

Vliv fotodegradace na směsi lineárního a větveného polypropylenu

Bc. Aneta Crlová

Diplomová práce
2022

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Aneta Crlová**
Osobní číslo: **T20792**
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Vliv fotodegradace na směsi lineárního a větveného polypropylenu**

Zásady pro vypracování

Tato diplomová práce se bude zabývat vlivem složení směsí lineárního a větveného polypropylenu s beta-nukleárním činidlem na foto-oxidační degradabilitu. Připravené směsi lišící se množstvím větveného polypropylenu a obsahu beta-nukleárního činidla budou vystaveny UV-záření v různých dlouhých časových intervalech. Vyhýjející se změny ve vzorcích budou postupně sledovány s použitím infračervené spektroskopie, diferenciální snímací kalorimetrie, rentgenografie a optickou mikroskopií.

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

Seznam doporučené literatury:

Wypych, G.: Handbook of Material Weathering (2nd Edition), ChemTec Publishing, 1995, ISBN: 1-895198-12-7
Wypych, G.: Weathering of Plastics – Testing to Mirror Real Life Performance, William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1999, ISBN: 1-884207-75-8
Gajzlerová, L.; Navrátilová, J.; Ryzí, A.; Slaběňáková, T.; Čermák, R. Express Polymer Letters. 2020, vol. 14, issue 10, p. 952-961. . doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.77
Karger-Kocsis, J.: Polypropylene – An A-Z Reference, Springer – Verlag, 1999, ISBN: 0-412-80200-7
Databáze knihovny UTB

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Lenka Gajzlerová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **1. února 2022**
Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2022**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

I. S.

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2022

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 studiem vlivu foto-degradace na směsi lineárního a větveného polypropylenu s přítomností β -nukleačního činidla. Cílem této práce je pozorování změn morfologických a termálních vlastností u homopolymerů lineárního a větveného polypropylenu a jejich směsí modifikovaných β -nukleačním činidlem N,N'-dicyklohexyl-naftalen-2,6-dikarboxamid. Materiály byly ozařovány UV zářením v určitých časových intervalech a poté analyzovány za pomoci infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací, širokoúhlé rentgenové difrakce, diferenciální skenovací kalorimetrie, stereomikroskopie. Touto prací bylo zjištěno, že s rostoucím obsahem větveného polypropylenu ve směsi dochází ke snížení obsahu β -fáze. Dále bylo prokázáno, že foto-degradace ovlivňuje obsah fází jen velmi málo, naopak má velký vliv na teplotu krystalizace a tání.

Klíčová slova: polypropylen, foto-degradace, UV záření, β -fáze, nukleační činidlo

ABSTRACT

This diploma thesis is focused on the study of the effect of photo-degradation on a mixture of linear and branched polypropylene in the presence of β -nucleating agent N,N'-dicyclohexyl-naftalen-2,6-dicarboxamid. The aim of this work is to observe changes in morphological and thermal properties of homopolymers of linear and branched polypropylene and their mixtures with β -nucleating agent. The materials were irradiated with UV light at certain time intervals and then analyzed by Fourier transform infrared spectroscopy, wide-angle X-ray diffraction, differential scanning calorimetry and by stereomicroscopy. By this work, it was found that with increasing content of branched polypropylene in the mixture, the β -phase content decreases. Furthermore, it was shown that photo-degradation affects the phase content very little, but has a large effect on the crystallization and melting point.

Keywords: polypropylene, photo-degradation, UV irradiation, β -phase, nucleating agent

Tímto bych ráda poděkovala vedoucí mé diplomové práce Ing. Lence Gajzlerové, Ph. D., za cenné rady a trpělivost, paní Jiřině Dohnalové, za pomoc při měření na rentgenu, Ing. Michalu Kudláčkovi, za rady a pomoc při zpracování výsledků a také své rodině, za podporu a motivaci při studiu.

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

OBSAH

ÚVOD	9
I TEORETICKÁ ČÁST	10
1 DEGRADACE POLYMERŮ	11
1.1 DEGRADAČNÍ REAKCE	11
1.1.1 Tepelná degradace	11
1.1.2 Mechanická degradace	11
1.1.3 Radiační degradace	11
1.1.4 Chemická degradace	12
1.1.5 Mikrobiální degradace	12
1.1.6 Oxidační degradace	12
1.2 DEGRADACE POLYMERNÍCH SMĚSÍ	12
1.3 FOTO-DEGRADACE A FOTO-OXIDAČNÍ DEGRADACE	13
1.3.1 Příčiny foto-degradace	14
1.3.2 Mechanismus foto-degradace	14
2 POLYPROPYLEN	17
2.1 POLYMERACE	17
2.2 STRUKTURA A MORFOLOGIE PP	17
2.2.1 Izotaktický PP	19
2.2.2 Polypropylen s dlouhými větvemi (LCB-PP)	21
2.2.3 Směsi lineárního PP a LCB-PP	22
2.3 VLASTNOSTI	22
2.3.1 Vlastnosti izotaktického PP	23
2.4 APLIKACE	23
3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA	25
3.1 DRUHY NUKLEAČNÍCH ČINIDEL PRO PP	26
3.1.1 α -nukleační činidla	26
3.1.2 β -nukleační činidla	27
4 ANALYTICKÉ METODY	29
4.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ (FTIR)	29
4.2 ANALÝZA ZÁKALU A INDEXU ŽLUTOSTI	29
4.3 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE (WAXD)	30
4.4 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE (DSC)	31
4.5 STEREOVIKROSKOPIE	32
II PRAKTICKÁ ČÁST	33
5 POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA VZORKŮ A POUŽITÉ PŘÍSTROJE	34
5.1 MATERIÁLY	34

5.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	34
5.3	POUŽITÉ PŘÍSTROJE	34
5.3.1	Spektrofotometr FT-IR ATR Nicolet	35
5.3.2	HunterLab UltraScan Pro.....	35
5.3.4	Diferenční snímací kalorimetr.....	36
5.3.5	Stereomikroskop Carl Zeiss STEMI 2000-C	36
5.3.6	Xenotest ATLAS	36
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	38
6.1	VYHODNOCENÍ INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ (FTIR)	38
6.2	VYHODNOCENÍ ZÁKALU A INDEXU ŽLUTOSTI.....	42
6.3	VYHODNOCENÍ DSC	45
6.3.1	Vyhodnocení T_c	49
6.3.2	Vyhodnocení T_m	52
6.3.3	Rekrystalizace	56
6.4	VYHODNOCENÍ WAXD.....	56
6.5	VYHODNOCENÍ STEREOMIKROSKOPIE.....	64
	ZÁVĚR.....	67
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	69
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	75
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	76
	SEZNAM TABULEK	78
	SEZNAM PŘÍLOH	79

ÚVOD

Používání polymerních materiálů ve venkovních aplikacích je poměrně časté a stále se rozšiřuje. Hlavní nevýhodou ovšem je jejich stárnutí potažmo degradace právě při vystavení vysokým teplotám a povětrnostním vlivům, kdy okolní prostředí negativně ovlivňuje jejich životnost a vlastnosti. Zkrácení životnosti výrobku vlivem okolního prostředí je pak závažným problémem jak z ekonomického, tak i z environmentálního hlediska. [1,]

Vystavení ultrafialovému (UV) záření významně ovlivňuje degradaci mnoha polymerních materiálů. Toto záření působí jako startér pro degradační reakce zvané foto-degradace a foto-oxidační degradace. V rámci těchto reakcí dochází k rozpadu polymerních řetězců a ten vede k tomu, že materiál již nelze využívat na sto procent. Stárnutí výrobků působením UV záření je závislé na době expozice. Nejedná se o krátkodobé procesy, ale o dlouhodobé procesy probíhající v rámci stovek hodin až týdnů. [1, 2] Při použití ve venkovních aplikacích je tedy nutné brát v potaz odolnost materiálu vůči foto-oxidačním reakcím. Foto-oxidační stabilita jednoho polymeru se významně liší od foto-oxidační stability směsi sestávající z více polymerů či polymerních fází. Interakce dvou a více polymerů má podstatný vliv na stabilitu směsi. Tento vliv, avšak může být pozitivní, ale i negativní. Proto je velmi těžké předpovědět, jak se bude výrobek ve venkovní aplikaci chovat jen na základě stability jednotlivých komponentů polymerních směsí. [3,4]

Polypropylen (PP) se řadí mezi polyolefiny užívané ve venkovních aplikacích. Využití nachází např. u zahradního nábytku anebo v exteriérech automobilů. Právě v uvedených aplikacích je foto-oxidační stabilita sledovaným parametrem. [5, 6]

Jelikož je polypropylen polymorfním polymerem, může se jeho krystalická struktura dostat do třech forem a to α , β , nebo γ formy. Za standartních podmínek krystalizuje do stabilní α -formy a další dvě se vyskytují velmi málo. Nevýhodou obsahu pouze α -formy je nízká houževnatost. Pro získání vyšší houževnatosti je zapotřebí užití β -nukleačních činidel, které svou přítomností navyšují podíl β -formy, která se vyznačuje zvýšenou houževnatostí materiálu. [7–9]

Nevýhodou u lineární formy PP je nedostatečná pevnost v tavenině, která je důležitá např. u vyfukování. Tvorba směsi s polypropylenem, který obsahuje dlouhé větve je řešením, jelikož samotný polypropylen obsahující dlouhé větve má dostatečně vysokou pevnost v tavenině. [10–12]

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 DEGRADACE POLYMERŮ

1.1 Degradáční reakce

Proces degradace polymeru obvykle začíná na povrchu materiálu a následně postupně prostupuje do vnitřní části. V současnosti je známo mnoho způsobů degradačních reakcí, avšak společným znakem jsou nevratné změny vlastností polymerů. Chemické procesy provázející degradaci jsou štěpení makromolekulárního řetězce anebo zesíťování polymeru. Mezi typické vlastnosti, které se nevratně mění patří snižování celkové hmotnosti řetězce, snižování anebo zvyšování molární hmotnosti řetězce. Degradace může být zapříčiněna působením tepla, světla, enzymů, ionizačního záření, mechanického impulsu, hub, bakterií, chemikálií a plynů. [1, 2]

1.1.1 Tepelná degradace

Polymerní materiál je vystaven vysokým teplotám, které zapříčiní chemické změny. Slabé vazby v polymeru absorbují tepelnou energii, která degradaci iniciuje. Dle místa štěpení řetězce může být tepelná degradace rozdělena na 3 typy. Prvním typem je tzv. depolymerizace, při které začíná štěpení na konci řetězce polymeru a konečným produktem je monomer. Druhým typem je štěpení na náhodném místě řetězce. Při této reakci může být produktem oligomer. U třetího typu tepelné degradace dochází k eliminaci malých molekul z makromolekulárního řetězce. Zde se nejprve odstraní molekuly z postranních řetězců. Až dojde k odtržení většiny těchto postranních řetězců, dojde k rozpadu a zmenšení délky hlavního řetězce. U většiny případů tepelné degradace může ovšem docházet ke kombinaci výše uvedených typů. [1, 2]

1.1.2 Mechanická degradace

K mechanické degradaci může docházet například působením vysokých smykových sil. Působením těchto sil dochází ke štěpení polymerního řetězce na makro-radikály. Makro-radikály mohou bez přítomnosti kyslíku podléhat rekombinaci. V přítomnosti kyslíku pak z makro-radikálů vznikají peroxy-radikály, které přispívají degradaci. [1]

1.1.3 Radiační degradace

K radiační degradaci dochází, pokud je polymer vystaven vysoko-energetickému záření (např. γ -záření). V důsledku působení tohoto záření pak dochází ke změnám v molekulární struktuře a ke štěpení řetězců. [1]

1.1.4 Chemická degradace

K chemické degradaci dochází působením chemikálií, vůči kterým nemá daný polymer předpoklad odolávat. Mezi tyto chemikálie patří: kyseliny, zásady či reaktivní plyny. [1]

1.1.5 Mikrobiální degradace

Mikrobiální degradace se skládá ze 4 fází. V první fázi dochází k přilnutí mikroorganismu na povrch polymerního materiálu. To, jak dobře se daný mikroorganismus uchytí na povrchu ovlivňuje teplota prostředí, okolní vlhkost, hodnota povrchového napětí polymeru, struktura povrchu a taky množství a velikost pórů. V druhé fázi mikroorganismus produkuje enzymy, které jsou schopné s polymerem reagovat. Ve třetí fázi je již řetězec polymeru napadán vyprodukovanými enzymy a dochází buď ke katalyzované hydrolýze nebo k postupné oxidaci. V poslední fázi, kdy se již řetězec skládá ze segmentů s nízkou molekulovou hmotností je mikroorganismus schopen tyto segmenty pojmout. Poté může uvnitř svého těla tyto segmenty metabolizovat na oxid uhličitý a vodu. [1, 2]

1.1.6 Oxidační degradace

Jedná se o typ degradace, která sama o sobě neprobíhá. V mnoha případech je totiž součástí dalších typů degradačních reakcí a to, typicky teplem či světlem iniciovaných degradací. Kyslík je schopen se velmi jednoduše vázat na makro-radikály a tvořit peroxy-radikály. Jeho schopnost tvořit více radikálů dalšími intermolekulárními i intramolekulárními reakcemi pak může degradační proces významně urychlit. [2]

1.2 Degradace polymerních směsí

Degradační proces směsi, ve které je obsažen pouze jeden polymer je založen na tvorbě makro-radikálů a na následných reakcích s makromolekulami polymeru či s kyslíkem. Výskyt dvou a více polymerních fází ve směsi má za následek změnu degradačního procesu s více možnostmi reakcí. [3]

Mezi tyto možnosti řadíme:

1. Reakce mezi makro-radikálem a makromolekulou polymeru
2. Reakce mezi 2 jinými makro-radikály
3. Reakce mezi makromolekulou polymeru a malými molekulami
4. Reakce mezi makromolekulou polymeru a malými radikály

5. Reakce mezi makro-radikály a malými molekulami
6. Reakce mezi 2 malými molekulami

Reakce výše uvedené mohou vést ke složitější degradaci. Může docházet ke konkurenčním reakcím a tvorbě látek, které pak silně ovlivňují výsledné vlastnosti polymerní směsi. Ku příkladu v důsledku průběhu reakcí 1. a 2. může dojít ke vzniku kopolymerů, které mohou sloužit jako kompatibilizátory mezi polymery a tím zlepšit výsledné vlastnosti směsi. Procesem 3. a 4. reakce dochází k rychlejšímu rozpadu makromolekulárního řetězce anebo mohou být výsledkem látky stabilizující polymerní směs. Degradace polymerních směsí se významně liší od degradace samotného polymeru. Na stabilní polymer nemusí totiž vnější vlivy za určitých podmínek vůbec působit a nedochází tedy k degradaci. Pokud je ovšem tento polymer součástí polymerní směsi s méně stabilním polymerem může za stejných podmínek podléhat degradaci. Příčinou této skutečnosti je to, že makro-radikály vzniklé z druhé polymerní fáze mohou extrahovat atom vodíku z makromolekuly první polymerní fáze čímž zapříčiní vznik makro-radikálu této první fáze. Následně tyto makro-radikály mohou reagovat různými typy reakcí uvedených výše. [3]

1.3 Foto-degradace a foto-oxidační degradace

Foto-degradace je proces při kterém v důsledku působení UV záření dochází k nevratným změnám ve vlastnostech materiálu. UV záření je složkou slunečního záření dopadajícího na povrch Země z obrovské vzdálenosti. UV záření lze rozdělit na 3 typy a to, UV-A, UV-B a UV-C. Tyto 3 druhy se od sebe liší rozsahem vlnových délek. Čím kratší je vlnová délka, tím vyšší je energetická hodnota záření. UV-C je záření, které nabývá vysokých energetických hodnot a je absorbováno stratosférou, což znamená, že se nedostane k povrchu Země. Část UV-B záření (280–295 nm) je taktéž absorbována stratosférou. Malá část UV-A záření je absorbována ozonovou vrstvou. Zbytek UV-A a UV-B dopadá na povrch Země. Největší vliv na degradaci polymerů má UV-B záření. [1, 4, 5]

Rozdělení UV záření dle jeho vlnové délky: [4]

1. UV-A s rozsahem 315–400 nm
2. UV-B s rozsahem 280–315 nm
3. UV-C s rozsahem 200–280 nm

UV záření má vliv na estetickou stránku výrobků. Mění se barva výrobku, výrobek ztrácí lesk, dochází ke žloutnutí výrobku. UV záření je taktéž součástí zvětrávání, které má za

následek negativní změny v mechanických vlastnostech jako je například snížení pevnosti či praskání. [1]

1.3.1 Příčiny foto-degradace

Na foto-degradaci polymerních materiálů má vliv mnoho faktorů. Tyto faktory lze rozdělit na vnitřní a vnější. U obou typů se jedná o látky obsahující tzv. chromofory. Tyto látky se do směsi dostávají při zpracování anebo během skladování. [1]

1. Vnitřní faktory způsobující degradaci: [1]

- Hydroperoxydy
- Karbonylové skupiny
- Nenasycené vazby (C=C)
- Zbytky katalyzátoru
- Elektron-donor-akceptor komplex s kyslíkem

2. Vnější faktory způsobující degradaci [1]

- Stopy, zbytky rozpouštědel a katalyzátorů
- Látky ze znečištěné atmosféry a smogu jako jsou vícejaderné uhlovodíky (naftalen, antracen, ...)
- Přísady (pigmenty, barviva, stabilizátory, ...)
- Částice kovů a oxidů kovů (železo, nikl, chrom, ...)

1.3.2 Mechanismus foto-degradace

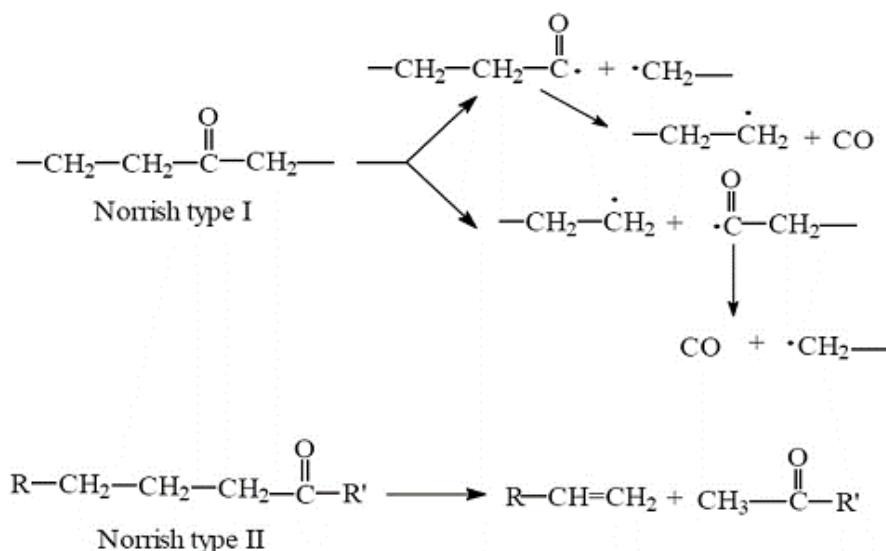
Reakce foto-degradace a foto-oxidační degradace se řídí radikálovým mechanismem. Jedná se o řetězovou reakci skládající se ze 3 fází, a to z iniciace, propagace a terminace. Iniciace probíhá následovně. Chromofory, obsažené v polymeru, absorbují dopadající záření. V důsledku absorpce záření vznikají radikály (1). [1, 2]



Tato reakce (1) může být dále iniciována i teplem, ionizačním zářením, mechanickým působením či působením nějaké chemické látky. Dále v rámci iniciace dochází k tvorbě hydroxy-peroxidů díky reakci s kyslíkem. Tyto hydroxy-peroxydy ovšem nejsou vůbec stabilní a působením záření se rozpadají na radikály (2).



Iniciační reakce nejsou založeny jen na fotolýze hydroxy-peroxidů. Patří sem i tzv. Norrishovy reakce (Norrish I. a Norrish II.) uvedené na *Obrázku 1*. Norrish I. je typ reakce, při kterém vznikají radikály s ketonovými skupinami a nedochází ke štěpení řetězce. U Norrish II. Dochází pouze ke štěpení řetězce. [1, 2]



Obrázek 1: Mechanismus Norrish I. a Norrish II. reakcí [1]

Následně pokud jsou ketonové skupiny vystaveny záření, absorbují fotony s určitou energií a jsou schopny rozbít vazbu C–C v makromolekule a její hlavní řetězec dál štěpit. [1]

Propagaci lze rozdělit na 6 částí. V první části probíhá reakce nízkomolekulárních radikálů (R•) a makro-radikálů polymeru (P•) (3).



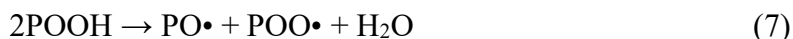
V druhé části reagují makro-radikály s kyslíkem za vzniku peroxy-radikálů (4).



V třetí části dochází k tvorbě hydroperoxidové skupiny. Tato skupina vznikne vytržením atomu vodíku z makromolekuly alkylperoxy radikálem (5).



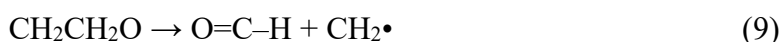
Dále dochází k fotodekompozici hydroperoxidových skupin a následné tvorbě radikálů. A to k tvorbě alkyloxy makro-radikálu (PO•), peroxy-radikálu (POO•) a hydroxylového radikálu (OH•) (6, 7). [1]



V páté části dochází k odtržení atomu vodíku z polymeru za pomoci alkoxy radikálu a za vzniku hydroxylové funkční skupiny (8).

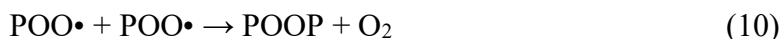


A v poslední části propagace probíhá tzv. disproportionace, což je proces štěpení. Ke štěpení dochází u alkoxy radikálů polymeru a současně se tvoří koncové aldehydové skupiny a koncové alkyl radikály polymeru (9).



Z výše uvedených rovnic lze vidět, že v průběhu propagační fáze vzniká vysoký počet reaktivních radikálů. Převládá ale tvorba $\text{PO}\cdot$ a $\text{OH}\cdot$ radikálů. Tento fakt je podložen hodnotou disociačních energií vazeb $\text{PO}-\text{OH}$ ($42 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$), $\text{P}-\text{OOH}$ ($70 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$) a $\text{POO}-\text{H}$ ($90 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$). Sluneční záření je schopno rozštěpit vazby $\text{PO}-\text{OH}$ a $\text{P}-\text{OOH}$, avšak vazbu $\text{POO}-\text{H}$ již nelze anebo velmi těžko. Velký rozdíl hodnot vazebné disociační energie mezi $\text{PO}-\text{OH}$ a $\text{P}-\text{OOH}$ tedy zapříčiní převládající tvorbu $\text{PO}\cdot$ a $\text{OH}\cdot$ radikálů. [1, 2]

Poslední fází foto-degradace je terminace. Fáze terminace značí ukončení procesu. K ukončení degradačních reakcí může dojít různými kombinačními reakcemi mezi vzniklými radikály. To, k jaké kombinační reakci dojde závisí na okolních podmínkách. Pokud je k reakci dodán vysoký přísun kyslíku, dochází k ukončení kombinační reakcí peroxy-radikálů (10). [1]



Pokud je naopak přísun kyslíku nízký, probíhá terminace procesu kombinační reakcí peroxy-radikálů s makro-radikály polymeru (11).



