

Sítování a degradace polymerních filmů pomocí UV ozařování

Bc. Svatava Hemmelová

Diplomová práce
2013/2014



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2013/2014

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Svatava Hemmelová**

Osobní číslo: **T12462**

Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**

Studijní obor: **Řízení jakosti**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Síťování a degradace polymerních filmů pomocí UV ozařování**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma
2. Připravte vzorky polymerních filmů o různém složení
2. Provedte analýzu změny reologických parametrů odrážejících změny ve struktuře polymeru při UV ozařování a to v závislosti na složení polymerního filmu
3. Vyhodnoťte a diskutujte získané výsledky

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. PAPPAS, S.P.: UV Curing: Science and Technology, 2st ed., Technology Marketing Corporation, Norwalk, 1978, ISBN: 0-686-23773-0.

2. NOROOZI, N. Rheology and Processing of Biodegradable Poly(ϵ -Caprolactone) Polyesters and their Blends with Polylactides: Ph.D. Dissertation. The University of British Columbia, 2013.

3. www: Vyhledávání v databázi Web of Science; <http://apps.isiknowledge.com>.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Michal Sedlačík, Ph.D.**
Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **10. února 2014**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2014**

Ve Zlíně dne 10. února 2014


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.
ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby 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 20.3.2014


.....

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

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

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

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 vzdělávacího 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 užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z 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 přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Předkládaná práce se zabývá možností online sledování síťovacích a degradačních procesů u polymerních filmů za přítomnosti UV záření. Teoretická část je v první části zaměřena na polymery všeobecně a jejich vlastnosti. Na tuto část plynule navazuje popis použitých materiálů a to konkrétně poly (ϵ -kaprolakton) a fotoaktivní dopant benzil. V další části je pozornost věnována reologickým měřením vlastností polymerů. Na závěr teoretické části je uveden přehled použitých analytických metod.

Praktická část se zabývá samotným UV ozařováním poly (ϵ -kaprolaktonu) s příměsí různých koncentrací fotoaktivního dopantu a sledováním vlivu UV záření na vlastnosti tohoto polymeru. Pomocí UV spektroskopie, IR spektroskopie, gelové permeační chromatografie, měření kontaktních úhlů a povrchové energie. Zvláštní důraz je zde kladen na online sledování změny vlastností poly (ϵ -kaprolaktonu) pomocí reologických měření.

Klíčová slova: polykaprolakton, degradace, síťování, UV ozařování, reologie

ABSTRACT

The present work deals with the possibility of cross-linking and degradation processes occurring in the polymer films under UV irradiation online monitoring. The beginning of the theoretical part is focused polymers and their properties in general. The following part deals with the materials used in the Thesis poly (ϵ -caprolactone) and photoactive dopants benzil. The specific attention is paid to the measuring of rheological properties of polymers in the next section. Final part of the theoretical background describes comprehensive list of analytical methods used in the Thesis.

The practical part deals with the UV irradiation of poly (ϵ -caprolactone) with addition of various concentrations of photoactive dopants. The influence of UV irradiation on the polymers' properties via observation with UV spectroscopy, IR spectroscopy, gel permeation chromatography, contact angle measurements and surface energy is included. The impact is focused on the online monitoring of processes occurring via rheological experiments.

Keywords: polycaprolactone, degradation, cross-linking, UV irradiation, rheology

Ráda bych poděkovala vedoucímu diplomové práce Ing. Michalovi Sedláčkovi, Ph.D. za odborné vedení při vypracování této diplomové práce. Dále Ing. Pavlu Kucharczykovi za odborné rady ke gelové permeační chromatografii.

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

Ve Zlíně, 23.3.2014

.....

Hemmelová Svatava

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYMERNÍ MATERIÁLY	12
1.1 ROZDĚLENÍ POLYMERŮ	12
1.1.1 Podle působení teploty	12
1.1.2 Podle nadmolekulární struktury	13
1.1.3 Podle druhu přísad.....	13
1.1.4 Podle použití.....	14
1.2 STRUKTURA POLYMERŮ	14
1.2.1 Polyadice, polykondenzace a polymerace.....	15
1.3 STRUKTURA KOPOLYMERŮ.....	17
2 VLASTNOSTI POLYMERŮ	18
2.1 VLIV MOLEKULOVÉ HMOTNOSTI NA VLASTNOSTI POLYMERŮ.....	18
2.2 TEPELNÁ ODOLNOST	19
2.2.1 Tvarová stálost za tepla.....	19
2.2.2 Chemická stálost za tepla	19
2.3 CHEMICKÁ ODOLNOST.....	20
2.3.1 Odolnost proti korozi	20
2.3.2 Odolnost proti chemickým činidlům.....	20
2.4 ODOLNOST PROTI POVĚTRNOSTI – STÁRNUTÍ.....	21
2.4.1 UV záření	21
2.4.1.1 Typy UV záření	22
2.4.2 Vliv ozonu	23
2.4.3 Vliv tepla.....	23
2.4.4 Vliv vody.....	24
2.4.5 Vliv dalších faktorů.....	24
2.5 FOTOCHEMICKÁ DEGRADACE	24
2.6 TEPELNÁ DEGRADACE	25
2.7 SÍŤOVÁNÍ POLYMERŮ	26
2.7.1 Fotosíťování a chemické síťování polymerů	27
3 POLYESTERY	29
3.1 ODOLNOST PROTI CHEMIKÁLIÍM	29
3.2 ODOLNOST PROTI TEPLU, SVĚTLU A ATMOSFÉRICKÉMU STÁRNUTÍ	29
3.3 POLY (<i>E</i> -KAPROLAKTON).....	30
4 FOTOAKTIVNÍ DOPANT	31
4.1 BENZIL	31
5 REOLOGICKÁ MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ POLYMERŮ	32
5.1 VIZKOZITA	32
5.1.1 Pseudoplastické látky	33
5.1.2 Dilatantní látky.....	34
5.1.3 Binghamské látky.....	34
5.1.4 Tixotropní látky.....	34

5.1.5	Reopexní látky	34
5.2	VISKOELASTICITA	34
5.3	KAPILÁRNÍ VISKOZIMETR	36
5.4	ROTAČNÍ VISKOZIMETRY	37
5.4.1	Geometrie válec – válec	37
5.4.2	Geometrie kužel – deska	38
5.4.3	Geometrie deska – deska	39
5.4.4	Oscilační režim u reologických měření	40
6	ANALYTICKÉ METODY	42
6.1	CHROMATOGRAFIE	42
6.1.1	Gelová permeační chromatografie	42
6.2	SPEKTROSKOPIE	43
6.2.1	Infračervená spektroskopie	44
6.2.2	UV/VIS spektroskopie	45
7	MĚŘENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE	47
7.1.1	Výpočet kontaktních úhlů	48
7.1.2	Povrchové energie kapalin a její výpočet	48
II	PRAKTICKÁ ČÁST	50
8	CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	51
9	POUŽITÉ MATERIÁLY	52
10	PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH FILMŮ Z PCL	53
11	POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY	54
11.1	UV – VIS SPEKTROSKOPIE	54
11.2	OZAŘOVÁNÍ PŘIPRAVENÝCH POLYMERNÍCH FILMŮ	54
11.3	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	55
11.4	GELOVÁ PERMEAČNÍ CHROMATOGRAFIE	55
11.5	STANOVENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE	56
11.6	REOLOGICKÁ MĚŘENÍ	57
12	VÝSLEDKY A DISKUZE	59
12.1	UV – VIS SPEKTROSKOPIE	59
12.2	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	60
12.3	GELOVÁ PERMEAČNÍ CHROMATOGRAFIE	62
12.4	STANOVENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE	63
12.5	REOLOGICKÁ MĚŘENÍ	64
12.6	AMPLITUDE SWEEP	65
12.7	FREQUENCY SWEEP	65
12.8	PŘÍMÝ PRŮBĚH UV REAKCE V OSCILACÍCH	70
12.9	UV OZAŘOVÁNÍ V USTÁLENÉM SMYKOVÉM POLI	71
	ZÁVĚR	72
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	74
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	78
	SEZNAM OBRÁZKŮ	81

SEZNAM TABULEK.....	82
----------------------------	-----------

ÚVOD

Polymery s řízeně upravitelnou strukturou představují v dnešní době výrazný směr výzkumu z důvodu stále většího zatěžování životního prostředí odpadem ze stále narůstajícího množství výrobků z plastů. Jako velmi perspektivní cesta pro řízení degradace nebo síťování polymerů se jeví přidávání fotoaktivních dopantů, které při expozici UV zářením vytvářejí volné radikály. Tyto radikály poté v závislosti na typu fotoaktivního dopantu a reakčních podmínkách způsobují degradaci nebo síťování makromolekul polymerů. Cílem diplomové práce bude příprava a charakterizace polymerních filmů na bázi polykaprolaktonu obsahujících dále specifický fotoaktivní dopant o různých koncentracích a sledování jejich síťování resp. degradace pomocí online monitorování za využití rotačního reometru, jakožto alternativu k doposud používaným nepřímým metodám jako je infračervená spektroskopie nebo gelová permeační chromatografie.

I. TEORETICKÁ ČÁST

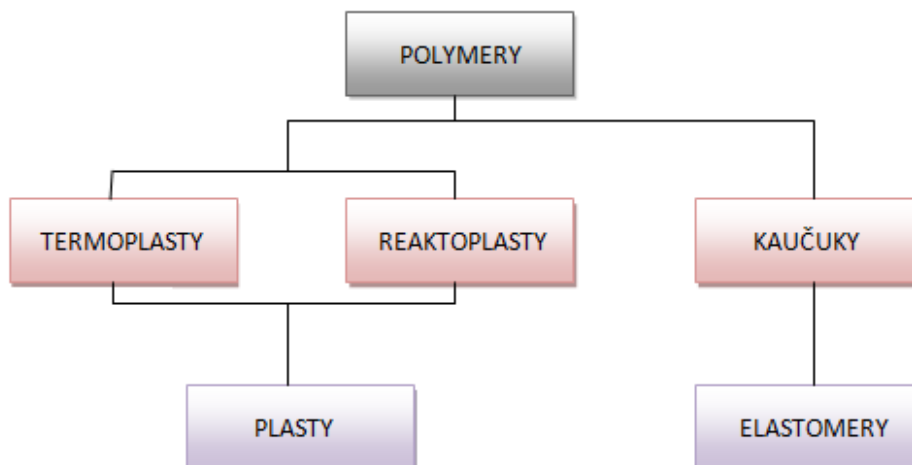
1 POLYMERNÍ MATERIÁLY

Slovo polymer znamená **mnoho** (poly) **částic** (mer) a pochází z řečtiny. Polymery jsou chemické látky, které se skládají z obrovských molekul obsahujících většinou atomy uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku, chlóru a jiných prvků. Polymery jsou za normálních teplot v tuhém stavu a za zvýšených teplot přechází do kapalného stavu (taveniny). [1]

1.1 Rozdělení polymerů

1.1.1 Podle působení teploty

Z hlediska chování za normálních a zvýšených teplot se polymery dělí na plasty a elastomery.



Obr. 1. Základní dělení polymerů [1]

Plasty jsou obvykle za běžných podmínek tvrdé, houževnaté nebo křehké. Zahříváním plastů lze získat taveninu. O termoplast se jedná tehdy, když je změna z plastického stavu do tuhého stavu opakovatelná. Tuhého stavu se u nich dosáhne ochlazením. Pokud je změna neopakovatelná jedná se o reaktoplast. Reaktoplasty tvrdnou vlivem síťování za působení tepla nebo tlaku. [1]

Elastomery jsou vysoce elastické polymery. Za běžných podmínek při zatěžování malou silou lze deformovat bez porušení. Jedná se o deformaci vratnou. Do elastomerů se řadí hlavně kaučuky, ze kterých se vyrábí pryž. [1]

Čisté polymery se již v dnešní době téměř nepoužívají, protože nemají příliš výhodné vlastnosti. Z tohoto důvodu jsou kombinovány s jinými materiály a to pomocí mechanického míchání v tuhém nebo roztaveném stavu, kdy vzniklé směsi jsou pak ve formě granulí, prášku, past nebo kapalin. Směs dále obsahuje vhodné typy přísad, plniv, výztužných materiálů nebo jiných polymerů. Účelem je tedy zlepšit jejich zpracovatelnost a získat výrobek lepších vlastností. [1]

1.1.2 Podle nadmolekulární struktury

Amorfní polymery - makromolekuly jsou náhodně uspořádané. Jejich charakteristické vlastnosti jsou tvrdost, křehkost, vysoká pevnost, transparentnost. Součinitel teplotní roztažnosti je menší než u semikrystalických polymerů. Použitelnost amorfních polymerů je do teploty skelného přechodu T_g . Mezi nejznámější amorfní polymery patří např. polystyren (PS), polymethylmethakrylát (PMMA) nebo polykarbonát (PC). [2]

Krystalické polymery (semikrystalické) mají určitý stupeň uspořádanosti. Tento stupeň se nazývá stupněm krystalinity (pohybuje se v rozmezí 40 – 90 %) a vyjadřuje jaký je relativní podíl uspořádaných oblastí, které jsou uloženy mezi amorfními oblastmi. Polymery obecně nemohou nikdy dosáhnout 100% krystalinity např. z důvodu neuspořádaných konců krystalických oblastí. Jejich charakteristickou vlastností je mléčné zakalení, houževnatost, pevnost a jejich modul pružnosti roste se stupněm krystalinity. Semikrystalické polymery jsou použitelné do teploty tání T_m . Mezi nejznámější semikrystalické polymery patří např. polyetylen (PE), polypropylen (PP), polyamid (PA), polytetrafluorethylen (PTFE) nebo polyoxymethylen (POM) též nazývaný jako polyformaldehyd. [2]

1.1.3 Podle druhu přísad

Neplněné – u neplněného polymeru množství přísad neovlivňuje vlastnosti polymerní matrice. [2]

Plněné – plnivo ovlivňuje fyzikální a mechanické vlastnosti polymeru.

Plniva se tedy používají ke zlepšení mechanických vlastností polymerů, ke zvýšení chemické odolnosti nebo tvarové stálosti při zvýšené teplotě. Dále se často používají z důvodu zlevnění směsi. [2]

1.1.4 Podle použití

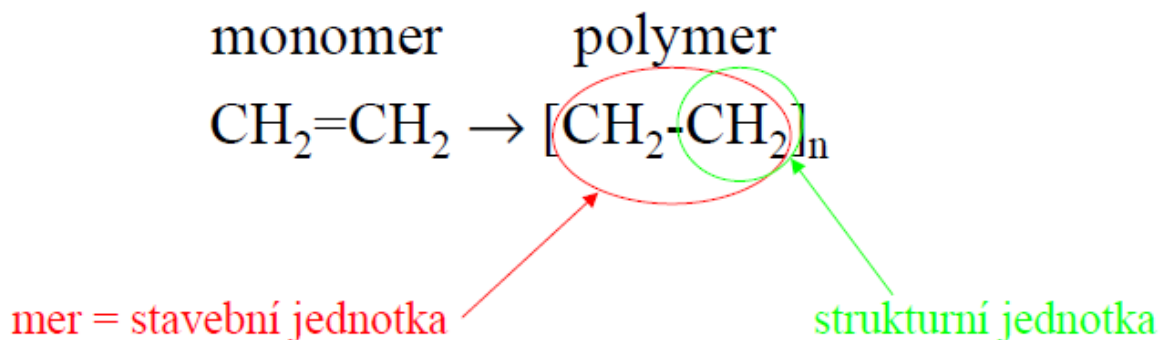
Plasty pro široké použití – Široké použití mají především polyolefiny a to PE a PP, dále pak PS, polyvinylchlorid (PVC), fenolformaldehydové a močovinoformaldehydové hmoty (PF,UF).

Plasty pro inženýrské aplikace – Zde řadíme hlavně PA, PC, POM, PMMA, polyuretan (PUR), nebo epoxidové (EP) a polyesterové (UP) hmoty.

