

Simulace přirozeného stárnutí polymerů versus skutečnost

Tomáš Urbásek

Bakalářská práce
2018/2019



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2018/2019

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Tomáš Urbásek**

Osobní číslo: **T16386**

Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Simulace přirozeného stárnutí polymerů versus skutečnost**

Zásady pro vypracování:

Literární rešerše bude pojednávat o přirozeném a zrychleném stránutí z hlediska srovnání obou způsobů. Dále popíše jak definovat podmínky zrychleného stárnutí, tak aby vedlo k reprodukovatelným výsledkům.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

Wyppych, G.; Handbook of Material Weathering

Feldman, D.; Polymer Weathering: Photo-Oxidation; Journal of Polymers and the Environment, Vol. 10, No. 4, October 2002

White, J.R., Turnbull, A.; Review Weathering of polymers: mechanisms of degradation and stabilization, testing strategies and modelling; JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE 29 (1994) 584-613

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2019

Termín odevzdání bakalářské práce:

17. května 2019

Ve Zlíně dne 25. února 2019

L.S.

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Příjmení a jméno: URBÁŠEK TOMÁŠ

Obor: PMT

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 15.5.2019

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Tato práce je literární rešerší pojednávající o přirozeném a zrychleném stárnutí. Nejprve popisuje samotnou degradaci a přírodní vlivy, které mohou měnit její mechanismus a kinetiku a způsobit ztrátu fyzikálních a mechanických vlastností. Zásadní roli při tomto ději hraje fotooxidační degradace kombinující působení ultrafialového záření s oxidačními účinky okolního prostředí. Samotné testování stárnutí může probíhat při venkovní expozici nebo simulaci v laboratoři. Součástí práce je popis jednotlivých testů, jejich srovnání a metody, které vedou k reprodukovatelným výsledkům.

Klíčová slova: zvětrávání, degradace, fotooxidace, reciprocita, přírodní podmínky

ABSTRACT

This thesis is literary research on natural and accelerated weathering. First, it describes degradation itself, as well as natural influences that may change its mechanism and kinetics and cause loss of physical and mechanical properties. A crucial role in this process is played by photooxidative degradation combining the impact of ultraviolet radiation and oxidative effects of the environment. Ageing testing itself can be performed through outdoor exposure or laboratory simulation. The thesis includes a description of particular tests, their comparison, and methods leading to reproducible results.

Keywords: weathering, degradation, photooxidation, reciprocity, natural conditions

Rád bych poděkoval svému vedoucímu bakalářské práce Ing. Lubomírovi Beníčkoví, Ph.D. za odborné vedení při vypracování této práce.

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

OBSAH

ÚVOD	10
1 DEGRADACE	11
1.1 VLIV KYSLÍKU	11
1.2 VLIV OZÓNU	12
1.3 VLIV VODY	12
1.4 VLIV TEPLA	12
1.5 VLIV NEČISTOT.....	13
1.6 VLIV MECHANICKÉHO NAMÁHÁNÍ.....	13
1.7 VLIV MIKROORGANISMŮ	14
1.8 FOTOOXIDACE	14
1.8.1 Elektromagnetické záření.....	14
1.8.2 Singletový kyslík.....	16
2 VENKOVNÍ TESTOVÁNÍ	18
2.1 STRATEGIE VENKOVNÍHO TESTOVÁNÍ.....	19
2.2 REGÁLY	21
2.3 TESTOVÁNÍ POD SKLEM	21
2.4 TESTOVÁNÍ V ČERNÉM BOXU.....	22
2.5 TESTOVÁNÍ S POSTŘIKEM	22
2.6 ZAŘÍZENÍ S ŘÍZENÝM POHYBEM.....	23
2.7 SOLÁRNÍ KONCENTRÁTORY	23
2.8 TESTOVÁNÍ CELÉHO VÝROBKU ČI KOMPONENTU	24
3 LABORATORNÍ TESTOVÁNÍ	26
3.1 ZDROJE ZÁŘENÍ	26
3.1.1 Uhlíková lampa	27
3.1.2 Xenonová lampa.....	28
3.1.3 Fluorescenční lampa.....	29
3.1.4 Rtuťová lampa.....	29
3.2 FILTRY	29
3.3 NASTAVENÍ TEPLoty	30
3.4 NASTAVENÍ VLHKOSTI A POSTŘIKU	30
3.5 CYKLY TESTOVÁNÍ.....	31
3.6 NASTAVENÍ MĚŘENÍ	31
3.7 INTERPRETACE NAMĚŘENÝCH DAT.....	31
4 LABORATORNÍ VERSUS VENKOVNÍ TESTY	35

4.1	TESTOVÁNÍ POLYOLEFINŮ	35
4.1.1	Polyethylen.....	35
4.1.2	Polypropylen	35
4.2	TESTOVÁNÍ DALŠÍCH TERMOPLASTŮ	37
4.2.1	Polyvinylchlorid	38
4.2.2	Polykarbonát	38
4.2.3	Polyamidy	38
4.2.4	Polytetrafluorethylen.....	39
4.2.5	Akrylonitrilbutadienstyren	39
4.3	TESTOVÁNÍ REAKTOPLASTŮ	40
4.4	TESTOVÁNÍ NÁTĚRŮ	40
4.5	TESTOVÁNÍ VÝROBKŮ	41
ZÁVĚR		43
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....		44
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....		50
SEZNAM OBRÁZKŮ		52
SEZNAM TABULEK.....		53

ÚVOD

V posledních desetiletích se s rostoucím využitím polymerních materiálů vyvíjí značné úsilí pro pochopení procesů degradace těchto látek. Prakticky všechny materiály jsou vystaveny povětrnostním vlivům, které svou vysokou variabilitou vytváří širokou škálu provozních podmínek. Ty jsou zodpovědné za nižší životnost a ztrátu fyzikálních a mechanických vlastností. Porozumění principům degradace a jejím různým mechanismům je klíčové pro predikci životnosti materiálu a jeho stabilizaci. Pro pochopení degradačních mechanismů by bylo třeba ověřovat vlastnosti polymerních látek v reálném čase. To je mnohdy náročné nebo dokonce nemožné. Navíc mnohé konstrukční aplikace vyžadují, aby použitý materiál vydržel i desítky let. Vzhledem k této dlouhé provozní době nelze v reálném čase čekat na ověření vlastností těchto látek. Proto je třeba využití metod, které se používají pro predikci životnosti, a tyto metody jsou nazývány jako metody zrychleného stárnutí.

Povětrnostní stárnutí je velice složitý proces kombinující celou řadu faktorů. Mezi ty nejzásadnější patří účinky fotonů ultrafialového záření, oxidační účinky plynného kyslíku, hydrolytické účinky vody nebo teplota. Při akcelerovaném testování se snažíme tyto vlivy simulovat a nastavit experiment tak, aby způsoboval degradaci totožnou se zvětráváním. Proto je pochopení působení přírodních faktorů na stárnutí materiálu zásadní.

1 DEGRADACE

Pojmem degradace je myšlena změna struktury a vlastností polymerů způsobena rozkladnými reakcemi. K degradaci už běžně dochází během zpracování, kdy jsou polymerní látky ve zpracovatelském stroji vystaveny vysokým teplotám, tlakům a mechanickému namáhání. Dochází během toho k odbourávání a štěpení řetězců, uvolňování plynných zplodin či k síťujícím reakcím. To ovlivňuje materiál v pevném stavu po celou svou dobu životnosti.

Mimo to jsou polymery během svého používání vystaveny mnoha různým klimatickým vlivům. Tato široká škála provozních podmínek omezuje jejich životnost. Tento děj bývá převážně vnímán negativně, a proto se snažíme různými úpravami mu zabránit. K tomu slouží různé metody stabilizace polymerů. Převážně se na stárnutí materiálů podepisuje světlo, především sluneční, ovšem svůj vliv může mít i interiérové světelné zdroje. Spolu se světlem mají na degradaci dopad i jiné faktory, jako teplo, vlhkost, mechanické namáhání, kyslík, ozón, nečistoty ve struktuře a dešť. Konečný rozsah degradace je určen kombinací těchto vlivů. [1,2]

1.1 Vliv kyslíku

Atmosférický kyslík má zásadní vliv na degradaci materiálu při venkovním použití. Jeho účinek se může projevat i při použití bez přístupu světla, ale největší dopad má při vystavení polymerů přímému slunečnímu záření. Při reakci makromolekul s ním dochází k oxidaci, která způsobuje destrukci materiálu. Důsledkem toho je změna chemického složení a fyzikálních vlastností.

Během oxidace dochází ke štěpení molekul (poklesu molekulové hmotnosti), síťování a ke vzniku nových funkčních skupin (aldehydy, ketony, alkoholy). Projevem oxidace je změna vlastností materiálu. Například to může být změna vzhledu (žloutnutí, skvrny, ztráta lesku a transparentnosti, povrchové trhlinky) a ztráta mechanických vlastností (houževnatost, tažnost, pevnost). Rychlost oxidace je ovlivněna schopností kyslíku se v polymeru rozpouštět nebo rychlostí difúze, která je u amorfních polymerů vyšší než u krystalických. Vlivem UV záření, vyšších teplot či mechanického namáhání se rychlost a rozsah oxidace výrazně zvyšuje. [3]

Zásadní vliv na reaktivnost makromolekuly s kyslíkem má chemická struktura. Polymery s dvojnými vazbami jsou na reakci s kyslíkem velmi citlivé. Jedná se o kaučuky a pryže s velkým počtem dvojných vazeb. Ty rychle podléhají oxidaci i bez přístupu světla a za

pokojevých teplot. Proto je pro jejich dlouhodobější využití nutné přidat antioxidanty. Stejně tak i terciární uhlík je pro degradaci náchylnější. Naproti tomu nasycené polymery s nerozvětvenými řetězci se vyznačují odolností vůči oxidaci. [1,3]

1.2 Vliv ozónu

Koncentrace ozónu je u zemského povrchu velice nízká. Souvisí se zeměpisnou šířkou a ročním obdobím. Přesto má ozón významný vliv na degradaci polymerních materiálů. Mechanismus degradace u nasycených polymerů je obdobný jako za přítomnosti kyslíku, jen je výrazně rychlejší. Velmi rizikový je pro kaučuky s velkým množstvím nenasycených vazeb, jako je přírodní kaučuk a butadienstyrenový kaučuk, u nichž jeho působením vznikají na povrchu trhliny (tzv. *sloní kůže*). Chloroprenové kaučuky či butylkaučuky jsou proti ozónu více odolné. Zásadní je také mechanické napětí. Pokud je elastomer v klidu, vytvoří se na povrchu mála ozonizovaná vrstva, která zabraňuje dalšímu průniku ozónu do materiálu a tedy zpomaluje výslednou degradaci. [4,5]

1.3 Vliv vody

Voda má zásadní vliv na degradaci polymerních materiálů. Při aplikacích ve venkovním prostředí se s ní materiál setkává ve formě deště, vlhkosti či sněhu. Může působit na samotné polymerní řetězce nebo na látky v materiálu rozpuštěné. Voda může jednak způsobovat hydrolyzu hydrolyzovatelných skupin (esterové, amidové, nitrilové), dále se projevuje bobtnáním či změnou krystalinity polymeru. Mimoto způsobuje i vymývání ve vodě rozpustných katalyzátorů, stabilizátorů, plniv a jiných příměsí. Absorbovaná voda může u řady polymerů působit jako změkčovadlo, čímž mění fyzikální vlastnosti těchto látek. Při střídání vlhnutí a vysychání dochází k opakovaným změnám rozměrů, což má za následek vznik povrchových trhlin nebo až praskání materiálu. Například u polyesterových skelných laminátů může absorbovaná vlhkost porušit adhezi mezi pryskyřicí a skelným vláknem, čímž klesá pevnost laminátu. Taktéž může mít voda vliv na množení mikroorganismů, které se podílí na degradaci polymeru. [5]

1.4 Vliv tepla

Teplota je významnou veličinou určující rychlost chemických reakcí. Podle *Henryho zákona* při zvýšení teploty o 10 °C chemická reakce probíhá dvakrát rychleji. Jinak tomu není ani při degradaci. Při tepelné degradaci může docházet k náhodným štěpením vazeb mezi

uhlíky v nejslabších místech polymerního řetězce. V některých případech se polymer převážně mění na původní monomer, čemuž se říká *depolymerace*. Horším případem je destrukční řetězová reakce, kdy se z konce řetězce odštěpí jednoduchá sloučenina a proces štěpení probíhá po celé délce řetězce. Tomu se říká *zipový mechanismus*. [1]