Dále může dojít k vzájemné reakci mezi makro-radikály polymeru (12) a následnému síťování s peroxy-radikály polymeru. [1]

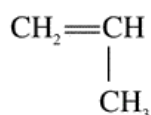


2 POLYPROPYLEN

Polypropylen (PP) je jedním z nejpoužívanějších polyolefinů. Řadí se mezi semikrystalické termoplasty. První zmínky o výrobě PP se datují do 50. let 20. století, kdy byly objeveny Ziegler-Nattovy katalyzátory. Na světovém trhu je to jeden z nejrychleji rostoucích komoditních polymerů, v objemu výroby jej převyšují pouze polyetylen a polyvinylchlorid. Využívá se v nejrůznějších odvětvích jako jsou potravinářský průmysl, automobilový průmysl, obaly, nábytek či zdravotnictví a to, v obrovském měřítku. [6, 7, 8]

2.1 Polymerace

Monomerem neboli základní jednotkou pro výrobu PP je propylen (*Obrázek 2*). Propylen je látka plynného skupenství a je jedním z produktů vzniklých při rafinaci ropy. Jedná se o nenasyčený uhlovodík, který se skládá pouze z atomů uhlíku a vodíku. [7]

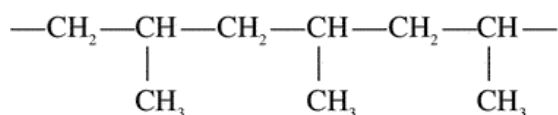


Obrázek 2: Propylen, monomer pro výrobu PP [7]

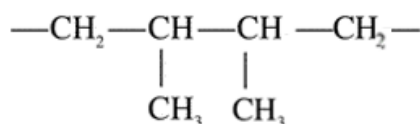
Polymerace probíhá za přítomnosti metalocenových nebo Ziegler-Nattových katalyzátorů. Reakce je řízena určitým tlakem a teplotou. V průběhu polymerace dochází ke spojování mnoha monomerních jednotek propylenů a vzniká makromolekula PP. Použití katalyzátorů a rozdílné nastavení podmínek polymerace má za následek odlišné uspořádání řetězce. [7]

2.2 Struktura a morfologie PP

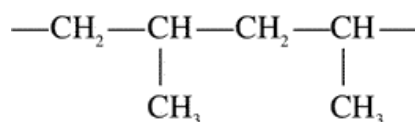
Jak již bylo zmíněno výše, propylen může polymerizovat do různých struktur. Do hlavního řetězce makromolekuly může být jednotka propylenů zapojena třemi způsoby: hlava-hlava, pata-pata, hlava-pata. Způsob uspořádání, který je upřednostňován je hlava-pata (*Obrázek 3*). Při uspořádání hlava-hlava (*Obrázek 4*) či pata-pata (*Obrázek 5*) by v řetězci nebylo zachováno pravidelné střídání metylenových skupin na postranním řetězci, což by vedlo ke zhoršení vlastností. [7]



Obrázek 3: Uspořádání řetězce PP hlava-pata [7]

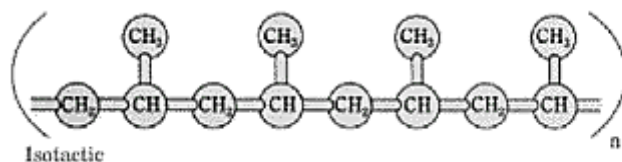


Obrázek 4: Uspořádání řetězce hlava-hlava [7]

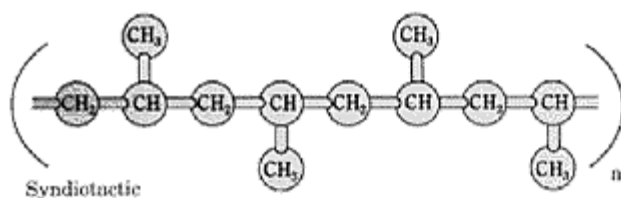


Obrázek 5: Uspořádání řetězce pata-pata [7]

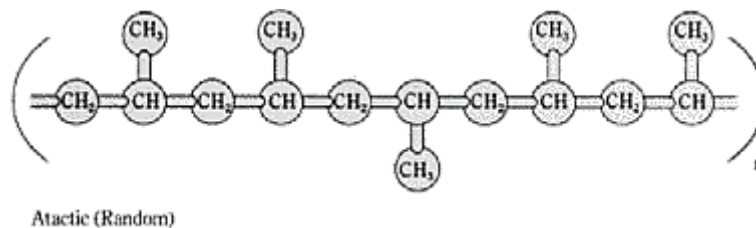
Typy uspořádání řetězce PP lze rozlišit i podle tzv. takticity řetězce. Tacticita je definována jako orientace bočních skupin na hlavním řetězci polymeru. PP pak může být izotaktický, syndiotaktický nebo ataktický. U izotaktického PP (iPP) zobrazeném na *Obrázku 6* se boční metylenové skupiny nachází pouze na jedné straně polymerního řetězce. U syndiotaktického PP (sPP) zobrazeném na *Obrázku 7* dochází k pravidelné alternaci boční skupiny nad a pod rovinou hlavního řetězce. U ataktického PP (aPP) zobrazeném na *Obrázku 8* je uspořádání bočních skupin zcela náhodné. [7]



Obrázek 6: Izotaktický PP [7]



Obrázek 7: Syndiotaktický PP [7]



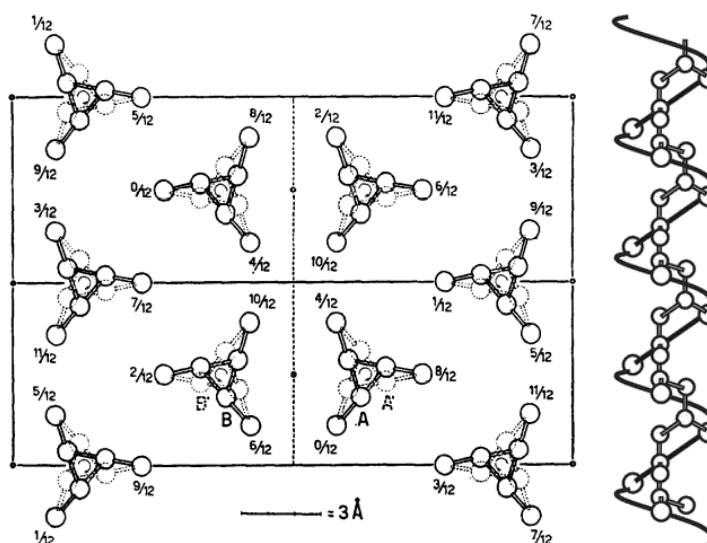
Obrázek 8: Ataktický PP [7]

2.2.1 Izotaktický PP

Jedná se o nejvíce využívaný typ PP. Díky pravidelnému uspořádání jeho bočních skupin pouze na jedné straně řetězce dosahuje vysokého stupně krystalinity. PP patří mezi polymorfní polymery. Tato vlastnost umožňuje polymeru uspořádat se do více krystalografických struktur a to, díky nastavení krystalizačních podmínek jako jsou např. teplota, rychlost chlazení a tlak. Morfologické struktury, kterých může iPP dosáhnout jsou α -fáze, β -fáze, γ -fáze a smectická fáze. Tyto fáze mohou ve struktuře polymeru nacházet současně a taky změnou krystalizačních podmínek může jedna fáze přecházet v druhou. [7, 10]

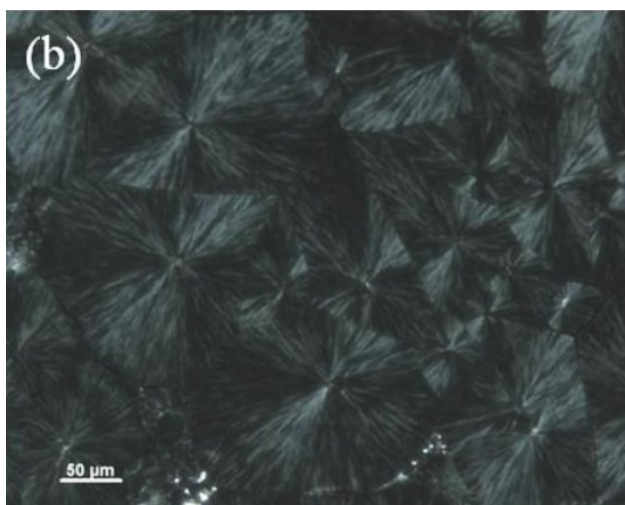
α -fáze (monoklinická)

Je primárním stavem, do kterého se iPP dostává. V α -fázi, znázorněné na *Obrázku 9*, mají řetězce iPP spirálovitý tvar a skládají se do monoklinické krystalické mřížky a do lamel. Rozměry mřížky se pohybují okolo 20,8 Å x 6,6 Å x 6,5 Å a tloušťka lamel se nachází v rozmezí od 50 Å do 200 Å. [7, 10, 11]



Obrázek 9: Krystalická struktura monoklinické α -fáze iPP (vlevo), spirálovitý tvar iPP (vpravo) [9, 11]

Přítomností lamel se tvoří pozitivní, negativní a smíšený dvojlom. Pozitivní dvojlom je důsledkem dominance sférolitů s tangenciálně orientovanými lamelami, zatímco u negativního dvojlomu dominují sférolity s radiálně orientovanými lamelami. Jak pozitivní, tak i negativní dvojlom vytváří pod zkříženým polarizovaným světlem vzor Maltézkého kříže, tyto vzory lze vidět na *Obrázku 10*. Dvojlom lze měnit z pozitivního na negativní a to, zvýšením teploty krystalizace (T_c). Pokud se jedná o smíšený dvojlom, tedy o koexistenci pozitivního i negativního dvojlomu, ke tvorbě Maltézkého kříže nedochází. [7, 10, 11]



Obrázek 10: Vzor Maltézkého kříže [24]

Jelikož se mohou α -fáze, β -fáze, a γ -fáze ve struktuře iPP nacházet současně, je důležité pro jejich rozlišení znát jim příslušné teploty tání (T_m). T_m α -fáze iPP se pohybuje okolo 165 °C. Rychlost růstu sférolitů závisí na teplotě. U této fáze je pak nejvyšší rychlost růstu sférolitů pod 100 °C a nad 140 °C. [10]

β -fáze (trigonální)

Do β -fáze se iPP dostává např. smykovým namáháním, či v přítomnosti nukleačních činidel, jako je například kombinace kyseliny pimelové a stearátu vápenatého. V β -fázi mají řetězce iPP spirálovitý tvar a skládají se do trigonální krystalické mřížky a do lamel. Vědci Meille a Lotz stanovili rozměry trigonální krystalické mřížky β -fáze na 11,01 Å x 11,01 Å x 6,5 Å obsahující tři izochirální šroubovice. Sférolity této fáze vykazují negativní dvojlom, což znamená že se skládají pouze z radiálně orientovaných lamel. Avšak při zahřátí může přejít na výše popsanou α -fázi. β -fázi lze při koexistencemi s dalšími fázemi identifikovat dle T_m ,

kteří hodnota se pohybuje okolo 155 °C. U této fáze je rychlost růstu sférolitů oproti α -fázi nejvyšší mezi teplotami 100–140 °C, a to konkrétně při 123 °C. [7, 10, 11]

γ -fáze (ortorombická)

Přítomnost této fáze v polymeru není až tak typickým jevem ale, lze jí dosáhnout použitím iPP s nízkou molekulovou hmotností ($M_n \approx 6000$) nebo za použití metalocenových katalyzátorů, které vytvoří na řetězci prostý defekt. Řetězce v γ -fázi se skládají do mřížky ortorombického tvaru, která je tvořena dvojrůstvou spirál nakloněných navzájem o 80–100°. Rozměry této mřížky jsou 8,54 Å x 9,93 Å x 42,41 Å. γ -fáze velmi často koexistuje s α -fází. Důvodem této koexistence je zvyšování tlaku v průběhu krystalizace, kdy na počátku za atmosférického tlaku je přítomna pouze α -fáze. Zvyšováním tlaku začne být přítomna jak α -fáze tak i γ -fáze. Ovšem pokud hodnota tlaku překročí hranici 200 MPa, začne převažovat v polymeru přítomnost γ -fáze. [7, 11]

Smektická fáze

Tuto fázi lze označit také jako mezomorfní či parakrystalickou. Jedná se o fázi nacházející se mezi krystalickou a amorfní oblastí v polymeru. Tato fáze může vznikat z defektů krystalické mřížky jako jsou například částice, které byly vyjmuty z krystalické mřížky, dále krystalické buňky obalené amorfní částí anebo nečistoty obsažené v krystalické mřížce. Řetězce se v této fázi skládají do spirál, avšak podoba mřížky a lamel není dosud řádně prozkoumána. Přítomnost smektické fáze se projevuje nízkou hustotou a malými rozměry parakrystalických struktur. [7]

2.2.2 Polypropylen s dlouhými větvemi (LCB-PP)

Zavedením dlouhých větví do struktury PP lze získat polymer s vysokou pevností v tavenině. Tato vlastnost je důležitá u zpracování, kde z hlediska reologie převažuje elongační tok nad smykovým tokem. Mezi tyto technologie zpracování řadíme vyfukování, zpěňování, tepelné tvarování či povlakování. Rozvětvení hlavního řetězce PP lze docílit 3 způsoby. Prvním způsobem je polymerace PP s polypropylenem s dlouhými větvemi (LCB-PP). Zde k rozvětvení dochází v průběhu polymerace za použití speciálního katalyzátoru, příkladem může být katalyzátor s omezenou geometrií. Probíhá tandemová katalýza a produktem je makro-monomer. Druhým způsobem je ozáření elektronovým paprskem, kdy působícím γ -zářením dojde k rozštěpení PP řetězců a poté k síťování za vzniku LCB-PP. Třetím způsobem je modifikace za pomoci chemické látky. Při použití modifikačního činidla, dochází k reakcím, které tvoří volné radikály a látky podporující větvení PP. LCB-

PP je polymorfní, obsahuje α -fázi i γ -fázi a tyto dvě fáze jsou schopné koexistence. Obsah γ -fáze může narůstat, a to s rostoucí T_c . [12, 13, 16]

2.2.3 Směsi lineárního PP a LCB-PP

Lineární PP (L-PP) nevykazuje dostatečnou pevnost v tavenině, která je nutností pro určité technologie zpracování. Řešením by tedy byl LCB-PP popsany výše. Avšak nevýhodou, která tento polymer s dlouhými větvemi limituje je cena. Vysoké náklady na výrobu brání tomuto polymeru k rozšíření mezi průmyslové závody. Proto je prioritou míchat směsi L-PP a LCB-PP za snížených nákladů. Obrovský význam mají tyto směsi při zpracování na pěny, kdy při zvýšení obsahu větví se zvyšuje pěnivost materiálu. Obsah LCB-PP ve směsích musí být omezen, jelikož pokud je obsah příliš vysoký dochází ke zhoršení mechanických vlastností, jako je napětí při přetržení. McCallum ve své práci uvedla, že nejvyšší koncentrace buněk v pěně je při obsahu 25 hm.% LCB-PP ve směsi. Také s rostoucím obsahem LCB-PP ve směsi se zvyšuje rychlost procesu krystalizace. Směs L-PP a LCB-PP lze připravit jednoduše na dvoušnekovém extrudéru. [14, 15, 16]

2.3 Vlastnosti

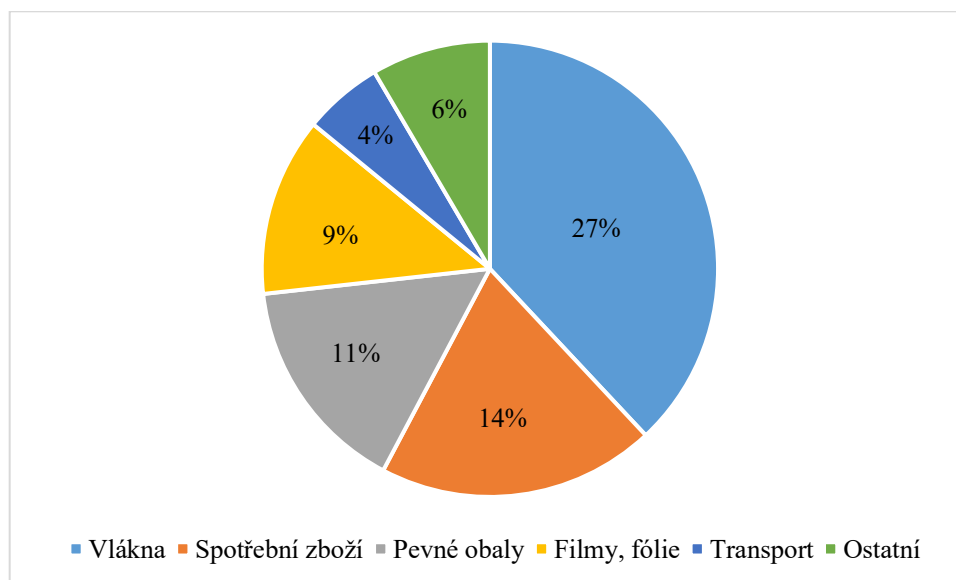
Vlastnosti PP se odvíjejí od jeho molekulární a nadmolekulární struktury. V základu se jedná o semikrystalický nepolární polymer. Mezi kladné vlastnosti patří nízká cena a široká škála technologií zpracování. PP může být průsvitný až neprůhledný. Propustnost světla se odvíjí od obsahu krystalické fáze v polymeru. Například PP s vysokou krystalinitou je schopen propustit pouze 47 % světla. Metallocenový PP je schopen propustit 93–96 % světla. Index lomu závisí na typu PP, ale nachází se v rozmezí 1,49–1,5. Molekulová hmotnost komerčně dostupných typů PP se pohybuje v rozmezí $\overline{M}_n=38\ 000\text{--}60\ 000$, $\overline{M}_w=220\ 000\text{--}700\ 000$. Dále jeho velkou výhodou je, že neuvolňuje toxické a zdraví škodlivé látky a může přijít do kontaktu s jídlem a nápoji. Co se týče elektrických vlastností, tak je velmi dobrým elektrickým izolantem ve vlhkém prostředí a má vysokou hodnotu dielektrického odporu. Mezi negativní vlastnosti patří citlivost na teplo, má nízkou odolnost vůči UV záření a povětrnostním vlivům. Pokud nejsou provedeny povrchové úpravy je kvůli povrchovému napětí obtížné lepení, lakování a tisk. Jelikož se skládá pouze z uhlíku a vodíku je přirozená velmi nízká odolnost vůči hoření. [8, 17]

2.3.1 Vlastnosti izotaktického PP

Komerčně je iPP nejvyužívanějším typem PP. Vyznačuje se vysokou krystalinitou. Obecně pak čím vyšší je krystalinita polymeru tím vyšší je bod měknutí, tuhost, pevnost v tahu, modul a tvrdost. Má nízkou hustotu ($0,905\text{--}0,912\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). Je odolný vůči vroucí vodě a může být sterilizován vodní párou. Je náchylný k oxidaci. [17]

2.4 Aplikace

Použití termoplastických materiálů, konkrétně použití PP ve světě rok od roku roste. Uplatnění PP nachází v mnoha odvětvích. Pro ilustraci je uveden na *Obrázku 11* graf procentuálního zastoupení jednotlivých aplikací. [8]



Obrázek 11: Procentuální rozdělení PP k jednotlivým aplikacím [8]

Vlákna, filamenty a tkaniny se používají v průmyslových a textilních aplikacích. Jedná se o různé šňůry, síťoviny, vazací motouzy, koberce, miniaturní golfové hřiště, čalounění, sportovní oblečení či netkané textilie. [8]

Automobilový průmysl taktéž zaujímá širokou část aplikací, jelikož PP funguje dobře jak v interiéru, v exteriéru tak i pod karoserií automobilu. Používá se na nárazníky, kryty světlometů, spoilery, lišty karoserie, obložení interiéru, palubní desky atd. [8]

Ve spotřebním průmyslu se využívá k výrobě odpadkových košů, kbelíků, zavazadel, kufrů, tenkostěnných dílů, zahradního nábytku a zahradního nářadí, a taky k výrobě hraček. Dále se v průmyslu používá na nejrůznější pláště, hadice, trubky, uzávěry, filtry či čerpadla. [8]

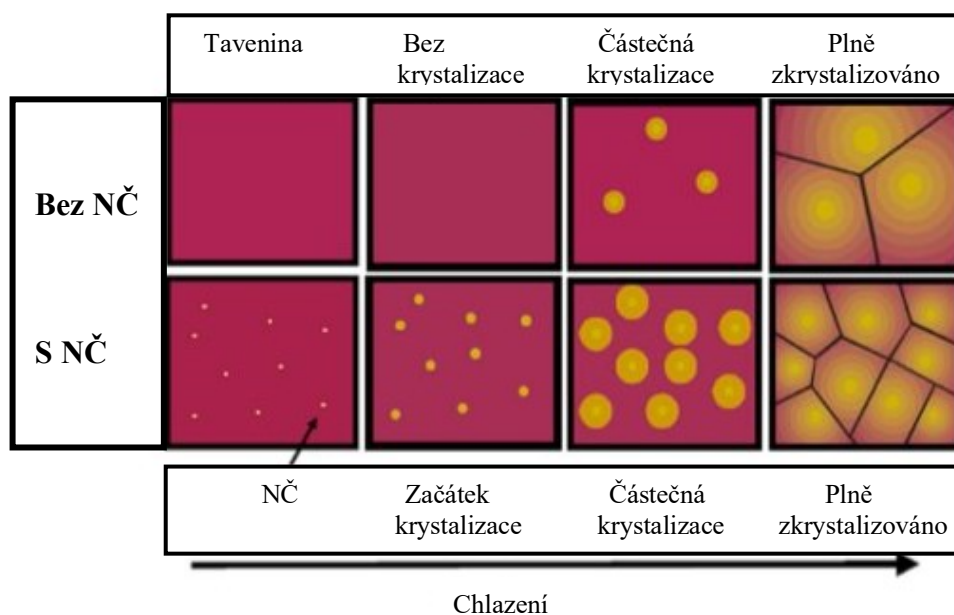
V obalovém průmyslu se využívá na nádoby a obaly pro potraviny, kosmetiku, lékařské a laboratorní aplikace, chemikálie a kosmetické přípravky. Patří zde také výroba folií a filmů jež taktéž můžou být pro potravinářské, lékařské obaly, cukrovinky, tabákové výrobky, textil, filmové pásy, popruhy atd. Zajímavostí je nahrazování PVC fólie právě polypropylenovými fóliemi plněnými mastkem. Tato fólie se pak využívá na kancelářské potřeby a vlnitou lepenku. [8]

Svou nízkou cenou jsou velmi výhodné pro použití ve spotřebičích, jako jsou pračky, sušičky, myčky na nádobí, kuchyňské náčiní, rychlovarné konvice, části toustovačů a žehliček. [8]

Samotné aplikace LCB-PP jsou specifické. Jak již bylo dříve zmíněno v kapitole 2.2.2 *Polypropylen s dlouhými větvemi (LCB-PP)* lze LCB-PP zpracovávat technologiemi vyfukování, zpěňování, tepelného tvarování či povlakováním. Vytlačování pěn zaujímá největší zpracovatelskou část. Mezi typické aplikace LCB-PP pěn patří: tepelně tvarovatelné fólie, desky a prkna, lehké obaly a nádoby na potraviny, tepelně tvarovatelné pěny pro automobilový průmysl. [21]

3 NUKLEAČNÍ ČINIDLA

Nukleační činidla (NČ) jsou látky, které mají za úkol modifikovat proces krystalizace a morfologii termoplastů. Krystalizace je definována jako termodynamická fázová přeměna 1. stupně, kdy se z neuspořádaného systému ve formě taveniny stává uspořádaný systém v pevném stavu. Tento proces se sestává ze dvou fází, přičemž první fází je nukleace a druhou fází je růst krystalů. Při nukleaci dochází k tvorbě nukleačních zárodků. Nukleace může být dvojího typu a to, homogenní nebo heterogenní zobrazené na *Obrázku 12*. Při homogenní nukleaci dochází k tvorbě sférolitů náhodně v čase i v prostoru. Přidáním NČ se projeví heterogenní nukleace, kdy jsou v tavenině přítomny cizí částice, na kterých současně vznikají sférolity. V druhé fázi dochází k růstu krystalů do různých směrů. Tento růst je závislý na vnějších podmínkách krystalizace. [18–20]



Obrázek 12: Průběh krystalizace bez a s nukleačním činidlem [20]

Použitím NČ dochází ke změně optických vlastností i mechanických vlastností. Hlavním aspektem použití je však zvýšení rychlosti krystalizace, zmenšení velikosti sférolitů a taky zvýšení T_c . Typicky se NČ používají v PP, PET, PA 6, což jsou polymery, které mají tendenci k pomalé krystalizaci. Například použití v HDPE by nemělo smysl, jelikož zde je krystalizace mnohonásobně rychlejší než u PP. Zvýšením rychlosti krystalizace se zvýší rychlost zpracování, tím dojde ke zkrácení doby pracovního cyklu a zvýší se produktivita výroby. Množství a druh použitého NČ se odvíjí od polymeru, který má být modifikován,

ale typická koncentrace používaná u většiny termoplastů je 0,1–0,5 hm.%. Nejvíce se NČ používají u technologií vstřikování, vyfukování, vytlačování desek a tepelného tvarování. [18, 19, 21]

Předpoklady pro použití NČ: [20]

- Rozdíl mezi krystalickou strukturou NČ a polymeru by měl být co nejmenší
- NČ nesmí být rozpustné v polymeru anebo T_m NČ musí být vyšší než T_m polymeru
- NČ musí být stabilní a inertní vůči okolním vlivům (kyslík, vlhkost, další aditiva, ...)
- NČ musí být dobře dispergovatelné v polymeru

3.1 Druhy nukleačních činidel pro PP

Jak už bylo zmíněno v kapitole 2.2.1 *Izotaktický PP*, tak iPP se může vyskytovat ve více krystalografických strukturách. Strukturu, do které iPP vykrytalizuje určují podmínky jako jsou teplota a tlak a také typ použitého nukleačního činidla. Proces krystalizace iPP lze urychlit přidáním α -nukleačního činidla anebo β -nukleačního činidla. [20, 21]

3.1.1 α -nukleační činidla

Mezi nejběžnější α -nukleační činidla (α -NČ) patří tzv. organogelátory neboli deriváty sorbitolu. Jedná se o látky, které jsou po přidání do organické kapaliny schopny tvorby organogelu. Tyto sloučeniny se přidávají do PP v koncentraci do 2 hm.%. V principu fungují organogelátory tak, že při ohřívání dojde k rozpuštění tohoto činidla v tavenině polymeru a vzniku homogenní směsi. Poté při ochlazování taveniny dochází nejprve ke krystalizaci samotného organogelátoru, které výsledkem je 3D-sít' a až následně krystalizuje polymer. V důsledku této postupné krystalizace vzniká velké množství nukleačních zárodků a směs iPP/ α -NČ obsahuje velké množství malých krystalů. Čím menší jsou krystaly, tím méně dochází k rozptylu světla a tím více je produkt průhledný. [20, 24]

Mezi zástupce α -NČ, které se ukázali jako jedny z neúčinnějších patří: [24]

- 1,3:2,4-bisbenzyliden sorbitol (DBS)
- 1,3:2,4-bis(p-methylbenzyliden) sorbitol (MDBS)
- 1,3:2,4-bis(p-ethylbenzyliden) sorbitol (EDBS)

- 1,3:2,4-bis(3,4-dimethylbenzyliden) sorbitol (DMDBS)