Plasty pro speciální aplikace – Pro speciální účely se používá třeba polysulfon (PSU), polyfenylénsulfid (PPS), PTFE nebo polyamidy (PI). [2]

1.2 Struktura polymerů

Polymer je ve skutečnosti mnohokrát se opakující základní jednotka – mer => poly-mer kdy tzv. monomer je výchozí látka potřebná pro výrobu polymerů. [3]



Obr. 2. Stavba polymeru [3]

Synonymem pojmu polymer je makromolekulární látka. Základní stavební částice polymeru se tedy nazývají makromolekuly. Makromolekuly vznikají spojením monomerů chemickými vazbami. Pomocí základních chemických reakcí: polymerace, polyadice a polykondenzace vznikají syntetické polymery. [1]

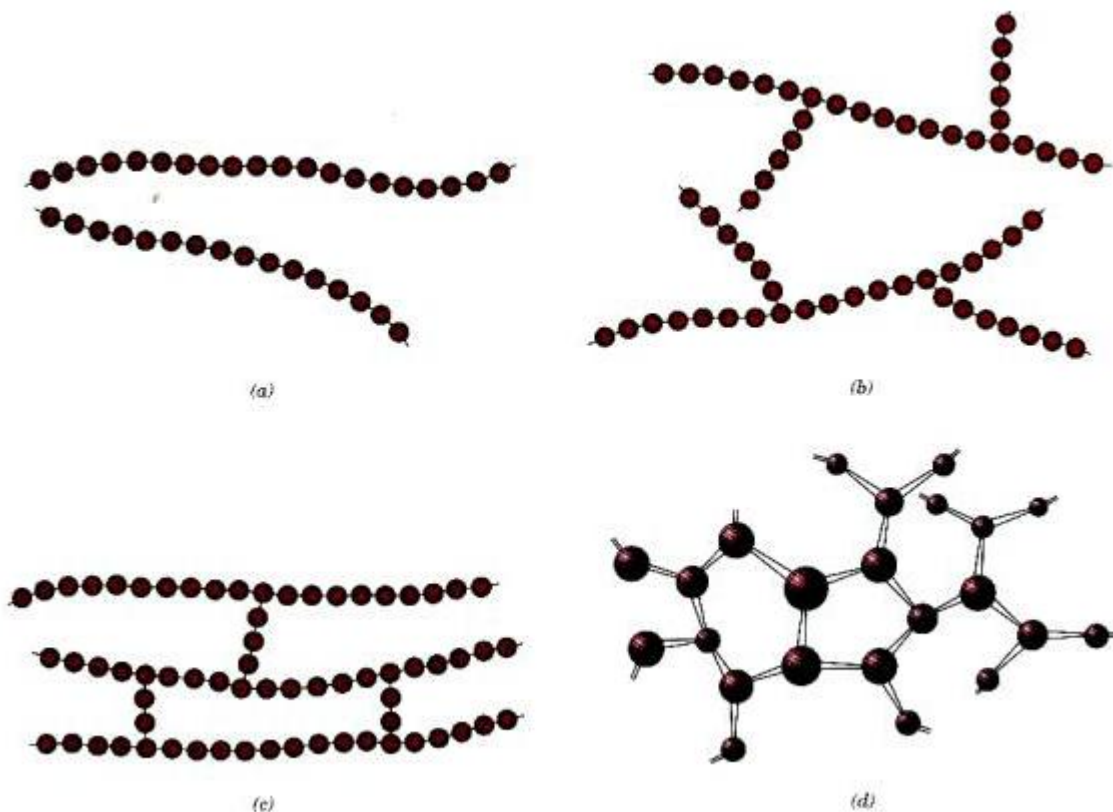
Podle seřazení merů v makromolekule se dělí polymery na lineární, rozvětvené, se zkříženými články a síťované (Obrázek 3).

Lineární polymery mají mery řazeny jednotlivě za sebou a tvoří tak jednoduchý řetězec. Mezi řetězci působí Van der Waalsovy síly.

Rozvětvené polymery jsou tvořeny hlavním řetězcem, ze kterého vychází řetězce vedlejší, tzv. větve. Struktura rozvětveného polymeru má menší hustotu než u lineárního.

Polymery se zkrříženými články mají sousední řetězce spojeny články, na které působí silné kovalentní vazby.

Síťované polymery jsou složeny z monomerů, které mají trojnou kovalentní vazbu a tvoří tak trojrozměrnou síť. [4]



Obr. 3. Struktura polymerů a) lineární, b) rozvětvený, c) se zkrříženými články, d) síťovaný [4]

1.2.1 Polyadice, polykondenzace a polymerace

Polyadice, polykondenzace a polymerace jsou chemické reakce, které se využívají k výrobě polymerů. Ovládnutím reakcí lze ovlivnit a podle potřeby měnit finální vlastnosti polymerů. [5]

Polyadice - jedná se o reakci, při které vznikne makromolekulární látka adicí výchozích látek. Při této reakci nevznikne vedlejší nízkomolekulární sloučenina. Polyadicí vznikají například polyuretany z diisokyanátů a glykolů. [5]

Složení finálního produktu při adici je stejné jako složení výchozí směsi.

Polykondenzace - je reakce, při které reagují molekuly nízkomolekulárních látek a vytvářejí tak makromolekulární produkt. Současně vznikají i vedlejší jednoduché sloučeniny jako např. voda a halogenovodíky. Podle počtu funkčních skupin výchozích látek vznikají produkty buď s lineární, nebo prostorovou strukturou. Lineární makromolekulární produkty vznikají z výchozí látky o dvou funkčních skupinách a o třech funkčních skupinách vzniká prostorová makromolekula.

Při polykondenzaci se vzniklé produkty liší svým chemickým složením od výchozích látek. Na výsledný produkt má vliv struktura výchozích látek, teplota, katalyzátor, odstraňování vedlejších látek a poměr výchozích složek.

Polykondenzací se vyrábí např. fenolformaldehydové, močovinoformaldehydové, polyamidové a polyesterové pryskyřice. [5]

Polymerace – jedná se o reakci, při které se spojují molekuly, a tím vznikne polymerní produkt. Tento produkt má stejné elementární složení jako látka výchozí. Polymerace probíhá u velkého počtu organických sloučenin s dvojnou vazbou $C = C$, $C = N$, $C = O$.

Polymerační reakce má charakter reakce řetězové. Nejprve dochází účinkem iniciátoru, světla nebo tepla k aktivaci monomeru a tím se vytvoří určité centrum (např. radikál). Pak se na centrum napojí molekuly monomeru a vznikne makromolekula. Při srážce tvořící se makromolekuly s jiným aktivním centrem se řetězec ukončí.

Rozeznáváme dva hlavní typy polymerací: iontová a radikálová. Oba způsoby patří k průmyslově používaným způsobům polymerace. [5]

a) Radikálová polymerace – při této polymeraci se používají jako iniciátory především peroxidy nebo azolátky. Radikálová polymerace je zahájena rozpadem iniciátoru na dva radikály. Tyto radikály pak adují monomerní molekuly. Adice je ukončena až srážkou dvou rostoucích radikálů, kdy dojde k jejich vzájemné reakci (rekombinací nebo disproportionací).

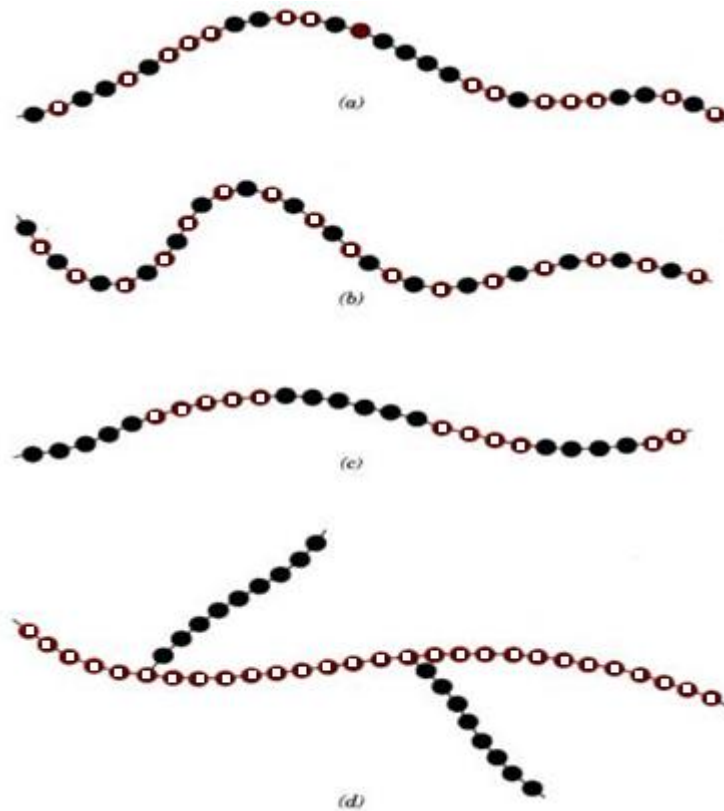
V praxi se používá radikálová polymerace při polymeraci monomeru vinylchloridu, ethylenu, styrenu, tetrafluorethylenu, akrylových esterů apod. [5]

b) Iontová polymerace – podobá se radikálové polymeraci. Na rozdíl od ní jen málo závisí na teplotě. Iontová polymerace probíhá často explozivně i při velmi nízkých teplotách (-50 až -100 °C). Nedochozí ke spontánnímu končení řetězce rekombinací.

Iontová polymerace je zahajována kyselé nebo zásaditě reagujícími látkami. [5]

1.3 Struktura kopolymerů

Makromolekulární řetězce mohou být složeny buď z jednoho druhu meru, tzv. homopolymery, nebo z více druhů merů, tzv. kopolymerů. Kopolymerů lze dále dělit na statistické, alternující, blokové a roubované (Obrázek 4). Statistické kopolymerů se skládají z nahodile se střídajících merů. Alternující kopolymerů jsou složeny z pravidelně se střídajících merů. Blokové kopolymerů jsou tvořeny dvěma bloky jednoho druhu. Roubované kopolymerů mají na základním řetězci, který je jednoho druhu naroubované vedlejší řetězce jiného druhu. [1]



Obr. 4. Struktura kopolymerů a) statistický, b) alternující, c) blokový, d) roubovaný

[4]

2 VLASTNOSTI POLYMERŮ

Vlastnosti polymerů jsou ovlivňovány třemi důležitými faktory:

- chemickou strukturou,
- molekulovou hmotností,
- fázovou strukturou.

Chemickou strukturu a molekulovou hmotnost ovlivňujeme už při výrobě, fázovou strukturu až při zpracování a aplikaci. Výroba, zpracování i aplikace může mít na finální vlastnosti výrobků kladný i záporný vliv. [6]

2.1 Vliv molekulové hmotnosti na vlastnosti polymerů

Na molekulové hmotnosti M_r závisí všechny důležité vlastnosti makromolekulárních látek. Většina vlastností se už více nemění od určité hodnoty molekulové hmotnosti. Výjimkou je viskozita tavenin a roztoků. Pro charakterizaci polymerů je tedy velmi důležité uvádět hodnotu molekulové hmotnosti nebo hodnotu veličiny, která je na ní přímo závislá. [6]

Tab. 1. Vliv molekulové hmotnosti (M_r) na vlastnosti různých polymerů [6]

Polymer	Měřená vlastnost	Změna vlastnosti při stoupající M_r
PE	pevnost v tahu tvrdost odolnost proti korozi za napětí botnavost	nezávislá přírusek přírustek úbytek
PP	pevnost v tahu	přírustek
PS	pevnost v tahu	přírustek do mezní hodnoty
PVC	pevnost v tahu teplota měknutí tvrdost permeabilita pro vodní páru	přírustek do mezní hodnoty přírustek do mezní hodnoty slabý přírustek úbytek
polyvinylacetát (PVAC)	pevnost filmu proti přetržení křehkost přilnavost k oceli a hliníku	přírustek zprvu silný, poté slabý přírustek nejprve přírustek, poté mezní hodnota
polykaprolaktam (PA6)	povrchová tvrdost rázová houževnatost	nezávislá přírustek
UP lineární	schopnost tvorby filmu a vláken	přírustek
Nitrocelulosa (NC)	pevnost filmu	přírustek do mezní hodnoty
EP vytvrzené	odolnost proti oděru filmotvornost	úbytek přírustek
všechny polymery	rozpustnost viskozita roztoku	úbytek přírustek

2.2 Tepelná odolnost

Odolnost proti zvýšeným teplotám je v mnoha oblastech rozhodujícím faktorem. Může se jednat o krátkodobou nebo naopak o trvalou tepelnou odolnost. Nelze srovnávat vysokou tepelnou odolnost s vysokým bodem tání. Existují polymery, které mají vysoký bod tání a T_g , přesto jsou odbourávány při teplotách 100 – 200 °C. Nelze je tedy považovat za tepelně odolné. Patří sem například polyvinylalkohol (PVA) nebo poly- α -methylstyren. Naopak se můžeme setkat i s polymery jejichž T_m je pod 0 °C a ztrácejí tedy svou tvarovou stálost při nízkých teplotách, aniž bychom mohli zaznamenat degradace při relativně vysokých teplotách. Proto je nutné rozlišovat tvarovou stálost za tepla a chemickou stálost za tepla. [6]

2.2.1 Tvarová stálost za tepla

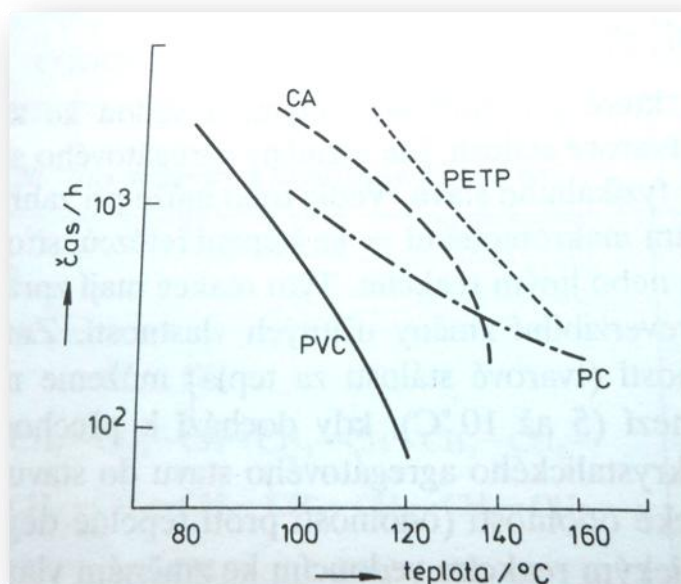
Tvarovou stálost můžeme charakterizovat jako schopnost tuhého tělesa zachovat si svůj tvar za působení deformujících sil. Popisuje ji modul pružnosti. Čím je modul pružnosti vyšší, tím je vyšší i odpor proti deformaci a tím lepší je tvarová stálost. Nízkomolekulární látky při změně z tuhého do kapalného stavu zcela ztrácí tvarovou stálost. Naopak polymery i v podobě taveniny si ponechávají svoji elasticitu. [6]

2.2.2 Chemická stálost za tepla

Zahříváním polymeru může dojít ke ztrátě modulu pružnosti, a tím i tvarové stálosti. Dále může při zahřívání dojít k chemickým změnám makromolekul (štěpení řetězců, síťování, oxidační reakce atd.) Tyto reakce pak často způsobují nežádoucí nevratné změny užitných vlastností. [6]

Diagram tepelné stability

Diagram tepelné stability znázorňuje závislost doby tepelného působení na teplotě počátku poškození. K poškození nedojde náhle, ale pozvolna, proto je zapotřebí přesně uvést, jak se hodnocená vlastnost změnila. [6]



Obr. 5. Časová závislost pro 35% pokles tažnosti folií při uložení za zvýšené teploty. [6]

2.3 Chemická odolnost

Chemická odolnost je úzce spjatá s difúzí, kdy difúze je proces, při kterém dochází k samovolnému pronikání molekul (atomů, iontů) z oblasti s vyšší koncentrací do oblasti s nižší koncentrací vlivem tepelného pohybu částic. Závisí na pohyblivosti řetězců (velikosti segmentů, teplotě, morfologii krystalů, mezimolekulárních silách mezi difundující látkou a polymerem, na rozměru a tvaru makromolekul a difundujících molekul). [7]

2.3.1 Odolnost proti korozi

Plasty mají vysokou korozivzdornost, a proto se často používají jako ochranný materiál kovů, dřeva, stavebních hmot atd. Korozi polymerů definujeme jako neúmyslná změna jejich složení a vlastností, která je způsobená vnějšími vlivy a vede k jejich znehodnocení. Koroze může být způsobena například agresivními chemickými činidly, zvýšenou teplotou, povětrností, UV zářením, mikroorganismy atd. Ke korozi může dojít i v průběhu zpracovatelského procesu a to tepelným nebo mechanickým namáháním. [7]

2.3.2 Odolnost proti chemickým činidlům

Odolnost vůči různým chemikáliím posuzujeme podle charakteru působení polymeru a působícího prostředí. Rozeznáváme chemicky aktivní prostředí a fyzikálně aktivní prostře-

dí. Chemicky aktivní prostředí je prostředí, ve kterém je vyvolána chemická reakce s polymerem nebo některou jeho přísadami. Dojde tak k nevratným změnám znehodnocující polymer. Patří sem například kyseliny, zásady a oxidační činidla. Naopak fyzikálně aktivní prostředí nezmění chemický charakter polymeru. Dojde pouze k bobtnání nebo rozpouštění. Tyto změny jsou vratné. Patří sem interní bobtnadla a rozpouštědla.