Polymery vystavené atmosférickým podmínkám jsou vystaveny velkým rozdílům teplot na povrchu. Teplota sice není dost velká, aby docházelo k tepelné degradaci, ovšem v důsledku kolísání teplot dochází k objemovým změnám v materiálu. Pokud není produkt vůči těmto změnám dostatečně odolný, dochází k mechanickému pnutí, které má vliv na průběh stárnutí polymeru. Projevuje se vznikem trhlinek a prasklin v materiálu, nebo může vést ke změně krystalinity, která ovlivňuje difúzi kyslíku a ozónu do struktury polymeru, což vede ke zrychlení degradace. Vysoké teploty mohou dále způsobovat migraci změkčovadel, stabilizátorů a jiných přísad. Zvýšená teplota má také vliv na oxidaci kyslíkem. Atmosférický kyslík může reagovat s polyolefiny již za běžných teplot. Pokud kyslík reaguje s uhlíky řetězce bez přítomnosti katalyzátoru, mluví se o *autooxidaci*. V jiném případě může být reakce urychlena kovovými nečistotami, které působí jako katalyzátory. [5]

1.5 Vliv nečistot

Atmosféra obsahuje tuhé i plynné nečistoty. Pevné látky (písek, popílek, saze) mohou za pomoci větru způsobovat mechanická poškození nebo (především soli) mohou způsobovat korozi materiálu. Opačný důsledek mají nečistoty, které polymer chrání tím, že ulpívají na jeho povrchu a chrání jej tak před přímým slunečním světlem. Pro polymery, které snadno podléhají hydrolýze (s nenasycenými vazbami) představují velké riziko plynné nečistoty, především uhlovodíky, oxidy síry a dusíku. V ovzduší s vysokými koncentracemi těchto látek dochází k urychlení degradace ve srovnatelném rozsahu jako u působení UV záření. [6]

1.6 Vliv mechanického namáhání

Některé zpracovatelské procesy vlivem vysokého smykového napětí mohou způsobovat trhání dlouhých řetězců. Při přetržení řetězce dojde ke vzniku dvou *makroradikálů*, které mají tendenci opět *rekombinovat*. Může ovšem dojít k *disproporcionaci* či k přenosu na nečistotu, což vede k poklesu molekulové hmotnosti. Tohoto jevu se ale i využívá při úpravě vlastností některých kaučuku (*lámání*). [1]

Také dlouhodobé mechanické namáhání má na polymer velký destruktivní vliv, přičemž je známo, že cyklické namáhání má daleko větší dopad na vlastnosti materiálu než statické zatížení. Vlivem cyklického namáhání se materiál poruší při napětích, která jsou nižší než hodnoty napětí pro *mez pevnosti*, která byla zjištěna při krátkodobých statických zkouškách. [6]

1.7 Vliv mikroorganismů

Většina polymerů působení mikroorganismů odolává dobře. Náchylné k degradaci jsou převážně jen přírodní polymery nebo některé z přísad, které se do polymerů běžně dávají (změkčovadla, maziva, barviva). Příkladem může být dřevěná moučka, která se přidává do měkčeného PVC nebo fenoplastů. V současné době se naopak při některých aplikacích hledají způsoby, jak mikroorganismům jejich práci při degradaci ulehčit. Jedná se o produkty, u kterých je žádoucí, aby se po svém upotřebení rozložily. Příkladem mohou být biopolymery na bázi škrobu (kyselina polymléčná PLA). [6]

1.8 Fotooxidace

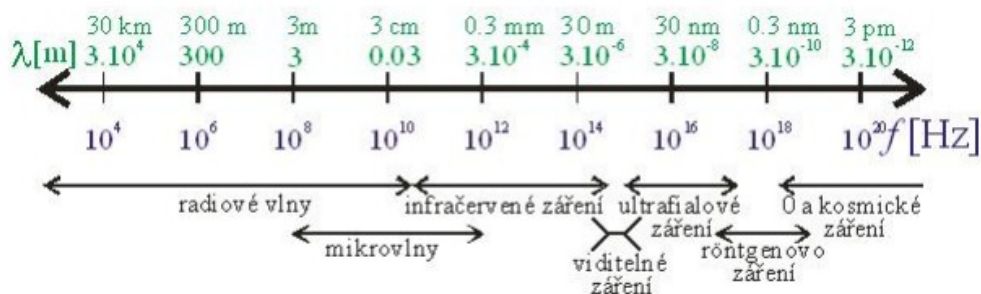
U fotooxidační degradace (neboli oxidační fotodegradace) dochází k reakci molekuly v *excitovaném stavu* s molekulou kyslíku. Hlavním iniciátorem této oxidace je světelné ionizující záření. Zdrojem tohoto elektromechanického záření je Slunce. Jeho záření při dopadu na Zemi prochází atmosférou a ozonovou vrstvou. Ta výrazně snižuje intenzitu záření. [7]

1.8.1 Elektromagnetické záření

Elektromagnetické záření lze považovat za proud částic, *fotonů*, s energií:

$$E = h \cdot \nu \quad (1)$$

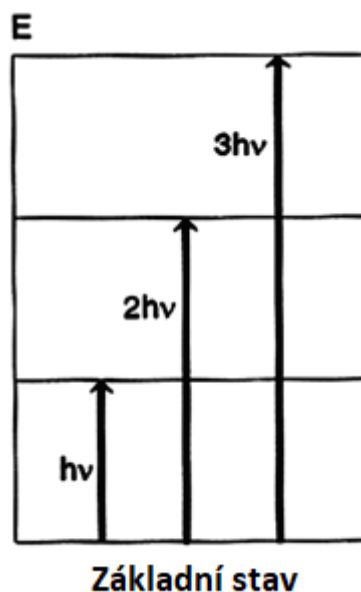
kde h je Planckova konstanta ($h=6,65 \cdot 10^{-34}$ J.s) a ν je frekvence vlnění. [8]



Obr.1: Elektromagnetické spektrum [8]

Elektromagnetické záření lze dle vlnové délky rozdělit na jednotlivá spektra (Obr.1). Spektrum slunečního světla dopadající na zemský povrch je v rozsahu 295 až 3000 nm, což představuje ultrafialové, viditelné a infračervené záření. Největší vliv na strukturu polymerů má všeobecně ultrafialové záření. Ovšem UV záření pod 295 nm způsobuje degradaci, která se v přirozených podmínkách běžně nevyskytuje. [7]

Při dopadu světelného záření na polymer může dojít k absorpci fotonů, která dále může vyvolat *fotochemickou reakci*. Tato absorpce může nastat pouze v jediném kroku, kdy je energie jednoho fotonu buď přijata, nebo odmítnuta. To je způsobeno kvantováním elektromagnetického záření, při kterém foton figuruje jako elementární částice světla. Molekula může přijmout energii záření a přejít do *excitovaného stavu*, ale pouze tehdy, když je rozdíl energie mezi stavy před a po absorpci roven součtu $h\nu$ (Obr.2). Množství absorbované energie určuje, zda může být přerušena vazba. Množství energie nesené fotonem je určeno jeho vlnovou délkou. Toto kvantum musí přesně odpovídat úrovni energie požadované molekulou s konkrétní elektronovou strukturou. Absorpcí tohoto fotonu přejde molekula do excitovaného stavu. Tím může dojít k trvalým změnám v molekulární struktuře, nebo se energie rozptýlí. Má-li dojít k přerušení vazby, musí být množství energie v absorbovaném fotonu vyšší než disociační energie vazby. Dojde-li k tomuto jevu, mluvíme o *fotodisociaci*. Ta může být buď *homolytická* (za vzniku dvou radikálů) nebo *heterolytická* (vnik kationtu a aniontu). [9]



Obr.2: Povolené stavy molekuly [9]

1.8.2 Singletový kyslík

Při popisu elektronové struktury molekul se nejčastěji používá model *molekulových orbitálů*, které mohou být obsazené maximálně dvěma elektrony s opačným spinem (*Pauliho princip*). Molekuly v základním stavu mají většinou sudý počet elektronů, které tvoří dvojice v energeticky nejnižších molekulových orbitalech. Výjimkou jsou excitované stavy molekul a molekuly s nepárovými elektrony (radikály, O_2 , sloučeniny d- a f- prvků). Pokud jsou ve všech obsazených orbitalech dva elektrony, složky spinu všech dvojic elektronů se navzájem kompenzují a celkový spin je nula. Proto pro *multiplicitu stavu* $2S+1$ po dosazení dostaneme $2 \times 0 + 1 = 1$, tedy jediný stav spinu. V takovém případě říkáme, že je molekula v *singletovém stavu*. Při jediném nespárovaném elektronu (radikál) je multiplicita $2 \times 1/2 + 1 = 2$ a molekula je v *dubletovém stavu*. Jsou-li dva elektrony nespárované, jedná se o *tripletový stav*. [10]

Molekula kyslíku se za běžných okolností vyskytuje v tripletovém stavu. V něm není příliš reaktivní, ovšem absorpcí dostatečného množství energie může přejít do reaktivnějšího singletového stavu. Životnost singletového kyslíku je poměrně dlouhá, protože k přeměně na základní tripletový stav je nutná změna spinu. V plynném stavu může být životnost až 3000 s, přičemž zásadní vliv na to má teplota a vliv okolí. Singletový kyslík je obzvláště důležitým faktorem v fotooxidačním procesu polymerních filmů, protože má velkou průměrnou difuzní dráhu a relativně dlouhou životnost. [7,9]

Kinetika fotooxidace je velice rozličným jevem s několika paralelními cestami tvorby konečných produktů. Sledovat všechny tyto cesty by bylo velmi obtížné, ovšem u některých produktů se to vyplatí. Příkladem může být *hydroperoxid*, jehož rozkladem vznikají *karbonylové produkty*, což je jeden z hlavních způsobů fotooxidace polypropylenu [11]. Jednou z metod určování přítomnosti karbonylových sloučenin je *spektrometrie FTIR*, u níž lze zpozorovat výskyt nových absorpčních pásem [12,13]. Již dřívější experimenty ukázaly, že teplota v průběhu fotooxidace neovlivňuje rychlost iniciace, ale zvyšuje rychlost sekundárních reakcí, zejména termolýzu hydroperoxidů. To má za následek, že při zvýšené teplotě stačí na fotooxidaci polymeru menší intenzita UV záření [14].

2 VENKOVNÍ TESTOVÁNÍ

Aby se co nejpřesněji odhadlo, jak dlouhou bude mít daný materiál životnost, je třeba znát co nejpřesněji podmínky, za jakých bude využíván. Jsou to právě provozní podmínky, které velmi často omezují jeho dobu nezávadného fungování. Při venkovní aplikaci obvykle dochází ke kombinaci několika vlivů, které určují rychlost a rozsah degradace výrobku. V závislosti na provozních podmínkách je pro co nejdelší trvanlivost nutné vybrat materiál, který bude co nejlépe odolávat vnějším vlivům. [7]

Jak už bylo řečeno, na stárnutí materiálu má vliv řada parametrů, jako je světelné záření, teplota, vlhkost vzduchu, přítomnost kyslíku, dešťové a sněhové srážky, nečistoty či mechanické namáhání. Kombinace těchto parametrů vytváří výraznou proměnlivost provozních podmínek, kterým musí daný materiál odolat. Proto je nezbytné znát co nejpřesněji význam a rozsah, v jakém mohou tyto vlivy na daný polymer působit. Významná je i poloha na Zemi. Postupy, jak jsou definovány podmínky stárnutí, jsou různé a velice často se od sebe velice liší. Bohužel dosud neexistuje ucelená klasifikace vlivů podnebí na degradaci materiálů. [9]

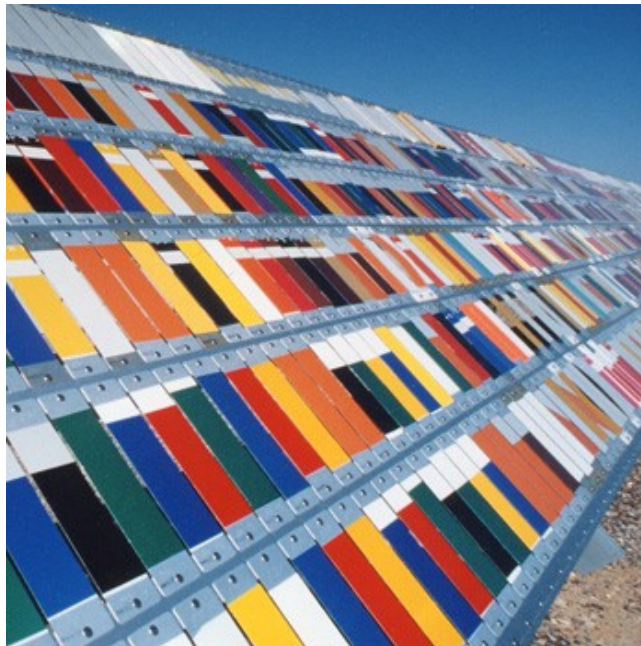
Studie zvětrávání se často provádějí ve specializovaných testovacích centrech. Jedno z nejnámějších center se nachází na Floridě, ovšem další jsou po celém světě, kde pozorují vliv konkrétních klimatických podmínek na degradaci materiálu. Důležité je také stanovit možné anomálie v klimatu, které mohou ovlivnit výkonnost materiálu a zásadní je i znalost, jestli se místní podmínky mění či jsou stále konstantní. Dalším podstatným problémem je určit správnou korelaci mezi venkovními podmínkami a laboratorními studiemi. [9]