3.1.2 β -nukleační činidla

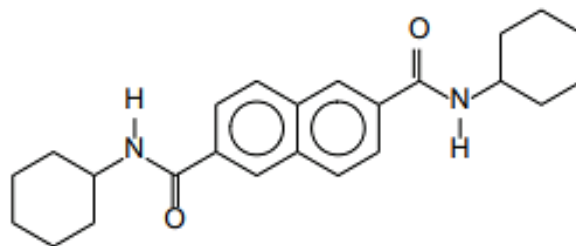
Použitím β -nukleačních činidel (β -NČ) lze dosáhnout iPP s vysokým obsahem β -fáze. Historicky prvním funkčním β -NČ byl γ -chinakridon, který měl velmi vysokou účinnost, a to i při nízkých koncentracích. Jeho nevýhodou bylo jeho červené zbarvení, které omezilo použití v mnoha aplikacích. V současné době se jako β -NČ používají 3 typy sloučenin. Tyto sloučeniny jsou polycyklické aromatické molekuly, IIA a IIB kovové soli dikarboxylových kyselin a aromatické diamidy. Mají vysokou nukleační účinnost a příprava je relativně prostá. Mezi hlavní nedostatky tohoto typu činidel patří jejich špatná schopnost dispergace a kompatibilita, jelikož se jedná povětšinou o polární sloučeniny a ty v nepolární sloučenině dispergují zle. Činidlo má pak tendenci k tvorbě silně vázaných agregátů. Pro zlepšení schopnosti dispergace a omezení tvorby agregátů bylo vyvinuto několik metod úpravy. [22, 23]

Metody úpravy činidel pro zlepšení dispergace: [23]

- úprava NČ na ultrajemné částice
- in-situ polymerace s NČ
- dispergace NČ v roztoku
- přidání kompatibilizátorů
- míchání NČ v tavenině

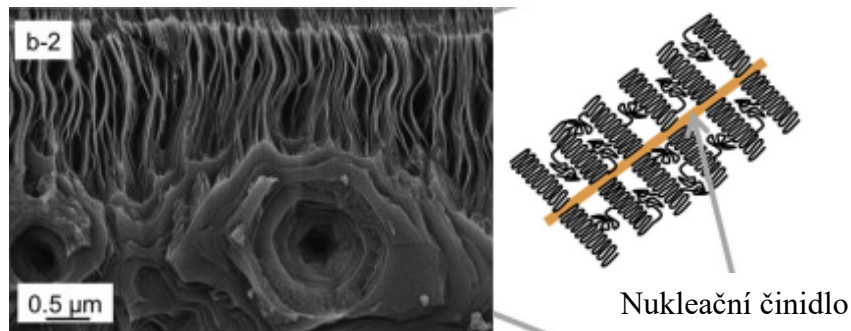
Zástupci β -NČ: [22]

- pimelát vápenatý
- N, N', N''-tris(2,3-dimethylcyklohexyl)-1,3,5-benzentrikarboxamide
- N, N'-di(cyklohexyl)-2,6-naftalendikarboxamid (NJ Star NU 100)



Obrázek 13: N, N'-di(cyklohexyl)-2,6-naftalendikarboxamid (NJ Star NU 100) [26]

Kersch [22] ve své práci uvádí, že teplota taveniny a rychlost ochlazování má velký vliv na morfologii iPP, který obsahuje N, N'-dicyklohexyl-2,6-naftalendikarboxamid (NJ Star NU 100) uvedený na *Obrázku 13*. V tomto případě vysoká teplota taveniny zapříčiní vysokou rozpustnost činidla a činidlo se následně samo rozmístí a uspořádá v polymerní tavenině. Ve výsledku je sice vysoký obsah β -modifikace, ale namísto sférolitické struktury může v polymeru vznikat struktura šiš-kebabu *Obrázek 14*. Přítomnost této struktury zvyšuje houževnatost materiálu, avšak jen pokud je hodnota ITT do 15 g/10 min. Nad touto hodnotou již houževnatost ovlivněna není. Dále Kotek [25] přišel na fakt, že nejefektivnější koncentrace činidla NJ Star NU 100 je 0,03 hm.%. Při této koncentraci dochází k tvorbě β -fáze zaujímající 90 % celé struktury iPP. Při vyšších koncentracích se efektivita zvedá již jen velmi málo. [22, 25]



Obrázek 14: Struktura šiš-kebab [22]

4 ANALYTICKÉ METODY

4.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Technologií analýzy za pomoci infračervené (IR) spektroskopie lze identifikovat polymery. Tato technologie poskytuje informace o struktuře a chemickém složení zkoumané látky. Za nejstarší a zároveň nejpřímější IR spektroskopii se považuje transmisní spektroskopie. Tato metoda je založena na absorpci IR záření specifických vlnových délek při průchodu měřeným vzorkem. K absorpci záření dochází díky vibracím atomů v molekule, jež pak mají určitou energii, která pohlcuje záření určité vlnové délky. Transmisní spektroskopii lze zkoumat vzorky v plynném, kapalném i pevném skupenství. [27]

Spektrum IR záření lze rozdělit na 3 pásma: [27]

- Blízké pásmo IR záření ($<400\text{ cm}^{-1}$)
- Střední pásmo IR záření ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$)
- Daleké pásmo IR záření ($13\ 000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$)

V oblasti $4000\text{--}2500\text{ cm}^{-1}$ vibrace způsobuje natahování vazeb O–H, C–H, a N–H. Pásma v oblasti $2000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ charakterizuje natahování vazeb C=C a C=O. Právě natahování vazby karbonylové skupiny je jedno z nejsnáze rozlišitelných ve výsledném spektru. Často se jedná o nejintenzivnější pík v pásmu. [27]

V praxi jsou nejčastěji využívány IR spektroskopy s Fourierovou transformací (FTIR). Principem tohoto způsobu měření je interference záření mezi dvěma paprsky a vznik tzv. interferogramu. Vytvořený interferogram je signál definovaný jako funkce změny délky dráhy mezi dvěma paprsky. [27, 28]

4.2 Analýza zákalu a indexu žlutosti

Zákal a index žlutosti jsou důležitými optickými vlastnostmi polymerních materiálů. Měření zákalu se provádí dle normy ASTM D1003. Principem této metody je analýza složek světelného paprsku, které vzorkem procházejí a které jsou vzorkem rozptýleny. Výsledkem je pak procento celkového propuštěného světla k světlu rozptýlenému o více než $2,5^\circ$. Hodnotu zákalu ovlivňuje několik faktorů, mezi které patří nečistoty obsažené v polymeru, struktura, krystalinita, pórovitost, degradační procesy, plniva, pigmenty a povrchová abraze. Nízká hodnota zákalu je žádána u výrobků jako jsou např. balicí fólie, optické komponenty či okna. [28, 29]

Index žlutosti je spojován s celkovou degradací materiálu a často se využívá právě k měření míry dané degradace. Měření indexu žlutosti je prováděno dle normy ASTM E313. Jsou vyhodnocovány barevné změny v materiálu a odchýlení barevnosti vzorku od ideální bílé. [30]

4.3 Širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXD)

Rentgenové záření je definováno jako krátkovlnné elektromagnetické záření. Metoda širokoúhlé difrakce spočívá právě v dopadu tohoto záření na měřený vzorek. Rentgenovou difrakci lze rozlišit na malouhlovou a širokoúhlou. Rozdíl mezi těmito metodami je v difrakčním úhlu dopadajícího záření. U malouhlové difrakce je difrakční úhel $2\Theta < 5^\circ$ zatímco u širokoúhlé difrakce je difrakční úhel $2\Theta > 5^\circ$. Za pomoci WAXD lze pozorovat polymorfismus, krystalickou strukturu a také určit krystalinitu zkoumaného vzorku. Právě pozorování polymorfismu je výhodné u PP, který se může nacházet ve více krystalografických modifikacích. Princip WAXD lze vidět na *Obrázku 15*. Aby mohlo dojít k difrakci paprsku, musí být splněna Braggova podmínka (13). [27, 31, 32]

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \Theta \quad (13)$$

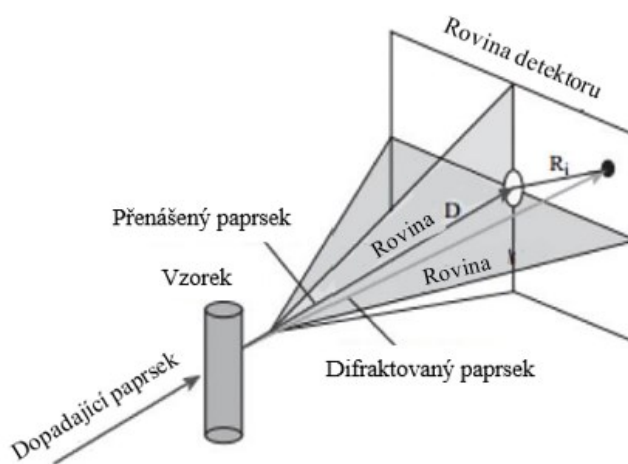
Kde:

n ... řád difrakce, celé číslo

λ ... vlnová délka dopadajícího záření

d_{hkl} ... mezivrstevná vzdálenost

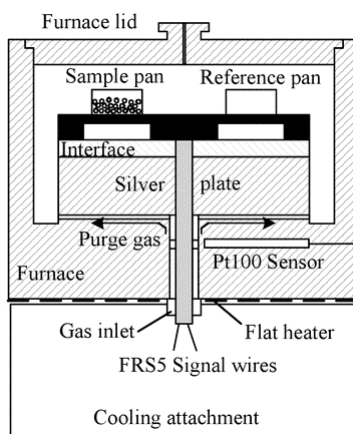
Θ ... difrakční úhel



Obrázek 15: Princip WAXD metody [21]

4.4 Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC)

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je metoda určena pro termální analýzu vzorku. Metoda je založena na měření tepelných změn během exotermních a endotermních reakcí. Analýzu DSC lze rozlišit na dva typy: kalorimetrie tepelného toku a kalorimetrie s kompenzací výkonu. Měření probíhá za přítomnosti média jako je např. dusík, kyslík, hélium. [27, 34].



Obrázek 16: DSC přístroj pro měření tepelného toku [33]

Při měření tepelného toku zobrazené na *Obrázku 16* jsou v přístroji umístěny dvě hliníkové misky. Jedna miska obsahuje vzorek a druhá se označuje za referenční a vzorek neobsahuje. Průběh měření spočívá v konstantní rychlosti ohřevu anebo chlazení misek umístěných v přístroji. Následkem toho, že jsou přítomny dvě misky, jež jedna vzorek obsahuje a druhá nikoliv, lze pozorovat rozdílný tepelný tok těmito miskami. Měření je tedy rozdíl tepelných toků jednotlivých misek. Pokud vyneseme tento rozdíl tepelných toků v závislosti na teplotě měření dostaneme křivku, ze které lze vyčíst tepelné charakteristiky vzorku. [35]

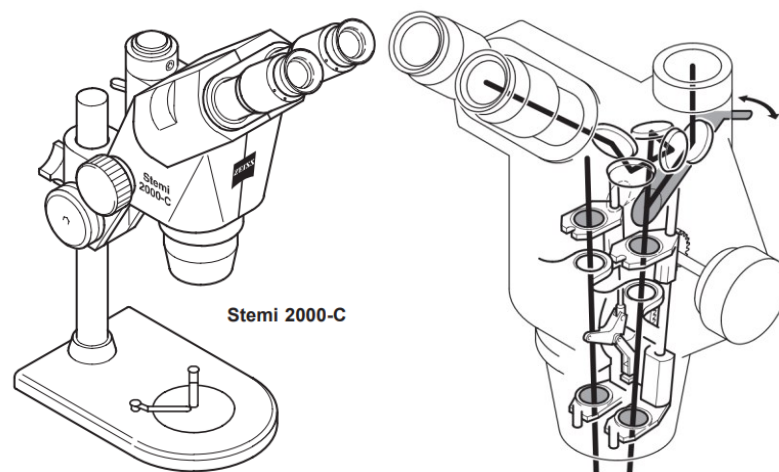
Za pomoci DSC lze zkoumat:

- Teplotu krystalizace T_c , tání T_m , skelného přechodu T_g
- průběh krystalizace, pyrolýzu, polymeraci, depolymerizaci
- kinetiku chemické reakce
- oxidační stabilitu, oxidační rozklad
- šarže granulátů, produktů
- měření pod tlakem [33, 34]

4.5 Stereomikroskopie

Stereomikroskopie je metodou optické mikroskopie. Principem optické mikroskopie je sběr světelných paprsků, které dopadají na testovaný předmět a jsou rozptylovány anebo přenášeny systémem čoček v mikroskopu. Mikroskopickou analýzou lze zjistit podrobnosti o testovaném předmětu jako jsou tvar, barva, velikost, uspořádání, struktura, nehomogenity anebo index lomu či projev dvojlomu. K optickým mikroskopům lze připojit fotoaparát s vysokým rozlišením a zaznamenávat průběh optické analýzy.[36]

Stereomikroskop zobrazený na *Obrázku 17* se řadí mezi tzv. složené binokulární mikroskopy. Tento druh mikroskopu poskytuje při pozorování dva obrazy testovaného předmětu díky dvěma okulárům. Díky složenému systému čoček lze v tomto případě pozorovat 3D obraz zkoumaného předmětu, což je ideální při analýze změn povrchu v dlouhodobém měřítku. [36]



Obrázek 17: Stereomikroskop Stemi 2000-C [37]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 POUŽITÉ MATERIÁLY, PŘÍPRAVA VZORKŮ A POUŽITÉ PŘÍSTROJE

5.1 Materiály

Materiály použité pro výzkum byly od firmy Borealis Company (Viedeň, Rakousko). Jednalo se o komerční lineární PP Borclean HC310BF (L-PP) a PP s dlouhými větvemi Daploy WB140HMS (LCB-PP). Použité β -nukleační činidlo pro modifikaci bylo na základě N,N'-dicyklohexyl-naftalen-2,6-dikarboxamid, také komerčně označované jako NJ Star NU-100 (NU 100), Rika Int. (Manchester, Velká Británie). Složení připravených směsí je uvedeno v *Tabulce 1*. Přesné složení směsí a jejich příprava jsou detailně popsány v publikaci [16] či diplomové práci Terezy Slaběňákové [38], ze které byly použité směsi přejaty.

Tabulka 1: Složení a označení jednotlivých směsí

Materiál [hm.%]	L-PPN	SM 1N	SM 5N	SM 10N	LCB-PPN
L-PP	100	99	95	90	0
LCB-PP	0	1	5	10	100
NU 100	0,03	0,03	0,03	0,03	0,03

5.2 Příprava vzorků

Směsi byly připraveny na dvoušnekovém extrudéru se souběžně se otáčejícími šneky (Brabender GmbH & Co, Německo). Procesní podmínky byly nastaveny následovně: otáčky šneků 65 otáček/min, teploty jednotlivých zón: 190 °C, 200 °C, 210 °C. Následně bylo provedeno chlazení a peletizace. [16, 38]

Fólie byly vytlačeny na extrudéru Labtech Engineering Co., Ltd. LCR-350-HD skrze plochou vytlačovací hlavu. Procesní podmínky vytlačování byly nastaveny následovně: otáčky šneku 110 otáček/min, teploty jednotlivých pásem vytlačovacího stroje 190 °C, 200 °C, 210 °C, 220 °C, 225 °C. Teplota vytlačovací hlavy 225 °C. Odtahové válce byly temperovány na 80 °C.

5.3 Použité přístroje

Pro analýzu a charakterizaci vzorků vystavených UV záření byly použity následující přístroje.

5.3.1 Spektrofotometr FT-IR ATR Nicolet

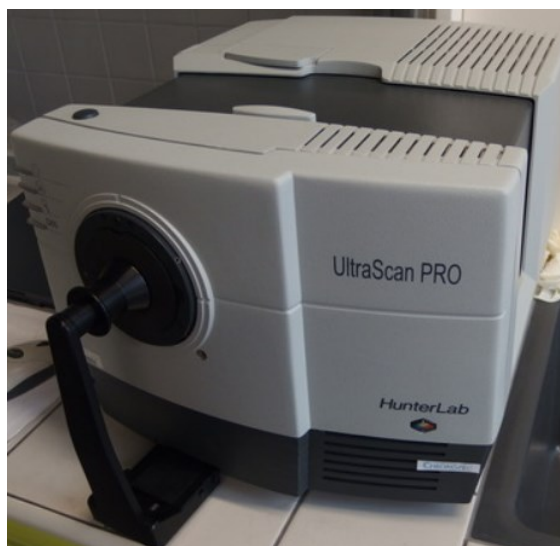
Za pomoci spektrofotometru FT-IT ATR Nicolet (*Obrázek 18*) bylo měřeno v širokém spektru vlnových délek. Byla použita transmisní metoda měření. Následně byl vyhodnocen karbonyl index.



Obrázek 18: Spektrofotometr FT-IR ATR Nicolet [39]

5.3.2 HunterLab UltraScan Pro

Při měření zákalu a indexu žlutosti vzorků byl použit přístroj pro měření barevnosti HunterLab UltraScan Pro zobrazený na *Obrázku 19*.



Obrázek 19: Přístroj HunterLab UltraScan Pro [39]

5.3.3 Rentgenový difraktometr Panalytical X'Pert PRO

Pro charakterizaci fázového složení a krystalinity vzorků byl použit rentgenový difraktometr Panalytical X'Pert PRO zobrazený na *Obrázku 20*. Tento difraktometr se vyznačuje měřením v širokoúhlém režimu, tedy $2\Theta > 5^\circ$. Pro vyhodnocení dat byl použit program X'Pert Highscore verze 2.2d (2.2.4).



Obrázek 20: RTG difraktometr Panalytical X'Pert PRO [39]

5.3.4 Diferenční snímací kalorimetr

Pro zjištění teploty tání a teploty krystalizace materiálu vystaveného foto-degradaci byl použit přístroj Mettler Toledo DSC 1. Následné vyhodnocení naměřených křivek bylo provedeno v programu STARE Evaluation Software od výrobce přístrojů Mettler Toledo.

5.3.5 Stereomikroskop Carl Zeiss STEMI 2000-C

Sledování povrchových změn a deformací bylo provedeno za pomoci stereomikroskopu Carl Zeiss STEMI 200-C s připojeným fotoaparátem.

5.3.6 Xenotest ATLAS

Pro simulaci stárnutí materiálu vlivem UV záření byl použit Xenotest ATLAS. Vzorky byly podrobeny foto-degradaci v časových intervalech 0, 48, 84, 120, 156, 192, 228, 264, 300, 336, 372, 408 a 444 hodin. Vzorky jsou zde umístěny v kovových držácích, které rotují okolo lampy vyzařující záření. Nastavení xenotestu je uvedeno v *Tabulce 2*.

Tabulka 2: Nastavení Xenotestu ATLAS

Nastavení	Filtrační systém	Daylight, ext. IR
	Záření	300–400 nm
	Otáčky větráku	2000
Tolerance přístroje	E [W/m ²]	10
	CHT [K]	10
	BST [K]	10
	RH [%]	20
	Čas vypnutí [min]	60
	Max. BST [°C]	100
Parametry testu	Délka fáze [min]	60
	E [W/m ²]	60
	CHT [°C]	50
	BST [°C]	75
	RH [%]	55

Kde :

E... vyzářená energie [W/m²]

CHT... teplota komory [°C]

BST... teplota černého standardu [°C]

RH... relativní vlhkost [%]

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

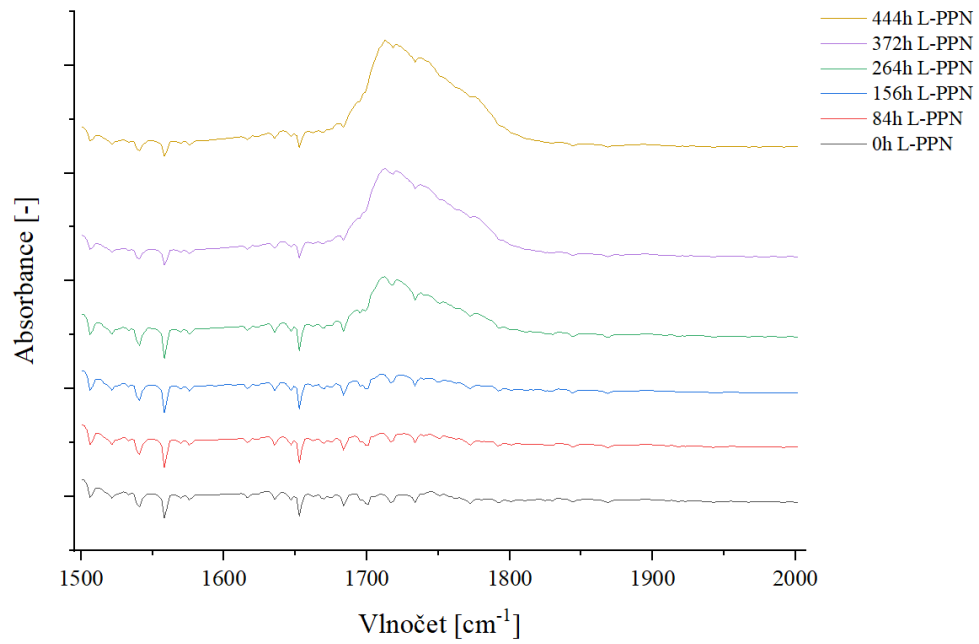
6.1 Vyhodnocení infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Degradaci materiálu lze charakterizovat za pomoci tzv. karbonyl indexu. Výpočet karbonyl indexu (14) spočívá v podílu plochy pod křivkou v oblasti 1700–1800 cm^{-1} , jež lze označit jako A_C a referenční plochy A_R pod křivkou nacházející se v oblasti 2700–2750 cm^{-1} . Čím vyšší je hodnota indexu, tím vyšší je stupeň degradace materiálu. [41]

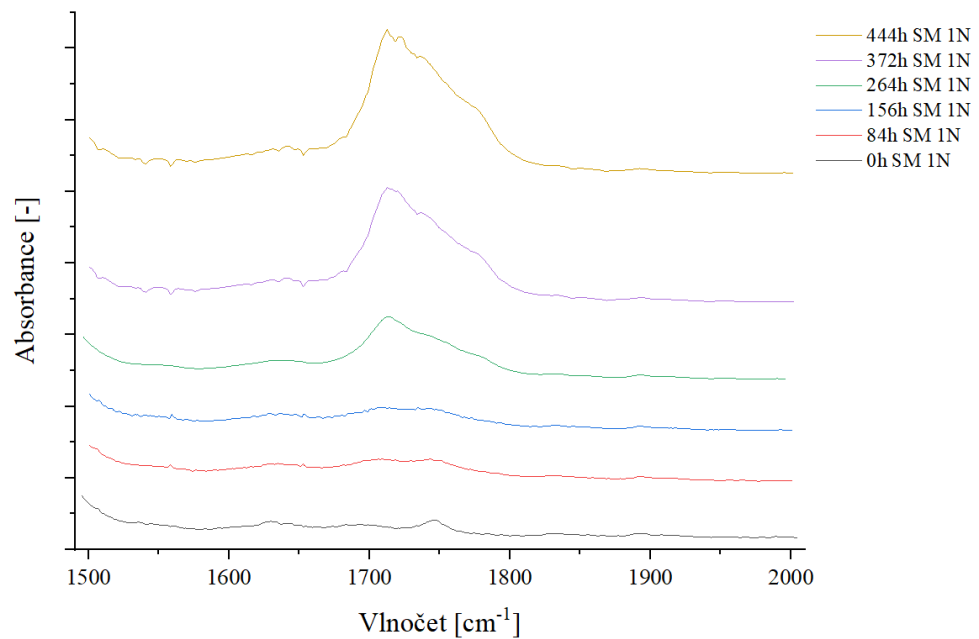
$$\text{Karbonyl index} = \frac{A_C}{A_R} \quad (14)$$

Na *Obrázku 21–25* jsou porovnány křivky vývoje infračervených spekter v karbonylové oblasti jednotlivých materiálů v časových intervalech 0, 84, 156, 264, 372 a 444 hodin. Z uvedených grafů lze vyzorovat postupný nárůst křivky v oblasti 1700–1800, což indikuje vývoj karbonylových skupin v materiálu, a tedy i degradaci. Tento fakt je podložen vypočtenými hodnotami indexu uvedenými v *Tabulce 3*. Prudký nárůst hodnot je pozorován v intervalu od 228 do 444 hodin expozice, a to u všech materiálů. Srovnání všech materiálů v závislosti na době expozice je uvedeno na *Obrázku 26*.