Existují i látky vykazující oba účinky. Příkladem je voda, která za běžné teploty působí na PA6 jako fyzikálně aktivní prostředí (přijme 3,5 % vlhkosti), ale při bodu varu dojde k hydrolyze. [7]

2.4 Odolnost proti povětrnosti – stárnutí

Stárnutím plastů dochází k fyzikálním změnám. Mění se tvrdost a křehkost (vzrůstá), pevnost (klesá), polymer měkne a lepí se. Na těchto změnách se podílí vliv tepla, světla, vody, vzdušného kyslíku a dalších faktorů. Ke změnám fyzikálně-mechanických vlastností dochází díky chemickým pochodům, které probíhají ve hmotě. Dochází tak k tvorbě radikálů a degradaci řetězců makromolekul, kdy rozeznáváme dva základní přechody. [8]

První pochod: řetězce se začnou spojovat a rozvětlovat. Vytvoří se cykly, které způsobí vznik trojrozměrné struktury. Polymer ztvdne, křehne a ztrácí pružnost.

Druhý pochod: degradace – dochází ke zkrácení řetězců a tím i ke snížení relativní molekulové hmotnosti. Polymer změkne, stane se lepkavým a ztratí mechanickou pevnost. [8]

Odolnost polymerů proti povětrnosti se zkouší v uměle vytvořených a přesně stanovených podmínkách. Zkušební těleso se vystaví intenzivnímu ultrafialovému (UV) záření, světlu uhlíkového oblouku nebo rtuťové výbojky obvykle za zvýšené teploty. [8]

2.4.1 UV záření

Absorpcí světelné energie dochází u plastů k fotochemickým reakcím, což má za následek odbourávání polymerních řetězců. Největší vliv má na plasty UV záření o vlnové délce 290 – 400 nm, což je cca 5 % celkové sluneční radiace dopadající na Zemi.

Hmotnostní úbytek polymerů a změna mechanických vlastností polymerů je způsobena intenzitou dopadající sluneční energie, nikoliv dobou vystavení záření. Během roku je sluneční záření nerovnoměrné. V letním období dopadá na zem kolem 75 % celkové sluneční energie a v zimním období naopak pouze 25 %. [6]

Polymery obsahující chromofornní skupiny (absorbují záření) vlivem UV záření chemicky reagují. Absorbuje-li molekula polymeru část UV záření, přechází do nestabilního excitovaného stavu.

Částice v tomto stavu se přebytku energie zbavují následujícími způsoby:

1. Částice přenese energii po srážce na jinou molekulu a ta tím excituje.
2. Navrácení do původní energetické hladiny odporem přebytku energie v oblasti delších vlnových délek. Uvolněná energie se pak projeví fluorescencí, fosforescencí nebo tepelnou změnou.
3. Dojde k molekulárnímu přesmyku a zbytek energie se uvolní jako teplo.
4. Dojde k Ramanovým vibracím elektronů, atomů a molekul.
5. Jestliže se excitovaná molekula nemůže zbavit přebytku energie, vazba se přetrhne. [6]

2.4.1.1 Typy UV záření

UV záření je krátkovlnné záření o vysoké energii. Lidské oko toto záření nespatří, ale některá zvířata jej vnímají (např. ptáci, plazy a hmyz). UV záření rozdělujeme podle vlnových délek (Obrázek 6).

Název	Zkratka	Vlnová délka [nm]
Blízké	NUV	400 – 200
UV-A – dlouhovlnné (černé světlo)	UVA	400 – 320
UV-B – středněvlnné	UVB	320 – 280
UVC – krátkovlnné (desinfekční)	UVC	do 280
Hluboké	DUV	do 200
Vzduchoprázdné	FUV, VUV	od 1 do 31
Extrémní	EUV, XUV	

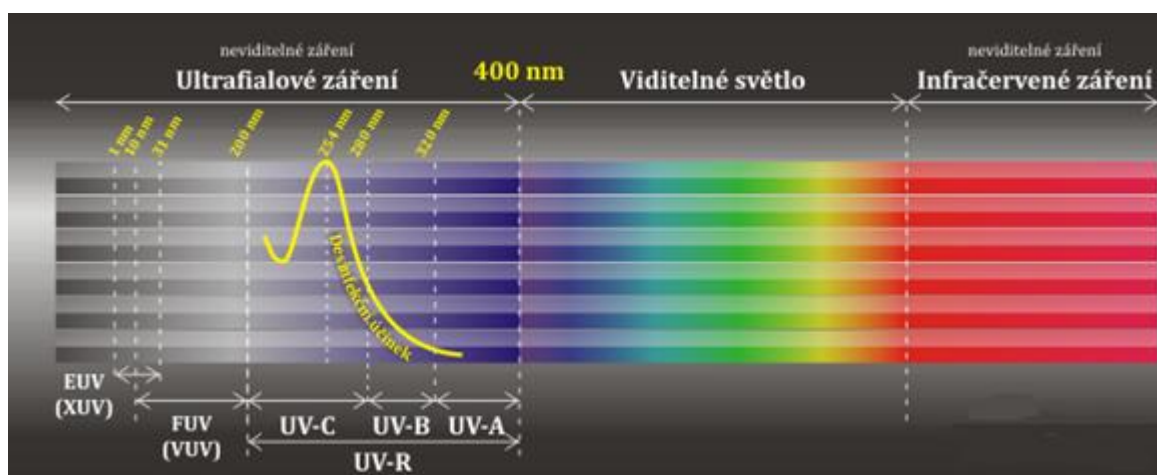
Obr. 6. Typy UV záření. [9]

UV-A záření: Jedná se o nejméně škodlivé záření. Běžné UV záření obsahuje 99% UV-A složky. UV- A záření může být škodlivé pouze dlouhodobým působením nikoliv svojí intenzitou. Jedná se o záření, které způsobí opálení pokožky, ale zároveň i její stárnutí. Často se používá pojem tzv. černé světlo, což udává skutečnost, že toto světlo nelze lidským okem vidět.

UV-B záření: Toto záření z velké části pohltí ozón v ozónové vrstvě stratosféry. Na Zemský povrch tedy nedopadne záření menší než 295 nm. UV-B záření má destruktivní účinek

pro živé organismy, narušuje buňky, bílkoviny, způsobuje rakovinu. Záření může způsobit popáleniny kůže nebo oční šedý zákal. Stejně jako UV-A záření se podílí na opálení kůže, ale na rozdíl od něj nepronikne přes první vnější vrstvu kůže.

UV-C záření: Je nejnebezpečnější UV záření, které je ovšem zcela zachyceno ozónovou vrstvou. Jedná se o vysoce karcinogenní záření, které může proniknout několika vrstvami buněk. [9]



Obr. 7. Schéma rozdělení UV záření. [9]

2.4.2 Vliv ozonu

Přestože je na zemském povrchu nízká koncentrace ozonu ($2 \cdot 10^{-6}$ - $4 \cdot 10^{-6}$ %), způsobuje ozon atmosférické stárnutí polymerů.

Nasycené uhlovodíkové polymery jsou vůči ozonu odolné. Naopak u nenasycených polymerů způsobuje degradaci řetězce kyslík obsažený v ozonu. Degradace ozonem je tedy významná např. u nenasycených elastomerů. Vystaví-li se vulkanizát kaučuků ozonu při mechanickém namáhání, dojde ke vzniku trhlin kolmých na směr napětí. [6]

2.4.3 Vliv tepla

Teplota má velký vliv na rychlost chemických reakcí, především na oxidaci a hydrolýzu. Zvýší-li se teplota o $10\text{ }^{\circ}\text{C}$, proběhne reakce asi dvakrát rychleji. Na degradaci má vliv jak teplota polymeru, tak i teplota okolí. Teplota vystaveného polymeru závisí na intenzitě slunečního záření, okolní teplotě, větru, tepelné vodivosti polymeru, absorpci a reflexi záření. K termické degradaci, nestačí pouze tyto teploty, nicméně zvyšují rychlost oxidačních a sekundárních fotochemických procesů a hydrolýzy.

Kolísání teplot poté vyvolá rozměrové změny, které mohou způsobit vnitřní pnutí nebo vznik trhlinek. Dále kolísání teplot může způsobit změnu krystalinity polymeru, a tím změnit průběh stárnutí. [6]

2.4.4 Vliv vody

Voda má velký vliv na odbourávání polymerů. Vymývá katalyzátory rozpustné ve vodě a produkty odbourávání. Dále vymývá antioxidanty a světelné stabilizátory. Voda v polymeru může působit jako změkčovadlo, bobtnat nebo některé polymery úplně rozrušit. Odbourání vodou podléhají polymery obsahující hydrolyzovatelné esterové, amidové nebo nitrilové skupiny a polymery, u kterých vznikají hydrolyzovatelné skupiny oxidací.

Voda má navíc i velký vliv na růst mikroorganismů, které polymery mohou odbourávat. [6]

2.4.5 Vliv dalších faktorů

Dalším faktorem, který může ovlivnit stárnutí je vítr. Vítr sám o sobě nemá destrukční účinek, ale jeho rychlost má vliv na průběh křídování (povrchové odbourávání). Dále vítr přenáší atmosférické nečistoty (písek, prach, saze, mikroorganismy atd.), které mohou být také nebezpečné.

Naopak nečistoty, které se zachytí na povrchu polymeru, jej mohou chránit před slunečním zářením. [6]

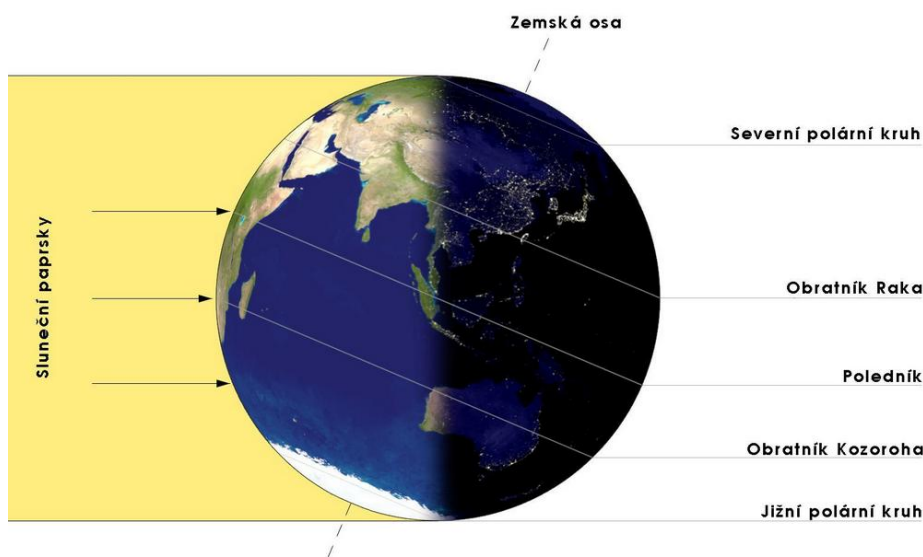
2.5 Fotochemická degradace

Fotochemická degradace se využívá k studiu životnosti plastů při aplikaci v přírodě. Působením světla na makromolekulární sloučeniny dochází k různým změnám. Nastávají dvě fáze: První nastává rozštěpení makromolekuly a poté vzniklé aktivované molekuly způsobí další reakce. Tyto chemické změny způsobí u fotochemicky degradovaného polymeru změnu jeho původních vlastností. [8]

Na Zemi dopadá nejvíce UV záření, když je Slunce v zenitu, což znamená, že sluneční světlo dopadá kolmo na obratník – tropický podnební pás (Obrázek 8).

Ultrafialové záření je rozptylováno molekulami vzduchu a částicami nečistot, což energii záření nijak neutlumí, pouze ji odkloní. Tudiž i při mlze je nutné počítat s účinky ultrafialového záření.

Asi 5 % slunečního záření, které dopadne na zemský povrch, má vlnovou délku v rozmezí od 300 do 400 nm. Záření o takové vlnové délce má nežádoucí vliv na polymery. [7]



Obr. 8. Sluneční světlo dopadá kolmo na obratník raka. [10]

2.6 Tepelná degradace

Všeobecně je známo, že čím více teplota roste, tím více se zvyšuje i stupeň degradace. Také platí, že stálost polymerů prudce klesá s růstem relativní molekulové hmotnosti. Za nižších teplot dochází při degradaci k roztržení řetězců (ve středních částech makromolekuly). Řetězce jsou tedy rozděleny na větší počet částic. Naopak při vyšších teplotách dochází k roztržení řetězců na koncích makromolekul.

V makromolekule se štěpí pouze nejslabší vazby. Sloučeniny s heteroatomem v řetězci mají nejslabší vazby mezi uhlíkem a heteroatomem, proto zde dochází přednostně k přetržení. Patří sem například polymethylenoxid (POM) a PA6.