Jedním z opomíjených, přesto důležitých parametrů pro venkovní zvětrávání, je teplota materiálu. Ta závisí nejen na teplotě okolního vzduchu, ale i na intenzitě infračerveného záření, proudění vzduchu a na barvě či tepelném koeficientu materiálu. Teplota vzduchu v dané oblasti závisí na sezónních změnách, klimatických podmínkách a aktuálním počasí. Sezónní změny teploty vzduchu závisí na zeměpisné šířce a vzdálenosti od pobřeží. Infračervené záření tvoří až 40 % celkové energie slunečního záření a ne všechny materiály absorbují sálavé teplo se stejnou účinností. Zásadní je i rychlost pronikání tepla dovnitř materiálu, tepelná kapacita nebo lesk povrchu. To vše ukazuje, že při studiích stárnutí je třeba tyto faktory zohlednit a nespokojit se jen s teplotou okolního vzduchu. Reálné teploty

materiálu jsou mnohdy až o 30 °C vyšší než teplota okolního vzduchu a mají tedy značný vliv na rychlost degradace polymeru. [15]

2.1 Strategie venkovního testování

Nevýhodou testování při venkovní expozici je dlouhá doba probíhajícího experimentu (měsíce i roky). Na druhou stranu máme jistotu, že test proběhl za skutečných povětrnostních podmínek, kterým bude materiál čelit. Nejzásadnější výhodou je především působení skutečného spektra slunečního záření, jelikož při laboratorních testech dokážeme simulovat pouze vybranou oblast spektra. Samotné venkovní testování probíhá tak, že vzorky jsou umístěny do rámečků anebo na podložky nejčastěji pod úhlem 45° (*Obr.3*). Vzorky se nesmí prověšovat a měl by okolo proudit vzduch (kvůli chlazení). Nasměrované jsou obvykle tak, aby na ně působila co největší intenzita slunečního záření (na severní polokouli směrem na jih). Při této formě testování lze také sledovat vliv napětí na vlastnosti vzorku. Vzorek může být testován za konstantní deformace i za dynamického namáhání. Při testování se sledují změny povrchové (barva, tvorba trhlin) i mechanické. Pro srovnání rozsahu degradace v časovém horizontu se vzorky v přesně definovaných intervalech odebírají a testují. Průběžně se zaznamenávají parametry jako denní teplota, délka slunečního svitu, relativní vlhkost, síla větru, množství srážek či koncentrace ozónu. [9,16]

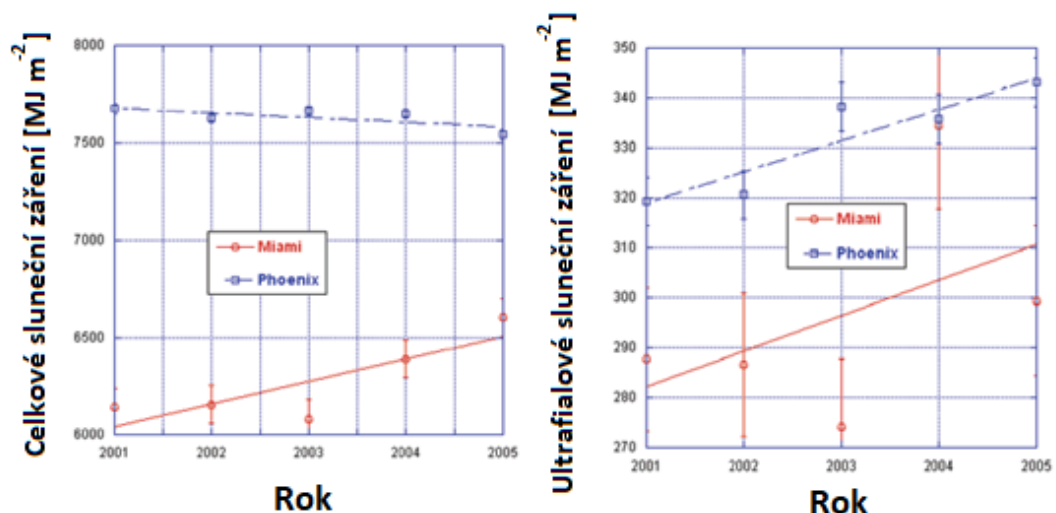


Obr.3: Testování odolnosti barevných nátěrů atmosférickým podmínkám v Arizoně [32]

Jak už bylo zmíněno, při venkovním testování hraje zásadní vliv sezónní proměnlivost počasí. Například během zimních měsíců probíhá degradace materiálu v mnohem menším

rozsahu než v létě. To je způsobeno nižší energií slunečního záření. Proto při testování v létě můžeme dojít k jiným závěrům než u zkoušek v zimě. Tomu lze předejít řízením se podle pokynů norem, které se touto problematikou zabývají. Například norma ASTM G 141-09 (2013) udává některé zásadní pokyny, jak se se sezónní proměnlivostí vyrovnat. Jejím závěrem je, že ke spolehlivým údajům o stárnutí lze dojít pouze prováděním dlouhodobých studií na různých místech. Není ovšem známa konkrétní doba, jak dlouho by mělo testování probíhat. Proto každé odvětví musí spoléhat na své zkušenosti. U výrobku s kratší garancí nezávadnosti (2 až 5 let) lze jako čas probíhající zkoušky zvolit dobu záruky. Ovšem některé produkty mají garanci 20 nebo dokonce 50 let, což je doba příliš dlouhá na testování. [9,17]

Mnohé studie počasí poukazují na proměnlivost slunečního záření v závislosti na oblasti. Příkladem mohou být města Phoenix a Miami, která, byť jsou v podobné zeměpisné šířce, se výrazně liší intenzitou záření (Obr.4). To je způsobeno nízkou oblačností ve Phoenixu, díky čemuž je zde záření mnohem méně ovlivněno mraky. Podmínky, za kterých je vzorek testován, by měly co nejpřesněji odpovídat prostředí, ve kterém bude výsledný produkt uplatněn. Ke správnému provedení a vyhodnocení experimentu slouží celá řada norem, které navrhují *standardní podmínky* (ASTM, ISO, ECCA, SAE). Za tímto účelem jsou také postaveny testovací stanice, které tyto požadavky plní. [9]



Obr.4: Výsledky měření celkového slunečního záření (vlevo) a celkové intenzity UV záření (vpravo) v Miami a ve Phoenixu v letech 2001 až 2005 [9]

2.2 Regály

Pro simulaci klimatických podmínek se uplatňuje celá řada stojanů (regálů), v nichž jsou vzorky při venkovní expozici vystaveny. Ty poskytují velkou variabilitu různých upnutí a uspořádání. Standardně jsou stojany vyrobeny z eloxovaného hliníku, který dobře odolává okolním vlivům. Regál, v němž jsou umístěny vzorky, bývá k obloze nakloněn pod konkrétním úhlem. Nejčastěji to bývá 0° , 5° , 45° nebo 90° . Na uhlu sice příliš nezávisí teplota panelu, ale výrazně ovlivňuje množství přijatého UV záření a dobu vlhkosti. Čím je úhel náklonu menší, tím je delší čas zadržetí vlhkosti na vzorku. [17]

Expozice při 0° se nejčastěji používá pro testování střešních krytin. Dochází při ní k velkému hromadění nečistot a vlhkosti. Při 5° náklonu již dochází k odtoku vody. Sníží se i akumulace nečistot, ale stále je vysoká v porovnání s jinými úhly. Toto naklonění se obvykle používá pro automobilový průmysl – testování nátěrů. Nejčastěji používané jsou rámy s 45° náklonem. Takový úhel poskytuje kompromis mezi vertikálním a horizontálním upevněním. Při použití tohoto úhlu lze hodnoty doby vlhkosti a nánosu nečistot či plísni považovat za průměrné. Konstrukční materiály bývají testovány při náklonu o 90° . Výhodou stojanů s vertikální polohou je, že vzorky mohou být vystaveny směrem ke dvěma opačným světovým stranám. Byť se může zdát, že se jedná o banální detail, můžeme díky toho pozorovat vliv plísni a mikroorganismů na testovaný materiál. Plísním se může na ploše otočené jedním směrem (většinou na sever) dařit výrazně lépe než při jiném natočení. Díky tomu můžeme i srovnávat vzorek postižený plísní se vzorkem, který byl na opačné straně stojanu stejně dlouho vystaven účinkům pouze UV záření. Nejčastěji se tímto způsobem testují okna, dveře či různá obložení. [9,17]

Mimo již zmíněné úhly se regály se vzorky mohou nastavovat se sklopením v závislosti na zeměpisnou šířku. Snahou tohoto postupu je maximalizovat intenzitu slunečního záření dopadající na testovaný vzorek. Doporučuje se použít úhel o 10° nižší než je zeměpisná šířka, aby hodnoty dopadajícího slunečního záření byly co největší. To ovšem neplatí pro všechny oblasti. Například v Miami vlivem vlhkosti ve vzduchu dochází k rozptylu UV energie, což způsobuje, že maximální záření je přijímáno při sklonu 5° . [9,17]

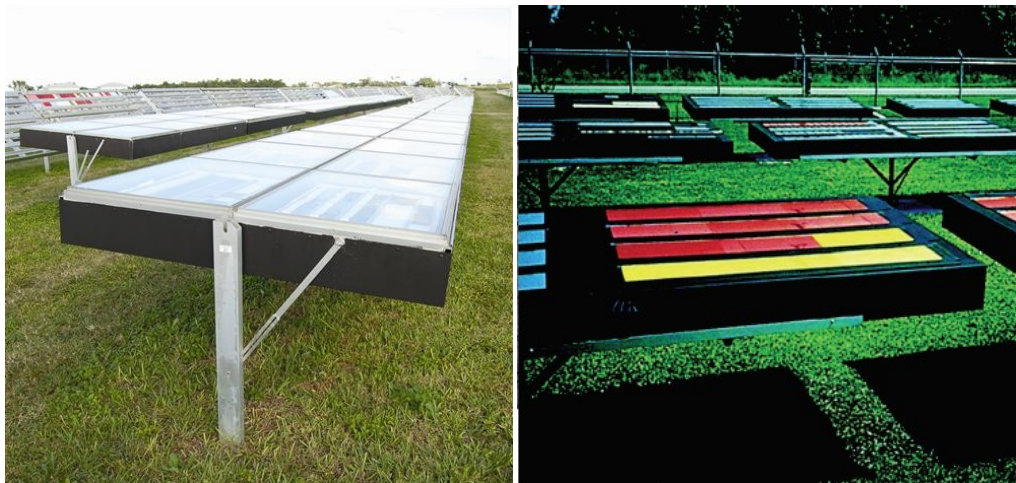
2.3 Testování pod sklem

Víme-li, že testovaný materiál není určen pro venkovní aplikaci, využívá se testování pod sklem (*Obr. 5*). To v praxi znamená, že vzorky jsou umístěny za skleněnou tabuli o tloušťce

2,5 až 3 mm ve vzdálenosti 75 mm od povrchu skla, které absorbuje záření pod 310 nm. Díky tomu na vzorky působí pouze okolo 77 % UV záření. Aby se předešlo vlivu počáteční variability vlastností skleněné tabule, bývá obvykle před samotným testováním po dobu tří měsíců vystavena na slunci (*solarizace*). V důsledku skleníkového efektu jsou teploty při této expozici vyšší než u běžné metody. [17]

2.4 Testování v černém boxu

Je-li pro testování nutná vyšší teplota nebo chceme-li simulovat podmínky v uzavřeném prostředí, používá se testování v černém boxu (*Obr.5*). Teploty, jimž jsou vzorky vystaveny, jsou vyšší než u jiných metod. Některé boxy jsou uzpůsobeny tomu, aby testované vzorky nebyly vystaveny teplotám nad maximálním limitem. Také zde mohou být testovány různé typy skel automobilů, aby bylo možné vyhodnotit jejich vliv na interiér. [9,17]



Obr.5: Testování pod sklem (vlevo) [32] a v černém boxu v pravo [33]