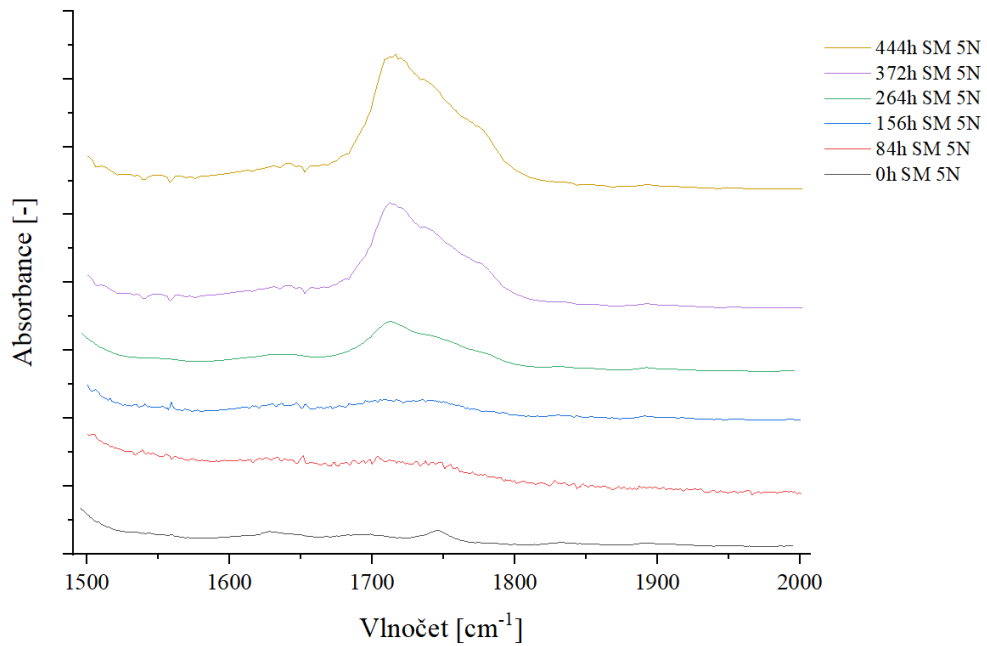
Z *Obrázku 26* lze určit, že UV záření mělo nejvyšší vliv na probíhající degradaci v hodinách 228–444. Nejvyšší hodnoty indexu dosahuje materiál LCB-PPN a to hodnoty 8,4. U materiálu L-PPN lze vidět, že v časech ozařování 372, 408 a 444 hodin, se karbonyl index pohybuje téměř na stejné hodnotě. U ostatních materiálů se tento trend nevyskytuje. Neměnnou hodnotu karbonyl indexu u L-PPN v posledních 3 časech ozařování lze přisoudit již neprobíhající degradaci v materiálu.



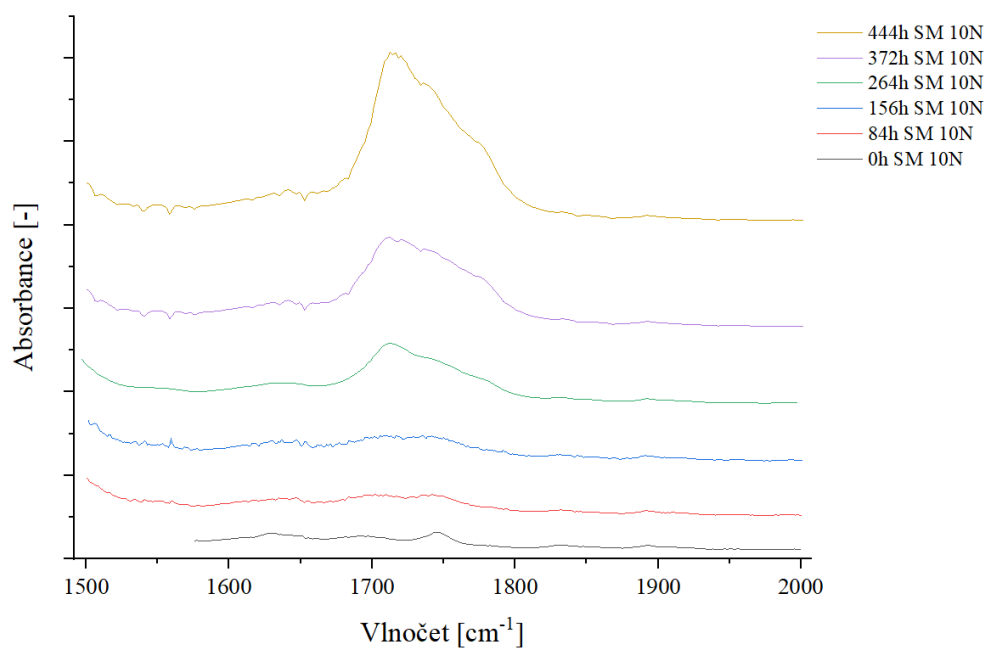
Obrázek 21: Závislost absorbance na vlnočtu pro materiál L-PPN v průběhu foto-degradace



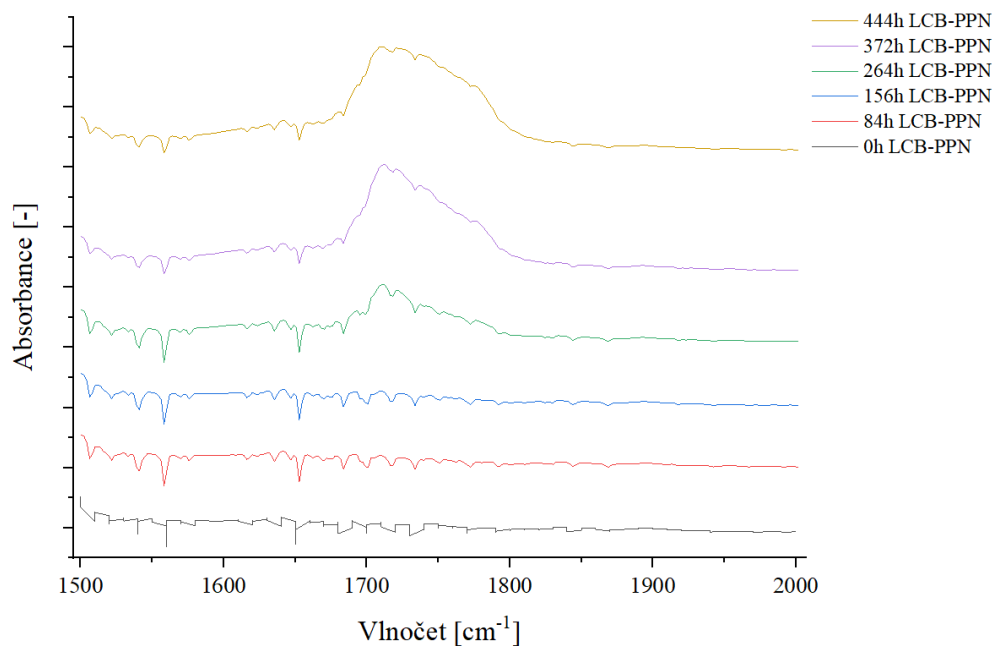
Obrázek 22: Závislost absorbance na vlnočtu pro materiál SM 1N v průběhu foto-degradace



Obrázek 23: Závislost absorbance na vlnočtu pro materiál SM 5N v průběhu foto-degradace



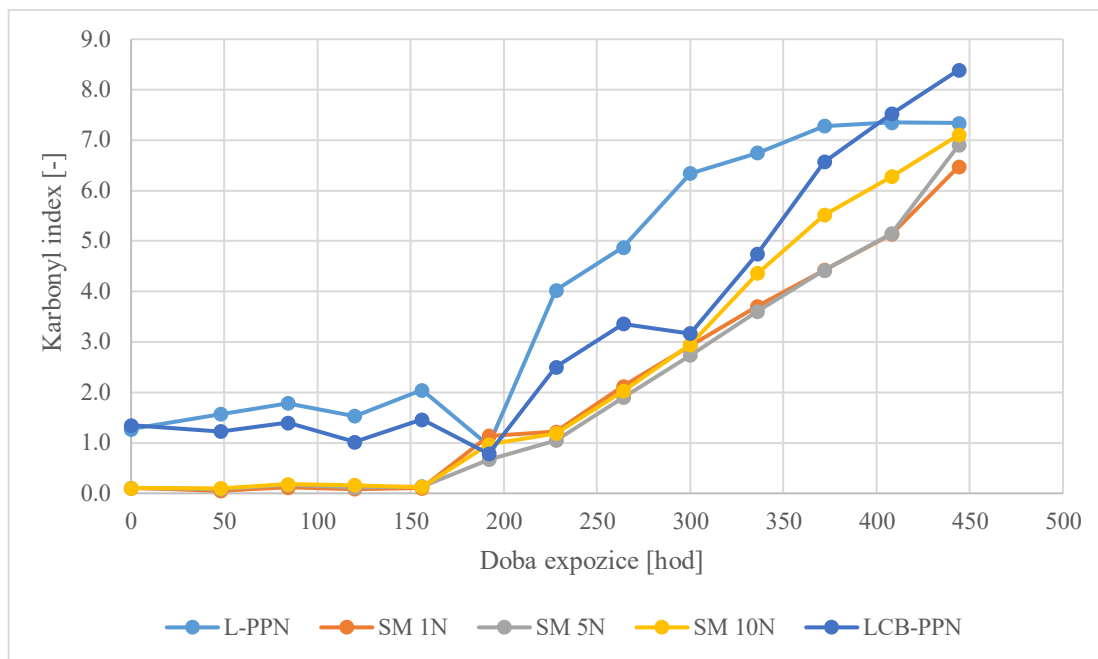
Obrázek 24: Závislost absorbance na vlnočtu pro materiál SM 10N v průběhu foto-degradace



Obrázek 25: Závislost absorbance na vlnočtu pro materiál LCB-PPN v průběhu foto-degradace

Tabulka 3: Vypočtené karbonyl indexy jednotlivých materiálů

Doba expozice [hod]	Karbonyl index [-]				
	L-PPN	SM 1N	SM 5N	SM 10N	LCB-PPN
0	1,3	0,1	0,1	0,1	1,3
48	1,6	0,1	0,1	0,1	1,2
84	1,8	0,1	0,2	0,2	1,4
120	1,5	0,1	0,1	0,2	1,0
156	2,0	0,1	0,1	0,1	1,5
192	0,9	1,1	0,7	1,0	0,8
228	4,0	1,2	1,1	1,2	2,5
264	4,9	2,1	1,9	2,0	3,4
300	6,3	2,9	2,7	2,9	3,2
336	6,7	3,7	3,6	4,4	4,7
372	7,3	4,4	4,4	5,5	6,6
408	7,4	5,1	5,1	6,3	7,5
444	7,3	6,5	6,9	7,1	8,4



Obrázek 26: Závislost karbonyl indexu materiálů na době expozice

6.2 Vyhodnocení zákalu a indexu žlutosti

Pro analýzu optických vlastností byl měřen zákal a index žlutosti materiálu. Naměřené hodnoty zákalu a indexu žlutosti jsou uvedeny v *Tabulce 4* a *Tabulce 5*. Na *Obrázku 27* a *28* jsou pak materiály srovnány mezi sebou. Z výsledků lze jednoznačně určit, že nejnižší hodnoty zakalenosti dosahuje materiál s označením SM 10N s hodnotou zákalu 51,6 %. V časových intervalech 48–120 hod k významnému nárůstu zakalenosti nedošlo. Markantnějších hodnot zákalu dosahují materiály až po 156 hod foto-degradace. Nejvyšších hodnot zákalu dosahuje materiál L-PPN a to hodnoty 97,1 %. Tato skutečnost je dána nejvyšším obsahem β -fáze v materiálu, která zpříčiňuje vysoký rozptyl světla. [41]

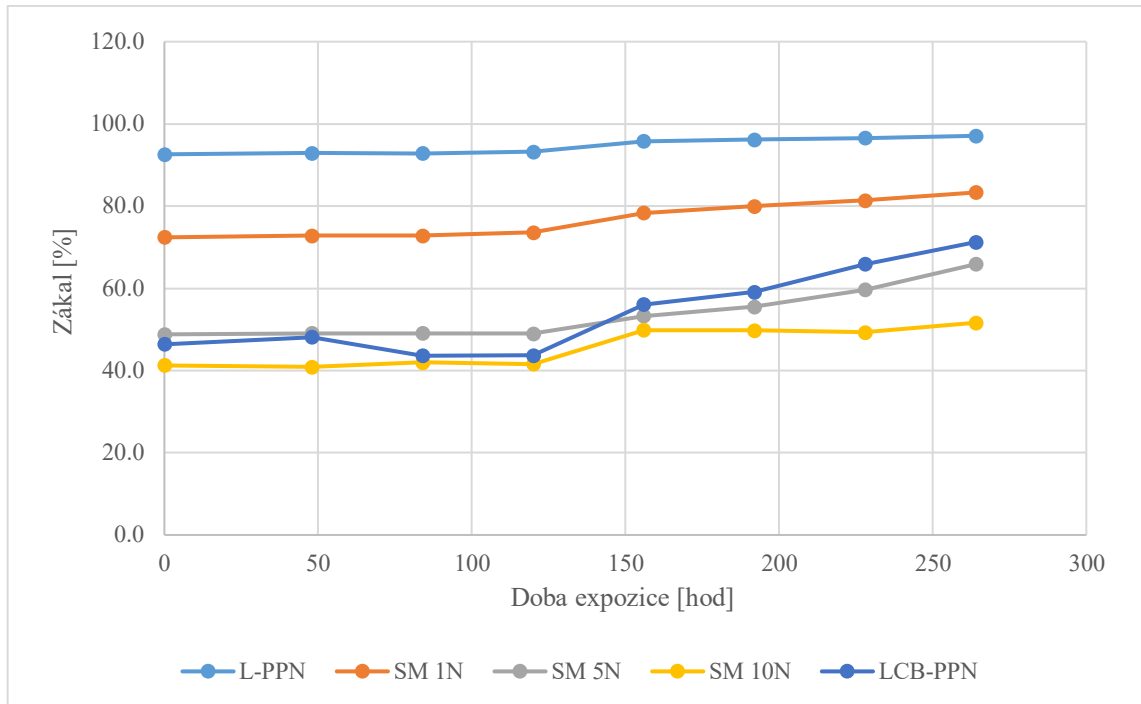
Zvyšujícím se indexem žlutosti lze jednoduše poznat, zda materiál degraduje. Z výsledků je patrné, že k degradaci došlo u všech měřených materiálů. Nejvyšší hodnoty indexu dosahuje materiál L-PPN s hodnotou indexu 5,7. Naopak nejnižší hodnoty po 264 hod dosahuje SM 10N s hodnotou 2,9.

Tabulka 4: Naměřené hodnoty zákalu jednotlivých materiálů

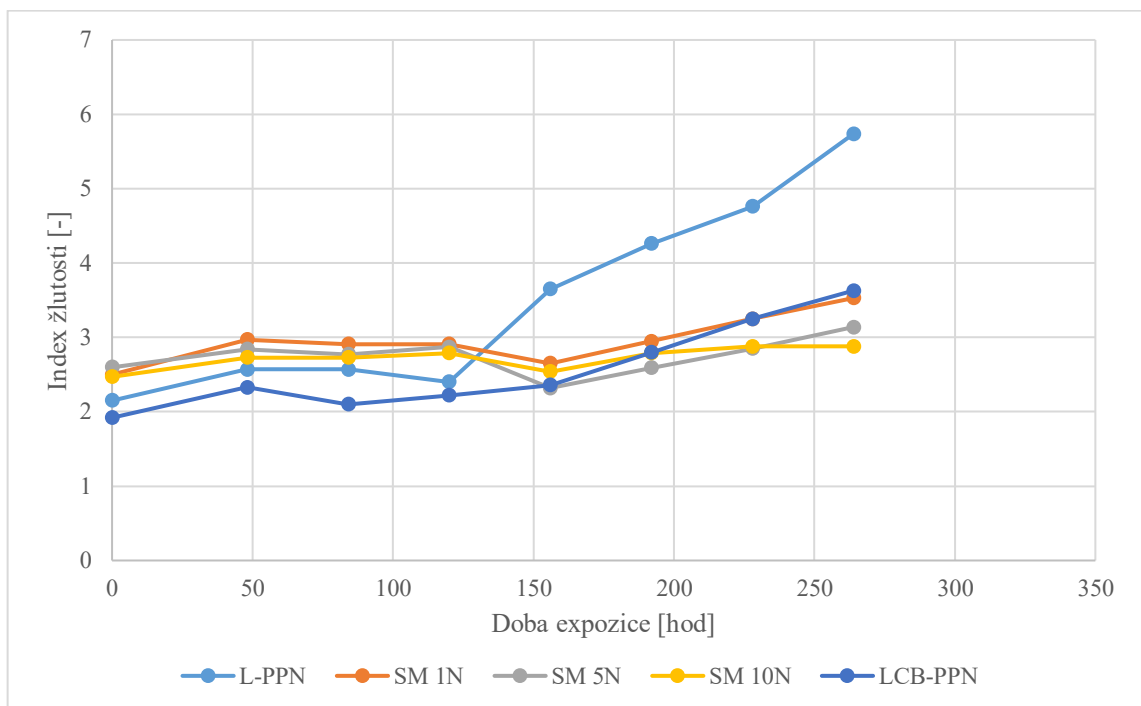
Doba expozice [hod]	Zákal [%]				
	L-PPN	SM 1N	SM 5N	SM 10N	LCB-PPN
0	92,6	72,4	48,8	41,3	46,4
48	92,9	72,8	49,1	40,9	48,1
84	92,8	72,8	49,1	42,0	43,6
120	93,2	73,6	49,0	41,6	43,7
156	95,8	78,4	53,3	49,9	56,1
192	96,2	80,0	55,5	49,8	59,1
228	96,5	81,4	59,6	49,3	65,9
264	97,1	83,3	65,9	51,6	71,3

Tabulka 5: Naměřené hodnoty indexu žlutosti jednotlivých materiálů

Doba expozice [hod]	Index žlutosti [-]				
	L-PPN	SM 1N	SM 5N	SM 10N	LCB-PPN
0	2,2	2,5	2,6	2,5	1,9
48	2,6	3,0	2,8	2,7	2,3
84	2,6	2,9	2,8	2,7	2,1
120	2,4	2,9	2,9	2,8	2,2
156	3,7	2,7	2,3	2,5	2,4
192	4,3	3,0	2,6	2,8	2,8
228	4,8	3,3	2,9	2,9	3,3
264	5,7	3,5	3,1	2,9	3,6



Obrázek 27: Závislost zákalu materiálů na době expozice



Obrázek 28: Závislost indexu žlutosti na době expozice

6.3 Vyhodnocení DSC

Pro zjištění T_c a T_m bylo provedeno měření na diferenciálním skenovacím kalorimetru. Měření probíhalo v inertní dusíkové atmosféře, aby nedocházelo k dodatečné degradaci vzorku. Za pomoci pinzety byl odebrán vzorek a následně byl zvážen na analytických vahách. Hmotnost vzorku se pohybovala okolo 5 mg.

Nastavení teplotního režimu:

- Ohřev z 25 °C na 220 °C rychlostí 10 °C/min
- Ustálení na teplotě 220 °C po dobu 5 min
- Chlazení z 220 °C na 25 °C rychlostí 10 °C/min
- Ustálení na teplotě 25 °C po dobu 5 min
- Ohřev z 25 °C na 220 °C rychlostí 10 °C/min

Naměřené hodnoty teplot tání a krystalizace jsou uvedeny v *Tabulkách 6–10*.

Tabulka 6: Teploty krystalizace a tání získané z vyhodnocení DSC pro L-PPN v průběhu foto-degradace

	Doba expozice [hod]	T_c [°C]	$T_{m\alpha 1}$ [°C]	$T_{m\alpha 2}$ [°C]	$T_{m\beta 1}$ [°C]	$T_{m\beta 2}$ [°C]
L-PPN	0	124,7	165,6	-	150,5	143,0
	48	124,5	166,8	-	151,2	143,3
	84	124,5	166,4	-	150,8	143,0
	120	124,4	165,9	-	150,6	142,8
	156	124,1	165,6	-	149,3	142,3
	192	121,2	161,2	-	-	141,9
	228	119,2	159,2	-	-	141,5
	264	116,1	157,8	-	-	140,7
	300	113,6	157,2	-	-	140,7
	336	116,5	157,3	-	-	139,9
	372	109,7	155,0	-	-	139,3
	408	112,1	154,0	-	-	140,3
	444	108,7	151,6	-	-	139,6

Tabulka 7: Teploty krystalizace a tání získané z vyhodnocení DSC pro SM 1N v průběhu foto-degradace

	Doba expozice [hod]	T _c [°C]	T _{ma1} [°C]	T _{ma2} [°C]	T _{mβ1} [°C]	T _{mβ2} [°C]
SM 1N	0	125,3	166,2	169,0	144,6	-
	48	125,4	166,1	-	143,8	-
	84	125,2	167,3	-	144,4	-
	120	125,0	166,9	-	143,8	-
	156	123,7	164,2	-	142,8	-
	192	124,1	165,7	-	143,5	-
	228	119,5	158,2	159,7	142,3	-
	264	113,1	156,2	-	141,4	-
	300	112,5	155,8	-	141,3	-
	336	112,7	155,8	-	141,1	-
	372	109,9	153,9	-	140,3	-
	408	111,3	154,4	-	141,2	-
	444	109,6	153,8	-	-	-

Tabulka 8: Teploty krystalizace a tání získané z vyhodnocení DSC pro SM 5N v průběhu foto-degradace

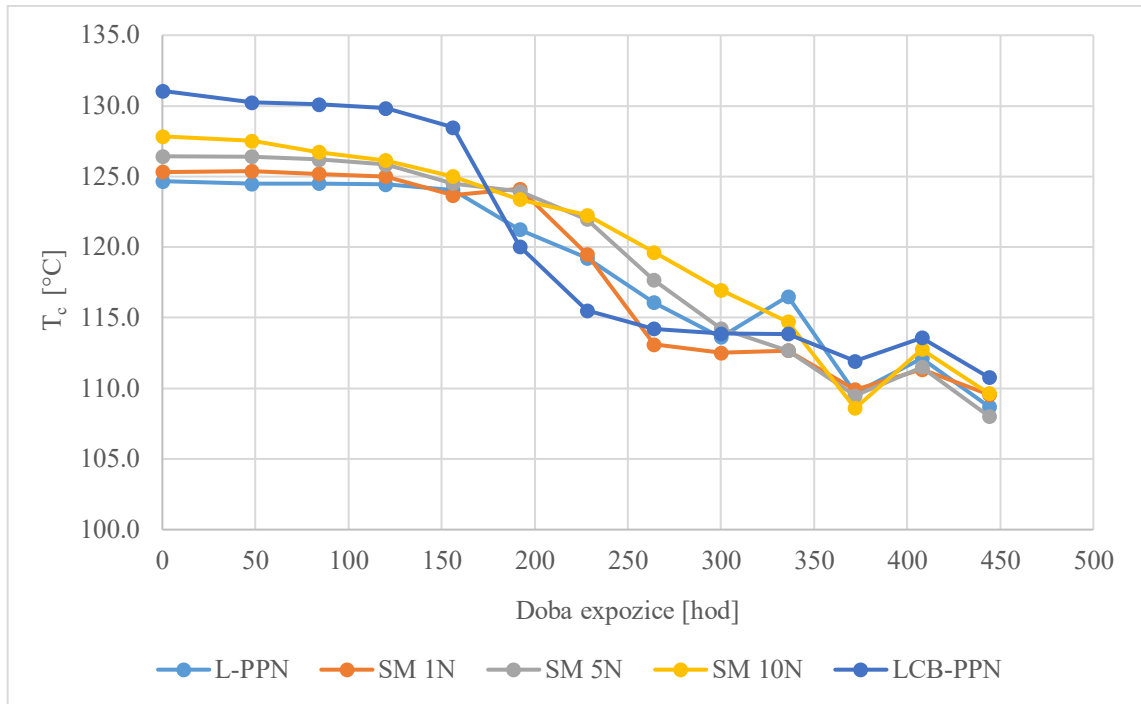
	Doba expozice [hod]	T _c [°C]	T _{ma1} [°C]	T _{ma2} [°C]	T _{mβ1} [°C]	T _{mβ2} [°C]
SM 5N	0	126,4	168,5	-	-	-
	48	126,4	166,7	-	-	-
	84	126,2	166,6	-	-	-
	120	125,8	167,5	-	-	-
	156	124,5	165,5	-	-	-
	192	123,9	163,5	-	-	-
	228	122,0	162,3	159,1	-	-
	264	117,7	156,9	-	-	-
	300	114,2	156,8	-	-	-
	336	112,7	155,1	-	-	-
	372	109,5	155,2	-	-	-
	408	111,5	152,8	-	-	-
	444	108,0	153,0	-	-	-

Tabulka 9: Teploty krystalizace a tání získané z vyhodnocení DSC pro SM 10N v průběhu foto-degradace