S degradací je spojen také pojem depolymerace. Degradace stoupá se vzrůstající teplotou a při určité teplotě nastane rozpad na původní monomer => depolymerace. [8]

Na depolymerační teplotu má velký vliv velikost relativní molekulové hmotnosti polymeru. Tepelná depolymerace se vyskytuje samostatně jen zřídka, obvykle je doprovázena jinými chemickými reakcemi. Pokud dojde ke vzniku halogenovodíků, vody, alkoholu nebo ketonu nastane destrukce polymeru (změna chemické struktury). [8]

Tab. 2. Depolymerační teploty plastů. [8]

Polymer	Depolymerační teplota [°C]
PTFE	400
Polytrifluorchlorethylen (Ptf)	400
Polyethylenoxid (PEO)	330
PS	300
PMMA	300
PA6	302

2.7 Síťování polymerů

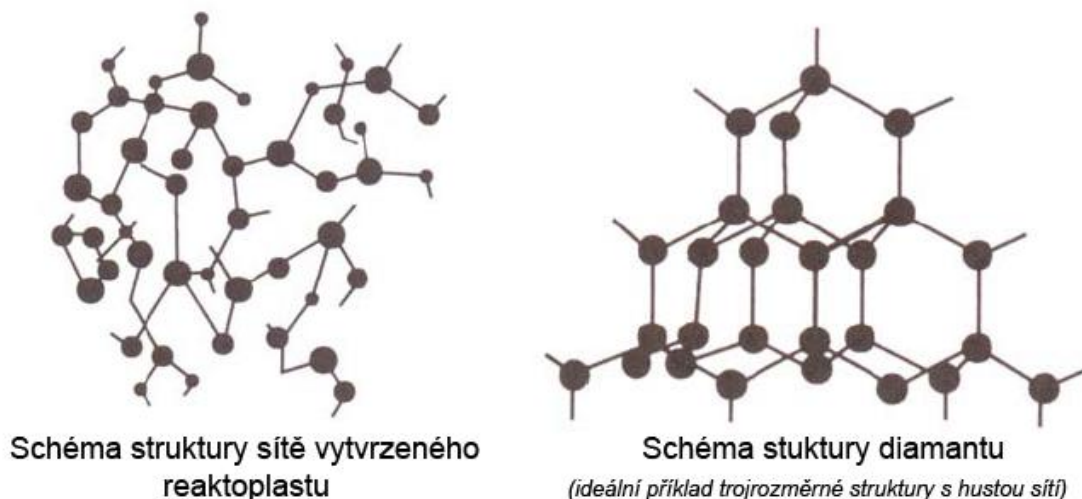
Síťované polymery jsou makromolekulární látky, jejichž řetězce jsou vzájemně spojeny chemickými vazbami a vytváří tak trojrozměrnou síť. Síťovat mohou jak lineární tak i rozvětvené polymery. Do síťování lineárních polymerů se dají řadit např. kaučuky, u kterých síťování probíhá formou vulkanizace – vznik pryže. Dále se síťování lineárních polymerů uplatňuje například u PE, PP a PVC, u kterých následně dochází ke zlepšení vlastností jako tvarová stálost za zvýšených teplot nebo zlepšení fyzikálně-mechanických vlastností. [11]

Lineární polymer, který reaguje se síťujícím činidlem, vytvoří chemické příčné vazby. Molekuly (atomy) síťovacího činidla se mohou stát součástí příčných vazeb, například při vulkanizaci kaučuků sírou. V některých případech se molekula síťovacího činidla nestane součástí příčných vazeb, a to pokud se reaktivní místa strukturních jednotek spojí. Tato varianta nastává například u síťování pomocí peroxidů a záření. [11]

Proces síťování lze rozdělit na dvě fáze. V první fázi dochází pouze k nárůstu molekulové hmotnosti bez vzniku trojrozměrné sítě. To je způsobeno zavedením malého počtu příčných vazeb do lineárního polymeru o konečné molekulové hmotnosti. V druhé fázi se začne vlivem určité koncentrace příčných vazeb tvořit trojrozměrná struktura, která obsahuje gel. Při zvyšování koncentrace dojde ke vzniku dvou složek a to gelu (nerozpustný v roz-

pouštědlech) a solu (rozpustný). Dokud je polymer nezesíťovaný lze ho tvářet. Jakmile začne probíhat reakce síťování, směs se po určité době dostane do svého bodu gelování (ztráta plasticity) a po určitém stupni sesíťování ji nelze již tvarovat.

Zesíťované polymery jsou nerozpustné v rozpouštědlech, pouze v nich bobtnají, jsou netavitelné. [11]



Obr. 9. Struktura vytvrzeného reaktoplastu a diamantu. [2]

2.7.1 Fotosíťování a chemické síťování polymerů

Zesíťování polymerů způsobí úpravu fyzikálních a mechanických vlastností polymerů. Například u kaprolaktonu (PCL) se zlepší jeho krystalizace a změní bod tání.

Z mechanických vlastností lze zesíťováním zlepšit odolnost proti tečení a vysokoteplotní rozměrovou stabilitu (tyto vlastnosti jsou velmi důležité při použití v praxi). Dále může ovlivnit modul pevnosti v tahu a poměrné prodloužení při přetržení polymeru.

Zesíťování lze provádět dvěma způsoby a to buď chemicky za pomoci peroxidů nebo záření (tzv. fotosíťování) kdy se používá UV záření, nebo pomocí gama záření. [12]

V průběhu ozáření probíhají dvě reakce současně a to síťování a degradace polymeru s převahou jedné z nich v závislosti na podmínkách reakce.

Fotochemické síťování nebo degradace biodegradovatelných a biokompatibilních polymerů mohou vést k novým možnostem využití.

Degradaci a síťování lze řídit přidáním fotoaktivních dopantů, které při působení UV záření vytvářejí volné radikály. Tyto radikály v závislosti na typu fotoaktivního dopantu a reakčních podmínkách (vzduch, interní plyn) způsobují degradaci nebo síťování makromolekul.

Jako fotoaktivní dopanty se často používají mono- a dikarboxylové sloučeniny jako jsou deriváty benzofenonu nebo benzilu. [13]

3 POLYESTERY

Polyestery jsou polymery, které jsou charakteristické přítomností esterových vazeb v hlavních řetězcích. Lze je rozdělit na:

- Termoplastické polyestery – lineární (polyestery kyseliny tereftalové a uhličitě)
- Reaktoplastické polyestery – rozvětvené
- Polykarbonáty
- Alkydy = alkydové pryskyřice (alkydy jednoduché nebo modifikované oleji, nenasycené polyesterové pryskyřice) [6]

3.1 Odolnost proti chemikáliím

Přítomnost esterových vazeb způsobuje u polyesterových pryskyřic hydrolytické štěpení účinkem alkálií, kyselin a vody. Dlouhodobé působení vlhkosti má vliv na mechanické vlastnosti. Např. u vlhkého polyetylglykoltereftalátu (PETP) probíhá rychlá tepelná degradace. Z tohoto důvodu je důležité, aby se polyestery zpracovávali v prostředí se suchým ovzduším. Agresivní chemikálie pro polyestery jsou hydroxid sodný, amoniak, koncentrovaná kyselina dusičná, methylalkohol, aceton, ethylacetát atd. Polární polyestery jsou naopak odolné vůči nepolárním rozpouštědlům.

Přítomnost aromatického jádra v řetězci polyesteru zvyšuje odolnost proti vodě. [7]

3.2 Odolnost proti teplu, světlu a atmosférickému stárnutí

U laminátových pryskyřic se tepelná stálost zvyšuje s přítomností aromatického jádra v řetězci. Proto typy na bázi kyseliny ftalové, isoftalové, a jejich derivátů jsou vysoce tepelně stálé.

Pro použití polyesterů v povětrnostním prostředí se vyrábí speciální nenasycené polyestery (UP) se zmenšeným obsahem struktur absorbujících UV záření.

PETP řadíme mezi polymery se střední odolností díky své odolnosti vůči světlu a povětrnostnímu stárnutí. Sluneční záření vyvolává fotolytické štěpení řetězců, ale odolnost vůči povětrnostnímu stárnutí je v důsledku větší disociační energie esterové vazby než vazby C-N lepší než u polyuretanů a polyamidů. [7]

3.3 Poly (ϵ -kaprolakton)

Poly (ϵ -kaprolakton) (PCL) je semikrystalický lineární alifatický polyester, který se používá k výrobě ϵ -kaprolaktamu.

Tento polyester je považován za ideálně biologicky odbouratelný polymer. Mezi jeho výhody patří pružnost a dobrá biodegradovatelnost, mezi nevýhody naopak nízká teplota tání (50 – 65 °C), nízká stabilita a tendence praskat.

Zesíťováním PCL dojde k úpravě fyzikálních a mechanických vlastností, tj.lepší se mechanické vlastnosti jako odolnost proti tečení a vysokoteplotní rozměrová stabilita. Tyto vlastnosti jsou velmi důležité při použití. Dále zesíťování PCL ovlivní jeho pevnost v tahu a poměrné prodloužení při přetržení. [12]

Polymery všeobecně jsou odolné vůči biodegradaci, proto se potýkáme se znečištěním životního prostředí. Z ekonomických důvodů nelze některé plasty recyklovat. Tyto skutečnosti vedou k syntéze a výrobě biologicky odbouratelných polymerů.

Jak již bylo zmíněno, PCL je považován za biologicky rozložitelný polymer, avšak má dlouhou dobu degradaci 3 - 4 roky vzhledem k hydrofobnosti a krystalinitě.

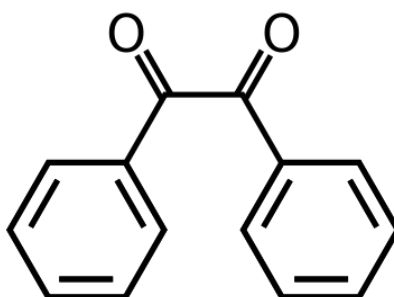
Hydrolytická degradace PCL probíhá hydrolýzou esteru ve vodním prostředí a závisí na krystalinitě, velikosti a tvaru krystalů. Přednostně dochází k rozkladu v amorfní oblasti. Rozložitelnost PCL lze zvýšit přidáním nanoplátna. [14]

Největší využití PCL je pro přípravu poly (ϵ -kaprolaktamu) a to jeho reakcí s amoniakem za zvýšených teplot. Velká část poly (ϵ -kaprolaktamu) se následně využívá pro syntézu PA6, tzv. silon, a to přímou polymerací nebo hydrolýzou a následnou polykondenzací přes kys. ω -aminokapronovou. [15]

4 FOTOAKTIVNÍ DOPANT

4.1 Benzil

Benzil (BZ) někdy označovaný jako 1,2 diphenylethane je organická sloučenina žluté barvy a pevného skupenství, která se řadí do diketonů. Používá se především jako fotoiniciátor polymerů a k vytvrzování polymerních sítí. UV záření rozkládá benzil za vzniku volných radikálů. Benzil se vyrábí z benzoinu a koncentrací benzaldehydu. [16]



Obr. 10. Strukturní vzorec benzilu. [17]

Základní vlastnosti benzilu jsou uvedeny v tabulce 3.

Tab. 3. Fyzikálně chemické vlastnosti benzilu. [17]

Hustota	1,261 g/cm ³
Index lomu	1,627
Bod tání	125 °C
Bod varu	549 °C
Bod vzplanutí	237,7 °C
Molekulová hmotnost	342,35 g/mol

5 REOLOGICKÁ MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ POLYMERŮ

Reologická měření se používají ke zjištění vlastností zkoušeného materiálu, který je vystaven vnější silám. Deformaci vyvolanou vnějšími silami lze rozdělit na:

- a) deformaci elastickou,
- b) viskoelastickou,
- c) viskózní tok.

Viskózní tok polymerních tavenin bývá často sledován, protože tokové vlastnosti polymerů jsou úzce spjaté s většinou technologických postupů, které jsou používány při zpracování polymerů.

Zařízení, která se používá pro reologická měření, lze rozdělit na přístroje:

- a) kapilární,
- b) rotační.

Do přístrojů kapilárního typu patří např. výtlačné plastometry, u kterých se materiál vytlačuje přes kapiláru nebo štěrbinu za měnitelných podmínek. Výhodou je, že jejich výsledky měření lze srovnávat s výsledky, které vzniknou při vytlačování nebo vstřikováním polymerů.

U přístrojů rotačních se otáčí válec, kužel, kotouč nebo koule v roztaveném polymeru. [18]

5.1 Viskozita

Znalost tokových vlastností a reologického chování materiálů je nezbytná pro celou oblast přípravy požadovaného výrobku počínaje výrobcem surovin, přes výrobce strojů až po koncové zpracovatele.

Pro polymery je typické tzv. viskoelastické chování. To znamená, že tavenina se chová viskózně (jako kapalina) a současně elasticky (jako pružná látka). Viskozita tedy charakterizuje viskózní vlastnosti kapalin a lze ji popsat jako míru vnitřního odporu při toku. K udržení toku je zapotřebí hnací síla, jejíž velikost závisí na velikosti makromolekul a molekulové hmotnosti. [1]

Lze říci, že rychlost toku kapaliny je vyšší, čím větší je vnější síla a čím menší jsou vnitřní síly, působící proti toku. Při laminárním proudění mezi dvěma deskami, tj. malé rychlosti proudění, tok kapaliny vykoná smykovou deformaci, která popisuje změnu materiálu při

smykovém napětí. Při laminárním proudění kapaliny ve stykové ploše dvou vrstev, které se pohybují různou rychlostí v , vznikne tečné napětí τ . Tento jev je způsoben mezimolekulárními silami, které působí ve stykové ploše. Podle Newtona je toto tečné napětí přímo

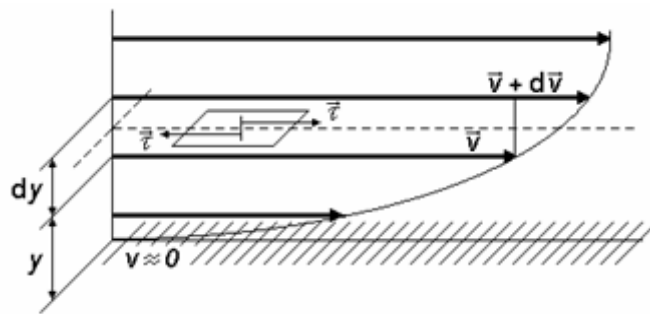
úměrné gradientu rychlosti $\frac{dv}{dy}$, který je obecně nazýván rychlost smykové deformace, a platí zde vztah [19]:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} \quad (1)$$

kde: τ [Pa] je smykové (tečné) napětí paralelní s laminárním tokem

η [Pa.s] je dynamická viskozita

v [m.s⁻²] je rychlost



Obr. 11. Rychlostní profil v proudící kapalině. [19]

Směrnice tečny v každém bodě tohoto rychlostního profilu udává gradient rychlosti a tečné napětí. Platí-li ve vztahu (1) přímá úměrnost, pak jde o látky Newtonské. Naopak pokud zde přímá úměrnost neplatí, jedná se o látky neneutonské. Neneutonské látky dělíme podle jejich chování na:

- a) pseudoplastické a dilatantní
- b) binghamské
- c) tixotropní a reopexní [19]

5.1.1 Pseudoplastické látky

Viskozita je zde závislá na rychlosti smykové deformace. S rostoucím gradientem rychlosti se viskozita zmenšuje. Patří sem například taveniny a roztoky polymerů, roztoky mýdel a

degradantů, některé suspenze apod. Pseudoplastičita snižuje energetickou náročnost při míchání a toku kapalin potrubím.

5.1.2 Dilatantní látky

Viskozita je zde také závislá na rychlosti smykové deformace, ale na rozdíl od látek pseudoplastických zde viskozita roste při rostoucím gradientu rychlosti. Dilatace komplikuje technologické procesy, proto je zapotřebí ji potlačit změnou složení. Toto chování se objevuje velmi zřídka, např. u PVC plastisolů.

5.1.3 Binghamské látky

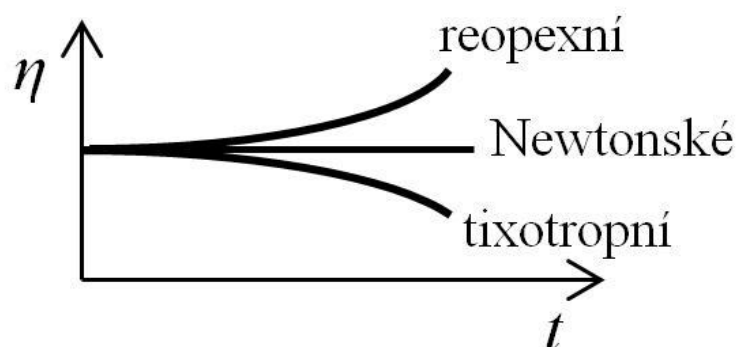
Jedná se o látky, které mají plastický podíl deformace, ale k toku zde dochází až po překročení tzv. meze toku τ_k .

5.1.4 Tixotropní látky

Jsou časově závislé na viskozitě. Viskozita zde klesá s prodlužující se dobou působení smykového napětí. Toto chování je přínosné pro nátěrové hmoty.

5.1.5 Reopexní látky

Jsou opět časově závislé na viskozitě, ale viskozita během smykového namáhání s časem roste. Tento typ chování látek pozorujeme pouze výjimečně. [20]



Obr. 12. Závislost viskozity na čase. [21]

5.2 Viskoelastičita

Viskoelastičita je studována pomocí dynamické mechanické analýzy. Lze ji popsat jako aplikaci oscilující síly na vzorek a sledování odezvy materiálu na tuto sílu.