2.5 Testování s postřikem

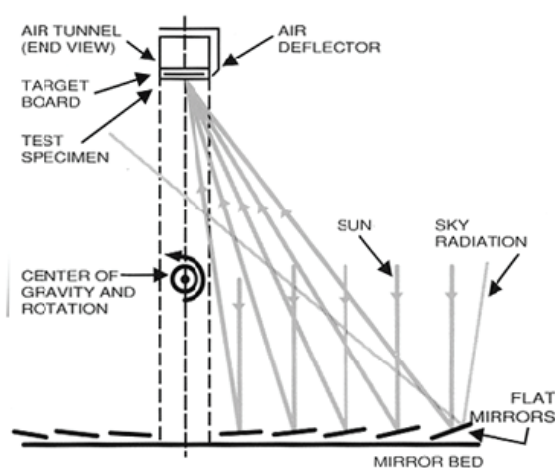
Ke sledování vlivu vody při stárnutí materiálu se používají spreje s cyklickým postřikem. Vzorky mohou být kropeny destilovanou nebo slanou vodou (pro simulaci v přímořských oblastech). Jako slaná voda se obvykle používá 5% roztok chloridu sodného, který zvyšuje rychlost koroze materiálu. Navíc cyklickým působením vody dochází k výrazným teplotním změnám, což ve vzorku vyvolává mechanické napětí. [9]

2.6 Zařízení s řízeným pohybem

Pro zvýšení přijetího množství světla lze použít regál pohybující se podle polohy slunce. Díky tomuto vylepšení je i teplota vzorku výrazně vyšší než teplota okolí. Složitější verzí tohoto systému je *CTH Glas-Trac*, který se používá především pro určení životnosti interiérových automobilových dílů. Během metody je možné řídit teplotu a vlhkost ve venkovní komoře, která je kryta různými typy automobilových skel. Obvykle se pro testování používá teplota 70 °C během dne a 35 °C v noci s relativní vlhkostí 75 %. Metoda simuluje podmínky uvnitř auta, přičemž otáčením se za sluncem se celý proces urychlí a proces blednutí některých citlivých materiálu lze sledovat v krátkém čase. [17]

2.7 Solární koncentrátoři

Tento typ zařízení je jednou z dalších metod používaných pro zrychlené degradace. Nejznámějšími typy jsou *EMMA* a *EMMAQUA*. Princip spočívá v soustředování přímých slunečních paprsků na povrch testovaných vzorků. K tomu slouží plocha deseti kvalitních zrcadel umístěných naproti vzorku (*Obr. 6*). Výsledná intenzita světla je až osmkrát vyšší než za působení denního světla. Vzhledem k tomu, že při této expozici na vzorek působí záření spektrem odpovídající přirozenému světlu, jedná se o jednu z nejrealističtějších metod akcelerovaných testů. Parametry těchto zkoušek popisují normy ISO 877 nebo ASTM G90. Tyto zařízení bývají nejčastěji instalovány v oblastech s vysokou intenzitou denního záření, jako je Arizona nebo jižní Florida. [17]



Obr. 6: Princip zařízení pro koncentraci světla (vlevo) a zařízení EMMAQUA (vpravo) [33]

Zařízení EMMAQUA se od EMMA odlišuje použitím vodního spreje. Vzhledem k velkému množství přijaté energie je nutné vzorky chladit. Teplota testovaných vzorků je

udržována tak, aby s rozdílem 5 až 10 °C odpovídala teplotě stejného vzorku vystaveného na přímém slunci bez použití systému zrcadel. Chlazení je prováděno proudem vzduchu. Z toho důvodu nejsou pro tuto metodu vhodné vzorky tlustší než 1 cm, protože proudící vzduch nestíhá materiál rovnoměrně chladit. Podle normy ASTM G90 jsou definovány tři základní cykly. Během prvního cyklu jsou vzorky (nejčastěji plasty) několikrát během dne vystaveny postřiku, což u materiálu vyvolává teplotní šok. U druhého cyklu se postřík nepoužívá, což simuluje suché klima pouště. Třetí cyklus se nejčastěji používá pro nátěry v automobilovém průmyslu. Vzorky jsou postříkány vodou ve večerních hodinách, což simuluje večerní rosu v subtropických oblastech. Průběh testu si lze libovolně naprogramovat dle potřeby pro simulaci speciálních podmínek. [17]

Dalším speciálním přístrojem akcelerovaného venkovního stárnutí je Ultra-Accelerated Exposure Testing, který vyvinula společnost Atlas (*Obr.7*). Zařízení využívá patentovaného systému zrcadel s velmi vysokou odrazivostí v oblasti UV záření, zatímco odrazivost delších vlnových délek viditelného a IR solárního spektra je nižší. Tím je docíleno toho, že vzorek je vystaven vysoké koncentraci UV záření bez nadměrného zahřívání. Navíc pomocí uspořádání zrcadel po kulovité křivce může být záření koncentrováno na velmi malou cílovou oblast (10 cm x 10 cm). Díky tomu je materiál vystaven až stonásobně vyšší intenzitě UV záření než při přirozené expozici. [17]



Obr.7: Ultra-Accelerated Exposure Testing (vlevo) a testování nátěrů (vpravo) [33]

2.8 Testování celého výrobku či komponentu

Kvůli vysoké variabilitě podmínek v reálném prostředí je třeba některé výrobky testovat jako celek. Nejnázorněji si to lze představit na různých částech automobilu, které se liší rozložením sálavé energie a teplotou. Jelikož simulování těchto rozdílných a proměnlivých podmínek v laboratoři by bylo velice obtížné a nákladné, vystaví se vlivům klimatických podmínek jako testovací skříň celé vozidlo nebo jeho část. To má za výhodu to, že povětr-

nostní podmínky expozice zcela odpovídají podmínkám konečného využití. Mimo vozidel lze touto formou testovat i barevné nátěry, konstrukční prvky nebo střešní krytiny (*Obr. 7*).

[9]

3 LABORATORNÍ TESTOVÁNÍ

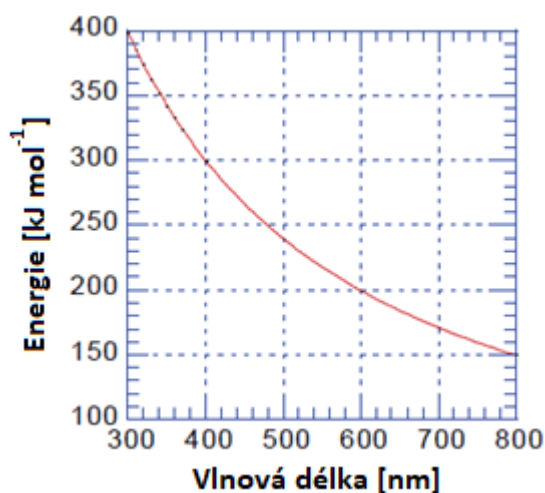
Pokud je třeba rychlejší posouzení odolnosti materiálu vůči povětrnostním vlivům, než je možné docílit formou venkovního testování, využívají se zařízení s umělým světelným zdrojem (*Tab.1: Vybraná akcelerační zařízení* [17]). Výhodou jsou snadno kontrolovatelné podmínky, možnost využití přesných analytických nástrojů a nastavení různých klimatických podmínek. Mimo možnosti upravování a urychlování povětrnostních podmínek je zde velký přínos reprodukovatelnosti a opakovatelnosti testu. Úskalím této formy experimentu je nalezení vhodného zdroje záření, který věrohodně nahradí intenzitu a vlnové spektrum slunečního záření. To už závisí na experimentátorovi, aby správně vybral zdroj světla a zrychlení zvětrávání, které se dá srovnat s venkovními podmínkami. Kromě zdroje záření mezi nejzásadnější parametry patří také regulace teploty a vlhkosti. Je ovšem nutné zdůraznit že materiál je testován pouze na umělé povětrnostní vlivy. Proces přirozeného stárnutí zahrnuje různé druhy faktorů, které jsou komplexní a kooperativní. Proto nemohou být snadno zrychleny a je velice těžké srovnávat výsledky umělých zkoušek se zvětráváním v terénu. [3]

Tab.1: Vybraná akcelerační zařízení [17,34]

Zařízení	Lampa	Chlazení	Cyklus	Uložení vzorků
Weather-Ometers	Xenonová	Vodou	S postřikem	Rotační
Fade-Ometers	Xenonová	Vodou	Bez postřiku	Rotační
XENOTEST	Xenonová	Vzduchem	S postřikem	Rotační
SUNTEST	Xenonová	Vzduchem	S postřikem	Statické
Q-Sun	Xenonová	Vzduchem	S postřikem	Statické
UVTest	Fluorescenční	Vodou	S postřikem	Statické
SEPAP	Rtuťová	Vodou	S postřikem	Rotační

3.1 Zdroje záření

Pro správné zvolení umělého zdroje záření je důležité pochopit vztah mezi energií fotonu a jeho vlnovou délkou (*Obr.8*). Každá fotoreakce potřebuje určité množství energie, které může přijmout pouze od fotonu s určitou vlnovou délkou. Proto je nutné, aby vlnová délka záření při laboratorním testování nebyla nižší než vlnová délka denního světla. To by totiž vedlo k degradačním mechanismům, které nejsou v přírodě běžné. Navíc přítomnost záření pod přibližně 300 nm u mnohých látek silně urychluje kinetiku fotooxidace. [2,13]



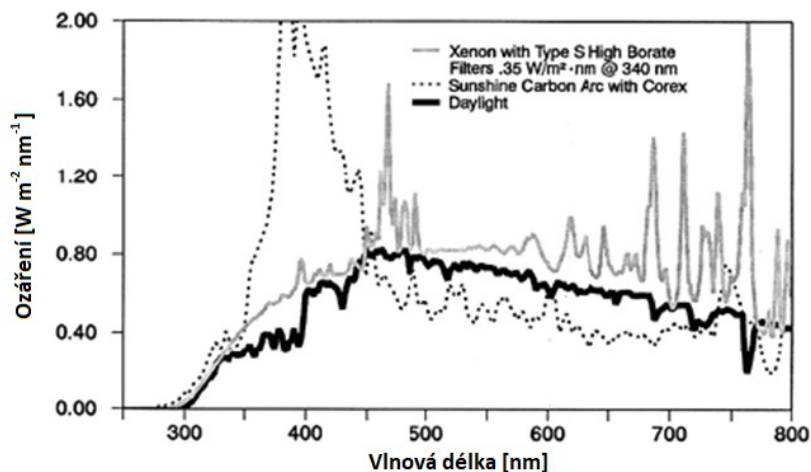
Obr.8: Závislost relativní energie fotonu na vlnové délce [9]

Nejčastěji používané zdroje záření jsou:

- uhlíkový oblouk
- xenonový oblouk
- fluorescenční UV lampa
- halogenidy kovů
- rtuťová lampa

3.1.1 Uhlíková lampa

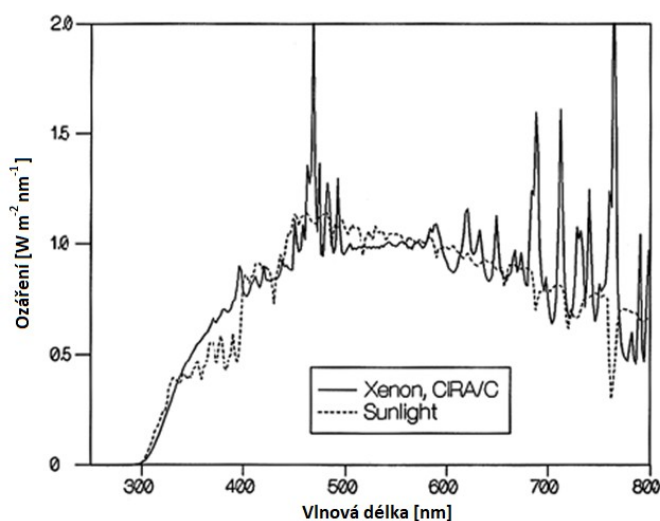
Uhlíkové lampy jsou historicky nejstarším umělým zdrojem záření. Stály u začátků akcelero-
vaných testů stárnutí. Později byly zavedeny vylepšené uhlíkové oblouky *Sunshine*. I
přesto spektrum produkované touto novější verzí příliš neodpovídá vlnové délce denního
světla. Uhlíkový oblouk má největší vrcholy intenzity při vlnových délkách 358 až 386
nm, které jsou mnohonásobně vyšší, než u slunečního záření. Tyto výchylky mohou způ-
sobit u materiálu degradaci, ke které by za běžných provozních podmínek nedošlo. Srov-
nání vlnového spektra uhlíkového oblouku Sunshine s filtry Corex D se spektrem denního
světla a spektrem xenonového oblouku lze vidět na *Obr.9*. Další nevýhodou je nestabilita,
kvůli které se tyto lampy musí denně vyměňovat. [9,32]



Obr.9: Srovnání spektra Sunshine s filtrem Corex, xenonového oblouku s filtry typu S a denním světlem v Miami [9]