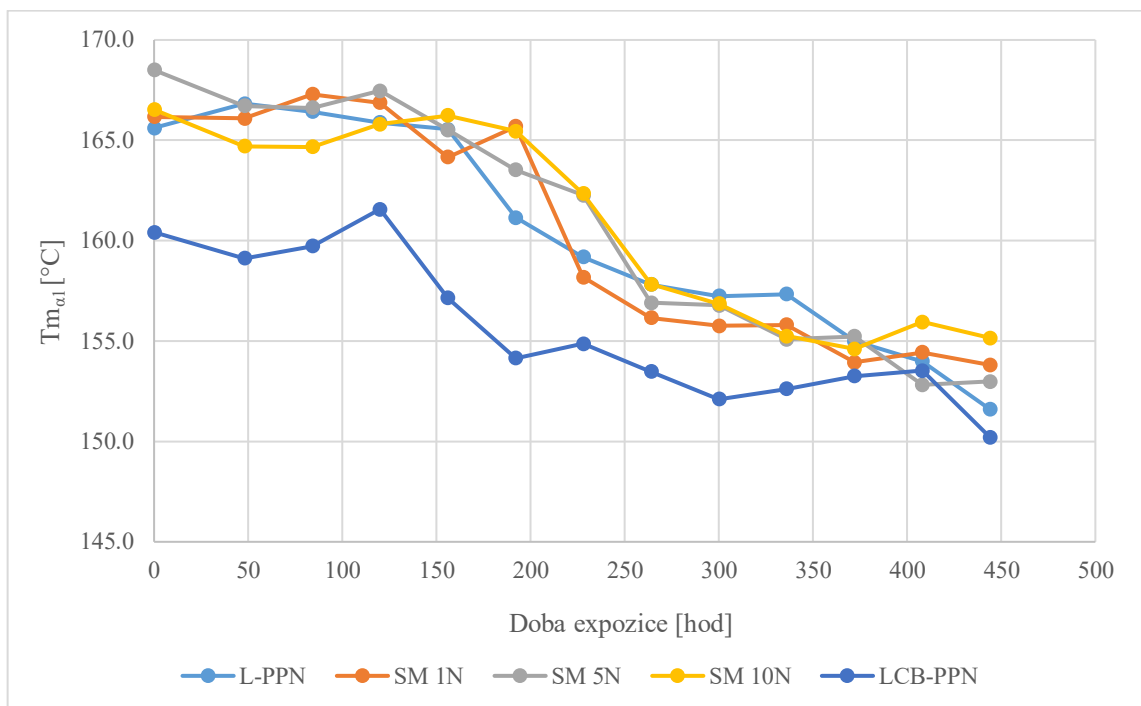
	Doba expozice [hod]	T _c [°C]	T _{ma1} [°C]	T _{ma2} [°C]	T _{mβ1} [°C]	T _{mβ2} [°C]
SM 10N	0	127,8	166,5	-	-	-
	48	127,5	164,7	-	-	-
	84	126,7	164,7	-	-	-
	120	126,1	165,8	-	-	-
	156	125,0	166,2	-	-	-
	192	123,4	165,5	-	-	-
	228	122,3	162,3	-	-	-
	264	119,6	157,8	160,9	-	-
	300	117,0	156,9	158,7	-	-
	336	114,7	155,2	-	-	-
	372	108,6	154,6	-	-	-
	408	112,8	156,0	-	-	-
	444	109,6	155,2	-	-	-

Tabulka 10: Teploty krystalizace a tání získané z vyhodnocení DSC pro LCB-PPN v průběhu foto-degradace

	Doba expozice [hod]	T _c [°C]	T _{ma1} [°C]	T _{ma2} [°C]	T _{mβ1} [°C]	T _{mβ2} [°C]
LCB-PPN	0	131,1	160,4	-	140,3	-
	48	130,2	159,1	-	139,5	-
	84	130,1	159,7	-	139,8	-
	120	129,8	161,6	-	140,0	-
	156	128,5	157,1	-	139,2	-
	192	120,0	154,1	158,3	139,1	-
	228	115,5	154,9	158,1	138,6	-
	264	114,2	153,5	-	138,0	-
	300	113,9	152,1	155,8	136,8	-
	336	113,9	152,6	-	136,7	-
	372	111,9	153,3	-	137,5	-
	408	113,6	153,5	-	137,1	-
	444	110,8	150,2	-	135,0	-



Obrázek 29: Závislost teploty krystalizace na době expozice



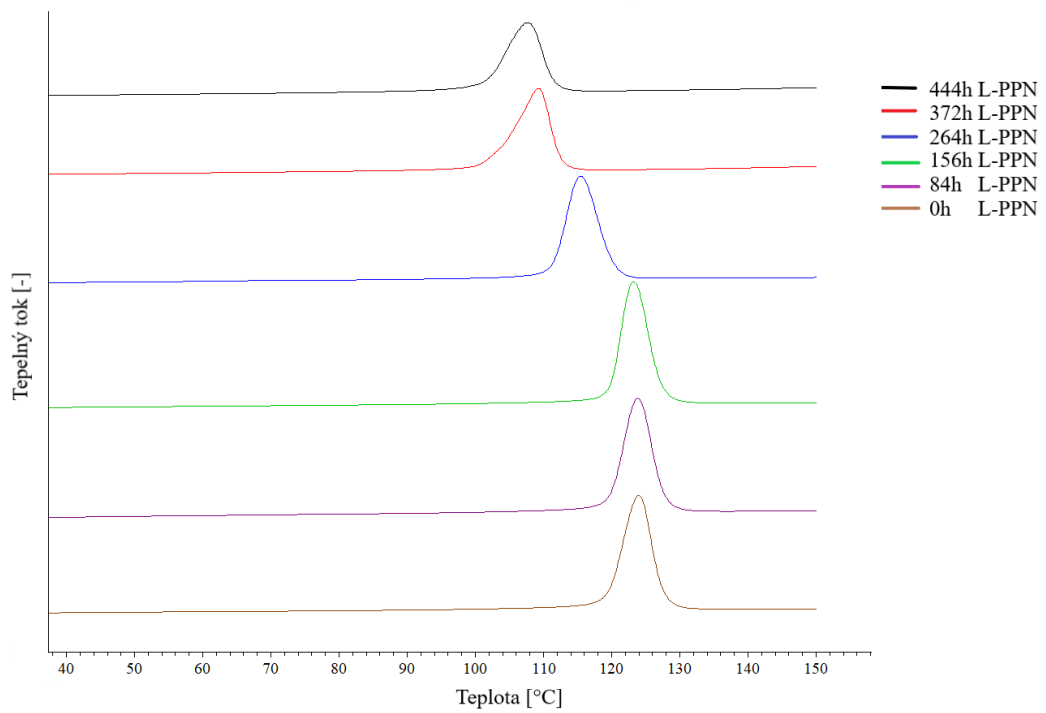
Obrázek 30: Závislost teploty tání α -fáze na době expozice

6.3.1 Vyhodnocení T_c

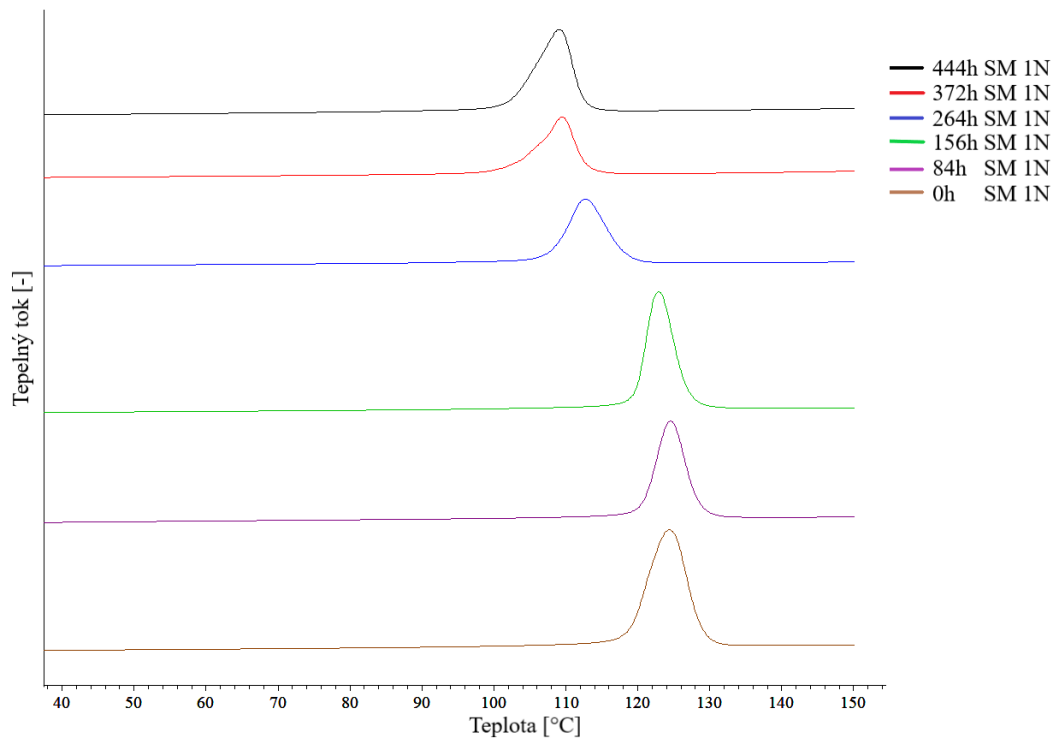
Křivky průběhu krystalizace jsou zobrazeny na *Obrázcích 31–35*. Pro větší přehlednost jsou uvedeny křivky pouze pro časy foto-degradace 0, 84, 156, 264, 372 a 444 hodin. Teplotu krystalizace lze vyhodnotit z maxima krystalizačního píku. Před zahájením foto-degradace vykazoval nejvyšší T_c materiál LCB-PPN a to 131,1 °C, a naopak nejnižší T_c vykazoval materiál L-PPN s hodnotou 124,7 °C. Tento výsledek lze přisoudit obsahu dlouhých větví právě ve zmiňovaném LCB-PPN, které mají schopnost krystalizaci urychlit.

Vliv foto-degradace na krystalizační teplotu lze hodnotit z *Obrázku 29*. Na křivkách z tohoto grafu lze pozorovat trend postupně klesající T_c . Z počátku se T_c snižuje velmi pomalu a hodnoty T_c směsí s označením SM 1N, SM 5N a SM 10N se nacházejí mezi hodnotami L-PPN a LCB-PPN, což je očekávaný stav. Po 156 hodinách ozařování však dochází k prudšímu poklesu T_c , a to hlavně u materiálů L-PPN a LCB-PPN. Tento pokles lze přisoudit projevu degradace ve větším měřítku. Zajímavou křivkou se jeví křivka materiálu SM 10N. U této křivky dochází k pozvolnému klesání oproti ostatním křivkám. Po 372 hodinách ozařování lze vidět u všech materiálů podobný pokles a následný nárůst po 408 hodinách. Tento nárůst mohl vzniknout v důsledku odebrání vzorku z místa, kde materiál nebyl dostatečně degradován.

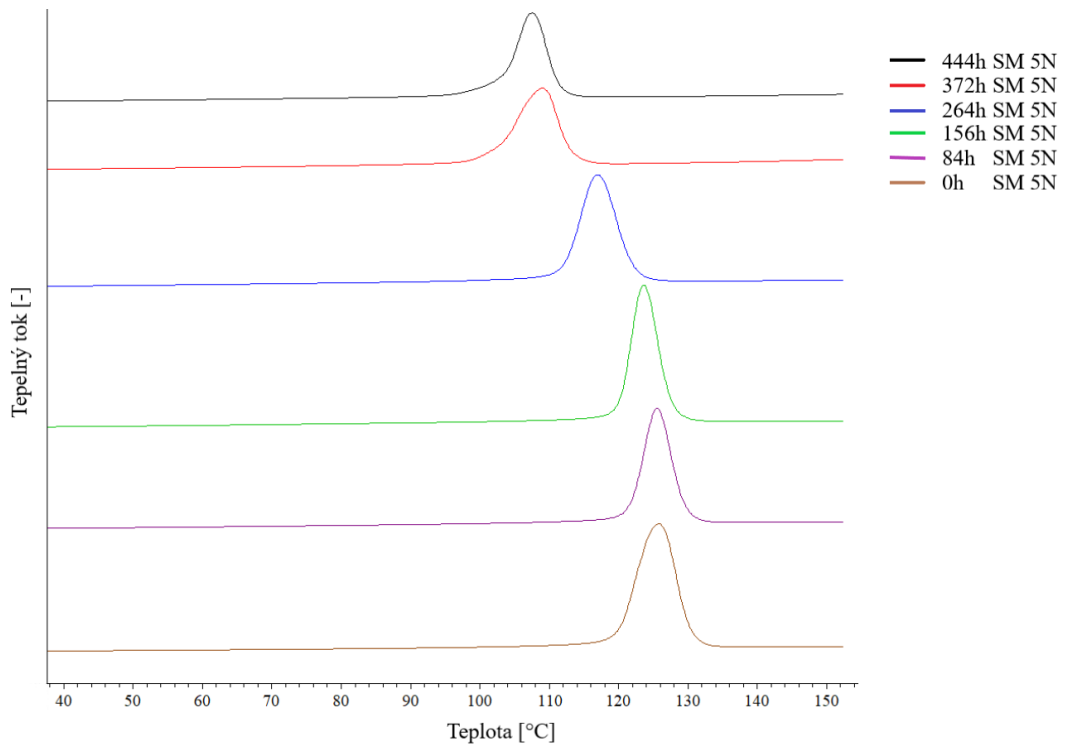
Z *Obrázků 31-35* lze vidět vývoj krystalizačních píků. Se zvyšující se dobou degradace dochází ve všech případech k postupnému snížení jejich maxim a posunu k nižším teplotám. Pokles T_c lze přisoudit nepravidelnostem v řetězci polymeru vzniklé právě vlivem UV-záření. [41] Nejvyšší pokles T_c vlivem foto-degradace proběhl u materiálu LCB-PPN, a to celkově o 15,5 %. Ve výsledku lze konstatovat, že s rostoucím obsahem LCB-PP ve směsi roste celkové snížení T_c vlivem foto-degradace.



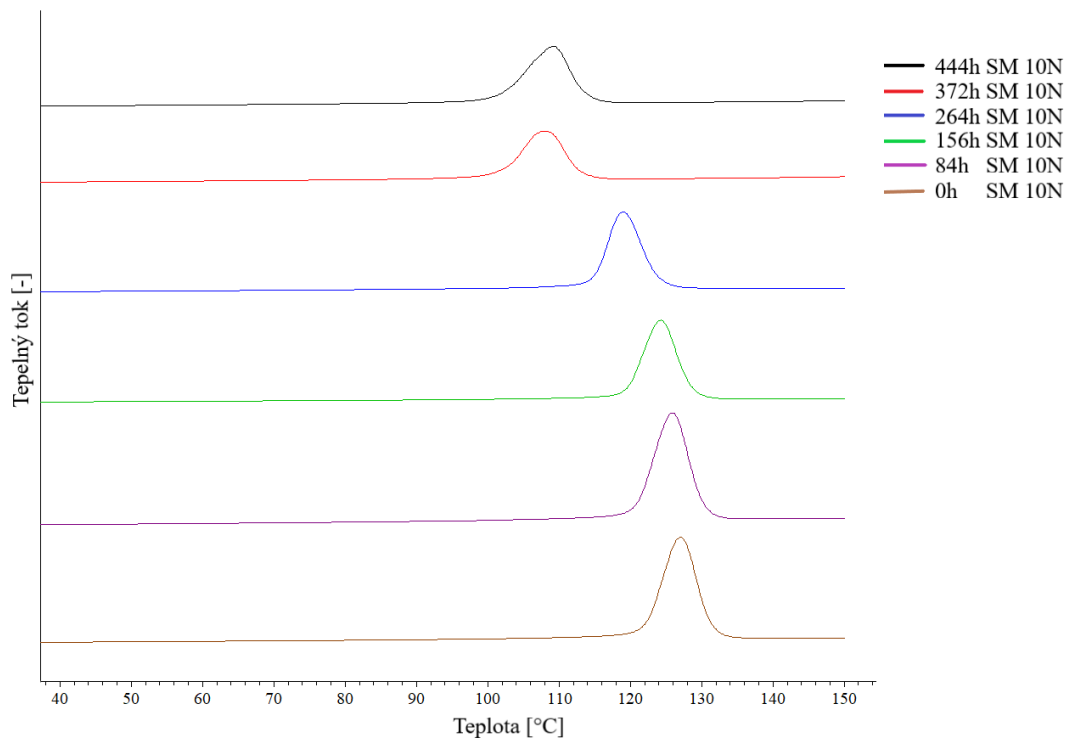
Obrázek 31: Srovnání křivek teplot krystalizace z DSC dle doby expozice pro materiál L-PPN



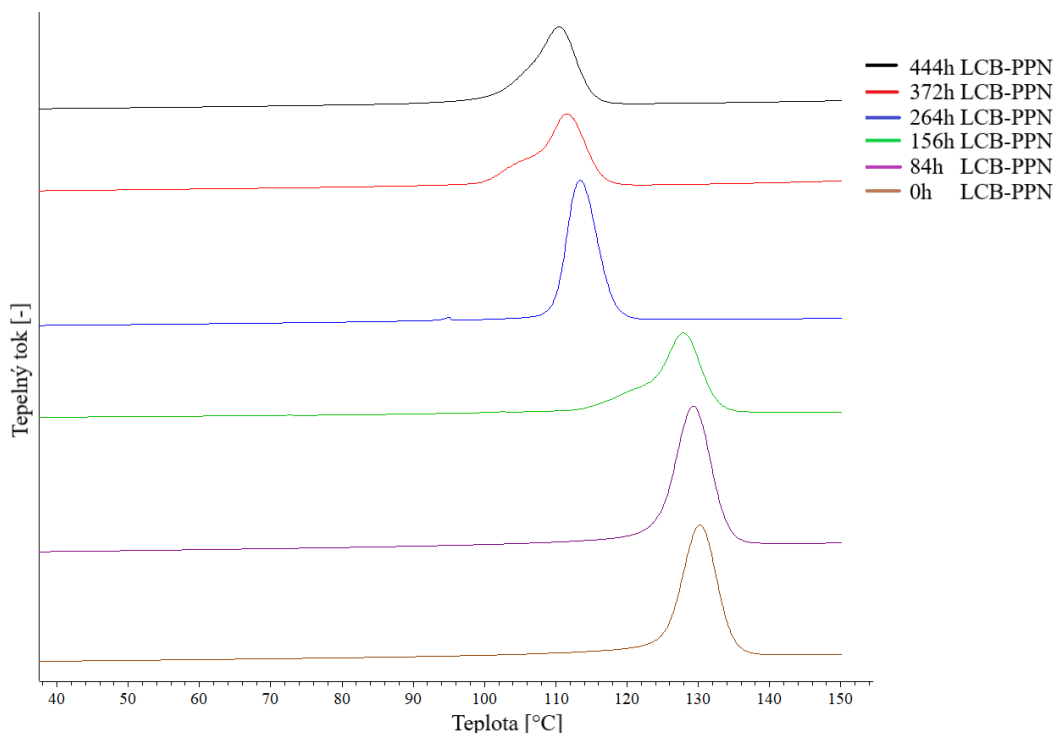
Obrázek 32: Srovnání křivek teplot krystalizace z DSC dle doby expozice pro materiál SM 1N



Obrázek 33: Srovnání křivek teplot krystalizace z DSC dle doby expozice pro materiál SM 5N



Obrázek 34: Srovnání křivek teplot krystalizace z DSC dle doby expozice pro materiál SM 10N



Obrázek 35: Srovnání křivek teplot krystalizace z DSC dle doby expozice pro materiál LCB-PPN

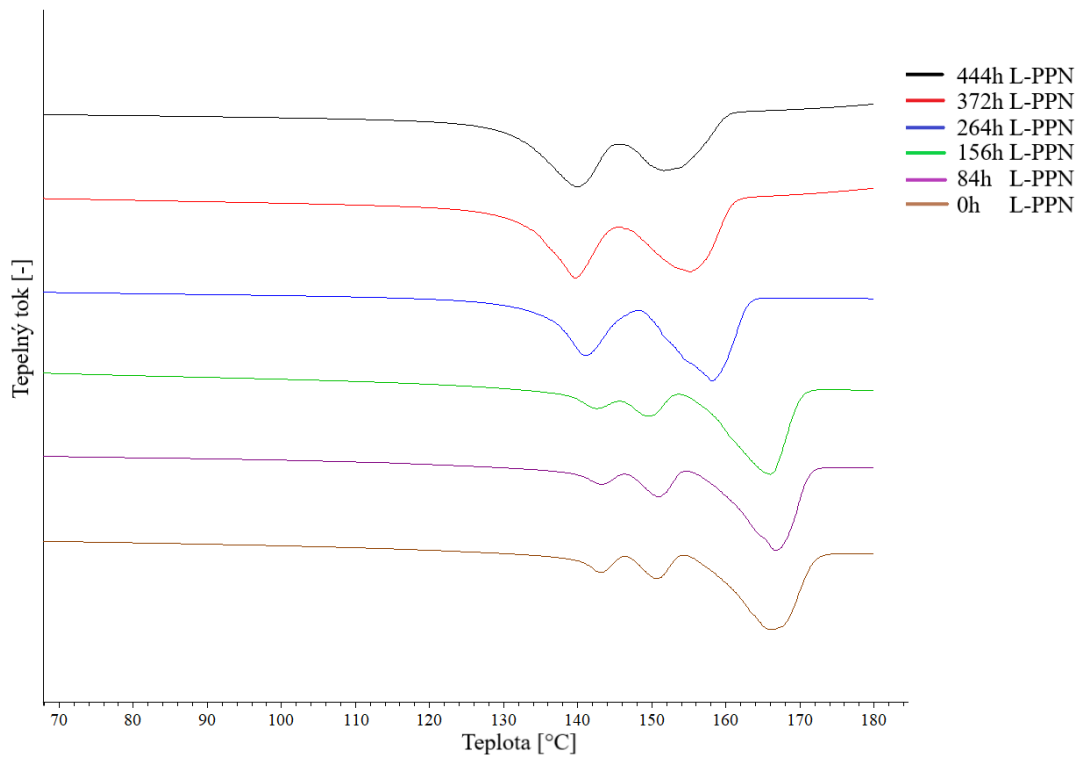
6.3.2 Vyhodnocení T_m

Křivky průběhu tání jsou zobrazeny na *Obrázcích 36–40*. Pro větší přehlednost jsou uvedeny křivky pouze pro časy foto-degradace 0, 84, 156, 264, 372 a 444 hodin. Teplotu tání lze vyhodnotit z maxima píku tání materiálu. Na první pohled lze vidět, že v *Obrázcích 36, 37* se nachází více píků. Přítomnost více píků tání je důsledkem obsahu více fází v materiálu. V tomto případě se jedná o přítomnost α -fáze a β -fáze v materiálu. Charakteristická T_m α -fáze je okolo 165 °C oproti tomu T_m β -fáze se pohybuje okolo 155 °C. [10] Vyhodnocením z DSC nebyl v materiálech SM 5N a SM 10N obsah β -fáze potvrzen.

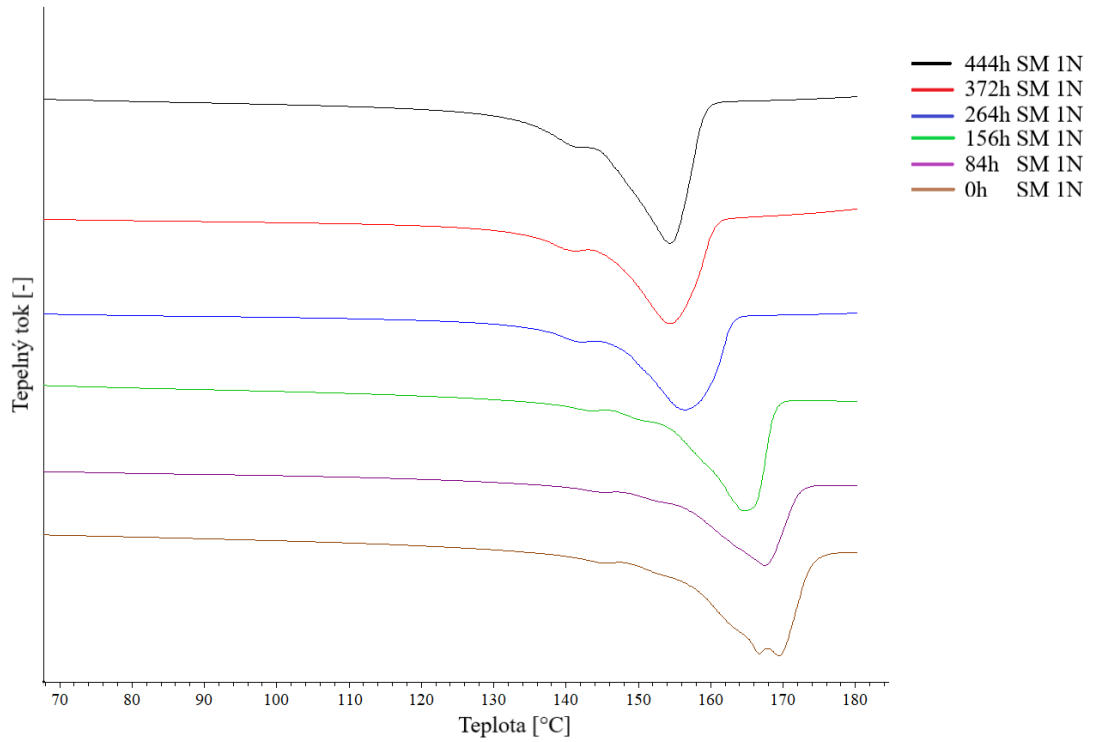
Vlivem ozařování došlo u všech materiálů ke snížení T_m α -fáze i β -fáze, což je patrné z *Tabulek 6–10* a taky z *Obrázku 30*. Z grafu uvedeném na *Obrázku 30* je pozorován skok k nižším teplotám tání α -fáze až po 156 hodinách ozařování. Lze tedy vyvodit, že k většímu účinku degradace došlo právě po 156 hodinách ozařování. Zajímavým faktem je, že křivky směsí SM 1N, SM 5N a SM 10N se podobají křivce pro L-PPN a nenachází se mezi čistým L-PPN a LCB-PPN jak by se očekávalo. Množství přidaného LCB-PP do směsí očividně nebylo dostatečné a projevila se spíše přítomnost L-PP ve směsi.

Vyhodnocením z DSC nebyl v materiálech SM 5N a SM 10N obsah β -fáze potvrzen.