Viskoelastické materiály vykazují své chování mezi viskózním a elastickým materiálem, mají určité zpoždění v napětí. Dynamický smykový modul pružnosti G^* reprezentuje vztah mezi oscilačním napětím a deformací.

Komplexní smykový modul se skládá z reálné a imaginární části a platí tedy:

$$G^* = G' + iG'' \quad (2)$$

, kdy pro jednotlivé složky platí vztahy:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (3)$$

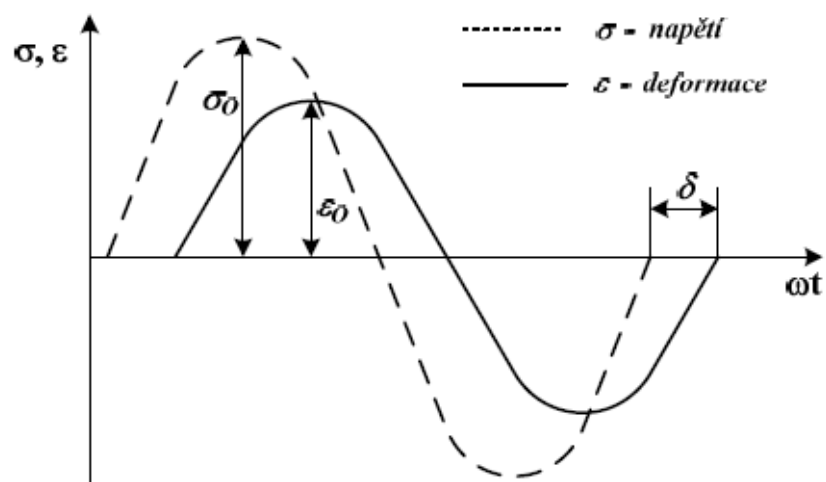
$$G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (4)$$

, kde: $i^2 = -1$, G' je elastický (soufázový) modul, G'' je viskózní (ztrátový) modul, σ_0 je amplituda napětí, ε_0 je amplituda deformace a δ je fázový posun mezi amplitudami.

Toto rozdělení modulu do dvou komponent popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu. Jde tedy o elasticitu, která je vratná a má schopnost akumulovat energii, a o viskozitu, která je ztrátová a představuje ztráty energie v průběhu zatěžování materiálu.

Fázový úhel mezi těmito moduly je [22]:

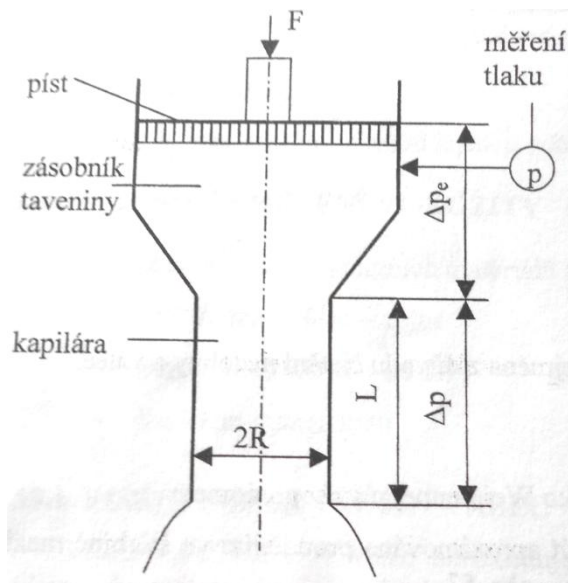
$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (5)$$



Obr. 13. Obecný průběh napětí a deformace pro viskoelastický materiál. [22]

5.3 Kapilární viskozimetr

Kapilární viskozimetr se skládá z pracovního válce se zásobou materiálu, který je následně v roztaveném stavu vytlačován pístem přes kapiláru o přesně definované délce L a průměru D . Tlakové čidlo umístěné na viskozimetru následně zaznamenává tlakový spád Δp na kapiláře. Tlakový spád v zásobníku Δp_e je zanedbáván, protože kapilára má oproti zásobníku minimální rozměry. [1]



Obr. 14. Schéma kapilárního viskozimetru. [1]

Pomocí výtlačného plastometru lze u polymerů zjistit tzv. index toku taveniny MFR (melt flow rate), který charakterizuje tokové vlastnosti polymerů. Parametry a podmínky měření jsou stanoveny normou ČSN EN ISO 1133 [23] (např. tlak na píst, teplota, rozměry výtlačné kapiláry i jiných částí viskozimetru). Index toku taveniny se udává jako množství vytlačeného polymeru za 10 minut. Jednotkou je tedy g/10 min. [24]

$$MFR(T, m_{nom}) = \frac{t_{ref} \cdot m}{t} \quad (6)$$

Kde: T je teplota taveniny [$^{\circ}\text{C}$], m_{nom} je nominální zatížení [kg], m je průměrná hmotnost odřezaných vzorků [g], t_{ref} je referenční čas [s] (10 min = 600 s), t je interval odřezávání [s]. [2]



Obr. 15. Výtlačný plastometr model MP600. [25]

5.4 Rotační viskozimetry

Rotační viskozimetry jsou přístroje k měření viskozity, kdy jejich princip spočívá v měření krouticího momentu, který je zapotřebí při otáčení geometrie ve sledovaném vzorku, jakožto parametru vyjadřujícího vnitřní odpor vzorku proti otáčení, tj. viskozitě. Rotor je upevněn na hřídeli motoru a otáčení probíhá definovanou rychlostí. Z rychlosti otáčení a rozměrů měřicí geometrie se vypočítá rychlost smykové deformace, a z naměřeného krouticího momentu se získá smykové napětí. Z platnosti Newtonova zákona pro tekutiny se následně vypočítá viskozita. [26]

5.4.1 Geometrie válec – válec

Přibližuje problém unášivého toku mezi paralelními deskami. Skládá se z válcové nádoby, která má poloměr R a v ní se otáčejícího ponořeného válce do kapaliny o poloměru r . [1]

Síla F potřebná k překonání odporu proti otáčení válce se vypočítá pomocí vzorce:

$$F = \frac{M_k}{r} \quad (7)$$

kde M_k [Nm] je krouticí moment.

Rychlost smykové deformace je vyjádřena:

$$\gamma = \frac{v}{h} = \frac{2\pi r n}{h} \quad (8)$$

kde n jsou otáčky vnitřního válce,

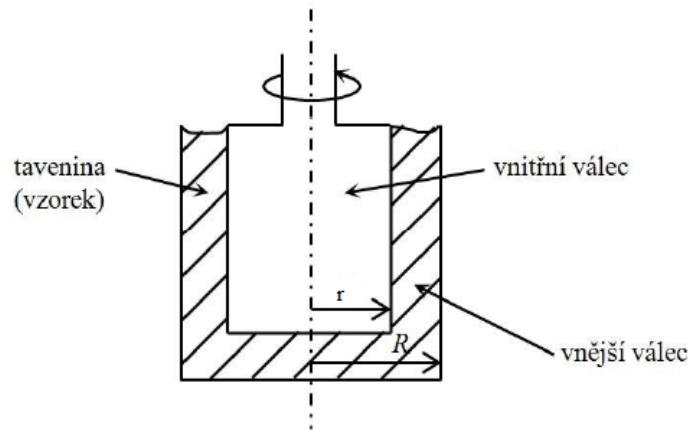
h [m] je velikost měřicí šterbiny.

Smykové napětí lze vyjádřit vzorcem:

$$\tau = \frac{F}{S} = \frac{M_k}{rS} \quad (9)$$

kde S [m²] je plocha vnitřního válce. [1]

Nevýhodou tohoto uspořádání je, že nádoba a válec se špatně čistí od měřeného vzorku, avšak mezi jeho výhody patří možnost měření viskozity málo viskózních vzorků, které by bylo pomocí ostatních geometrií takřka nemožné.



Obr. 16. Geometrie válec-válec. [27]

5.4.2 Geometrie kužel – deska

Unášivý tok lze přiblížit prouděním ve šterbině mezi deskou a kuželem s malými úhly maximálně do $\alpha = 5,4$ rad.

Zde lze smykové napětí vypočítat ze vztahu:

$$\tau = \frac{3M_k}{2\pi R^3} \quad (10)$$

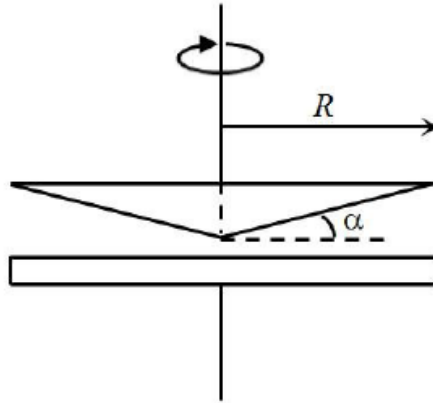
A rychlost smykové deformace ze vztahu:

$$\gamma = \frac{\omega}{\alpha} \quad (11)$$

kde ω [rad/s] je rychlost rotace kužele

α [rad] je úhel sklonu kužele. [1]

Tato geometrie je na rozdíl od geometrie válec – válec vhodná pro viskózní vzorky.



Obr. 17. Geometrie kužel-deska. [27]

5.4.3 Geometrie deska – deska

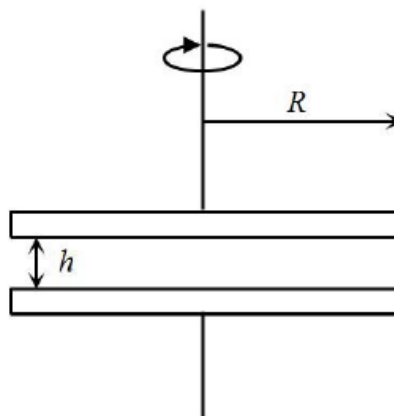
Hlavní rozdíl proti geometriím kužel – deska je, že zde rychlost smykové deformace závisí na vzdálenosti mezi deskami h :

$$\text{—} \quad (12)$$

Smykové napětí pak vypočítáme z naměřeného krouticího momentu M_k :

$$\tau = \frac{2M_k}{\pi R^3} \quad (13)$$

Platí tedy, že $\alpha = 0$, $h \neq 0$. [27]



Obr. 18. Geometrie deska-deska. [27]

5.4.4 Oscilační režim u reologických měření

Reologická měření v oscilačním režimu jsou standardním experimentálním nástrojem pro studium visko-elastického chování materiálů, který poskytuje nové pohledy o fyzikálních mechanismech, ovlivňujících mechanické vlastnosti materiálů.

Pomocí oscilačního režimu je možné definovat jak viskózní tak elastické vlastnosti materiálu v různých časech, což je velmi cenným nástrojem pro pochopení strukturních a dynamických vlastností takového systému.

U oscilačního režimu je při reologických měření vyvolána smyková deformace ve vzorku a následně se měří výsledky napěťové odezvy, kdy v daném časovém měřítku je pak určena frekvence kmitání ze smykové deformace.

Vzorek je umístěn do měřicí geometrie, nejčastěji deska-deska nebo kužel-deska, kdy spodní deska zůstává nehybná a horní deska se otáčí, tím se ukládá časově závislé napětí γ působící na vzorek. Současně se určuje množství krouticího momentu. Pokud je materiál ideálně elastický, pak je napětí vzorku přímo úměrné napětí deformace a konstanta úměrnosti je modul pružnosti ve smyku materiálu. Pokud je naopak materiál viskózní, napětí ve vzorku je přímo úměrné rychlosti napětí deformace, kde konstanta úměrnosti je viskozita kapaliny. [28]

Amplitude sweep

Provádí se jako první u neznámého vzorku za účelem stanovení lineární visko-elastické oblasti. Amplituda smykového napětí se mění, zatímco frekvence je konstantní.

Při nízkých hodnotách deformace jsou elastický modul G' , vyjadřující elastickou složku komplexního smykového modulu a viskózní modul G'' , vyjadřující viskózní složku komplexního smykového modulu, konstantní, struktura vzorku je nenarušená. Jde tedy o lineární visko-elastickou oblast. Jakmile však visko-elastické moduly začnou klesat, struktura je narušena. Poměr uváděných modulů dále poskytuje informaci o charakteristice vzorku: pokud je elastický modul vyšší nežli modul viskózní, vzorek se chová spíše jako elastická látka s vratnou deformací. V opačném případě má vzorek vlastnosti spíše viskózní tekutiny, tj. u vzorku převládá nevratná deformace. [29]

Frequency sweep

Po testu amplitude sweep se provádí test frequency sweep. U tohoto testu je naopak konstantní deformace určená z testu amplitude sweep a nacházející se v oblasti lineární viskoelasticity a mění se frekvence. Frequency sweep je vhodný experimentální reologický režim zvláště pro polymerní taveniny. Nízké frekvence charakterizují chování vzorků při pomalých změnách napětí. Naopak chování materiálu při rychlém zatížení je zkoumáno při vysokých frekvencích. [29]

6 ANALYTICKÉ METODY

Analytické metody se zabývají rozbořem složitějších látek a odhalením jejich složení. Ze separačních metod sem patří např. chromatografie, kapalinová extrakce, extrakce s pevným sorbentem a elektroforéza. Ze spektrálních metod sem patří např. absorpce záření UV, emisní spektrometrie, infračervená spektrometrie, spektrometrie rentgenového záření, nukleární magnetická rezonance a hmotnostní spektrometrie. Dále se sem řadí elektroanalytické metody jako např. potenciometrie, a ze speciálních metod zde patří např. analýza plynů, průtoková analýza a organická analýza. [30]

6.1 Chromatografie

Chromatografie je separační metoda umožňující kvalitativně a kvantitativně analyzovat separované látky.

Dělení roztoků tuhých látek nebo kapalin probíhá na rozhraní tuhé a kapalné fáze nebo mezi kapalinou a kapalinou, kdežto dělení plynů na rozhraní tuhé nebo kapalné fáze a fáze plynné. [31]

K dělení dochází na základě následujících principů:

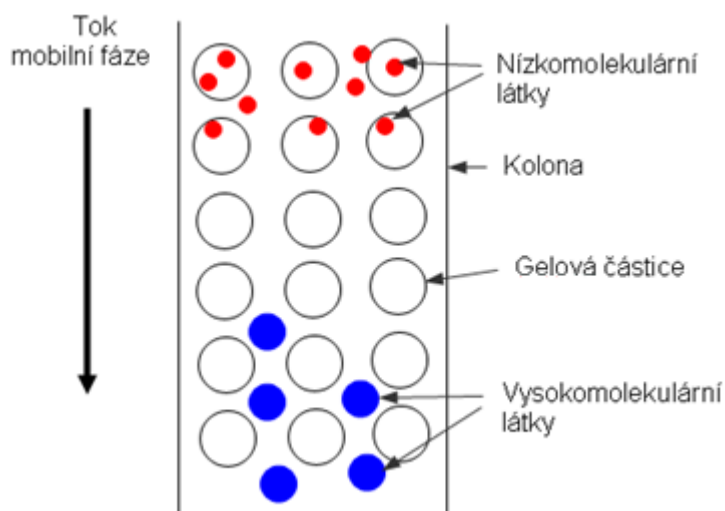
- a) chromatografie adsorpční – kdy materiál má velkou adsorpční schopnost a k separaci dochází v důsledku rozdílných adsorpčních koeficientů dělených látek.
- b) chromatografie rozdělovací – materiál pohlcuje rozpouštědlo a na svém povrchu zanechává kapalnou fázi. Dělení tedy probíhá na základě rozdílných rozdělovacích koeficientů dělených látek mezi zanechanou a protékající kapalnou fází.
- c) chromatografie na měničích iontů – materiál má schopnost vyměnit ionty za ionty obsažené v protékajícím roztoku a dělení pak proběhne na základě rozdílných disociačních konstant dělených látek. [31]

6.1.1 Gelová permeační chromatografie

Gelová permeační chromatografie (GPC) se řadí mezi kolonové kapalinové chromatografie. Používá se k určení molárních hmotností, distribuce molárních hmotností a k analýze směsí oligomerních sloučenin syntetických polymerů a biopolymerů. Analýza látek pomocí GPC závisí na velikosti molekul sledovaných látek a nezávisí na jejich chemické pova-

ze. Jinými slovy lze separovat různě velké molekuly, které se dobře rozpouští v rozpouštědle a nezáleží tedy na velikosti molekul.