3.1.2 Xenonová lampa

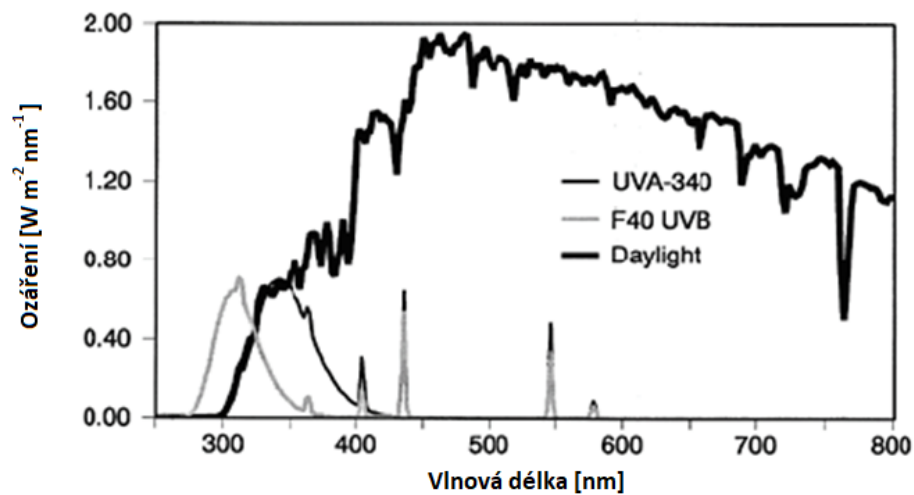
Dalším zdrojem záření je xenonový oblouk, což je plynová výbojka uzavřená v křemíkové trubici. V současnosti se jedná o nejpřesnější komerčně dostupný způsob simulace slunečního záření. Výkon záření je možné zvýšit výběrem vhodných filtrů a zvýšením dodané energie na xenonovou žárovku. Příkladem může být filtr CIRA, s jehož pomocí jsme schopni simulovat denní záření s vynikající přesností (Obr.10). Při využití xenonové lampy je také důležitý chladicí systém. Nejčastěji se používá voda nebo vzduch proudící uzavřeným prostorem křemenného válce. Navíc při použití vody dochází k odfiltrování části infračervené záření, čímž se zpřesní experiment. Dnes se xenonová lampa používá u asi 80 % měření. [17-19]



Obr.10: Srovnání spektra xenonového oblouku s filtrem CIRA a denního záření v Miami

3.1.3 Fluorescenční lampa

Další variantou jsou fluorescenční UV lampy. Ty byly vyvinuty v 70. letech minulého století. I přes následující vývoj se nepovedlo vyvinout lampu, která by produkovala záření srovnatelné s denním světlem. Při použití fluorescenční lampy jsou vzorky vystaveny vysokým dávkám UV záření, které se v slunečním světle nevyskytuje. Zářivka nevyzařuje vlnové délky odpovídající viditelnému a infračervenému záření a proto nedochází k zahřívání vzorku. Proto u materiálů, u kterých má teplota na průběh degradace zásadní vliv, je rychlost stárnutí nižší než při venkovní expozici. Srovnání spekter fluorescenčních lamp typu FS-40 a UVA-340 s denním světlem lze vidět na *Obr.11*. [9,11]



Obr.11: Srovnání spekter dvou fluorescenčních lamp s denním zářením v Miami [9]

3.1.4 Rtuťová lampa

Podobným typem jako xenonová lampa je rtuťová lampa. Jedná se o podobný princip záření, jelikož v obou případech hoří v atmosféře za vysokého tlaku rtuťové nebo xenonové páry. To má za následek podobné spektrum záření, které je především v UV a viditelné oblasti. Uplatnění nachází převážně v zařízeních SEPAP, která se od mnohých jiných přístrojů liší tím, že se nepokouší simulovat sluneční světlo. Rtuťová lampa poskytuje vysoké ozáření při určitých vlnových délkách, díky čehož se dosáhne vysoké rychlosti degradace. [9,20]

3.2 Filtry

Aby se eliminovalo záření pod 300 nm a nad IR, bývá produkované světlo korigováno filtrem. Filtry se dají vzájemně kombinovat v závislosti na charakteru simulovaných klimatických podmínek. Například chceme-li udržovat teplotu černého bodu v rozmezí 38-

60 °C, použijeme vnitřní IR filtr. Jiným příkladem mohou být různé skleněné filtry pro xenonové lampy. Ty dokážou simulovat sluneční světlo lépe než mnohé jiné filtry díky tomu, že absorbují příliš nízké (v oblasti UV) i vysoké (v oblasti IR) vlnové délky záření. Navíc jsou odolné vůči vysokým intenzitám záření, vysokým teplotám a vlhkosti, díky čemuž jsou dlouhodobě stabilní. Nejběžnější kombinace různých filtrů lze najít v Tab.2. [9]

Tab.2: Aplikace různých kombinací filtrů [9,17]

Vnitřní filtr	Vnější filtr	Běžné aplikace
Křemenný	Křemenný	Testy stárnutí s mnohem intenzivnějším a kratším UV zářením
Typ „S“	Typ „S“	Testy stárnutí s vyšší úrovní ozáření (nejběžnější test)
Typ „S“	Sodnovápenatý	Nejběžnější kombinace pro zkoušku za okenním sklem
Křemenný	Typ „S“	Testy stárnutí s mírně intenzivnějším a kratším UV zářením
CIRA	Typ „S“	Odpovídá celému spektru a/nebo nižší teplotě
CIRA	Sodnovápenatý	Nejblíže k slunečnímu spektru, nízká teplota

3.3 Nastavení teploty

Tepelná energie působící na vzorek závisí nejen na množství zářivé energie ze žárovky, teplotě okolo a uvnitř přístroje, ale také na průtoku vzduchu a vlastnostech vzorku. Tmavší vzorky absorbují více energie než vzorky světlejší či s vyšší odrazivostí. Jestliže tedy experiment vyžaduje vyšší intenzitu záření, ale je nežádoucí přehřívání vzorku, je nutné přebytečné teplo odstranit. Naopak pokud je pro experiment vyšší teplota žádoucí, poté je nezbytné teplo dodat. Samotnou barvu je třeba při testování zohlednit a to nejlépe tak, že každý vzorek různé barvy bude mít svou relativní teplotu v rozmezí, v jakém bude vystaven i při venkovním testování. [15]

3.4 Nastavení vlhkosti a postřiku

Pro věrohodnost testování je třeba u mnohých experimentů dodat potřebnou vlhkost, aby odpovídala oblastem mírného či subtropického pásu. Množství potřebné vlhkosti závisí na teplotě. Obvykle při testování dochází ke střídání vlhkého a suchého cyklu. Pokud chceme simulovat velmi suché oblasti (například pouště), snížení relativní vlhkosti se dosáhne mrazením. [17]

Vliv vody na vzorek se může ověřovat i postřikem vzorku. Ten může být nastaven na jednu či obě strany vzorku, nebo ponořením. Například při studii degradace PVC je působení

vody velice důležité, jelikož dochází o vyplavení produktů oxidace, díky kterým materiál žloutne. Pravidelným oplachováním vody zůstává materiál déle bílý. [21,22]

3.5 Cykly testování

Laboratorní přístroje jsou navrženy tak, aby simulovaly povětrnostní podmínky tak věrohodně, jak jen současná technologie dovoluje. Představa o přístroji, který vytvoří přesné podmínky zvětrávání a pro naše potřeby je urychlí, je utopická. Kombinace různých již zmíněných faktorů tvoří cyklus, který by měl odpovídat přírodním podmínkám konkrétní oblasti. Při navrhování správného cyklu je důležité vypořádat se s variabilitou počasí pro danou oblast a také je nutné si zvolit, která část roku by měla být simulována. Nejčastěji se volí období, při kterém dochází k největší degradaci. To bývají měsíce s nejvyšší intenzitou UV záření. [3,9]

3.6 Nastavení měření

K nastavení správných podmínek měření pomáhají normalizace a formulace zprostředkované agenturami napříč světem. Příkladem mohou být normy CEM, ISO, CIE či DIN. Mnohé sdružení a korporace si vytváří vlastní normy pro konkrétní odvětví, převážně pro automobilový průmysl, například VDA nebo SAE. Některé národní a nadnárodní organizace vydávají normy zabývající se přímo stárnutím materiálu. Ty se obvykle zabývají metodikou s ohledem na použitý zdroj UV záření (ISO 4892). Přesto žádná z norem nestanovuje přesné podmínky konkrétní zkoušky a je tedy na zkušenostech experimentátorů, aby nastavili testy. Dle svých požadavků si volí jednak teplotu černého tělesa, dobu cyklu za mokra/sucha nebo v některých případech denní a noční cyklus. V mnoha případech hraje svou roli omezení přístroje. Příkladem mohou být testovací zařízení s uhlíkovým obloukem, kvůli kterým se začal používat cyklus suchý/mokrý 102/18 min. Tato metodika se stala tak oblíbená, že se i nadále používá v zařízeních, kde takové omezení již není. [9]

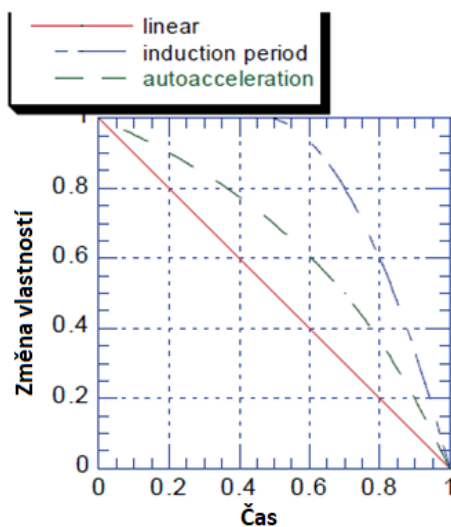
3.7 Interpretace naměřených dat

Výsledkem měření by měla být jakási předpověď životnosti daného materiálu. To lze považovat za poněkud kontroverzní téma, jelikož mnohé vědecké kruhy takovou predikci odmítají. I většina norem se staví odmítavě k výpočtu *faktoru zrychlení*. Přesto se řada vědců snaží faktor zrychlení určit [15,22-25]. Samotná degradace se zřídka řídí podle lineárního vztahu (*Obr. 12*), proto je při vyhodnocování měření vhodné modelovat celou relaci.

Jak už bylo mnohokrát zmíněno, největší vliv na degradaci má energie záření. Proto mnohé studie používají jednoduché modely, které hodnotí změnu vlastností pouze v závislosti na energii. Podle typu zaznamenaných dat se nejčastěji používá jeden z následujících vztahů:

- lineární $y=a+bx$
- parabolický $y=a+bx+cx^2$
- exponenciální $y=ax^b$
- polynom $y=a+bx+cx^2+dx^3+\dots$

Výhodou takové analýzy je jednoduché početní řešení, ovšem nepočítá se zde s účinností dalších parametrů zvětrávání. [9]



Obr.12: Změna vlastnosti vs. doba degradace. [9]

Pro zjištění reciprocity mezi intenzitou záření a dobou expozice lze využít zákon o vzájemnosti:

$$\phi \cdot t = \text{konstanta} \quad (2)$$

kde ϕ je hodnota ozáření a t je doba expozice.

Atraktivním aspektem tohoto vztahu je snadný výpočet faktoru zrychlení, ovšem při velmi nízké nebo vysoké úrovni intenzity rovnice selhává. Proto se v takových případech používá tzv. *Schwarzschildův koeficient*, čímž se docílí lepší reciprocity:

$$\phi^P \cdot t \text{ nebo } \phi \cdot t^P = \text{konstanta} \quad (3)$$

kde ϕ je hodnota ozáření; t je doba expozice a P je Schwarzschildův koeficient.[23]

K výpočtu efektivní dávky záření (energie způsobující změnu vlastností) slouží následující vzorec:

$$I_a = \int_0^t I_{abs(\Delta\lambda)} A_{\Delta\lambda} dt \quad (4)$$

kde I_a je efektivní dávka v čase t ; $I_{abs(\Delta\lambda)}$ je absorbované UV záření ve spektrálním pásmu $\Delta\lambda$; $A_{\Delta\lambda}$ je aktivační koeficient pro I a I je konstanta dopadající energie v čase t . Tato rovnice se zabývá pouze energií, která je schopna způsobit změny v určitém materiálu (tedy využití dat aktivačního spektra). [9]

Efektivní dávku záření lze spočítat i z jiné formy rovnice, která umožňuje vypočítat parametr, který je nezávislý na míře výskytu vzorku účinkům záření:

$$D_{celkové} \epsilon(t) = \int_0^t \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} E_0(\lambda, t) (1 - e^{-A(\lambda)}) \phi(\lambda) (d\lambda) dt \quad (5)$$

kde $D_{celkové}$ je celková efektivní dávka záření; λ_{max} a λ_{min} jsou maximální a minimální fotonické aktivní vlnové délky; $E_0(\lambda, t)$ je energie dopadajícího UV záření; $(1 - e^{-A(\lambda)})$ je spektrální absorpce materiálu a $\phi(\lambda)$ je spektrální kvantový výtěžek materiálu. [9,23]