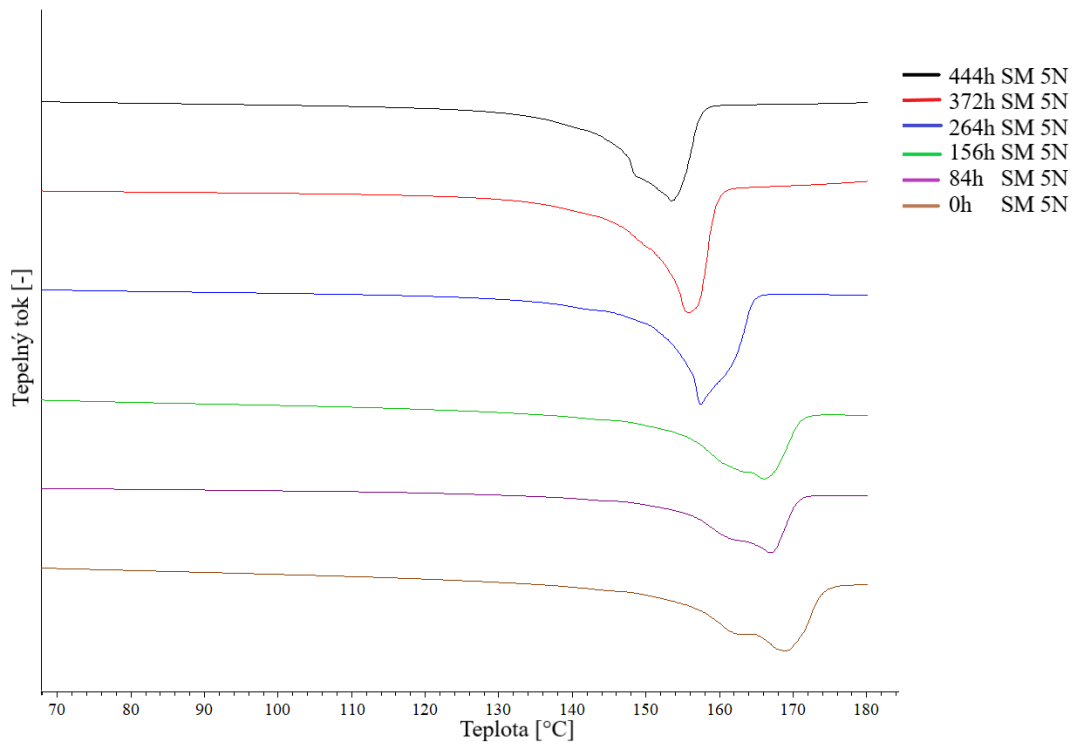
Avšak u materiálů L-PPN, SM 1N a LCB-PPN byl u β -fáze detekován pokles T_m o přibližně 5 °C. Naopak u α -fáze došlo k výraznějšímu poklesu T_m u všech materiálů. V případě SM 5N došlo poklesu až o 15,5 °C.



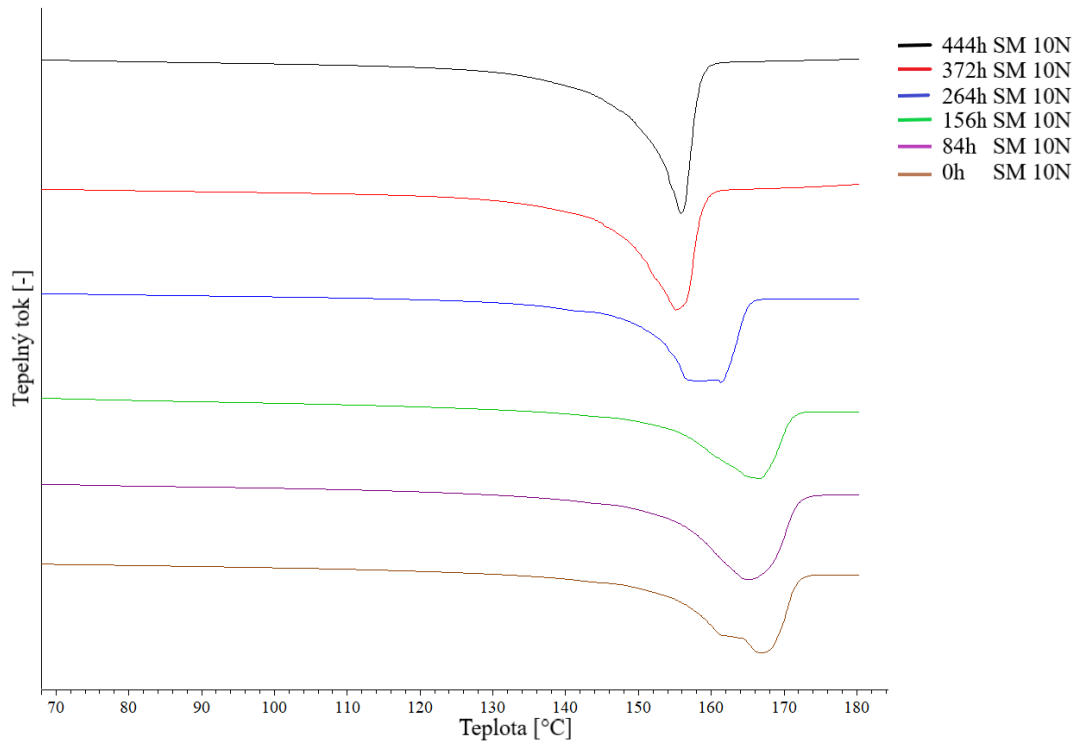
Obrázek 36: Srovnání křivek teplot prvního tání z DSC dle doby expozice pro materiál L-PPN



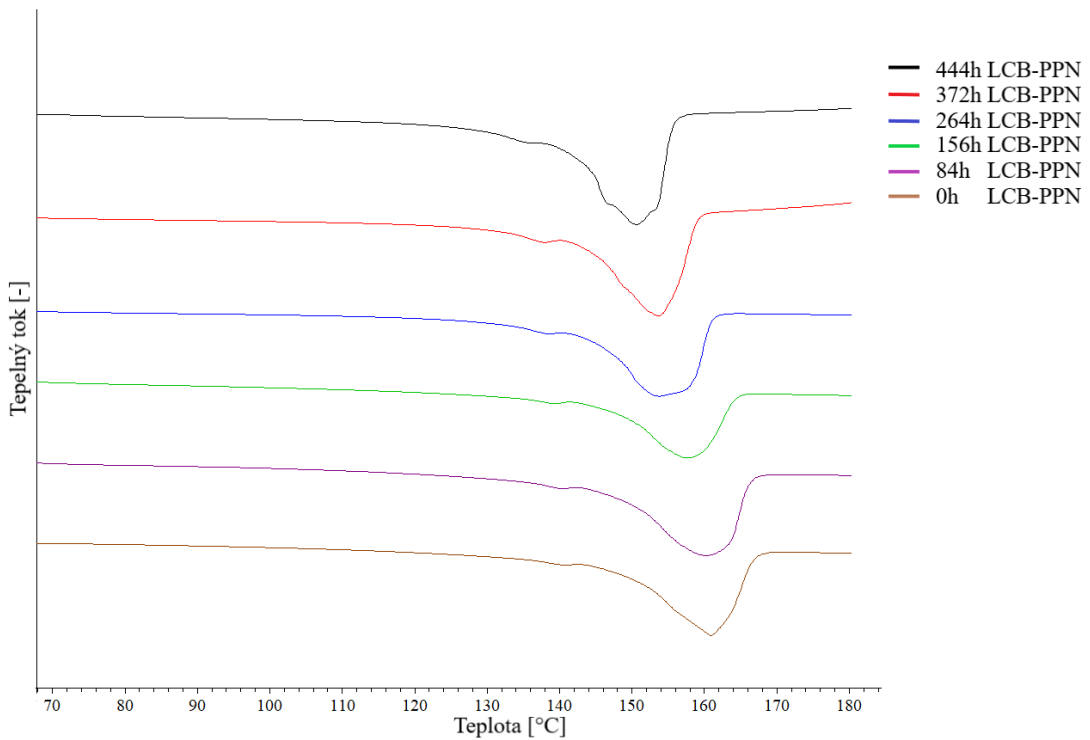
Obrázek 37: Srovnání křivek teplot prvního tání z DSC dle doby expozice pro materiál SM 1N



Obrázek 38: Srovnání křivek teplot prvního tání z DSC dle doby expozice pro materiál SM 5N



Obrázek 39: Srovnání křivek teplot prvního tání z DSC dle doby expozice pro materiál SM 10N



Obrázek 40: Srovnání křivek teplot prvního tání z DSC dle doby expozice pro materiál LCB-PPN

6.3.3 Rekrytalizace

V průběhu prvního tání, uvedeného na *Obrázcích 36–40*, lze pozorovat v několika případech rekrytalizaci polymorfni fáze. V případě materiálu L-PPN byla před ozařováním a v časech ozařování 48–156 hodin detekována rekrytalizace β -fáze, kdy se teplota tání rekrytalizované fáze snížila v průměru o 7–8 °C.

U materiálu SM 1N se rekrytalizace objevila v případě α -fáze, a to v časech po 0 a 228 hodinách ozařování. Oproti L-PPN zde došlo k mírnému nárůstu teploty tání a to o 2–3 °C. U materiálu SM 5N došlo k rekrytalizaci α -fáze pouze v jednom případě a to po 228 hodinách ozařování. V případě SM 10N byla tato reakce pozorována po časech ozařování 264 a 300 hodin, kdy došlo k mírnému nárůstu teploty tání α -fáze o cca 2 °C.

U LCB-PPN byla detekována rekrytalizace v časech ozařování 192, 228 a 300 hodin, kdy taktéž došlo k nárůstu teplot tání α -fáze a to o 3–4 °C.

6.4 Vyhodnocení WAXD

Pomocí měření metodou WAXD byly získány informace o morfologii zkoumaných materiálů. Krystalinita byla stanovena v programu X'Pert HighScore. Naměřená křivka vzorku se po odečtení vzduchového pozadí proložila křivkou obsahu amorfni fáze a následně byla vypočtena hodnota krystalinity. Hodnoty krystalinity jednotlivých materiálů jsou uvedeny v *Tabulce 11*.

Pro charakterizaci krystalické struktury je zapotřebí v programu označit píky charakteristické pro α -fázi a β -fázi či γ -fázi, pokud je přítomna. Píky charakterizující α -fázi se objevují při úhlech 2Θ : 14,2 °, 17,0 °, 18,8 °. Přítomnost β -fáze charakterizuje pík pouze při úhlu 2Θ : 16,2 °. Pokud je přítomna γ -fáze charakterizují ji píky při úhlech 2Θ : 14,2 °, 17,0 °, 20,05 °, kdy první dva úhly jsou sdíleny s α -fází. Výpočet obsahu fází vychází z Turner-Jones rovnic. [40]

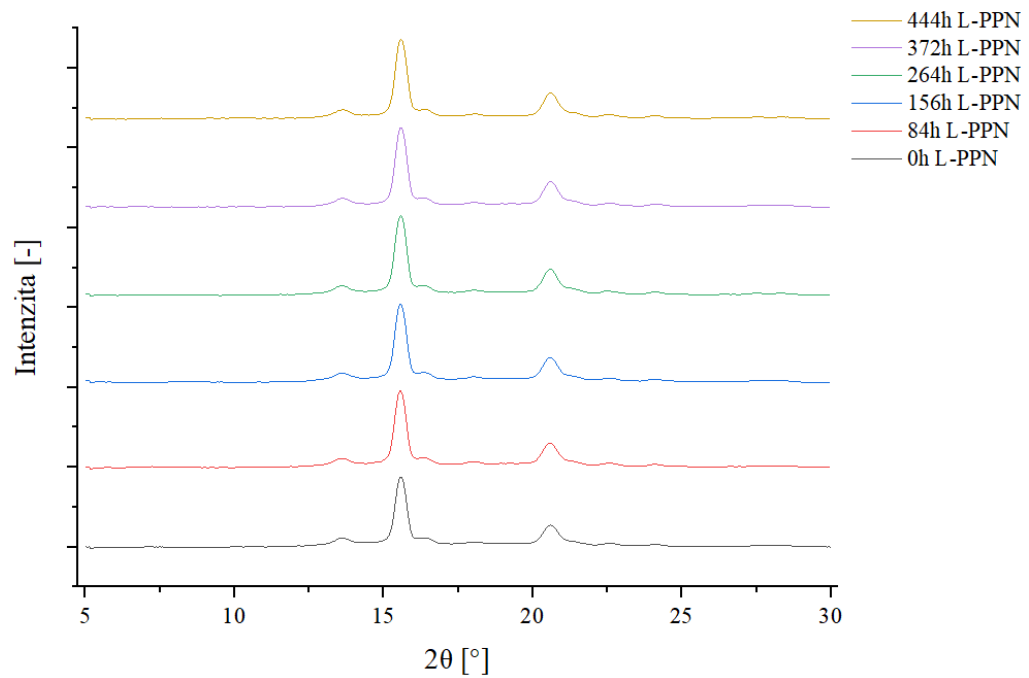
Jedná-li se o dvoufázový systém, sestávající se z α -fáze a β -fáze, lze obsah β -fáze vypočítat podle rovnice (15): [40]

$$K_{\beta} = \frac{H_{\beta}}{H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3} + H_{\beta}} \quad (15)$$

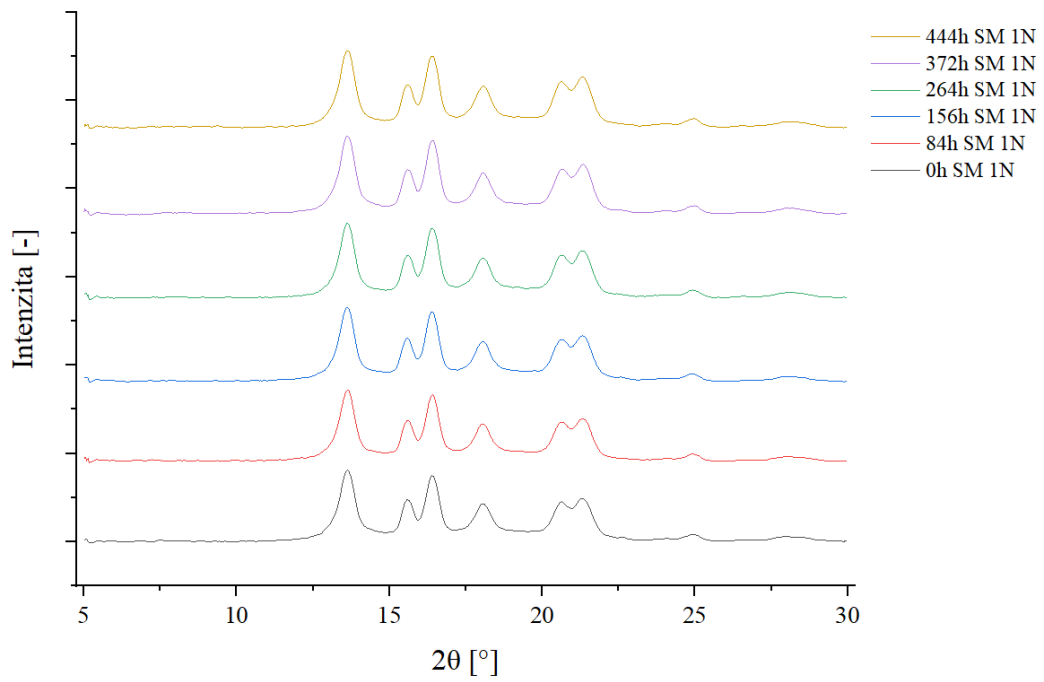
kde $H_{\alpha 1}$, $H_{\alpha 2}$, $H_{\alpha 3}$ jsou odrazové intenzity, po řadě odpovídající úhlům $2\Theta = 14,2$ °, $17,0$ °

a $18,8^\circ$ a H_β je odrazová intenzita odpovídající úhlu $2\Theta = 16,2^\circ$. Pro výpočet α -fáze pak lze použít rovnici (16):

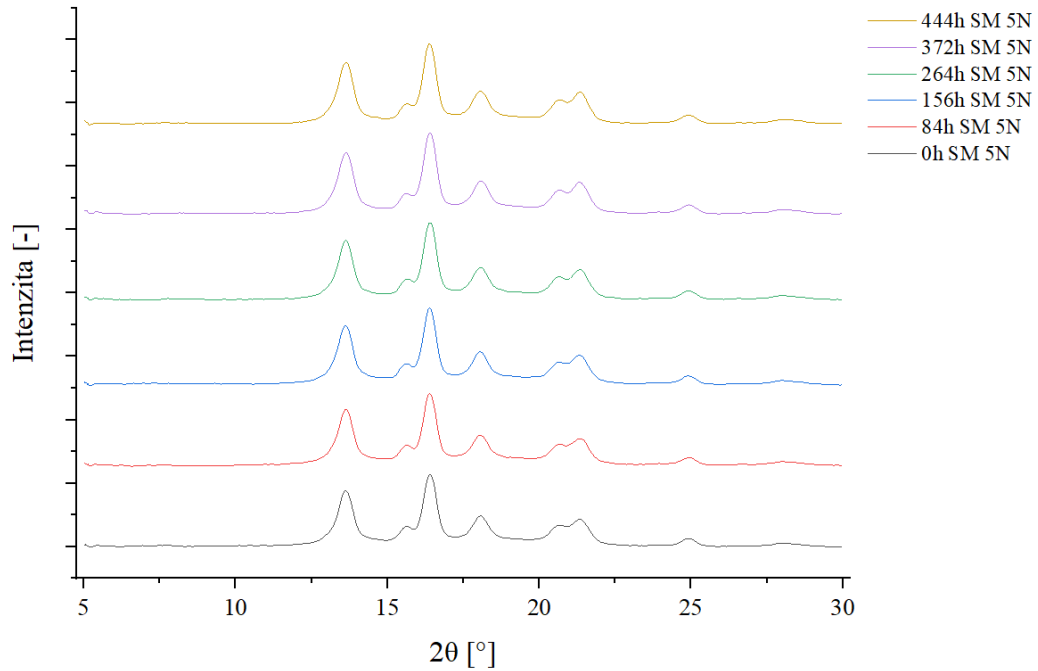
$$K_\alpha = 1 - K_\beta \quad (16)$$



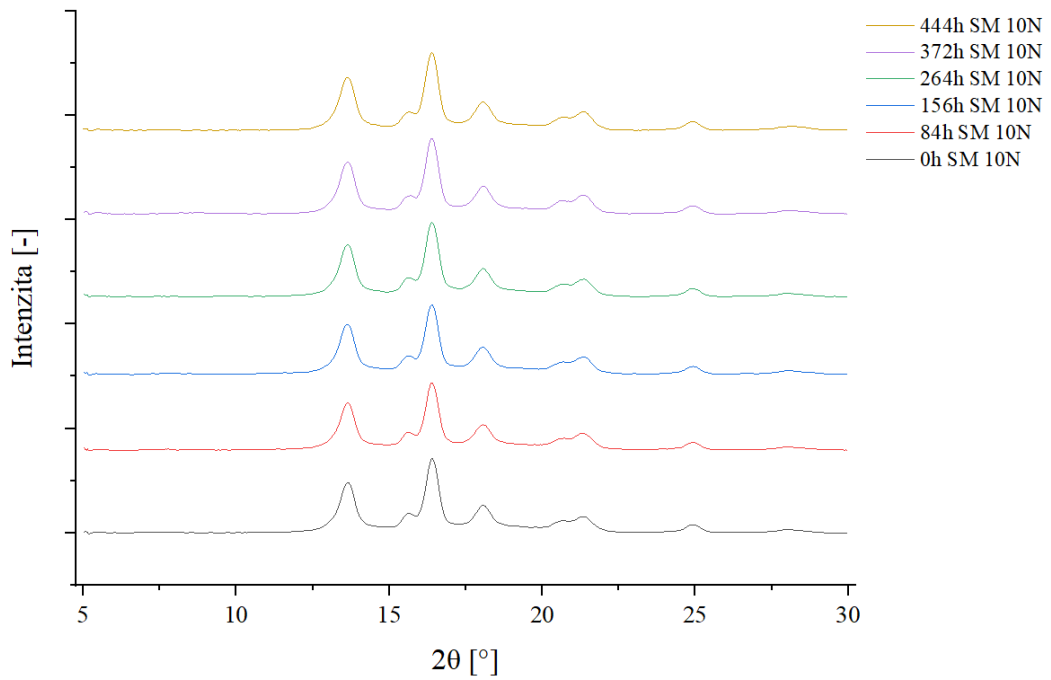
Obrázek 41: Difraktogramy materiálu L-PPN v průběhu foto-degradace



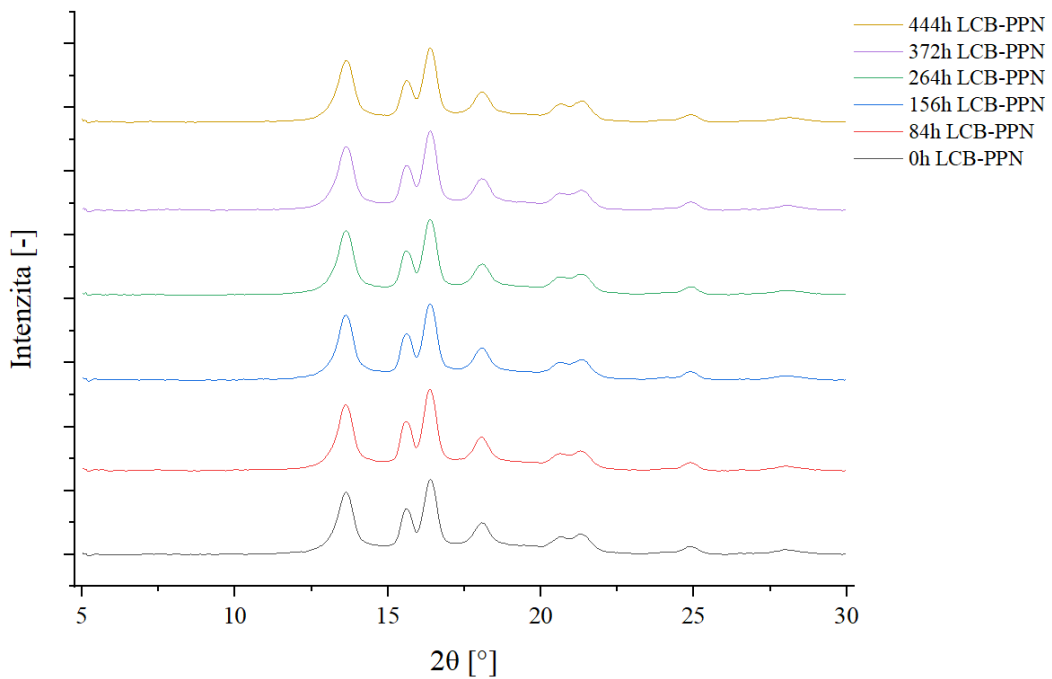
Obrázek 42: Difraktogramy materiálu SM 1N v průběhu foto-degradace



Obrázek 43: Difraktogramy materiálu SM 5N v průběhu foto-degradace



Obrázek 44: Difraktogramy materiálu SM 10N v průběhu foto-degradace

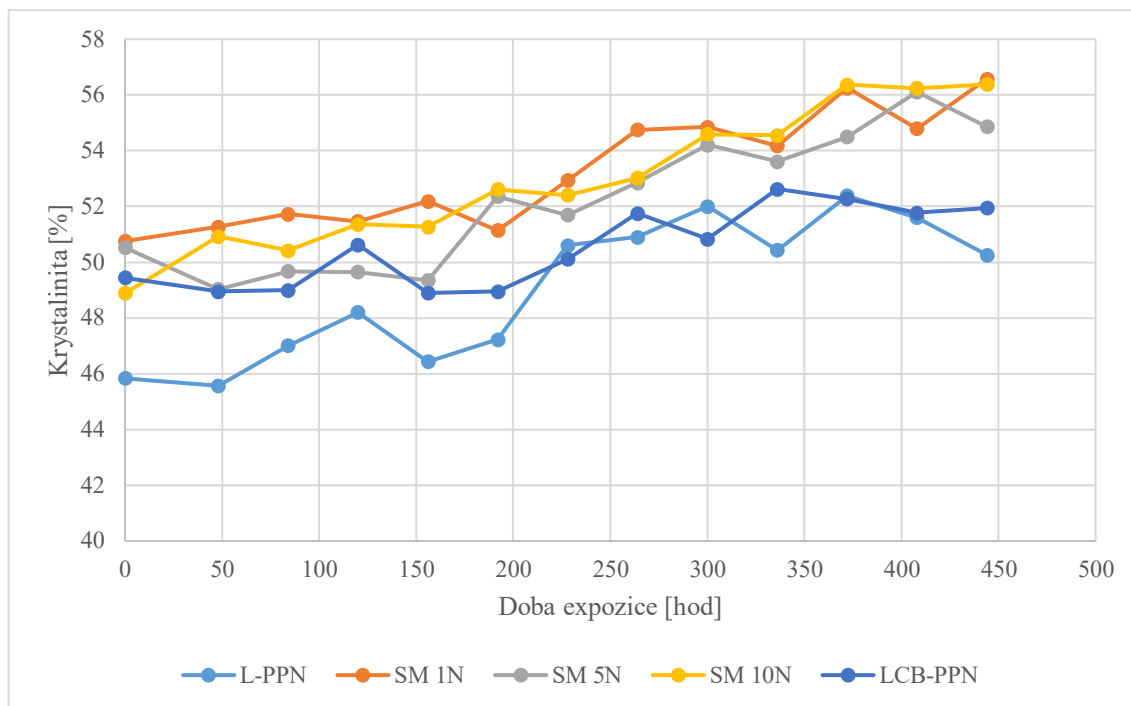


Obrázek 45: Difraktogramy materiálu LCB-PPN v průběhu foto-degradace

Z *Tabulky 11* vyplývá, že nejvyšší krystalinity dosahuje materiál SM 1N a to 57 %. Naopak nejnižší hodnotu krystalinity projevuje materiál L-PPN. S postupným ozařováním lze vidět, že dochází k mírnému nárůstu krystalinity u všech materiálů, což potvrzuje i *Obrázek 46*. Postupný nárůst a pokles krystalinity by mohl být způsoben rekrystalizačními reakcemi v materiálu, kdy například u L-PPN po délce ozařování 120 hodin mohla být krystalická struktura dokonalejší, lépe uspořádaná, a naopak po 156 hodinách mohly být krystaly méně dokonalé. Jelikož je ale trend křivek z *Obrázku 46* rostoucí, může být důvodem nárůstu krystalinity pozitivní účinek UV záření na krystaly ve smyslu zvětšování a vylepšování tvaru krystalů anebo růstem krystalitů v amorfní oblasti materiálu. [41]