Chromatografická kolona je tvořena drobnými částicemi gelu s různě velkými póry. Prostor mezi zrny gelové náplně i póry je vyplněn rozpouštědlem tj. mobilní fází. Zředěný roztok vzorku se nanese na vstup kolony a mobilní fáze ho postupně vymývá, kdy princip analýzy lze uvést na příkladu dělení tří druhů molekul. Nejmenší molekuly difundují dovnitř gelu a zůstávají proto v koloně nejdéle. Střední molekuly vniknou pouze do větších pórů gelu (nedifundují do středu gelu). Molekuly větší než póry jsou z gelové náplně vyloučeny, nachází se pouze mezi zrny. Největší molekuly tedy opustí kolonu jako první a až po nich následují molekuly s menší molární hmotností. [32]

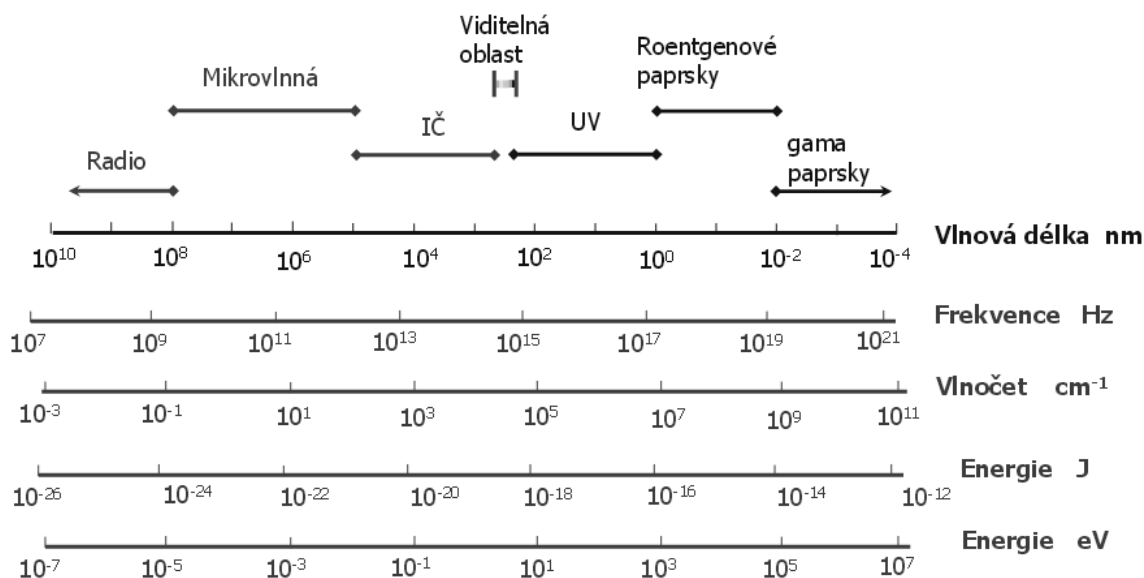


Obr. 19. Schéma gelové permeační chromatografie.[33]

6.2 Spektroskopie

Spektroskopii lze charakterizovat jako vědní obor, který se zabývá měřením emisí a absorbcí různých vlnových délek viditelného i neviditelného záření. Využití nachází spektroskopie ve fyzice a analytické chemii, kde se používá k identifikování látky na základě vyzařeného nebo naopak absorbovaného spektra. K měření spektra se používá přístroj zvaný spektrometr. Spektroskopii lze hodnotit podle veličiny, která je naměřena nebo vypočítána, nebo podle měřicího procesu. [34]

Stupnice vlnových délek a energií pro jednotlivé typy spektroskopií a používané jednotky jsou obsaženy v Obr. 20.



Obr. 20. Stupnice vlnových délek a energií, používané jednotky. [34]

6.2.1 Infračervená spektroskopie

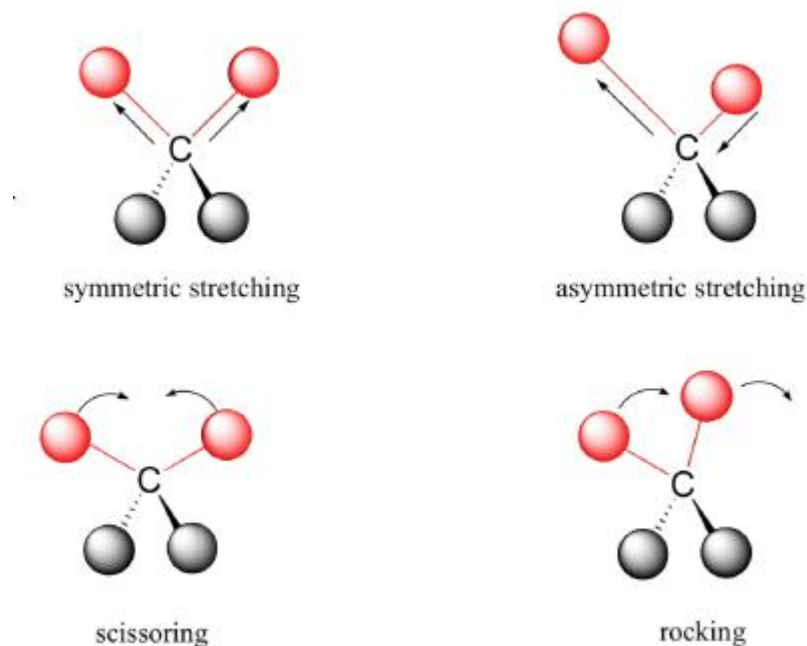
Infračervená spektroskopie (IR) je nedestruktivní analytická metoda (vzorek není poškozen). Pomocí vibračních energií lze získat informace o molekulové struktuře dané zkoumané látky. Využívá se především při výzkumu molekulové dynamiky, chemických vlastností molekul a vlivu prostředí na molekuly.

Infračervená spektroskopie se využívá k analýze velkých (pouhým okem viditelných) vzorků, u kterých je podstatná interakce molekul tohoto vzorku s IR zářením. [35]

Rozdíl mezi absorpční a emisní IR spektroskopií je v tom, že při pohlcení fotonu studovanou hmotou mluvíme o absorpční a při vyzáření fotonu o emisní IR spektroskopii. Infračervené záření je v podstatě elektromagnetické záření v rozsahu vlnočtů 10^2 - 10^4 cm^{-1} (Obrázek 7). Navazuje z jedné strany na viditelné záření a z druhé strany na záření mikrovlnné. K určení chemické struktury je nejdůležitější střední infračervená oblast, která se pohybuje v rozmezí 4000 - 200 cm^{-1} .

Energie fotonů IR záření (1 až 60 kJ/mol) je postačující ke změně vibračního i rotačního stavu molekuly. [35]

Existuje řada druhů vibrací, přičemž střed zůstává na místě.



Obr. 21. Základní druhy vibrací molekul. [36]

6.2.2 UV/VIS spektroskopie

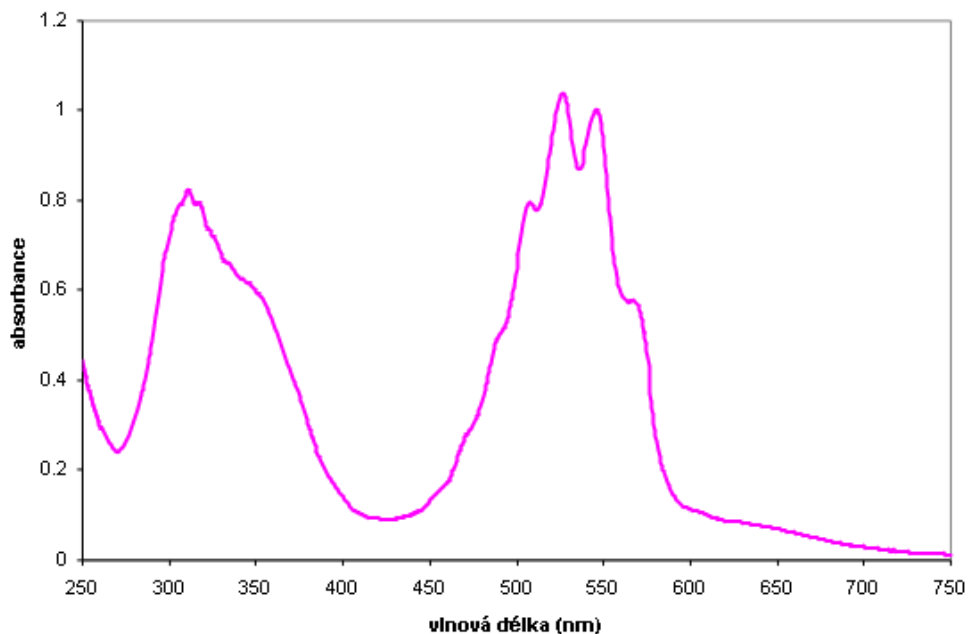
UV/VIS spektroskopie je nedestruktivní analytická metoda a podobá se IR spektroskopii. Zkoumá interakci látky s elektromagnetickým zářením v rozmezí vlnových délek 200 – 750 nm. Tuto oblast pak dělíme na část ultrafialového záření (200 – 400 nm) a část viditelného záření (400 – 750 nm). [37]

Snímáme-li spektrum vzorku v ultrafialovém a viditelném záření, říkáme mu UV-VIS spektrum. Toto spektrum je dané závislostí absorbance (transmittance) a vlnové délky.

Transmittance, T , je bezrozměrná veličina, která nabývá pouze hodnot 0 - 1. Pokud platí, že $T = 0$, pak vzorek světlo dokonale absorbuje. Naopak pokud $T = 1$, pak vzorek světlo dokonale propouští.

Absorbance, A , je bezrozměrná veličina, která nabývá hodnot 0 - ∞ . Udává, kolik světla bylo pohlceno měřeným vzorkem. Absorbance 1 \Rightarrow vzorkem prošla právě jedna desetina světla, absorbance 2 \Rightarrow jedna setina vstupujícího světla atd. Nulovou absorbancí bude mít vzorek, který nepohlčí žádné světlo. Z matematického hlediska jde o záporný dekadický logaritmus transmittance, kdy $A = -\log T$.

Jako příklad typického UV-VIS spektra lze uvést KMnO_4 (Obrázek 22), kdy látka (červenofialová) má dvě výrazné maxima v rozmezí vlnových délek 300–380 nm a 480–580 nm. Druhé maximum odpovídá absorpci zelené barvy. [38]



Obr. 22. UV-VIS spektrum KMnO_4 . [38]

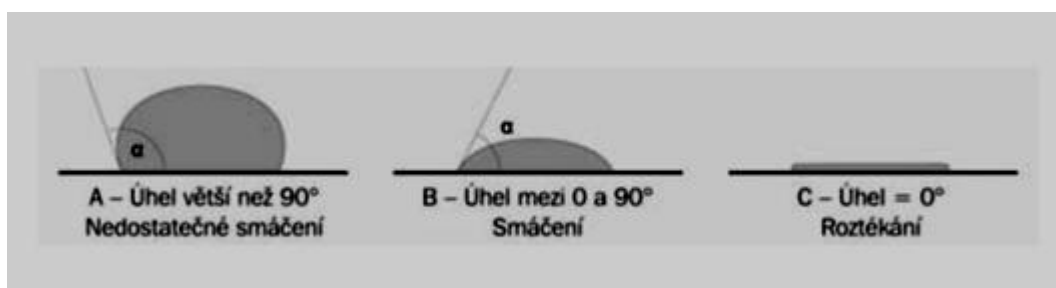
UV-VIS spektroskopie se používá v celé řadě chemických analýz a patří mezi nejzákladnější metody.

Měření se provádí na přístrojích tzv. spektrometrech. Spektrometry mohou být jednopaprskové nebo dvojpaprskové. Jejich rozsah měření je 200 – 1100nm, přesnost je 2nm a doba snímání spektra je přibližně 1 – 2 s. [38]

7 MĚŘENÍ POVRCHOVÉ ENERGIE

Smáčení lze charakterizovat jako vlastnost kapaliny přilnout k povrchu některých pevných látek. Měření úhlu smáčení se provádí pomocí zařízení, které měří kontaktní úhel nanesené kapky na rozhraní.

Kontaktní úhel popisuje kvantitativní rozsah smáčení pevných látek kapalinami. Je-li úhel smáčení větší než 90° , jedná se o tzv. nedostatečné smáčení, úhel v rozmezí $0 - 90^\circ$ označuje tzv. smáčení a při úhlu $= 0^\circ$ jde o tzv. roztékání. [39]



Obr. 23. Kontaktní úhly. [39]

Statický kontaktní úhel smáčení pro pevné látky lze zjistit např. využitím zařízení SeeSystem (Obrázek 24), které na základě analýzy rozměrů a tvaru nanesené kapaliny, typu použité testovací kapaliny a obecně platných vztahů, dokáže určit mimo jiné i povrchovou energii zkoumaného materiálu. [39]



Obr. 24. SeeSystem na měření kontaktních úhlů. [39]

7.1.1 Výpočet kontaktních úhlů

Kontaktní úhel určíme pomocí výšky a poloměru kapky podle vzorců:

$$\operatorname{tg} \frac{\theta}{2} = \frac{h}{r} \quad (14)$$

Nebo

$$\sin \theta = \frac{2hr}{h^2 + r^2} \quad (15)$$

, kde θ je kontaktní úhel, h je výška kapky a r je poloměr kapky.

Kontaktní úhel u kapek nepravidelných tvarů lze spočítat různými metodami. Avšak v dnešní době ho za nás vypočítá počítačový program. [40]

7.1.2 Povrchové energie kapalin a její výpočet

Povrchová energie je veličina, která je velmi důležitá hlavně při finálním zpracování výrobků. Především je důležitá její znalost při lepení a potiskování materiálů. Při nízké hydrofobitě a nízké povrchové energii dojde ke špatnému přilnutí, a je tedy potřeba povrch zdrsňit.

Povrchová energie se přímo měří velice obtížně, proto se používají metody nepřímé. Jednou z nich je výpočet povrchové energie z naměřených kontaktních úhlů smáčení několika kapalin.

U metody „OWRK“ stačí měření dvou kapalin, kdy povrchovou energii zde dělíme na polární a disperzní složku.

$$\gamma^{\text{tot}} = \gamma^{\text{LW}} + \gamma^{\text{AB}} \quad (16)$$

, kde γ^{tot} je celková povrchová energie, γ^{LW} je disperzní složka a γ^{AB} je polární složka.

Naopak u metody „Acid base“ je potřeba tří kapalin. Jedna z nich musí mít nulovou polární složku. Polární složku pak můžeme rozdělit na elektron akceptorovou a elektron donorovou část.

$$\text{—} \quad (17)$$

, kde γ^{AB} je polární složka, γ^+ je akceptorová část a γ^- je donorová část.

Výpočtem těchto složek a komponent celkové povrchové energie lze popsat hydrofilitu/hydrofobitu a povrchovou energii systému. [40]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

8 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je připravit vzorky polymerních filmů z poly(ϵ -kaprolaktanu) s různými koncentracemi fotoaktivního dopantu benzilu. Poté budou tyto vzorky vystaveny UV záření o předem definovaných parametrech a budou vyhodnoceny vlastnosti vzorků po ozáření pomocí metod, jako jsou IR a GPC. Nově bude také využito měření povrchové energie polymerních filmů jako komplementární metoda pro charakterizaci ozářených vzorků. Následně, jako porovnávací metoda k uvedeným „diskontinuálním“ metodám, bude testována možnost online monitorování změny vlastností zkoumaných vzorků při UV ozařování, tj. degradace resp. síťování, pomocí změny reologických veličin při reologických měřeních v režimu ustáleného smykového toku a oscilačním režimu.