Chceme-li v experimentu zohlednit vliv i jiných parametrů, používají se korelační rovnice. Nejčastěji to bývá právě teplota, jejíž vliv je pozorován. K nejsnadnějšímu vyhodnocení vede použití *Arrheniovy rovnice*, která svou užitečností prokazuje už více než 130 let. Její klasická forma je:

$$k = A \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (6)$$

kde k je rychlostní koeficient chemické reakce; A je předexponenciální faktor; E_a je aktivační energie; R je plynová konstanta a T je absolutní teplota. Tato formulace se používá k výpočtu aktivační energie. Z ní lze odhadnout i pravděpodobnost reakce nebo použít přímo pro odhad životnosti z výsledků termické analýzy. [15]

Arrheniova rovnice se používá v mnoha různých formulacích. Příkladem může být i zohlednění vlivu tlaku kyslíku na rychlost degradace:

$$k_{ITO} = (I)^p e^{\frac{-E_a}{RT}} (O)^q \quad (7)$$

kde k_{ITO} je tříparametrová rychlostní konstanta degradace; I je hodnota ozáření; T je absolutní teplota, O je tlak kyslíku; E_a je aktivační energie; R je plynová konstanta; p a q jsou koeficienty materiálu. [25]

Chceme-li pozorovat pouze vliv teploty na rychlost degradace při srovnání zrychleného stárnutí a venkovního testování, lze uplatnit vztah:

$$\frac{k_2}{k_1} = \exp\left(\frac{E_a(T_2 - T_1)}{R(T_2 \cdot T_1)}\right) \quad (8)$$

kde k_1 a k_2 jsou relativní rychlostní konstanty degradace při teplotě T_1 a T_2 , R je plynová konstanta a E_a je aktivační energie.[12,26]

Samotnou Arrheniovu rovnici lze upravit pro přímý výpočet časové závislosti:

$$\log \tau_1 = \log \tau_2 + 2,3 \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (9)$$

kde τ_1 je reakční čas při teplotě T_1 ; τ_2 je reakční čas při teplotě T_2 ; T_1 a T_2 je rozsah teploty. Dále může být provedena extrapolace, čím získáme vztah:

$$t = t_{ref} 10^{k \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \quad (10)$$

kde t je životnost při teplotě T ; t_{ref} je životnost při referenční teplotě T_{ref} a k je faktor posunu. Tato rovnice je hojně používána v oblasti reologie, ale využívá se i při studiu termické degradace a odhadu vlivu teplotních změn na celkovou kinetiku degradace. [9]

4 LABORATORNÍ VERSUS VENKOVNÍ TESTY

Snahou experimentů je dobře definovat podmínky, mechanismus a kinetiku degradace, čímž bychom měli docílit korelace mezi jednotlivými testy. Pro zrychlené stárnutí je příznačné, že chceme testy provádět v minimální možné době za dobře kontrolovatelných a opakovatelných podmínek. Na druhou stranu se nepředpokládá, že zrychlené stárnutí přesně simuluje přirozené stárnutí. Podmínky zrychleného stárnutí by měly být nastaveny tak, aby poskytovaly co nejvyšší přípustný akcelerační faktor. Ovšem zvolené podmínky musí způsobit degradační mechanismy shodné s degradací materiálu v přirozeném prostředí. Důležité je také správné zvolení metody hodnocení degradace, aby se zajistila identifikace změn vlastností, ke kterým dojde u přirozené expozice. [9]

4.1 Testování polyolefinů

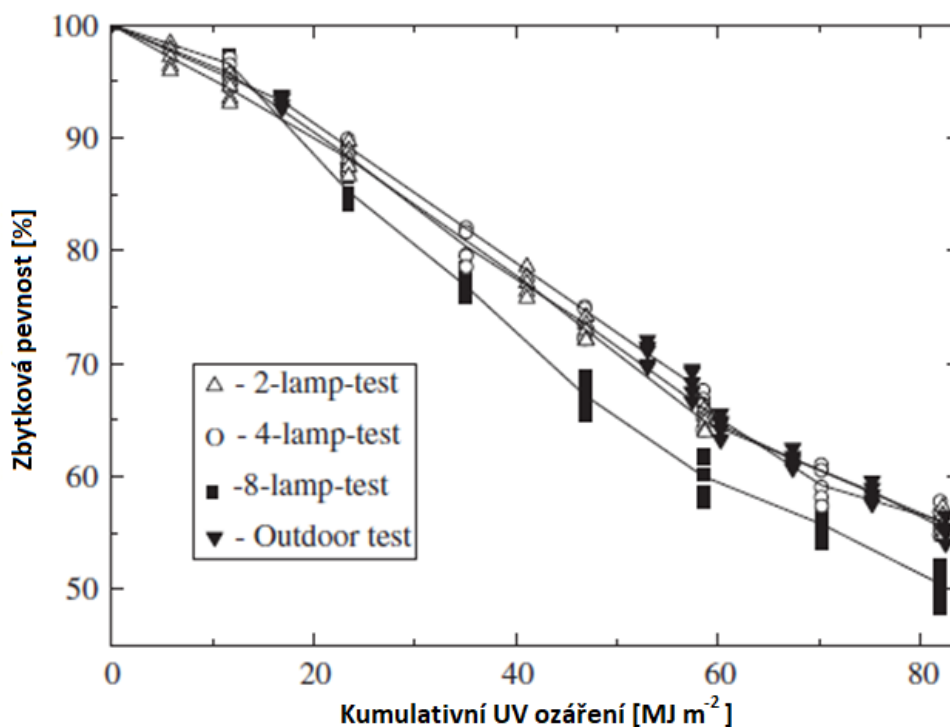
4.1.1 Polyethylen

Například studie akcelerovaného stárnutí konstrukčních polymerů [22] se zabývala testováním HDPE a PP určené pro aplikaci jako vodní bariéry základových desek budov. Materiály byly vystaveny ultrafialovému i infračervenému záření, ohřátému vzduchu, vodnímu spreji i mrazení a bylo zjištěno, že různé urychlovače stárnutí pro degradaci HDPE a PP mají určité rozdíly. Například stárnutí v horizontálním zařízení QUV zahrnuje mnohem větší UV ozáření než vertikální klimatický simulátor. Ovšem nevýhodou QUV je absence cyklu mrazení/ohřev, což vertikální simulátor dovede. Výzkum také ukazuje, že rozdíl horizontální versus vertikální poloha vzorku je důležitá. Všeobecně z experimentu vyplývá, že vzorky PP byly mnohem více degradovány tvorbou karbonylových skupin než vzorky HDPE. [22]

4.1.2 Polypropylen

Jiná práce [15] sledovala korelace mezi teplotou a intenzitou UV záření při degradaci PP a jeho kopolymerů. Výsledkem je, že při vyšší teplotě je nutná nižší intenzita UV záření k degradaci než při nízké teplotě. Pro tento materiál byla také určena optimální testovací teplota (32-36 °C), při které kinetika a mechanismus degradace nejlépe odpovídá venkovní expozici [15]. Zvýšená teplota ovlivňuje také rychlost sekundárních reakcí, zejména termolýzu hydroperoxidů [14].

Vlivem intenzity UV záření na degradaci PP se zabývala také skupina vědců v Číně [11]. Polypropylenová vlákna byla vystavena třem různým intenzitám záření (použití 2, 4 a 8 lamp) a výsledky byly srovnány se dvěma různými místy venkovní expozice. Při srovnání tahových zkoušek přirozeného a laboratorního stárnutí s ohledem na kumulativní UV záření byla nalezena dobrá korelace při použití 2 a 4 lamp. Ovšem ztráta pevnosti v tahu při 8-lampové zkoušce se od venkovních testů odchyluje (Obr.13). Výsledky FTIR ukázaly, že u 2-lampových a 4-lampových testů je mechanismus degradace stejný jako při venkovním testování, ovšem degradace za pomoci 8 lamp se jednoznačně liší svou kinetikou. Z toho vyplývá, že pro správnou predikci by intenzita UV záření měla být v rozmezí, které má za následek stejnou kinetiku fotooxidace testovaného materiálu, jako je tomu při skutečném použití venku. [11]



Obr.13: Zbytková pevnost v tahu vzorků vs. kumulativní UV ozáření [11]

Později proběhl v Číně další experiment zabývající se korelací mezi venkovním a laboratorním stárnutím izotaktického polypropylenu [25]. Venkovní testování proběhlo hned na šesti velmi odlišných místech se zřejmými rozdíly v tlaku kyslíku. Právě koncentrace kyslíku byla jedním z hlavních faktorů, kterými se studie zabývala. Pro tento účel byla modifikována Arrheniova rovnice, která současně zahrnuje účinek teploty, ozáření a tlaku kyslíku přičemž předpokládá lineárně úměrný vztah mezi rychlostí degradace a tlakem kyslíku (Rovnice 7). Povrchová morfologie, krystalizace a mechanické vlastnosti vzorků vykazovaly podobný trend s vývojem mikrostruktury. Bylo také provedeno srovnání degradace

mezi venkovním a laboratorním zvětráváním a bylo zjištěno, že mechanismus je stejný. Toto zjištění je velice důležité, jelikož ukazuje, že výsledky testování v exteriéru lze korelovat s laboratorními testy a lze ho extrapolovat pro různá místa po celém světě. Díky toho se podařilo na základě zrychlených zkoušek pro každou z vytypovaných lokalit předpovědět chování při přirozených podmínkách. K tomu posloužily vypočtené faktory zrychlení, které vycházely z místních meteorologických údajů. Většinou se v závislosti na podmínkách pohybovaly v rozmezí od 8 do 30, přičemž největší faktor zrychlení 30,0 byl určen pro prostředí s nejnižší teplotou a nejnižší faktor 8,2 v oblasti s nejvyšší teplotou a tlakem kyslíku. Těchto výsledků lze dosáhnout pouze tehdy, pokud se laboratorní zkoušky provádí za podmínek, které způsobují degradaci na základě stejného mechanismu chemických změn. Výběr cyklu a zařízení musí být zvolen tak, aby bylo potvrzeno, že existuje dostatečná podobnost změn jak v exteriéru, tak v laboratoři [25]. To popisuje ve své studii i pan Haillant [28], který říká, že faktory zrychlení lze snadno vypočítat ve srovnávacích studiích, ale profily degradace venkovních expozičních ne vždy korelují s experimentálními studii v laboratoři, zejména s mírou změn v různých stupních degradace.

4.2 Testování dalších termoplastů

Při studiu stárnutí aromatických termoplastů [24] byly mimo mechanických vlastností (pevnost v tahu, prodloužení, Charpyho kladivo) pozorovány změny vizuálních vlastností, jako barvy, lesku či zákalu. Během laboratorních experimentů se také ukázalo, jak významné jsou filtry na xenonové lampě. Při venkovních expozičních na Floridě, v Arizoně a v Rijádu (KSA) byly zpozorovány rozdílné klimatické podmínky. Jednalo se především o průměrnou teplotu, intenzitu slunečního záření, vlhkost a srážky. Při sledování barevného posunu bylo dosaženo dobré korelace xenonového testu s venkovními podmínkami. Všeobecně lze říct, že změna odstínu u černých vzorku není příliš velká, ovlivnit to může vodní postřik, který vymývá zbytky sazí z povrchu materiálu. V akceleračním zařízení byl vodní cyklus navržen tak, aby simuloval spíše rosu než déšť a proto kvůli hromadění plniv na povrchu byla korelace u černých vzorku nižší. Výrazně zvýšit se jí podařilo pravidelným promýváním vzorků. Proto se tato skupina vědců domnívá, že při laboratorních testech je potřeba lépe modelovat účinky deště či teploty, čímž můžeme dosáhnout lepší reprodukovatelnosti zrychlených testů [24]. K podobnému závěru dospěla i jiná studie zabývající se stárnutím polyesterových pryskyřic [30]. Ta říká, že tekutá voda (nepřetržitě přítomná nebo

aplikovaná jako přerušovaný postřík) výrazně zvyšuje rychlost ztráty lesku a musí být přítomna v laboratorních studiích, jejichž cílem je najít korelaci s expozicí v přirozeném prostředí [30].

4.2.1 Polyvinylchlorid

Vliv relativní vlhkosti na fotodegradaci polyvinylchloridu (PVC) byl studován pomocí měření uvolněného CO_2 [37]. Mimo PVC byl pro srovnání testován i polyetylen, přičemž oba obsahovaly fotoaktivní pigment TiO_2 . Při fotodegradaci s nízkou vlhkostí vzduchu bylo i nízké množství uvolněného CO_2 . Při přibližně 35% relativní vlhkosti rychlost uvolňování CO_2 významně vzrostla, ovšem při ještě vyšší vlhkosti opět klesla. Tento jev je přisuzován katalytickému účinku kyseliny chlorovodíkové. Výsledky testování ukazují, že metoda měření uvolněného CO_2 je velmi účinným a poměrně rychlým způsobem studie účinků vlhkosti.