Tabulka 11: Krystalinita materiálů stanovená z měření WAXD

Doba expozice [hod]	Krystalinita [%]				
	LPP-N	SM 1N	SM 5N	SM 10N	LCB-PPN
0	46	51	51	49	49
48	46	51	49	51	49
84	47	52	50	50	49
120	48	51	50	51	51
156	46	52	49	51	49
192	47	51	52	53	49
228	51	53	52	52	50
264	51	55	53	53	52
300	52	55	54	55	51
336	50	54	54	55	53
372	52	56	55	56	52
408	52	55	56	56	52
444	50	57	55	56	52



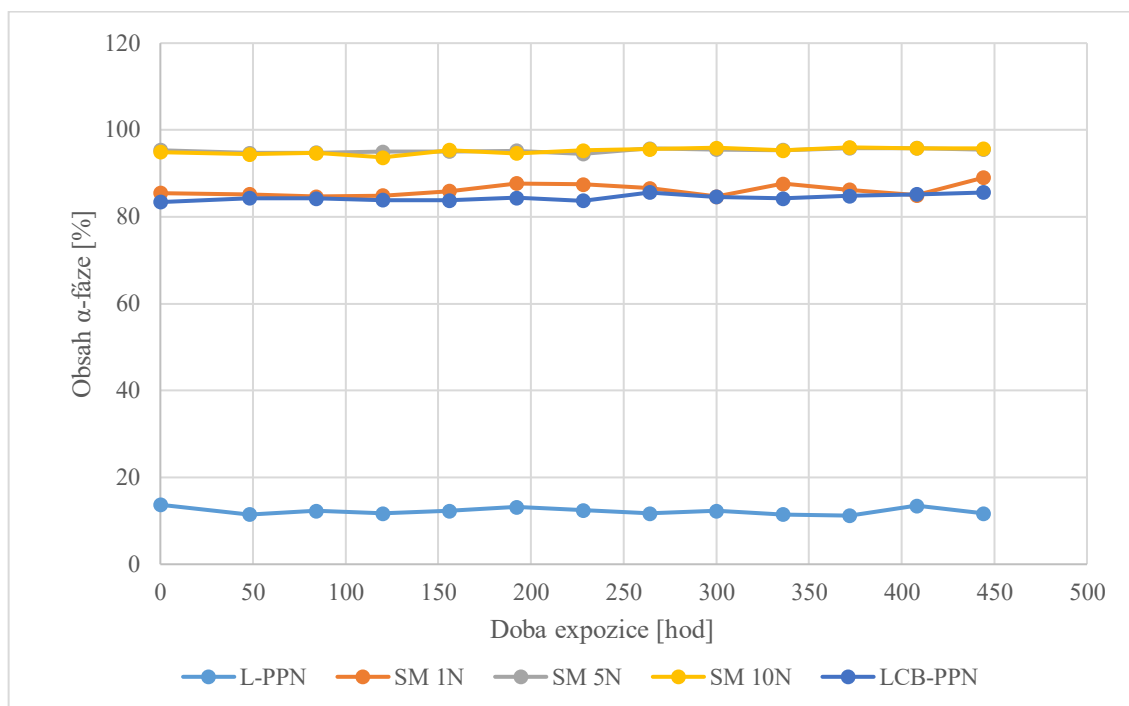
Obrázek 46: Změny krystalinity materiálů v závislosti na době expozice

S využitím rovnic 15 a 16 byly vypočteny obsahy α -fáze a β -fáze v jednotlivých materiálech s postupnou degradací a byly vloženy do *Tabulky 12 a 13*. Na *Obrázcích 41–45* se nachází difraktogramy jednotlivých materiálů v průběhu ozařování. Jsou zde vidět píky charakteristické jak pro α -fázi tak i pro β -fázi. Obsah fází se v jednotlivých materiálech významně liší. Zatímco L-PPN obsahuje vysoké množství β -fáze a to téměř 90 %, materiál LCB-PPN obsahuje přibližně 16 %. V případě směsí SM 5N a SM 10N se obsah jednotlivých fází téměř rovná. Dále lze s jistotou konstatovat, že vliv UV záření na polymorfni složení je zanedbatelný, protože jak vyplývá z *Obrázku 47 a 48*, obsah zůstává po celou dobu ozařování téměř stejný.

Zajímavým jevem je nepřítomnost γ -fáze v materiálu LCB-PPN, kde se běžně nachází. Z difraktogramů je patrná tato nepřítomnost, jelikož se na úhlu $20,05^\circ$ pík pro γ -fázi nenachází. Tento výsledek může být způsoben výrobní technologií a procesními podmínkami, či přítomností β -nukleačního činidla obsaženého ve směsi. Obadal [41] ve své práci zaměřené na foto-degradaci nukleovaných PP, taktéž zkoumal polymorfni složení po ozařování a uvedl, že nebyla za pomoci metody WAXD nebyla zjištěna přítomnost γ -fáze v materiálu.

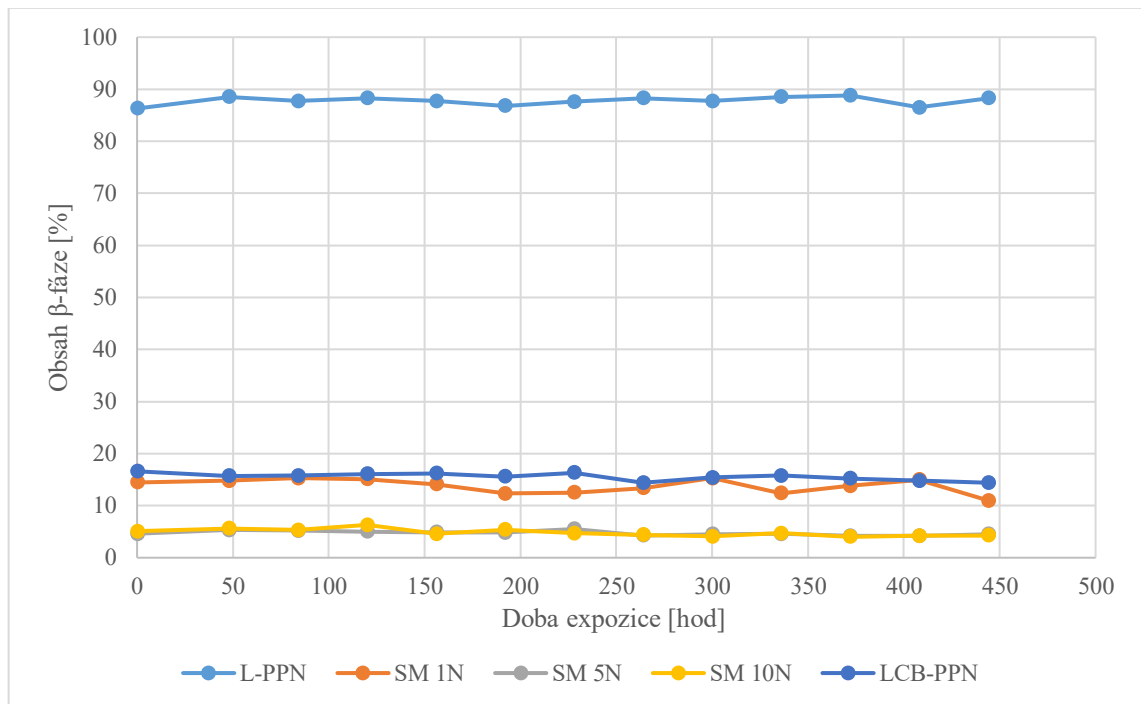
Tabulka 12: Vypočtený obsah α -fáze v jednotlivých materiálech

Doba expozice [hod]	Obsah α -fáze [%]				
	L-PPN	SM 1N	SM 5N	SM 10N	LCB-PPN
0	13,7	85,5	95,4	94,9	83,4
48	11,5	85,2	94,7	94,4	84,3
84	12,3	84,7	94,8	94,7	84,2
120	11,7	84,9	95,0	93,7	83,9
156	12,3	85,9	95,1	95,4	83,8
192	13,2	87,7	95,2	94,6	84,4
228	12,4	87,5	94,5	95,3	83,7
264	11,7	86,6	95,7	95,6	85,6
300	12,3	84,7	95,5	95,9	84,6
336	11,5	87,6	95,4	95,3	84,2
372	11,2	86,2	95,8	96,0	84,8
408	13,5	85,0	95,8	95,8	85,2
444	11,7	89,0	95,5	95,7	85,6

Obrázek 47: Obsah α -fáze jednotlivých materiálů v závislosti na době expozice

Tabulka 13: Vypočtený obsah β -fáze jednotlivých materiálů

Doba expozice [hod]	Obsah β -fáze [%]				
	L-PPN	SM 1N	SM 5N	SM 10N	LCB-PPN
0	86,3	14,5	4,6	5,1	16,6
48	88,5	14,8	5,3	5,6	15,7
84	87,7	15,3	5,2	5,3	15,8
120	88,3	15,1	5,0	6,3	16,1
156	87,7	14,1	4,9	4,6	16,2
192	86,8	12,3	4,8	5,4	15,6
228	87,6	12,5	5,5	4,7	16,3
264	88,3	13,4	4,3	4,4	14,4
300	87,7	15,3	4,5	4,1	15,4
336	88,5	12,4	4,6	4,7	15,8
372	88,8	13,8	4,2	4,0	15,2
408	86,5	15,0	4,2	4,2	14,8
444	88,3	11,0	4,5	4,3	14,4

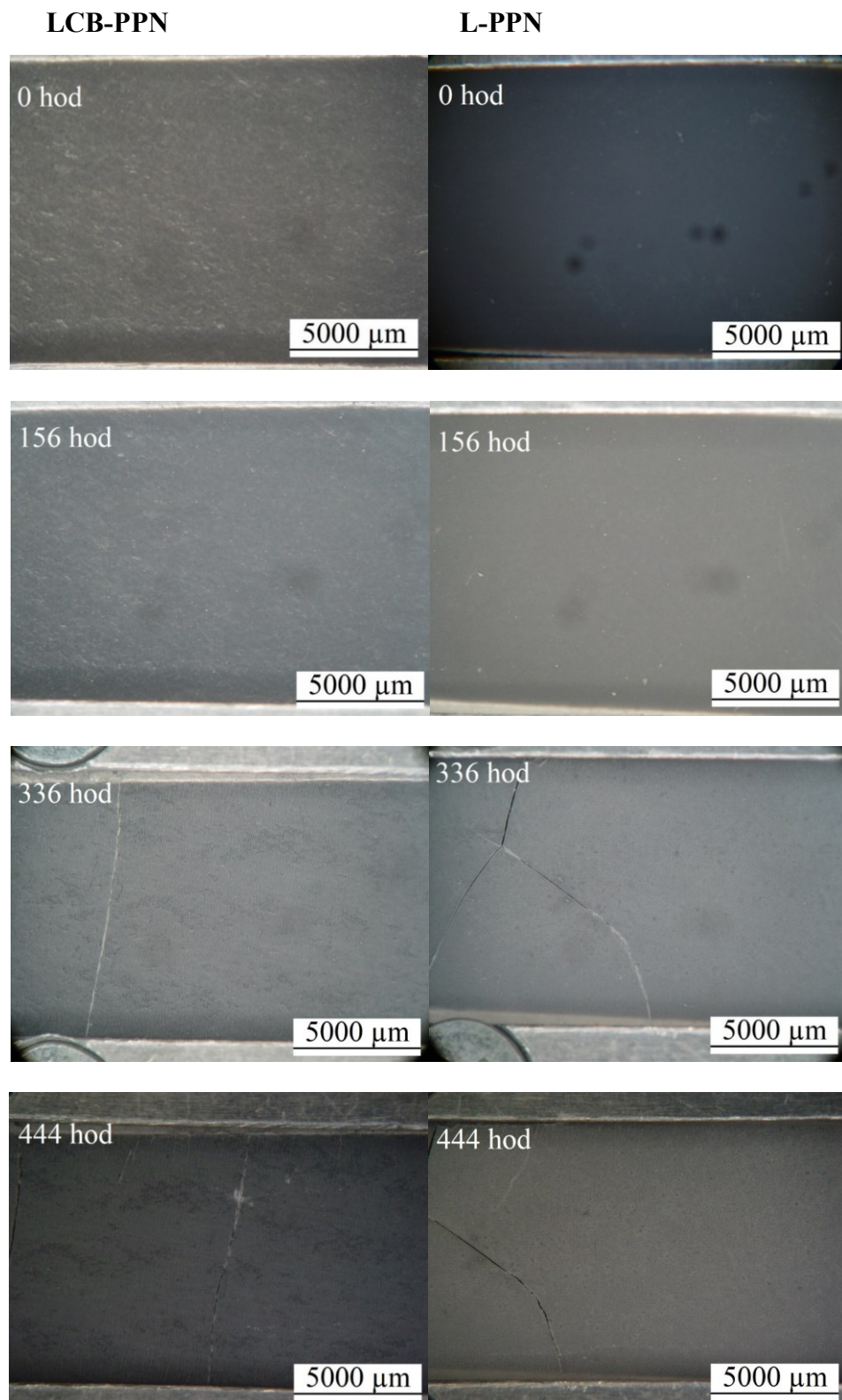
Obrázek 48: Obsah β -fáze v závislosti na době expozice

6.5 Vyhodnocení stereomikroskopie

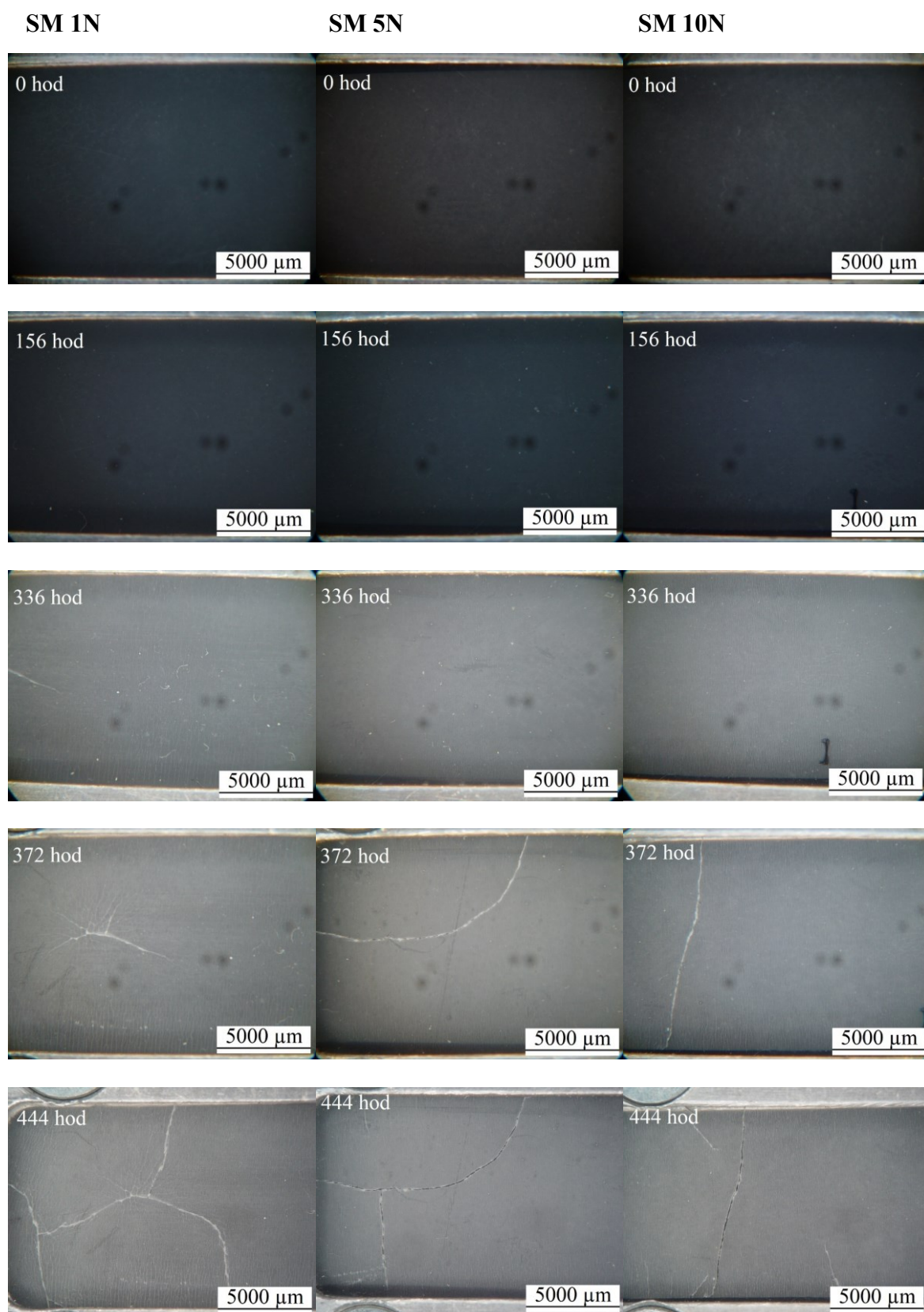
Za pomoci stereomikroskopu s připojeným fotoaparátém byly pořízeny fotografie povrchů jednotlivých materiálů v průběhu degradace. Pro vyhodnocení byly vybrány časy degradace 0, 156, 336 a 444 hodin pro LCB-PPN a L-PPN a 0, 156, 336, 372 a 444 hodin pro SM 1N, SM 5N a SM 10N. Tyto snímky jsou zobrazeny na *Obrázcích 49 a 50*. Před začátkem ozařování je povrch všech vzorků hladký a bez poruch. U LCB-PPN se povrch může jevit poškozený už od počátku, avšak tato struktura povrchu vznikla již při přípravě fólie.

Vznik trhlin a poruch na povrchu vzorků se lišil v závislosti na době degradace. V případě LCB-PPN započaly vznikat miniaturní trhlinky v čase ozařování 300 hodin. U L-PPN vznik trhlin začal již v čase ozařování 264 hodin. U materiálů SM 1N, SM 5N a SM 10N se první trhlinky objevují po délce ozařování 336 hodin.

Makroskopické trhliny u materiálů LCB-PPN a L-PPN se objevily při délce ozařování 336 hodin. U materiálů SM 1N, SM 5N a SM 10N se objevily po době ozařování 372 hodin. S rostoucím časem ozařování se trhliny a poruchy stávají markantnějšími. Místa vzniku trhlin pak značí slabá místa materiálu obvykle vznikající při zpracování.



Obrázek 49: Snímky povrchů materiálů LCB-PPN (vlevo) a L-PPN (vpravo) v průběhu degradace



Obrázek 50: Snímky povrchů materiálů SM 1N (vlevo), SM 5N (uprostřed) a SM 10N (vpravo) v průběhu degradace

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo sledování vlivu foto-degradace na směsi lineárního a větveného polypropylenu s přídavkem β -nukleačního činidla komerčně označovaného jako NJ Star NU-100. Vzorky byly vystaveny UV záření v časových intervalech 0, 48, 84, 120, 156, 192, 228, 264, 300, 336, 372, 408 a 444 hodin.

Infračervenou spektroskopií byla sledována změna karbonyl indexu, který indukuje nárůst karbonylových skupin v materiálu. S rostoucím časem ozařování karbonyl index roste u všech materiálů. Nejvyšší nárůst indexu byl pozorován u materiálu LCB-PPN, naopak nejmenší nárůst karbonylových skupin byl u materiálu SM 1N.

Analýzou zákalu a indexu žlutosti bylo zjištěno, že foto-degradace tyto optické vlastnosti ovlivňuje. Nejvyšší hodnotu zákalu vykazovali materiály L-PPN a SM 1N. Materiály SM 5N, SM 10N a LCB-PPN se pohybovali na podobných hodnotách a vykazovali stejný trend nárůstu zákalu. Jako materiál s nejvyšším indexem žlutosti byl stanoven L-PPN, což souhlasí i s vyhodnocením jako materiálu s nejvyšším zákalem. SM 1N, avšak kopíruje trend ostatních materiálů, které se pohybují na podobných hodnotách s výjimkou LCB-PPN, který dosahuje vyšších hodnot. Při srovnání hodnot karbonyl indexu a zákalu, lze ve výsledku říct, že nárůst karbonylového indexu není indikátorem pro nárůst zákalu.

Při sledování tepelného chování bylo zjištěno, že s postupnou foto-degradací dochází ke snížení T_m i T_c . Z vyhodnocení teploty krystalizace lze vyvodit, že k prudkému poklesu této teploty dochází až po 156 hodinách ozařování. Dále lze konstatovat, že s rostoucím obsahem LCB-PP ve směsi roste celkové snížení T_c materiálu. Z vyhodnocení teploty tání byl zjištěn, v materiálech L-PPN, SM 1N a LCB-PPN obsah více fází. Konkrétně obsah α -fáze a β -fáze. Trend klesající T_m s rostoucí dobou ozařování je u většiny křivek, s výjimkou LCB-PPN, kde je teplota tání podobná.

Z výsledků WAXD bylo zjištěno, že foto-degradace má na morfologické vlastnosti jen zanedbatelný vliv. Obsah fází ve vzorcích zůstal po celou dobu ozařování na téměř stejné hodnotě. Krystalinita vzorků v průběhu foto-degradace mírně narůstala, což bylo nejspíš způsobeno tvorbou krystalitů v amorfní části v důsledku působícího UV záření.

Ze snímků pořízených stereomikroskopem je patrné, že u čistých materiálů L-PPN a LCB-PPN došlo k tvorbě trhlin dříve, než je tomu v případě směsí SM 1N, SM 5N a SM 10N. Tvary trhlin jsou rozdílné, v případě mikrotrhlin se jedná o jednosměrně orientované, oproti tomu makrotrhliny jsou orientovány do více směrů.

Z výše uvedených výsledků lze konstatovat, že foto-degradace má velký vliv na tepelné charakteristiky materiálu a nárůst karbonylových skupin v materiálu. Dále ovlivňuje zakalenost, index žlutosti a krystalinitu. A téměř zanedbatelný vliv má na polymorfní složení materiálu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] YOUSIF, E., R. Haddad. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. [online]. *SpringerPlus*. 2013, 398(2). [cit. 2022-02-25]. ISSN: 2193–1801. <https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398>
- [2] LI, K., Y. Zhao, S. Tian. Polymer degradation and degradable polymer designing. [online]. *3rd International Academic Exchange Conference on Science and Technology Innovation (IAECST)/IEEE*. Guangzhou, Čína, 2021, 1217–1222. [cit. 2022-02-25]. doi: 10.1109/IAECST54258.2021.9695776.
- [3] LA MANTIA, F.P., M. Morreale, L. Botta, M.C. Mistretta, M. Ceraulo, R. Scaffaro. Degradation of polymer blends: A brief review. [online]. *Polymer Degradation and Stability*. 2017, 145, 79–92. [cit. 2022-03-01]. ISSN: 0141-3910. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2017.07.011>.
- [4] MCKEEN, L. W. Photodegradation and photo oxidation – UV degradation process. McKeen, L.W. The effect of UV light and weather on plastics and elastomers. [online]. 4th edition. Washington, *Elsevier*, 2019, 439(23-34). [cit. 2022-03-01]. ISBN: 978-0-12-816457-0. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt01225GZ1/effect-uv-light-weather/mechanisms-uv-stabilization>
- [5] Plastics design library staff. Effect of UV light and weather on plastics and elastomers. [online]. *William Andrew Publishing/Plastics Design Library*. 1994. [cit. 2022-03-22]. ISBN: 978-1-884207-11-2. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpEUVLWPE9/effect-uv-light-weather/effect-uv-light-weather>
- [6] KUTZ, M. Polypropylene. Kutz, M., W. Andrew. Applied plastics engineering handbook-Processing, materials and applications 2nd edition. [online]. *Elsevier*. 2017, 784. [cit. 2022-03-29]. ISBN: 978-0-323-39040-8. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpAPEHPMA5/applied-plastics-engineering/applied-plastics-engineering>
- [7] MAIER, C., T. Clafut. Polypropylene-The definitive user's guide and databook. [online]. *William Andrew Publishing/Plastics Design Library*. 1998, 429. [cit. 2022-03-29]. ISBN: 978-1-884207-58-7.