9 POUŽITÉ MATERIÁLY

Jako základní polymerní materiál je v diplomové práci využit biodegradovatelný PCL, (CAPA[®] 6800, SOLVAY Caprolactones, Velká Británie) o hmotnostně průměrné molární hmotnosti (deklarovaná výrobcem) $M_w = 80\,000$ g/mol, hustotě $\rho = 1,1$ g/cm³, teplotě tání $T_m = 58 - 60$ °C a krystalinitě 46,8 %.

Jako fotoaktivní dopant byl použit benzil (BZ; 1,2-diphenylethane-1,2-dione; Lachema a.s. Brno, Česká republika). Pro účely přípravy polymerních filmů byl jako rozpouštědlo použit chloroform p.a. (Penta, Chrudim, Česká republika), který byl použit bez dalších úprav. Jako mobilní fáze pro gelovou permeační chromatografii byl použit tetrahydrofuran (Sigma–Aldrich, USA), který byl destilován od CaH₂.

10 PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH FILMŮ Z PCL

Polymerní filmy z PCL obsahující fotoaktivní dopant benzil byly připraveny o koncentracích BZ: 0,2; 0,5; 1 a 2 hm.%, kdy značení vzorků je uvedeno v tabulce č. 5.

Samotná příprava filmů se skládala z rozpuštění granulátu PCL v chloroformu na výslednou koncentraci 0,1 g/ml, kdy k tomuto byl následně přidán fotoaktivní dopant benzil o uvedených koncentracích. Homogenně rozmíchané systémy byly odlity do několika Petriho misek pro každou koncentraci zvlášť, aby bylo naráz získáno dostatečné množství reprodukovatelného materiálu pro vyhodnocování. Po odpaření rozpouštědla byly dané filmy přelísovány pomocí hydraulického lisu při teplotě 85 °C na tloušťky 500 nm, tj. hodnota určená pro sledování změn v rotačním reometru. Při manipulaci s filmy i jejich skladování bylo vždy nezbytné pracovat v zatemněných místnostech z důvodu zabránění chemických reakcí za přítomnosti UV záření v běžném světle.

Tab. 4. Použité koncentrace fotoaktivního dopantu a značení vzorků v diplomové práci.

použité koncentrace	značení koncentrací
čistý PCL	BZ 0 %
PCL + 0,2 hm% BZ	BZ 0,2 %
PCL + 0,5 hm% BZ	BZ 0,5 %
PCL + 1 hm% BZ	BZ 1 %
PCL + 2 hm% BZ	BZ 2 %

11 POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY

11.1 UV – VIS spektroskopie

Měření UV-VIS spektroskopie se provádělo na zařízení Cary 100/300 UV-VIS spectrophotometers – Varian v rozsahu vlnových délek 800 – 200 nm a scanovací rychlosti 600 nm/min.



Obr. 25. Cary 100/300 UV-VIS spektrofotometr – Varian. [41]

11.2 Ozařování připravených polymerních filmů

Ozařování filmů bylo prováděno pomocí UV zařízení Spectramat (Ivoclar AG, Schaan, Lichtenštejnsko) produkujícího UV záření rtuťovou výbojkou vybavenou skleněným filtrem $\lambda = 350\text{--}530$ nm a aplikovaná intenzita UV záření byla okolo 20 mW/cm^2 . Ozařování probíhalo na vzduchu při teplotě $25 \text{ }^\circ\text{C}$ a celková doba ozařování činila 2 hodiny, kdy pro možnost zkoumání vlivu doby záření na strukturu PCL byly připraveny vzorky s dobou osvitů vždy po 15 minutách.



Obr. 26. Zařízení Spectramat (Ivoclar). [42]

11.3 Infračervená spektroskopie

V daných časech ozařování byly odebrány vzorky pro charakterizaci jejich IR spekter za účelem posouzení rozkladu fotoaktivního dopantu či zjištění síťovacích resp. degradačních procesů v polymerním filmu následkem jeho UV ozařování. Měření se provádělo na zařízení Spectrometeres Nicolet Impact 400, Německo v rozsahu vlnočtů $\nu = 4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$, kdy krok snímání byl 2 cm^{-1} a počet scanů byl 64.



Obr. 27. Spectrometeres Nicolet Impact 400. [43]

11.4 Gelová permeační chromatografie

Měření molekulových hmotností metodou GPC se provádělo na přístroji Agilent HT - GPC 220. Jako rozpouštědlo (mobilní fáze) byl použit tetrahydrofuran o koncentraci 1,5 mg/ml. Vzorek byl pro účely měření rozpouštěn po dobu 8 hodin. Byly použity tři kolony (1xPL gel-mixed-B a 2x PL gel-mixed-D ($300 \times 7.8 \text{ mm}$)), které byly zapojeny sériově. Dále zde byly přítomny dva detektory a to RI (index lomu) a viskozimetrický detektor. Při analýze

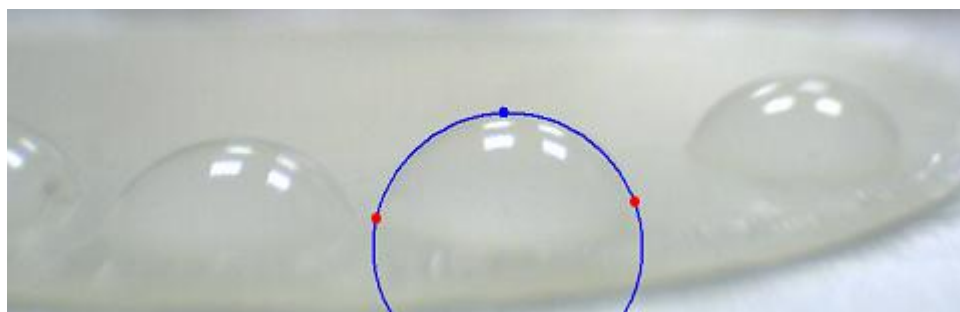
byla použita teplota 40 °C, průtok mobilní fáze byl 1.0 ml/min a objem nástřiku činil 100 μ l. Kalibrace byla univerzální za použití polystyrenu.



Obr. 28. Agilent HT - GPC 220. [44]

11.5 Stanovení povrchové energie

Stanovení povrchové energie u původních a ozařovaných vzorků po dobu 60 minut bylo prováděno metodou statického kontaktního úhlu smáčení za využití teorie „acid base“, což je metoda prováděná na základě tří kapalin. Pro stanovení byly použity následující testovací kapaliny: destilovaná voda, ethylen glykol (Sigma–Aldrich, USA) a diiodomethan (Sigma–Aldrich, USA). Testovací kapaliny byly na zkoumaný substrát naneseny pomocí mikropipety ve formě kapek o objemu kapky 10 μ l. Pomocí kamery byl poté zaznamenáván tvar kapky, kdy tento tvar byl pro účely vyhodnocení kontaktního úhlu smáčení analyzován. Tímto byla na povrchu kapky sestrojena kružnice pomocí tří referenčních bodů a posléze byla získána hodnota kontaktního úhlu smáčení na rozmezí všech tří fází tj. pevného substrátu, testovací kapaliny a okolního prostředí.



Obr. 29. Sestrojení kružnice pomocí tří bodů.

Pro každou kapalinu a substrát bylo vyhodnoceno 10 kontaktních úhlů smáčení a tyto hodnoty byly použity spolu s hodnotami zbývajících dvou testovacích kapalin pro výpočet povrchové energie substrátu, pomocí již zmiňované metody acid base, jejíž vyhodnocovací algoritmus byl obsažen v samotném používaném software.

11.6 Reologická měření

Pro online monitorování síťovacích resp. degradačních procesů probíhajících při UV ozařování polymerních filmů obsahujících různé koncentrace fotoaktivního dopantu byl použit rotační reometr Anton Paar – Modular Compact Rheometer MCR 502 (Rakousko). Zdrojem UV světla byla rtuťová lampa Lumen Dynamics – OmniCure® series 1000 připojená k reometru a ovládaná pomocí software reometru. U UV lampy byl použit filtr pro vlnovou délku v rozmezí 320 – 500 nm a bylo aplikováno UV záření o intenzitě 18,5 mW/cm². Jako teplotní jednotka pro regulaci teploty při měření byla použita Anton Paar – TC 30 Temperature Control Unit s ohřívací komorou CTD600 – Convection Temperature Device. Jejím příslušenstvím bylo dále UV light Accessory for CTD 600. Jak v ustáleném smykovém toku tak při oscilačním režimu byla použita geometrie deska-deska o průměru desky 25 mm (PP25) a výška mezery, v níž byl vzorek smýkán, byla 0,5 mm. Měření se provádělo při 70 °C, kdy tato teplota zajistila dostatečné natavení vzorku a zároveň při ní nedocházelo k tepelnému rozkladu (degradaci) vzorku.

Jak bylo uvedeno již v teoretické části této diplomové práce, rotačním viskozimetrem lze sledovat viskozitu a ostatní reologické parametry buď při oscilačním režimu nebo při ustáleném smykovém toku.

Při hodnocení procesů nastávajících při UV ozařování polymerních filmů pomocí oscilačního režimu byla nejprve určena metodou amplitude sweep oblast lineární visko-elasticity. Metoda amplitude sweep tedy určila deformační rozsah γ v oblasti lineární visko-elasticity. Hodnota ze získaného deformačního rozsahu byla dále použita v metodě frequency sweep, kdy byla měněna frekvence, f . Dále se vzorek podrobil hodinovému působení UV záření při konstantní hodnotě deformace z oblasti lineární visko-elasticity a konstantní frekvenci 3,16 Hz, a byly zaznamenávány visko-elastické moduly. Po tomto měření byl na závěr proveden ještě jednou frequency sweep, aby byl doložen další důkaz síťování resp. degradace vzorku.

Při hodnocení polymerních filmů při ustáleném smykovém toku byl vzorek vystaven hodinovému působení UV záření a byl zaznamenáván vývoj viskozity vzorku v čase. Při měření vzorků se dodržovali stejné časové rozsahy mezi jednotlivými testy, aby byly zaručeny stejné podmínky pro všechny vzorky.



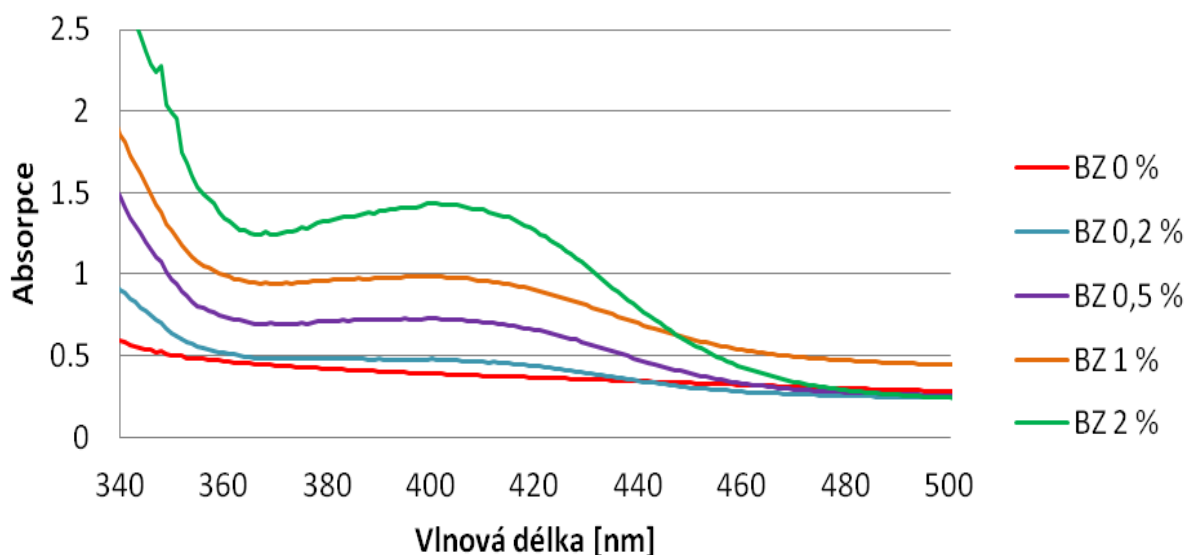
Obr. 30. Reometr Anton Paar – Modular Compact Rheometer MCR 502. [45]

12 VÝSLEDKY A DISKUZE

Diplomová práce je založená na možnosti pozorovat síťovací resp. degradační procesy, kdy o typu procesu může rozhodovat typ fotoaktivního dopantu, intenzita a vlnová délka použitého UV záření, druh atmosféry a mnohé další faktory, u fóliových materiálů tvořených PCL a různými koncentracemi fotoaktivního dopantu BZ pomocí online monitoring za využití rotačního reometru. Pro srovnání a doplnění jsou studovány výsledky fotochemické reakce pomocí doposud používaných metod, jako jsou IR spektroskopie odhalující převážně úbytek či přeměnu fotoaktivního dopantu v průběhu reakce anebo GPC odhalující naopak změnu molekulové struktury polymerního filmu případně množství vytvořeného gelu, kdy tyto metody při svém standardním sestavení neumožňují online monitoring, nýbrž je nutné postupně odebírat vzorky v daných časových intervalech, což se následně projevuje v časové náročnosti.

12.1 UV – VIS spektroskopie

UV – VIS spektroskopie byla použita pro analýzu aktivity fotoaktivního dopantu v oblasti UV záření, tj. určení vlnových délek, při kterých BZ bude nejvíce zapojen do reakce jako iniciátor síťovacího resp. degradačního procesu. Graf. 1. zobrazuje oblasti, v nichž BZ nejvíce absorbuje UV záření.

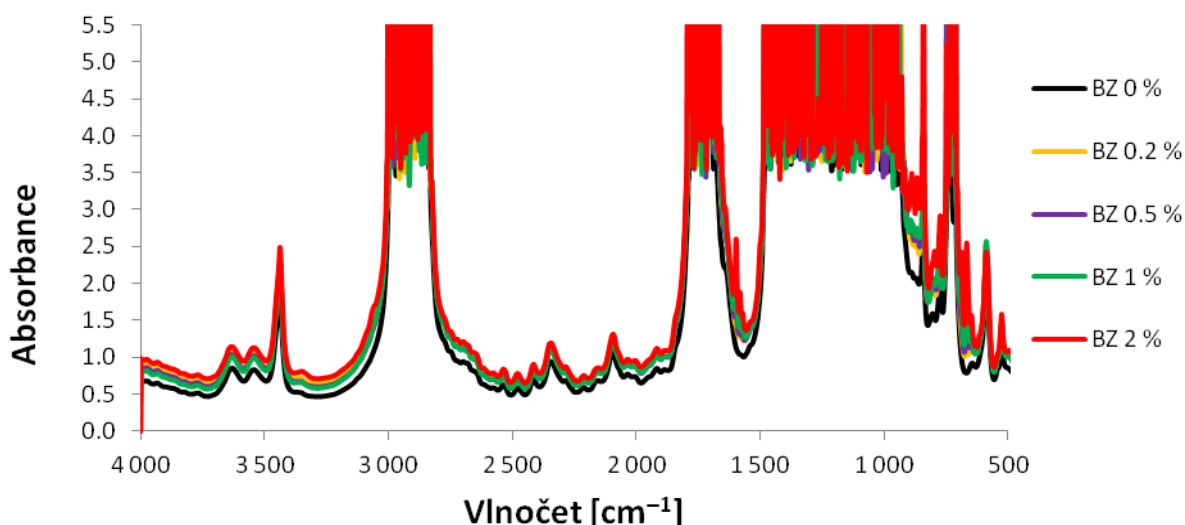


Graf. 1. UV – VIS spektra připravených filmů PCL + BZ o různých koncentracích.

Důležitá část naměřených hodnot se nachází v rozsahu vlnových délek od 350 do 530 nm, jelikož při těchto vlnových délkách bylo následně prováděno UV ozařování. Z grafu vyplývá, že čím byla vyšší koncentrace BZ, tím více BZ absorboval v daném intervalu. Peaky postupně klesají, ale nedochází k jejich posunování nebo k tvorbě nových peaků. Z toho vyplývá, že zde nedochází k dalšímu štěpení řetězců, tj. BZ nijak nereaguje s PCL, což je dáno krátkou dobou provádění experimentu. Benzil absorbuje pouze v rozmezí 360 až 475 nm, je tedy nejpravděpodobnější, že zde bude probíhat reakce. Jedná se o UVA záření, které není pro člověka škodlivé.