4.2.2 Polykarbonát

Studie degradace polykarbonátu [26] opět upozornila na fakt, že vyšší teplota při laboratorních testech výrazně ovlivňuje výsledky měření. To znamená, že degradace ve venkovních povětrnostních podmínkách trvá déle, než jaké je očekávání plynoucí z laboratorních testů. Také bylo při spektrální analýze zjištěno, že mechanismus degradace u akcelerovaných zkoušek je jiný než při venkovní expozici. Vliv na to může mít již zmíněná teplota nebo rozdíly ve spektru záření. Přesto si tvůrci této studie nemyslí, že změna degradačního mechanismu vedla k výrazné změně rychlosti fotooxidace.

4.2.3 Polyamidy

Pozorováním významu difuze kyslíku na zvětrávání se zabývala další vědecká práce zaměřená na testování polyamidu 6 [35]. Ukázalo se, že kromě chemických faktorů má vliv na rychlost degradace i propustnost kyslíku. Je tomu tak hlavně v případě, kdy je rychlost spotřeby kyslíku vyšší než propustnosti. Tento jev nastává za podmínek oxidace omezené difuzí kyslíku (*DLO*). V důsledku chování *DLO* při vysokých teplotách je rychlost degradace polyamidu 6 prostorově ovlivněna tím, že oxidace probíhá mnohem rychleji na povrchu než v objemu. Mimo vlivu vysokých teplot při *DLO* se studie zabývala i stabilizací. Stabilizátory výrazně ovlivnily profil hloubky oxidace, z čehož lze usoudit, že čím lepší je stabilizace, tím pomalejší je oxidace polymeru [35].

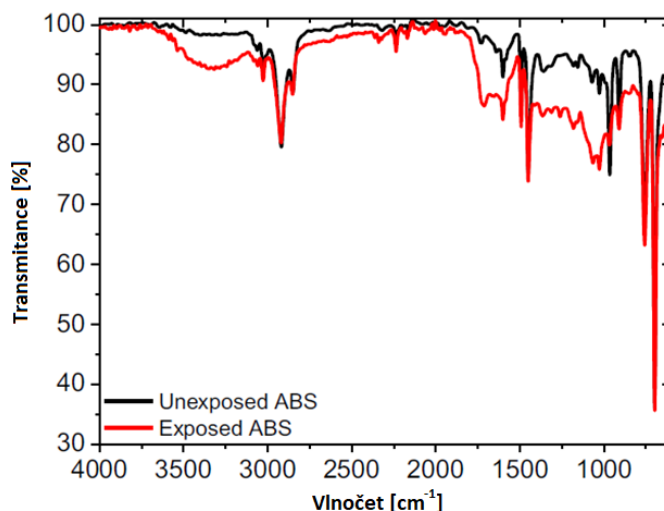
Za účelem náhrady materiálů vyráběných ropy se vyrábí a zkoumají materiály vyráběné z obnovitelných zdrojů. Příkladem mohou být polyamidy na bázi mastných kyselin [36]. Při testování jejich odolnosti vůči povětrnostním vlivům bylo zjištěno, že tvorba peroxidu je velice rychlá a dochází také ke vniku gelových frakcí a lámání řetězců. Analýza FTIR odhalila rychlou tvorbu nových karbonylových skupin v rozmezí $1700-1780\text{ cm}^{-1}$. Při mechanických zkouškách se polyamid vlivem vzniku gelové frakce začal chovat jako elastomer. [36]

4.2.4 Polytetrafluorethylen

V této práci byl zkoumán vliv různých dávek ozáření elektronovým paprskem na tepelné a mechanické vlastnosti polytetrafluorethylenu (PTFE) a fluorovaného ethylen-propylenu (FEP) [27]. Změny struktury a vlastností byly stanoveny spektroskopickou analýzou FTIR, TGA a tahovou zkouškou. Ukázalo se, že z hlediska mechanických vlastností FEP je relativně odolnější vůči ozařování než PTFE. Výpočtem aktivační energie se zjistilo, že u PTFE se s rostoucí dávkou ozáření zvyšuje tepelná stabilita. Ovšem u FEP byl zpozorován opačný trend, jelikož jeho tepelná stabilita s vyšší dávkou ozáření klesala.

4.2.5 Akrylonitrilbutadienstyren

Skupina portugalských vědců srovnávala rozdíly venkovního (v Lisabonu) a zrychleného stárnutí akrylonitrilbutadienstyrenu (ABS) obsahujícího světelné stabilizátory a antioxidanty [12]. U zkoušek FTIR byly objeveny nové absorpční pásy ($1600-1800\text{ cm}^{-1}$), které odpovídají nově vzniklým karbonylovým skupinám (*Obr.14*). S rostoucí dávkou záření se také drasticky snižovalo množství butadienové složky, přičemž pokles buta-1,4-dienu byl výraznější než u buta-1,2-dienu. To lze vysvětlit tím, že fotooxidační degradace buta-1,4-dienu vytváří sekundární radikál, který je méně stabilní než terciární radikál vzniklý z buta-1,2-dienu. Při srovnání spekter v závislosti na intenzitě světla vzorků testovaných při venkovních a laboratorních podmínkách byla nalezena dobrá korelace. Z toho lze usoudit, že rychlost tvorby karbonylu při povětrnostním a akcelerovaném stárnutí je velice podobná. Mechanismus fotooxidace ABS je tady stejný, a to i při vyšší teplotě během laboratorních testů. Tuto hypotézu podpořily i tahové zkoušky, které ukázaly, že mechanické vlastnosti ABS jsou ovlivněny tvorbou karbonylových skupin a degradací butadienové složky na povrchu. Tvorba trhlin a její šíření v kopolymeru také hraje důležitou roli při mechanickém selhání ABS vystavenému různým povětrnostním podmínkám. [12]



Obr.14: Spektra FTIR neexponovaných a exponovaných vzorků ABS obsahujících kombinaci světelných stabilizátorů a antioxidantů [12]

4.3 Testování reaktoplastů

V Nizozemsku proběhl výzkum fotodegradace nezesíťovaného polyneopentylisofthalátu (PNI) se snahou zkoumat vliv různých vlnových délek na mechanismus degradace [13]. Opět byly vzorky podrobeny přirozenému i simulovanému stárnutí, přičemž laboratorní testy proběhly v různých zařízeních (Suntest XXL+ a UVACUDE) při různých vlnových délkách. Navzdory velkým rozdílům ve zrychlených povětrnostních podmínkách (intenzita světla, rozsah vlnových délek) byly v počáteční fázi degradace téměř identické. To může znamenat, že za zvolených podmínek jsou mechanismy fotooxidace a fotolýzy velmi podobné. Chromatografie ukázala, že během stárnutí dochází ke snížení i zvýšení molekulové hmotnosti, což naznačuje, že během fotodegradace dochází ke štěpení i síťování řetězců PNI. Při samotném srovnání venkovního a laboratorního testování bylo dosaženo dobré korelace. [13]

4.4 Testování nátěrů

Nedávná studie pana Crolla se snažila nalézt a objasnit reciprocitu při zvětrávání a kinetiku degradace pro nátěrové hmoty [23]. Samotnou reciprocitu definuje jako jev, kdy trend změny vlastností v konkrétním časovém intervalu expozice zcela odpovídá datům z jiné expozice s jinou intenzitou záření. Reciprocita tedy dovoluje určit faktor zrychlení, ale ne naopak. Ovšem problém je v tom, že mnoho vlastností je těžko měřitelných a reprodukovatelných (křehkost, ochrana proti korozi), čímž může být vzájemná závislost přehlídna. Přesto se nadále zkoumá s užitím jednoduchých algebraických modelů. I to má své úskalí.

Probíhá-li několik procesů s jinou závislostí na podmínkách prostředí, vypočtené modely neodráží skutečnou ztrátu vlastností. Proto jednotlivé akcelerační faktory odpovídají pouze konkrétnímu materiálu a vlastnostem. Chceme-li srovnat různá měření, musí materiálové vlastnosti (absorpční koeficient, kvantový výtěžek, moduly, měrný odpor, permitivita) zůstat konstantní nebo se měnit nepatrně. Zrychlené laboratorní zvětrávání je obvykle tvořeno pravidelnými cykly, což s větší pravděpodobností vede k reciprocitě. Ovšem při venkovní expozici dochází k působení vnějších vlivů (změna teploty, déšť), které jsou nahodilé a s nimiž matematické modely nepočítají [23]. Právě vlivem vody i koncentrace kyslíku na polyesteruretanové laky se zabývala jiná práce [29]. Voda byla zodpovědná za zvýšení povrchové drsnosti, což způsobuje ztrátu lesku. Přítomnost vzdušného kyslíku je klíčová pro určení mechanismu degradace a do jaké míry dochází k fotooxidačnímu rozpadu uretanových vazeb, což se projeví žloutnutím [29].

4.5 Testování výrobků

Vlivem velkého tempa růstu poptávky a potenciálu některých technických produktů dochází i k vědeckému testování stárnutí konkrétních typů produktů. To je pro správný a rychlý vývoj nových výrobků klíčové. Příkladem mohou být fotovoltaické panely a materiály, jejichž funkčnost je výrazně ovlivněna klimatem [31]. Při této studii bylo navrženo 14 různých povětrnostních podmínek pro simulaci rozmanitých klimatických profilů. Ve fotovoltaických článcích byly jako polymerní materiály použity EVA (zapouzdření) a PET (zadní vrstva). Články byly zatíženy environmentálními vlivy, jako je zatížení sněhem a větrem či zvýšená frekvence změn teploty, což mělo za následek trhliny nebo až lámání konektorů článků. Také bylo zkoumáno působení soli, ovšem její vliv na rychlost degradace nebyl potvrzen. Zato byl nalezen velký akcelerační účinek zvýšené teploty, vlhkosti a intenzity záření, které výrazně ovlivňují elektrickou a materiálovou charakteristiku fotovoltaického článku. [31]

Tyto a mnohé další vědecké práce dokazují, že věrohodnost výsledků laboratorních testů určují podmínky, za kterých se daný experiment provádí. Tyto podmínky musí co nejlépe simulovat venkovní klimatické prostředí. Některé materiály či produkty mohou být na různorodost testovacích podmínek méně citlivé, pokud některé faktory (především energie záření) mají největší vliv na mechanismus a rychlost degradace. Potom se jiné faktory mohou zdát zanedbatelné. Pokud ale tomu tak není, stává se testování komplikovanější, jeli-

kož je nutné materiál testovat za různých podmínek, které odhalí, jaký dopad konkrétní kombinace faktorů na výrobek má. Za tímto účelem je třeba stále zdokonalovat klimatická zařízení a metodiky testování, aby odpovídaly rostoucím požadavkům.

ZÁVĚR

V této bakalářské práci jsme se dozvěděli, že stárnutí materiálu lze definovat jako nevratnou změnu vlastností v důsledku působení chemických, fyzikálních či biologických faktorů v průběhu delšího časového horizontu. Pro zvolení vhodného materiálu je nutno dobře znát zmíněné degradační faktory a vědět, do jaké míry je konkrétní materiál náchylný ke způsobené degradaci. Testování povětrnostních vlivů není jednoduché. Probíhat může formou venkovní expozice při reálných klimatických podmínkách, kde máme jistotu, že mechanismus degradace je totožný s přírodními podmínkami. Nevýhodou je, že tyto testy probíhají v řádu měsíců až let. Pro rychlejší vyhodnocení se uplatňují laboratorní akcelerované testy, u kterých kombinací různých faktorů se snažíme simulovat přirozené stárnutí. Pro úspěšné testování je nutné správně zvolit nastavení podmínek, jako je zdroj záření, vhodná teplota či přítomnost vody. Pokud jsou podmínky nastaveny špatně, degradace neprobíhá podle mechanismu v reálném prostředí a výsledky měření jsou zkreslené. Proto je v této oblasti stále prostor pro další bádání a zlepšování již stávajících zařízení a metodik.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie I* – skripta, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně; Fakulta technologická; Zlín, 2005
- [2] SINGH, B., N. SHARMA, J. VERDU, P. DELPRAT a G. MAROT. *Mechanistic implications of plastic degradation*. *Polymer Degradation and Stability*. 2008, 93(3), 561-584. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2007.11.008. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391007003539>
- [3] NICHOLSON, J.W. *Chemistry of Polymers* (5th Edition) - 8. Polymer Degradation. Royal Society of Chemistry. 2017 [cit. 2019-02-03]. ISBN 978-1-78262-832-3 Dostupné z <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011QYQU2/chemistry-polymers-5th/polymer-degradation>
- [4] DUCHÁČEK, V. a Z. HRDLIČKA. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. 4th ed. Praha : VŠCHT Praha, 2009. P. 001. ISBN 978-80-7080-713-2
- [5] MLEZIVA, J. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 8085920727.
- [6] BĚHÁLEK, L. *Polymery*. Publi.cz [online]. 2015 [cit. 2019-02-03]. ISBN 978-80-88058-68-7 Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/16.html>
- [7] FELDMAN, D. *Polymer Weathering: Photo-Oxidation*. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2002, 10(4), 163-173 [cit. 2019-02-11]. DOI: 10.1023/A:1021148205366. ISSN 15662543. Dostupné z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1021148205366>
- [8] Fyzika II. - skripta: *5. Elektromagnetické vlny* [online], 2010, Ústav fyziky a materiálového inženýrství, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně; Fakulta technologická; Zlín [cit. 2019-02-27]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_2/F2_05.pdf
- [9] WYPYCH, G. *Handbook of material weathering*. 6th edition. Toronto: ChemTec Pub., 2018. ISBN 18-951-9862-3.
- [10] KUBÁČEK, Pavel. *Základy fyzikální chemie* [online]. 2014, Ústav chemie, Masarykova univerzita; Přírodovědecká fakulta; Brno [cit. 2019-03-07]. Dostupné z https://is.muni.cz/do/rect/el/estud/prif/js11/fyz_chem/web/molekuly/elektrony.htm

