Na_2CO_3	Uhličitan sodný
Ni	Nikl
nm	Nanometry
NR	Přírodní kaučuk
PA	Polyamid
PC	Polykarbonát
PCTFE	Polychlortrifluorethylen
PE	Polyethylen
PES	Polyestery

PMA	Polymethakrylát
PMMA	Polymethylmethakrylát
PO	Polyolefiny
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PTFE	Polytetrafluoroethylen
PVAC	Polyvinylacetát
PVAL	Polyvinylalkohol
PVC	Polyvinylchlorid
PVDF	Polyvinylidenfluorid
rPE	Rozvětvený polyethylen
SAXS	Maloúhlová rentgenová difrakce
T_g	Teplota skelného přechodu
TG	Termogravimetrie
TiO ₂	Oxid Titaničitý
T_m	Teplota tání
T_m	Teplota tání
TMA	Termomechanická analýza
UHMW-PE	Ultra-vysoko molekulární polyethylen
UV	Ultrafialové záření
WAXS	Širokoúhlová rentgenová difrakce
XRD	Rentgenová difrakční analýza
ΔH	Změna entalpie
%	Procenta
\dot{Q}	Tepelný tok
°C	Stupeň celsia

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1. Syntéza PB-1 [1].....	13
Obr. 2. Tahová křivka pro PB-1 a ostatní PO [1]	14
Obr. 3. Příklady použití PB-1 [13].....	15
Obr. 4. Závislost fázové transformace formy I na formu II na teplotě a tlaku [1].....	17
Obr. 5. Interkonverze mezi různými fyzikálními formami PB-1 [1].....	18
Obr. 6. Vznik radikálů [27].....	22
Obr. 7. Následná reakce makro radikálu s kyslíkem [27].....	22
Obr. 8. Schéma standardního mechanismu oxidace v polymerním řetězci [1]	26
Obr. 9. Reakce Norrish typu 1 a 2 [27].....	27
Obr. 10. Typické cesty fotochemických reakcí [31].....	28
Obr. 11. Rychlosti fotooxidace PP filmů v mikroskopickém měřítku po třech hodinách zahřívání na 130 °C [32].....	31
Obr. 12. Exteriér a interiér zkušebního přístroje pro umělé stárnutí a zvětrávání [37]	33
Obr. 13. EMMA: rovníková montáž se zrcátky pro zrychlení stárnutí [38].....	33
Obr. 14. Porucha poly(1-butenového) potrubí [39]	35
Obr. 15 Rostoucí trhliny z vnitřku poly(1-butenového) potrubí [39]	35
Obr. 16. Rychlost a časový průběh krystalizace[42]	38
Obr. 17. A – radiální kulový sférolit, B – dendritický sférolit [41].....	38
Obr. 18. Vývojová stádia dendritu [41]	39
Obr. 19. Krystalizační chování po urychleném stárnutí [12].....	41
Obr. 20. Reprezentativní TA křivky [44]	46
Obr. 21. Schématický diagram křivky DSC ukazující možné přechody [46]	47
Obr. 22. Schéma nastavení DSC setu [35].....	48
Obr. 23. Faktory ovlivňující DSC analýzu [46].....	49
Obr. 24. Odvození Braggovy rovnice [49]	51
Obr. 25. SAXS a WAXS [49].....	51
Obr. 26. DSC1 Mettler Toledo	52
Obr. 27. Rentgenový difraktometr Panalytical X’Pert PRO.....	53
Obr. 28. Ukázka vyhodnocení teploty tání/krystalizace	54
Obr. 29. Ukázka výběru základní linie v programu PeakFit v4.12	55
Obr. 30. Označení píků fáze I a fáze II v programu Peakfit v4.12	55
Obr. 31. Získané výsledky pomocí programu PeakFit v4.12.	56
Obr. 32. Vývoj hodnot píku prvního tání pro degradované vzorky v závislosti na době ozáření.....	58

Obr. 33. Vývoj hodnot píku druhého tání pro degradované vzorky v závislosti na době ozáření.....	59
Obr. 34. Vývoj hodnoty krystalizačního píku degradovaných vzorků v závislosti na době ozáření.....	59
Obr. 35. Vývoj obsahu fáze pro přirozeně stárnuté vzorky (0 – 102 dní)	61
Obr. 36. Vývoj obsahu fáze I pro urychleně stárnuté vzorky (0 – 300 hodin)	61
Obr. 37. Vývoj teploty tání u přirozeně stárnutých vzorků během transformace pro povrchovou vrstvu (0 – 102 dní)	62
Obr. 38. Vývoj teploty tání u přirozeně stárnutých vzorků během transformace pro spodní vrstvu (0 – 102 dní).....	63
Obr. 39. Vývoj teploty tání u přirozeně stárnutých vzorků během transformace pro spodní vrstvu (0 – 102 dní).....	63
Obr. 40. Vývoj teploty tání u urychleně stárnutých vzorků během transformace pro povrchovou vrstvu (0 – 60 hodin)	64
Obr. 41. Vývoj teploty tání u urychleně stárnutých vzorků během transformace pro střední vrstvu (0 – 60 hodin)	64
Obr. 42. Vývoj teploty tání u urychleně stárnutých vzorků během transformace pro spodní vrstvu (0 – 60 hodin).....	65
Obr. 43. Vývoj teploty tání u urychleně stárnutých vzorků během transformace pro povrchovou vrstvu (0 – 300 hodin)	65
Obr. 44. Vývoj teploty tání u urychleně stárnutých vzorků během transformace pro střední vrstvu (0 – 300 hodin)	66
Obr. 45. Vývoj teploty tání u urychleně stárnutých vzorků během transformace pro spodní vrstvu (0 – 300 hodin).....	66
Obr. 46. Vývoj teploty krystalizace pro přirozeně stárnuté vzorky během transformace ..	67
Obr. 47. Vývoj teploty krystalizace pro urychleně stárnuté vzorky během transformace..	68
Obr. 48. Krystalizační teplo v závislosti na době degradace pro přirozeně a urychleně stárnuté vzorky.....	68
Obr. 49. XRD záznam nedegradovaného vzorku a dvou přirozeně stárnutých vzorků v průběhu fázové transformace během prvních dvou dnů	69
Obr. 50. XRD záznam nedegradovaného a dvou urychleně stárnutých vzorků v průběhu fázové transformace během prvních dvou dnů	70
Obr. 51. Obsah fáze I nedegradovaného a dvou přirozeně stárnutých vzorků v průběhu fázové transformace během prvních dvou dnů	70
Obr. 52. Obsah fáze I nedegradovaného a dvou urychleně stárnutých vzorků v průběhu fázové transformace během prvních dvou dnů	71
Obr. 53. Poločas transformace pro přirozeně stárnuté vzorky pro všechny tři vrstvy.....	72
Obr. 54. Poločas transformace pro urychleně stárnuté vzorky pro všechny tři vrstvy	72
Obr. 55. Obsah fáze I urychleně stárnutých vzorků po 7 dnech transformace	73

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Mechanické vlastnosti PB-1 [1]	13
Tab. 2. Hustota a bod tání PB-1 [1]	14
Tab. 3. Struktura izotaktického PB-1 [1,21]	16
Tab. 4. Tepelné štěpení vybraných polymerů při teplotě 450 °C [25].....	20
Tab. 5. Vliv teploty na obsah monomeru [25]	20
Tab. 6. Přehled aktivních látek [25]	23
Tab. 7. Vlastnosti použitého materiálu [1]	44