<https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPTDUGD02/polypropylene-definitive/polypropylene-definitive>

- [8] BIRON, M. Thermoplastics and thermoplastic composites (3rd Edition). [online]. *Oxford: William Andrew Applied Science Publishers/Elsevier*, 2018, 1143. [cit. 2022-03-29]. ISBN: 978-0-08-102501-7.
<https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpTTCE001D/thermoplastics-thermoplastic/thermoplastics-thermoplastic>
- [9] WHITE, J. L. Choi, D. David. Polyolefins-Processing, structure development, and properties. [online]. *Hanser Publishers*. 2005, 271. [cit. 2022-03-29]. ISBN: 978-1-56990-369-8. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPPSDP002/polyolefins-processing/polyolefins-processing>
- [10] TORDJEMAN, Ph., C. Robert, G. Marin, P. Gerard. The effect of α , β crystalline structure on the mechanical properties of polypropylene. [online]. *The European Physical Journal E*. 2001, 4, 459–465. [cit. 2022-03-31]. ISSN: 1292–8941
<https://doi.org/10.1007/s101890170101>
- [11] LOTZ, B., J. C. Wittmann, A. J. Lovinger. Structure and morphology of poly(propylenes): a molecular analysis. [online]. *Polymer*. 1996, 37(22), 4979–4992. [cit. 2022-03-31]. ISSN: 0032-3861. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00370-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00370-9)
- [12] LIUA, Y., B. Tiana, X. Liud. Preparation of polypropylene blends with the long chain branched behavior through reactive blending induced by pre-irradiation. [online]. *Radiation Physics and Chemistry/Elsevier*. 2020, 177, 1–9. [cit. 2022-04-05]. ISSN: 0969-806X. <https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.109188>.
- [13] CANGUSSU, M. E., A. P. de Azeredo, A.G. Simanke, B. Monrabal. Characterizing long chain branching in polypropylene. [online]. *Macromolecular Symposia*. 2018, 377(1), 1–9. [cit. 2022-04-05]. ISSN: 1022–1360
<https://doi.org/10.1002/masy.201700021>
- [14] TABATABAEI, S. H., P. J. Carreau, A. Ajji. Rheological properties of blends of linear and long-chain branched polypropylenes. [online]. *Polymer Engineering and Science*. 2010, 50(1), 191–199. [cit. 2022-04-05]. ISSN: 0032–3888
<https://doi.org/10.1002/pen.21473>

- [15] MCCALLUM, T. J., M. Kontopoulou, Ch. B. Park, E.B. Muliawan, S.G. Hatzikiriakos. The rheological and physical properties of linear and branched polypropylene blends. [online]. *Polymer Engineering and Science*. 2007, 47(7), 1133–1140. [cit. 2022-04-05]. <https://doi.org/10.1002/pen.20798>
- [16] GAJZLEROVÁ, L., J. Navrátilová, A. Ryzí, T. Slaběňáková, R. Čermák. Joint effects of long-chain branching and specific nucleation on morphology and thermal properties of polypropylene blends. [online]. *eXPRESS Polymer Letters*. 2020, 14(10), 952–961. [cit. 2022-04-05]. ISSN: 1788–618X <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.77>
- [17] BRYDSON, J. Properties of isotactic polypropylene. Brydson, J. *Plastics materials* (7th edition). [online]. *Elsevier*. 1999, 251–253. [cit. 2022-04-05]. ISBN: 978-0-7506-4132-6. <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt002RCIFC/plastics-materials-7th/properties-isotactic>
- [18] GILBERT, M. Nucleating and clarifying agents. Gilbert, M. *Brydson's plastic materials* (8th edition). [online]. *Elsevier*. 2017, 164–165. [cit. 2022-04-07]. ISBN: 978-0-323-35824-8. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpBPME0001/brydsons-plastics-materials/brydsons-plastics-materials>
- [19] HOFFMANN, K. G. Huber, D. Mäder. Nucleating and clarifying agents for polyolefins. [online]. *Macromolecular Symposia*. 2001, 176(1), 83–91. [cit. 2022-04-07]. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200112\)176:1%3C83::AID-MASY83%3E3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200112)176:1%3C83::AID-MASY83%3E3.0.CO;2-N)
- [20] NAVRÁTILOVÁ, J. Příspěvy do plastů – přednáška č. 6. Nukleační a zjasňovací činidla. 2020, Zlín, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, zimní semestr
- [21] VÁŇOVÁ, Ch. Krystalizace polypropylenu s beta nukleačním činidlem vznikajícím in-situ. Zlín, 2021. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Vedoucí práce Ing. Soňa Zenzingerová
- [22] KERSCH, M., H. W. Schmidt, V. Altstadt. Influence of different beta-nucleating agents on the morphology of isotactic polypropylene and their toughening effectiveness. [online]. *Polymer/Elsevier*. 2016, 98, 320–326. [cit. 2022-04-07]. ISSN: 0032-3861. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.06.051>

- [23] QIN, W., Z. Xin, Ch. Pan, S. Sun, X. Jiang, S. Zhao. In situ formation of zinc phthalate as a highly dispersed β -nucleating agent for mechanically strengthened isotactic polypropylene. [online]. *Chemical Engineering Journal*. 2019, 358, 1243–1252. [cit. 2022-04-07]. ISSN: 1385-8947. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.10.108>.
- [24] MEIJER-VISSERS, T., H. Goosens. The influence of the cooling rate on the nucleation efficiency of isotactic poly(propylene) with bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol. [online]. *Macromolecular Symposia*. 2013, 330(1), 150–165. [cit. 2022-04-07]. ISSN: 1022-1360. <https://doi.org/10.1002/masy.201300027>
- [25] KOTEK, J., M. Raab, J. Baldrian a W. Grellmann. The effect of specific β -nucleation on morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. [online]. 2002, 85(6), 1174–1184. [cit. 2022-04-07]. <https://doi.org/10.1002/app.10701>
- [26] WYPYCH, G., A. Wypych. Databook of nucleating agents (2nd editon). [online]. *ChemTec Publishing*. 2021, 288. [cit. 2022-04-07]. ISBN: 9781927885819. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpDNAE0003/databook-nucleating-agents/databook-nucleating-agents>
- [27] CLAVIER, R. Characterization and analysis of polymers. [online]. *John Wiley & Sons*. 2008, 933. [cit. 2022-04-10]. ISBN: 978-0-470-23300-9. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpCAP00001/characterization-analysis/characterization-analysi>
- [28] GRELLMANN, W., S. Seidler. Polymer testing (2nd edition). [online]. *Hanser Publishers*. 2013, 659. [cit. 2022-04-10]. ISBN: 978-1-56990-548-7. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPTE00012/polymer-testing-2nd-edition/polymer-testing-2nd-edition>
- [29] Omnexus-The material selection platform. *Haze*. [online]. [cit. 2022-04-12]. <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/haze>
- [30] HunterLab. *What is E313 Yellowness Index and how is it calculated?* [online]. [cit. 2022-04-12]. <https://support.hunterlab.com/hc/en-us/articles/203952825-What-is-E313-Yellowness-Index-and-how-is-it-calculated-#:~:text=Yellowness%20indices%20are%20used%20chiefly%20to%20measure%20the%20se, follows%3A%20YI%3D%20%28100%20%28Cx%20X%20-%20Cz%20Z%29%29%2FY>

- [31] VÁVRA, V. Mineralogická krystalografie-přednáška RTG difrakce. [online]. 2007, Brno, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta. [cit. 2022-04-12]. https://www.sci.muni.cz/~vavra/vyuka/min-krystal/prednaska4-rtg-difrakce_soubory/frame.htm
- [32] BRÜCKNER, S., S. V. Meille. X-ray scattering. Karger-Kocsis, J.: Polypropylene –An A-Z Reference, Springer-Verlag, Dordrecht (Netherlands). 1999. ISBN: 0412-80200-7
- [33] WAGNER, M. Thermal analysis in practice-Fundamental aspects. [online]. *Hanser Publishers*. 2018, 347. [cit. 2022-04-12]. ISBN: 978-1-56990-643-9. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpTAPFA001/thermal-analysis-in-practice/thermal-analysis-in-practice>
- [34] CHEREMISINOFF, N. P. Polymer characterization-Laboratory techniques and analysis. [online]. *William Andrew Publishing/Noyes*. 1996, 235. [cit. 2022-04-12]. ISBN: 978-0-8155-1403-9. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPCLTA001/polymer-characterization/polymer-characterization>
- [35] Skripta VŠCHT. Diferenciální skenovací kalorimetrie. [online]. [cit. 2022-04-12]. <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>
- [36] ALMAADEED, M. A. A., D. Ponnamma, M. A. Carignano. Polymer science and innovative applications-Materials, techniques and future developments. [online]. *Elsevier*. 2020, 38–39(635). [cit. 2022-04-14]. ISBN: 978-0-12-816808-0. <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpPSIAMTF3/polymer-science-innovative/polymer-science-innovative>
- [37] *Stemi 1000/2000/2000-C Stereo microscopes operating manual*. [online]. [cit. 2022-04-14]. <https://neurophysics.ucsd.edu/Manuals/Zeiss/Stemi%201000-2000-2000C%20Stereomicroscope%20operating%20manual.pdf>
- [38] SLABĚŇÁKOVÁ, T. Směsi lineárního a rozvětveného polypropylenu. Zlín, 2020. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická. Vedoucí práce Ing. Lenka Gajzlerová, Ph.D
- [39] *Přístrojové vybavení FT UTB*. [online]. [cit. 2022-04-14]. <https://ft.utb.cz/ustav-inzenyrstvi-polymeru/veda-a-vyzkum/pristrojove-vybaveni/>

- [40] TURNER JONES, A., J. M. Aizlewood, D. R. Beckett. Crystalline forms of isotactic polypropylene. [online] *Die Makromolekulare Chemie*. 1964, 75(1), 134–158. [cit. 2022-04-27]. ISSN: 0025-116X. <https://doi.org/10.1002/macp.1964.020750113>
- [41] OBADAL, M., R. Čermák, M. Raab, V. Verney, S. Commerreuc, F. Fraïsse. Structure evolution of α - and β -polypropylenes upon UV irradiation: A multiscale comparison. [online]. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, 80(3), 532–539. [cit. 2022-04-27]. ISSN: 0141-3910 <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.014>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

UV	ultrafialové
C–C	uhlík-uhlík
PP	Polypropylen
iPP	Izotaktický polypropylen
sPP	Syndiotaktický polypropylen
aPP	Ataktický polypropylen
α	Alfa
β	Beta
γ	Gama
T_c	Teplota krystalizace
T_m	Teplota tání
LCB-PP	Polypropylen s dlouhými větvemi
L-PP	Lineární polypropylen
NČ	Nukleační činidlo
PET	Polyethylentereftalát
PA 6	Polyamid 6
HDPE	Vysoko-hustotní polyethylen
α -NČ	α -nukleační činidla
β -NČ	β -nukleační činidla
IR	Infračervené
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
WAXD	Širokoúhlá rentgenová difrakce
T_g	Teplota skelného přechodu
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1: Mechanismus Norrish I. a Norrish II. reakcí [1]</i>	15
<i>Obrázek 2: Propylen, monomer pro výrobu PP [7]</i>	17
<i>Obrázek 3: Uspořádání řetězce PP hlava-pata [7]</i>	17
<i>Obrázek 4: Uspořádání řetězce hlava-hlava [7]</i>	18
<i>Obrázek 5: Uspořádání řetězce pata-pata [7]</i>	18
<i>Obrázek 6: Izotaktický PP [7]</i>	18
<i>Obrázek 7: Syndiotaktický PP [7]</i>	18
<i>Obrázek 8: Ataktický PP [7]</i>	19
<i>Obrázek 9: Krystalická struktura monoklinické α-fáze iPP (vlevo), spirálovitý tvar iPP (vpravo) [9, 11]</i>	19
<i>Obrázek 10: Vzor Maltézského kříže [24]</i>	20
<i>Obrázek 11: Procentuální rozdělení PP k jednotlivým aplikacím [8]</i>	23
<i>Obrázek 12: Průběh krystalizace bez a s nukleačním činidlem [20]</i>	25
<i>Obrázek 13: N, N'-di(cyklohexyl)-2,6-naftalendikarboxamid (NJ Star NU 100) [26]</i>	27
<i>Obrázek 14: Struktura šiš-kebab [22]</i>	28
<i>Obrázek 15: Princip WAXD metody [21]</i>	30
<i>Obrázek 16: DSC přístroj pro měření tepelného toku [33]</i>	31
<i>Obrázek 17: Stereomikroskop Stemi 2000-C [37]</i>	32
<i>Obrázek 18: Spektrofotometr FT-IR ATR Nicolet [39]</i>	35
<i>Obrázek 19: Přístroj HunterLab UltraScan Pro [39]</i>	35
<i>Obrázek 20: RTG difraktometr Panalytical X'Pert PRO [39]</i>	36
<i>Obrázek 21: Závislost absorpance na vlnočtu pro materiál L-PPN v průběhu foto-degradace</i>	39
<i>Obrázek 22: Závislost absorpance na vlnočtu pro materiál SM 1N v průběhu foto-degradace</i>	39
<i>Obrázek 23: Závislost absorpance na vlnočtu pro materiál SM 5N v průběhu foto-degradace</i>	40
<i>Obrázek 24: Závislost absorpance na vlnočtu pro materiál SM 10N v průběhu foto-degradace</i>	40
<i>Obrázek 25: Závislost absorpance na vlnočtu pro materiál LCB-PPN v průběhu foto-degradace</i>	41
<i>Obrázek 26: Závislost karbonyl indexu materiálů na době expozice</i>	42
<i>Obrázek 27: Závislost zákalu materiálů na době expozice</i>	44
<i>Obrázek 28: Závislost indexu žlutosti na době expozice</i>	44
<i>Obrázek 29: Závislost teploty krystalizace na době expozice</i>	48

<i>Obrázek 30: Závislost teploty tání α-fáze na době expozice</i>	<i>48</i>
<i>Obrázek 31: Srovnání křivek teplot krystalizace z DSC dle doby expozice pro materiál L-PPN</i>	<i>50</i>
<i>Obrázek 32: Srovnání křivek teplot krystalizace z DSC dle doby expozice pro materiál SM 1N</i>	<i>50</i>
<i>Obrázek 33: Srovnání křivek teplot krystalizace z DSC dle doby expozice pro materiál SM 5N</i>	<i>51</i>
<i>Obrázek 34: Srovnání křivek teplot krystalizace z DSC dle doby expozice pro materiál SM 10N</i>	<i>51</i>
<i>Obrázek 35: Srovnání křivek teplot krystalizace z DSC dle doby expozice pro materiál LCB-PPN</i>	<i>52</i>
<i>Obrázek 36: Srovnání křivek teplot prvního tání z DSC dle doby expozice pro materiál L-PPN</i>	<i>53</i>
<i>Obrázek 37: Srovnání křivek teplot prvního tání z DSC dle doby expozice pro materiál SM 1N</i>	<i>54</i>
<i>Obrázek 38: Srovnání křivek teplot prvního tání z DSC dle doby expozice pro materiál SM 5N</i>	<i>54</i>
<i>Obrázek 39: Srovnání křivek teplot prvního tání z DSC dle doby expozice pro materiál SM 10N</i>	<i>55</i>
<i>Obrázek 40: Srovnání křivek teplot prvního tání z DSC dle doby expozice pro materiál LCB-PPN</i>	<i>55</i>
<i>Obrázek 41: Difraktogramy materiálu L-PPN v průběhu foto-degradace</i>	<i>57</i>
<i>Obrázek 42: Difraktogramy materiálu SM 1N v průběhu foto-degradace</i>	<i>58</i>
<i>Obrázek 43: Difraktogramy materiálu SM 5N v průběhu foto-degradace</i>	<i>58</i>
<i>Obrázek 44: Difraktogramy materiálu SM 10N v průběhu foto-degradace</i>	<i>59</i>
<i>Obrázek 45: Difraktogramy materiálu LCB-PPN v průběhu foto-degradace</i>	<i>59</i>
<i>Obrázek 46: Změny krystalinity materiálů v závislosti na době expozice</i>	<i>61</i>
<i>Obrázek 47: Obsah α-fáze jednotlivých materiálů v závislosti na době expozice</i>	<i>62</i>
<i>Obrázek 48: Obsah β-fáze v závislosti na době expozice</i>	<i>63</i>
<i>Obrázek 49: Snímky povrchů materiálů LCB-PPN (vlevo) a L-PPN (vpravo) v průběhu degradace</i>	<i>65</i>
<i>Obrázek 50: Snímky povrchů materiálů SM 1N (vlevo), SM 5N (uprostřed) a SM 10N (vpravo) v průběhu degradace</i>	<i>66</i>

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Složení a označení jednotlivých směsí</i>	34
<i>Tabulka 2: Nastavení Xenotestu ATLAS.....</i>	37
<i>Tabulka 3: Vypočtené karbonyl indexy jednotlivých materiálů.....</i>	41
<i>Tabulka 4: Naměřené hodnoty zákalu jednotlivých materiálů</i>	43
<i>Tabulka 5: Naměřené hodnoty indexu žlutosti jednotlivých materiálů.....</i>	43
<i>Tabulka 6: Teploty krystalizace a tání získané z vyhodnocení DSC pro L-PPN v průběhu foto-degradace</i>	45
<i>Tabulka 7: Teploty krystalizace a tání získané z vyhodnocení DSC pro SM 1N v průběhu foto-degradace</i>	46
<i>Tabulka 8: Teploty krystalizace a tání získané z vyhodnocení DSC pro SM 5N v průběhu foto-degradace</i>	46
<i>Tabulka 9: Teploty krystalizace a tání získané z vyhodnocení DSC pro SM 10N v průběhu foto-degradace</i>	47
<i>Tabulka 10: Teploty krystalizace a tání získané z vyhodnocení DSC pro LCB-PPN v průběhu foto-degradace.....</i>	47
<i>Tabulka 11: Krystalinita materiálů stanovená z měření WAXD</i>	60
<i>Tabulka 12: Vypočtený obsah α-fáze v jednotlivých materiálech.....</i>	62
<i>Tabulka 13: Vypočtený obsah β-fáze jednotlivých materiálů.....</i>	63

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Materiálový list Borclean™ HC310BF

Příloha P II: Materiálový list Daploy™ WB140HMS

Příloha P III: Materiálový list NJSTAR NU-100

PŘÍLOHA P I: MATERIÁLOVÝ LIST BORCLEAN™ HC310BF

Polypropylene Borclean™ HC310BF

Description

Borclean HC310BF - is a high crystallinity homopolymer film resin.

Applications

Borclean HC310BF is recommended for:

BOPP Dielectrical film for capacitors

Metallisable film

Additives

Borclean HC310BF does not contain slip or antiblock additives.

Special Features

Borclean HC310BF is optimised to deliver:

Super high purity
Improved high thermal stability
Low dissipation factor
Good stiffness

Easy surface roughness control
Outstanding processability
Metallisable
Very low ash content

Physical Properties

Property	Typical Value	Test Method
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	3,3 g/10min	ISO 1133
Catalyst residues Titanium (ICP)	<3 ppm	Borealis Method
Catalyst residues Aluminium (ICP)	<3 ppm	Borealis Method
Catalyst residues Chloride (XRF)	<3 ppm	Borealis Method
Total ash content	<20 ppm	ISO 3451-1
Molecular weight distribution	Broad	

Electrical Properties

Property	Typical Value	Test Method
Dielectric constant	2,25	IEC 60250

Borclean is a trademark of the Borealis group. Borclean is a trademark of the Borealis group.

Borealis AG | Wagramer Strasse 17-19 | 1220 Vienna | Austria
Telephone: +43 1 224 00 0 | Fax: +43 1 22 400 333
FN 269858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website www.borealisgroup.com





Polypropylene

Borclean HC310BF

Storage

Borclean HC310BF has a minimum shelflife of 18 months from production date if stored in unopened original packages, under dry and clean conditions and protected from UV light.

Recommended storage time at customer's should not exceed 6 months.

Improper storage can initiate degradation, which results in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of this product.

Safety

The product is not classified as dangerous.

Please see our "Safety data sheet" / "Product safety information sheet" for details on various aspects of safety, recovery and disposal of the product. For more information, contact your Borealis representative.

Recycling

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning. In-house production waste should be kept clean to facilitate direct recycling.

Related Documents

The following related documents are available on request, and represent various aspects on the usability, safety, recovery and disposal of the product.

"Safety data sheet" / "Product safety information sheet"

Statement on compliance to food contact regulations

Statement on chemicals, regulations and standards



Polypropylene
Borclean HC310BF

Disclaimer

The product(s) mentioned herein are not intended to be used for medical, pharmaceutical or healthcare applications and we do not support their use for such applications.

To the best of our knowledge, the information contained herein is accurate and reliable as of the date of publication; however we do not assume any liability whatsoever for the accuracy and completeness of such information.

Borealis makes no warranties which extend beyond the description contained herein. Nothing herein shall constitute any warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.

It is the customer's responsibility to inspect and test our products in order to satisfy its self as to the suitability of the products for the customer's particular purpose. The customer is responsible for the appropriate, safe and legal use, processing and handling of our products.

No liability can be accepted in respect of the use of any Borealis product in conjunction with any other products and/or materials. The information contained herein relates exclusively to our products when not used in conjunction with any other material unless as specifically provided for in the test methods stated above.

PŘÍLOHA P II: MATERIÁLOVÝ LIST DAPLOY™ WB140HMS

Polypropylene Daploy™ WB140HMS

Description

Daploy WB140HMS is a structurally isomeric modified propylene homopolymer.

It is a long chain branched homopolymer

CAS-No. 9003-07-0

Applications

Daploy WB140HMS is recommended for:

Foamed application in automotive, food packaging or other foamed sheet converting technologies.

Special Features

Daploy WB140HMS is optimised to deliver:

High stiffness
High service temperature
Excellent processability

Foamability in foam extrusion processes
Good insulation properties of foamed materials
Good thermal and acoustic insulation properties

Physical Properties

Property	Typical Value	Test Method
	<small>Data should not be used for specification work</small>	
Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg)	2,1 g/10min	ISO 1133
Tensile Modulus	2.000 MPa	ISO 527-2

Application Related Properties

Property	Typical Value	Test Method
	<small>Data should not be used for specification work</small>	
Melt strength	36 c N	Borealis Method
Melt Extensibility	255 mm/sec	Borealis Method

Storage

Daploy WB140HMS should be stored in dry conditions at temperatures below 50°C and protected from UV-light. Improper storage can initiate degradation, which results in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of this product.

Daploy is a trademark of the Borealis group.

Borealis AG | Wagramer Strasse 17-19 | 1220 Vienna | Austria
Telephone +43 1 224 00 0 | Fax +43 1 22 400 333
FN 269858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website www.borealisgroup.com



Polypropylene

Daploy WB140HMS

Safety

The product is not classified as dangerous.

Please see our "Safety data sheet" / "Product safety information sheet" for details on various aspects of safety, recovery and disposal of the product. For more information, contact your Borealis representative.

Recycling

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning. In-house production waste should be kept clean to facilitate direct recycling.

Related Documents

The following related documents are available on request, and represent various aspects on the usability, safety, recovery and disposal of the product.

Safety data sheet / *Product safety information sheet*
Statement on chemicals, regulations and standards
General statement on compliance to food contact regulations
Statement on BSE / TSE

Disclaimer

The product(s) mentioned herein are not intended to be used for medical, pharmaceutical or healthcare applications and we do not support their use for such applications.

To the best of our knowledge, the information contained herein is accurate and reliable as of the date of publication, however we do not assume any liability whatsoever for the accuracy and completeness of such information.

Borealis makes no warranties which extend beyond the description contained herein. Nothing herein shall constitute any warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.

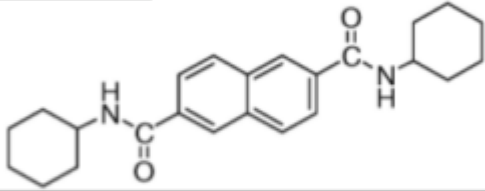
It is the customer's responsibility to inspect and test our products in order to satisfy itself as to the suitability of the products for the customer's particular purpose. The customer is responsible for the appropriate, safe and legal use, processing and handling of our products.

No liability can be accepted in respect of the use of any Borealis product in conjunction with any other products and/or materials. The information contained herein relates exclusively to our products when not used in conjunction with any other material unless as specifically provided for in the test methods stated above.

Borealis AG | Wagramer Strasse 17-19 | 1220 Vienna | Austria
Telephone +43 1 224 00 0 | Fax +43 1 22 400 333
FN 269858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website www.borealisgroup.com

PŘÍLOHA P III: MATERIÁLOVÝ LIST NJSTAR NU-100



Product name	NJSTAR NU-100		
Chemical name	N,N'-dicyclohexyl-2,6-naphthalene dicarboxamide		
Molecular formula (molecular weight)	C ₂₄ H ₃₀ N ₂ O ₂ (378)	Structural formula	
ENCS No.	4 - 1799		
CAS No	153250-52-3		
EINECS No.	430-540-6		
TSCA	PMN approved		
PL, FDA, EFSA	Registered		

Applications	β crystal nucleating agent for polypropylene/Nucleating agent for synthetic resins		
Feature/Function	This completely new nucleating agent, originally developed by our company, changes the crystalline form of PP resins. It exerts great effects for improvement of secondary processability and enhancement of shock resistance and heat resistance by lowering the melting point of PP resins, and therefore it can be used for various applications including injection molding and extrusion molding.		

Representative properties			
Appearance, shape, etc.	White/Powder solid	Melting point (°C)	380 - 390
Water content (%)	Less than 1%		

Package form	10 kg paper bag
--------------	-----------------

For inquiries, contact us:	
----------------------------	--

<About handling of the descriptions herein>

Descriptions herein were created based on materials, information, and data that have been obtained to date, but the data, evaluations, risks, etc. described are not warranted at all. In addition, the items described are intended for usual ways of handling, and therefore if the product is handled in a special manner, handle it after taking a safety measure appropriate for the application or usage.