- [11] YANG, X. a X. DING. *Prediction of outdoor weathering performance of polypropylene filaments by accelerated weathering tests*. Geotextiles and Geomembranes [online]. 2006, 24(2), 103-109 [cit. 2019-03-14]. DOI: 10.1016/j.geotexmem.2005.11.002. ISSN 02661144. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S026611440500083X>
- [12] SANTOS, R.M., G.L. BOTELHO, C. CRAMEZ a A.V. MACHADO. *Outdoor and accelerated weathering of acrylonitrile-butadiene-styrene: A correlation study*. Polymer Degradation and Stability [online]. 2013, 98(10), 2111-2115 [cit. 2019-03-14]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.07.016. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391013002383>
- [13] MALANOWSKI, P., S. HUIJSER, R. A.T.M. VAN BENTHEM, L. G.J. VAN DER VEN, J. LAVEN a G. DE WITH. *Photodegradation of poly(neopentyl isophthalate) part I: Laboratory and outdoor conditions*. Polymer Degradation and Stability [online]. 2009, 94(11), 2086-2094 [cit. 2019-03-14]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.07.005. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014139100900247X>
- [14] AUDOUIN, L., S. GIROIS, L. ACHIMSKY a J. VERDU. *Effect of temperature on the photooxidation of polypropylene films*. Polymer Degradation and Stability [online]. 1998, 60(1), 137-143 [cit. 2019-03-14]. DOI: 10.1016/S0141-3910(97)00042-6. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391097000426>
- [15] TOCHÁČEK, J. a Z. VRÁTNÍČKOVÁ. *Polymer life-time prediction: The role of temperature in UV accelerated ageing of polypropylene and its copolymers*. Polymer Testing [online]. 2014, 36, 82-87 [cit. 2019-03-21]. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2014.03.019. ISSN 01429418. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941814000774>
- [16] Kontrolní a zkušební metody - skripta: 14.Zkoušky stárnutí [online], 2011, Ústav fyziky a materiálového inženýrství, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně; Fakulta technologická; Zlín [cit. 2019-02-27]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_14.pdf

- [17] *Weathering Testing Guidebook* [online]. USA: Atlas Electric Devices Company, 2001 [cit. 2019-04-02]. ISBN 2062/098/200/AA/03/01. Dostupné z: <http://www.strenometer.dk/Files/Downloads/Guidebook.pdf>
- [18] MASSEY, L. K. *The effects of UV light and weather on plastics and elastomers*. 2nd edition. Norwich, NY: William Andrew Pub., 2007. ISBN 978-0-8155-1525-8.
- [19] GIJSMAN, P., J. HENNEKENS a K. JANSSEN. *Comparison of UV degradation chemistry in accelerated (xenon) aging tests and outdoor tests (II)*. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 1994, 46(1), 63-74 [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1016/0141-3910(94)90110-4. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0141391094901104>
- [20] PHILIPPART, J. L., Ch. SINTUREL, R. ARNAUD a J. L. GARDETTE. *Influence of the exposure parameters on the mechanism of photooxidation of polypropylene*. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 1999, 64(2), 213-225 [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1016/S0141-3910(98)00191-8. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391098001918>
- [21] REAL, L. P., J. L. GARDETTE a A. PEREIRA ROCHA. *Artificial simulated and natural weathering of poly(vinyl chloride) for outdoor applications: the influence of water in the changes of properties*. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2005, 88(3), 357-362 [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2004.11.012. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391004003957>
- [22] JELLE, B. P. a T. N. NILSEN. *Comparison of accelerated climate ageing methods of polymer building materials by attenuated total reflectance Fourier transform infrared radiation spectroscopy*. *Construction and Building Materials* [online]. 2011, 25(4), 2122-2132 [cit. 2019-04-02]. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2010.11.020. ISSN 09500618. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061810005489>
- [23] CROLL, S.G. *Reciprocity in weathering exposure and the kinetics of property degradation*. *Progress in Organic Coatings* [online]. 2019, 127, 140-150 [cit. 2019-04-12]. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2018.10.003. ISSN 03009440. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0300944018307823>

- [24] KUVSHINNIKOVA, O., G. BOVEN a J. E. PICKETT. *Weathering of aromatic engineering thermoplastics: Comparison of outdoor and xenon arc exposures*. Polymer Degradation and Stability [online]. 2019, 160, 177-194 [cit. 2019-04-12]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.011. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391018303975>
- [25] LV, Y., Y. HUANG, J. YANG, M. KONG, H. YANG, J. ZHAO a G. LI. *Outdoor and accelerated laboratory weathering of polypropylene: A comparison and correlation study*. Polymer Degradation and Stability [online]. 2015, 112, 145-159 [cit. 2019-04-12]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.023. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S014139101400456X>
- [26] DIEPENS, M. a P. GIJSMAN. *Outdoor and accelerated weathering studies of bisphenol A polycarbonate*. Polymer Degradation and Stability [online]. 2011, 96(4), 649-652 [cit. 2019-04-14]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.12.009. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391011000036>
- [27] SENNA, M.M, H.A ALY, Z.I ALI a A.M EL-NAGGAR. *Structure–property behaviour of electron beam irradiated polytetrafluoroethylene and polytetrafluoroethylene-co-hexafluoropropylene*. Polymer Degradation and Stability [online]. 2000, 71(1), 53-60 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1016/S0141-3910(00)00150-6. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391000001506>
- [28] HAILLANT, O. a J. LEMAIRE. *Natural and artificial photo-aging of non-stabilized and pigmented, hindered-amine stabilized propylene–ethylene copolymers*. Polymer Degradation and Stability [online]. 2006, 91(11), 2748-2760 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.03.021. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391006001455>
- [29] ADEMA, K. N. S., H. MAKKI, E. A. J. F. PETERS, . LAVEN, L. G. J. VAN DER VEN, R. A. T. M. VAN BENTHEM a G. DE WITH. *The influence of the exposure conditions on the chemical and physical changes of polyester–urethane coatings during photodegradation*. Polymer Degradation and Stability [online]. 2016, 123, 13-25 [cit. 2019-04-28]. DOI:

- 10.1016/j.polymdegradstab.2015.09.026. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391015300860>
- [30] SAMPERS, J., E. HUTTEN a P. GIJSMAN. *Accelerated weathering of unsaturated polyester resins. Aspects of appearance change*. Polymer Testing [online]. 2015, 44, 208-223 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2015.04.012. ISSN 01429418. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0142941815001026>
- [31] EDER, G. C., Y. VORONKO, S. DIMITRIADIS, et al. *Climate specific accelerated ageing tests and evaluation of ageing induced electrical, physical, and chemical changes*. Progress in Photovoltaics: Research and Applications [online]. 2018 [cit. 2019-04-28]. DOI: 10.1002/pip.3090. ISSN 10627995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/pip.3090>
- [32] Q-Lab [online] [cit. 2019-04-2]. Dostupné z: <http://www.q-lab.com/>
- [33] Atlas Material Testing Solutions [online] [cit. 2019-04-2]. Dostupné z: <https://www.atlas-mts.com/>
- [34] Kaitrade; *Přístroje pro sluneční simulaci* [online] [cit. 2019-05-7]. Dostupné z: <https://kaitrade.cz/produkty/pristroje-pro-slunecni-simulaci>
- [35] GIJSMAN, P., W. DONG, A. QUINTANA a M. CELINA. *Influence of temperature and stabilization on oxygen diffusion limited oxidation profiles of polyamide 6*. Polymer Degradation and Stability [online]. 2016, 130, 83-96 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.05.024. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391016301549>
- [36] HABLLOT, E., A. TISSERAND, M. BOUQUEY a L. AVÉROUS. *Accelerated artificial ageing of new dimer fatty acid-based polyamides*. Polymer Degradation and Stability [online]. 2011, 96(6), 1097-1103 [cit. 2019-05-14]. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2011.03.006. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391011001224>
- [37] JAMES, S.L., A.J. ROBINSON, J.C. ARNOLD a D.A. WORSLEY. *The effects of humidity on photodegradation of poly(vinyl chloride) and polyethylene as measured by the CO₂ evolution rate*. Polymer Degradation and Stability [online]. 2013, 98(2), 508-513 [cit. 2019-05-14]. DOI:

10.1016/j.polymdegradstab.2012.12.007. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391012004752>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ABS	Akrylonitrilbutadienstyren
ASTM	Americká společnost pro testování a materiály
CEM	Evropský výbor pro normalizaci
CO ₂	Oxid uhličitý
CIE	Mezinárodní komise pro osvětlování
CTH Glas-Trac	Controlled Temperature and Humidity, Under Glass, SunTracking
DIN	Německá organizace pro normalizaci
DLO	Oxidace omezená difuzí kyslíku
EMMA	Equatorial Mount with Mirrors for Acceleration
EMMAQUA	Equatorial Mount with Mirrors for Acceleration with Water
EVA	Ethylenvinylacetát
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
HDPE	Vysokohustotní polyethylen
IR	Infračervené záření
ISO	Mezinárodní organizace pro normalizaci
PET	Polyethylentereftalát
PLA	Polymléčná kyselina
PNI	Polyneopentylisofthalát
PP	Polypropylen
PVC	Polyvinylchlorid
SAE	Společnost automobilových inženýrů
TGA	Termogravimetrická analýza
TiO ₂	Oxid titaničitý
UV	Ultrafialové záření

VDA	Sdružení německých výrobců automobilů
E	Energie [J]
h	Planckova konstanta ($6,65 \cdot 10^{-34}$ J.s)
ν	Frekvence vlnění [Hz]
ϕ	Ozáření [$\text{W m}^{-2} \text{ nm}^{-1}$]
t	Čas [s]
λ	Vlnová délka [nm]
k	Rychlostní konstanta
E_a	Aktivační energie [J]
R	Plynová konstanta ($8,314472 \text{ J.K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$)
T	Teplota [K]

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr.1: Elektromagnetické spektrum [8]</i>	15
<i>Obr.2: Povolené stavy molekuly [9]</i>	16
<i>Obr.3: Testování odolnosti barevných nátěrů atmosférickým podmínkám v Arizoně [32]</i>	19
<i>Obr.4: Výsledky měření celkového slunečního záření (vlevo) a celkové intenzity UV záření (vpravo) v Miami a ve Phoenixu v letech 2001 až 2005 [9].....</i>	20
<i>Obr.5: Testování pod sklem (vlevo) [32] a v černém boxu v pravo [33]</i>	22
<i>Obr.6: Princip zařízení pro koncentraci světla (vlevo) a zařízení EMMAQUA (vpravo) [33].....</i>	23
<i>Obr.7: Ultra-Accelerated Exposure Testing (vlevo) a testování nátěrů (vpravo) [33]</i>	24
<i>Obr.8: Závislost relativní energie fotonu na vlnové délce [9].....</i>	27
<i>Obr.9: Srovnání spektra Sunshine s filtrem Corex, xenonového oblouku s filtry typu S a denním světlem v Miami [9]</i>	28
<i>Obr.10: Srovnání spektra xenonového oblouku s filtrem CIRA a denního záření v Miami [9].....</i>	28
<i>Obr.11: Srovnání spekter dvou fluorescenčních lamp s denním zářením v Miami [9]</i>	29
<i>Obr.12: Změna vlastnosti vs. doba degradace. [9].....</i>	32
<i>Obr.13: Zbytková pevnost v tahu vzorků vs. kumulativní UV ozáření [11].....</i>	36
<i>Obr.14: Spektra FTIR neexponovaných a exponovaných vzorků ABS obsahujících kombinaci světelných stabilizátorů a antioxidantů [12].....</i>	40

SEZNAM TABULEK

<i>Tab.1: Vybraná akcelerační zařízení [17,34]</i>	26
<i>Tab.2: Aplikace různých kombinací filtrů [9,17]</i>	30