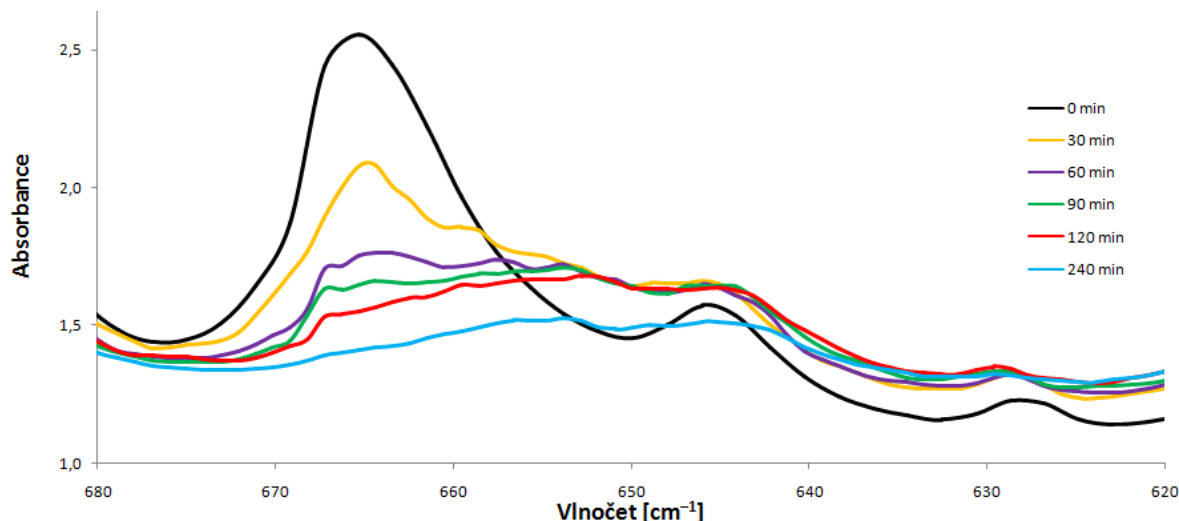
12.2 Infračervená spektroskopie

Graf. 2. zobrazuje celkové infračervené spektrum pro PCL s různými koncentracemi BZ získané metodou ATR. Jak je patrné, koncentrace BZ se výrazně projevuje při vlnočtech okolo 665 a 1600 cm^{-1} . Proto byla pozornost při ozařování filmů věnována převážně těmto oblastem.



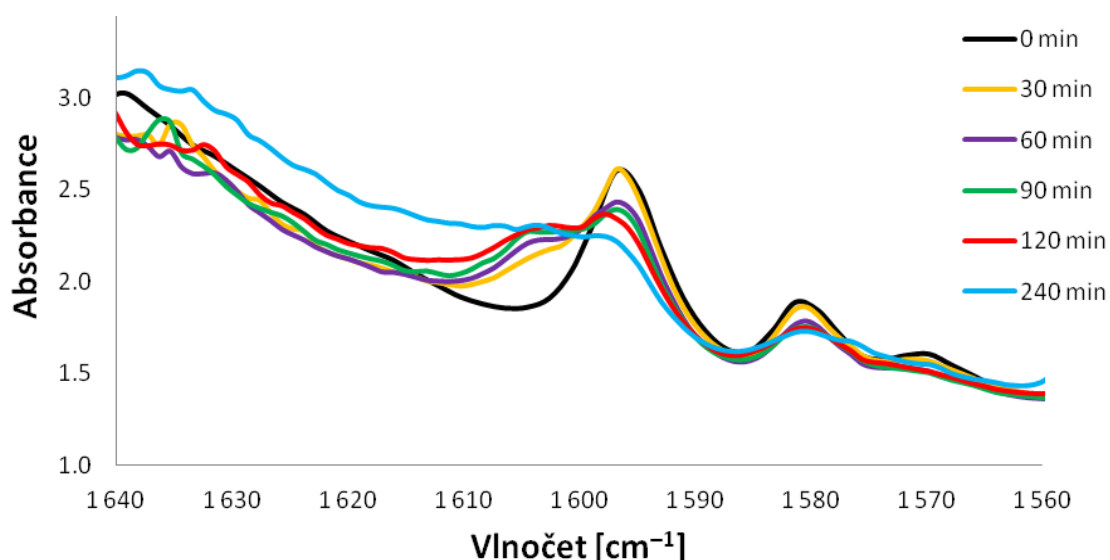
Graf. 2. IR spektrum připravených filmů PCL + různé koncentrace BZ.

Graf. 3. zobrazuje detail IR spektra při vlnočtu v rozmezí 620 - 680 cm^{-1} a to pro zřetelnost u polymerního filmu BZ 2 % při různých dobách ozařování. Peak okolo 667 cm^{-1} zřejmě odpovídá vazebným vibracím cyklických alkenů s vnitřní dvojnou vazbou, která je obsažena ve struktuře BZ. S rostoucí dobou ozařování se peak této vibrace postupně snižuje a vytváří se široký vibrační pás při nižších vlnočtech, což napovídá rozkladu BZ.



Graf. 3. IR spektrum v rozsahu $620 - 680 \text{ cm}^{-1}$ pro film PCL + BZ hm.2 % při různých dobách UV ozařování.

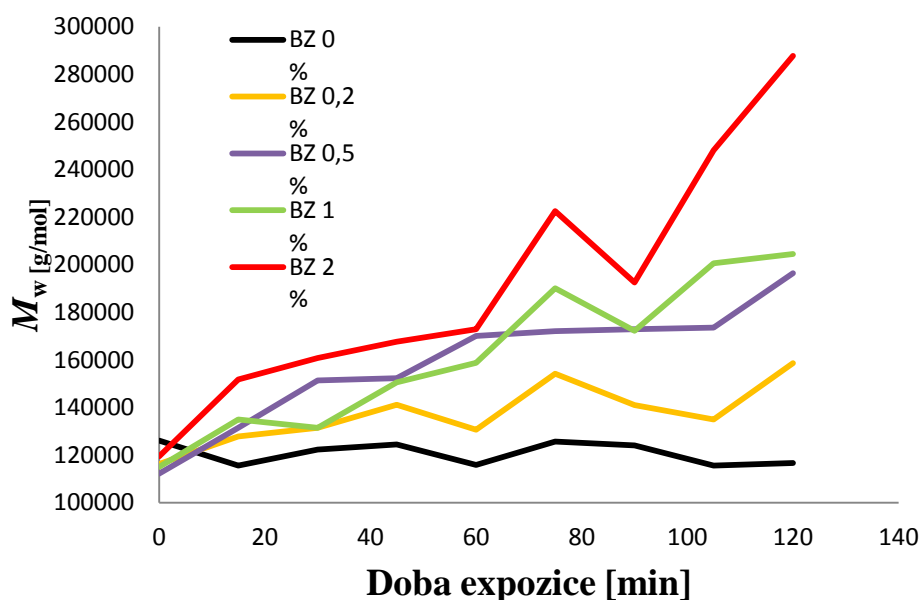
Graf. 4. zobrazuje detail IR spektra při vyšším vlnočtu pro stejnou sadu vzorků jako Graf. 3. Zde je patrné, že peaky BZ při vlnočtech 1580 a 1595 cm^{-1} se opět s rostoucí dobou UV ozařování zmenšují a poměrně intenzivně narůstá vibrační peak okolo 1605 cm^{-1} , který odpovídá benzoinu nebo benzilpinacolu, které jsou produkty abstrakce vodíku benzi-lem z PCL, což svědčí o fotochemické reakci těchto dvou látek, kdy abstraktovaný vodík může způsobit síťovací reakci PCL.



Graf. 4. IR spektrum v rozsahu $1550 - 1900 \text{ cm}^{-1}$ pro film PCL + BZ 2hm. % při různých dobách UV ozařování.

12.3 Gelová permeační chromatografie

Graf. 5. zobrazuje závislost hmotnostního průměru molární hmotnosti na době expozice UV záření pro vzorky PCL o různých koncentracích BZ. Je patrné, že hmotnostní průměr molární hmotnosti samotného PCL je vůči působení UV záření o definovaných parametrech téměř neměnný a čistý PCL je tedy inertní vůči tomuto záření. S narůstající koncentrací fotoaktivního dopantu BZ také závisle narůstá v čase hmotnostní průměr molární hmotnosti, což nasvědčuje, že se v systému vytvářejí delší řetězce a dochází tedy k procesu síťování. Nicméně, v čase ozařování 75 min dochází u vyšších koncentrací BZ k poklesu hmotnostního průměru molární hmotnosti, který může být zapříčiněn současným rozkladem tohoto fotoaktivního dopantu benzoyl peroxidu. V dalším průběhu ozařování je však již tento úbytek převážen výrazným nárůstem hmotnostního průměru molární hmotnosti, kdy do fotochemické reakce jako iniciátory síťování kromě BZ vstupují také degradační produkty vytvořeného benzoyl peroxidu. Obecně lze k procesu síťování PCL s určitým množstvím fotoaktivního dopantu BZ pomocí UV záření říci, že narůstající molární hmotnost zvyšuje pevnost a tuhost polymeru, avšak zhoršuje jeho tvarovatelnost, a zároveň zvyšuje viskozitu taveniny, což by mělo být prokázáno v reologických měřeních.



Graf. 5. Závislost molární hmotnosti na době expozice pro filmy PCL + různé koncentrace BZ.

12.4 Stanovení povrchové energie

Pro porovnání vlivu UV záření a s ním spojeným síťováním resp. degradací polymerních filmů s určitou minoritní koncentrací fotoaktivního dopantu byly dále stanoveny kontaktní úhly smáčení pro tři typické testovací kapaliny a z těchto hodnot byly také vypočítány povrchové energie vzniklých materiálů.

Kontaktní úhly u neozářených vzorků (Tab. 5) se pro testovací kapalinu destilovanou vodu pohybovaly v rozmezí od 70,07 do 77,23 °, tj. hydrofilní charakter, kdy kromě vzorku BZ 1% postupně hodnota kontaktního úhlu klesala s narůstající koncentrací fotoaktivního dopantu. U testovací kapaliny ethylen glycolu se hodnoty kontaktních úhlů pohybovaly od 50,10 do 59,50°, kdy zde již nebyla výrazná závislost hodnot kontaktních úhlů na koncentraci BZ. U diiodomethanu bylo rozmezí hodnot kontaktních úhlů pro všechny vzorky nejmenší a to od 36,75 do 40,36°. Z naměřených kontaktních úhlů vyplývá, že všechny vzorky jsou smáčivé použitými testovacími kapalinami.

Po ozáření připravených PCL filmů o různých koncentracích fotoaktivního dopantu zjevně v systému proběhla určitá změna, která se komplexně projevila v nárůstu hodnot kontaktních úhlů smáčení (Tab. 6) a tím i celkové volné povrchové energie (Tab. 7 a 8). Nejvyššího nárůstu hodnot kontaktních úhlů smáčení pro destilovanou vodu bylo dosaženo u filmů BZ 0,5 % a BZ 2 %, což se projevilo v nejnižších hodnotách polární složky celkové volné povrchové energie (Tab. 8). Ozářením vzorků se obecně zvýšila hodnota jejich volné povrchové energie v průměru o cca 5 mJ/m², k čemuž napomohl nárůst hlavně již zmiňované polární složky. To znamená, že se po ozáření zvýšila přilnavost povrchu.

Tab. 5. Kontaktní úhly před ozařováním.

	kontaktní úhly před ozařováním [°]		
	destilovaná voda	ethylen glycol	diiodomethan
BZ 0 %	74,89	53,53	36,75
BZ 0,2 %	74,19	50,10	40,36
BZ 0,5 %	73,77	54,92	40,27
BZ 1 %	77,23	59,50	38,31
BZ 2 %	70,07	54,45	38,47

Tab. 6. Kontaktní úhly po ozařování.

	kontaktní úhly po ozařování [°]		
	destilovaná voda	ethylen glycol	diiodomethan
BZ 0 %	70,44	61,57	44,35
BZ 0,2 %	73,29	62,44	39,37
BZ 0,5 %	76,36	61,93	39,42
BZ 1 %	73,43	63,49	41,57
BZ 2 %	78,10	66,96	48,30

Tab. 7. Povrchová energie [mJ/m^2] a její složky před ozařováním.

	celková energie (γ^{total})	disperzní složka (γ^{LW})	polární složka (γ^{AB})	akceptorová část(γ^+)	donorová část(γ^-)
BZ 0 %	44,61	41,21	3,40	0,22	13,12
BZ 0,2 %	39,89	39,43	0,46	0,00	11,78
BZ 0,5 %	43,57	39,48	4,09	0,27	15,48
BZ 1 %	46,71	40,45	6,26	0,69	14,10
BZ 2 %	47,22	40,37	6,85	0,57	20,65

Tab. 8. Povrchová energie [mJ/m^2] a její složky po ozařování.

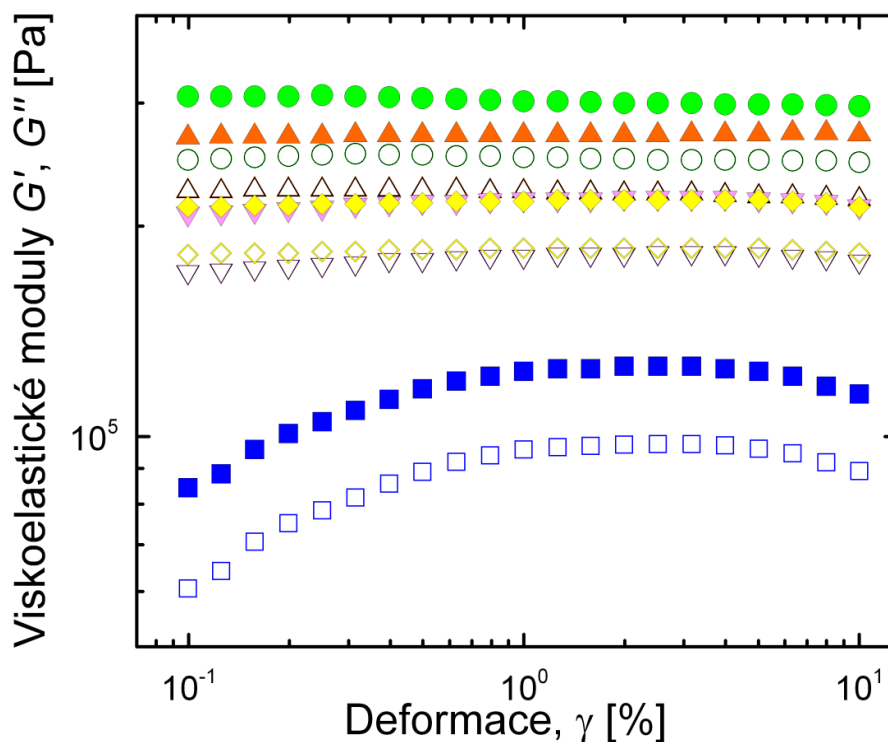
	celková energie (γ^{total})	disperzní složka (γ^{LW})	polární složka (γ^{AB})	akceptorová část(γ^+)	donorová část(γ^-)
BZ 0 %	49,29	37,35	11,93	1,35	26,35
BZ 0,2 %	52,25	39,93	12,32	1,69	22,45
BZ 0,5 %	48,81	39,90	8,91	1,16	17,17
BZ 1 %	51,38	38,81	12,57	1,71	23,14
BZ 2 %	44,66	35,21	9,45	1,20	18,53

12.5 Reologická měření

Reologické online pozorování dějů uskutečňujících se při ozařování filmů PCL o různých koncentracích fotoaktivního dopantu BZ definovaným UV zářením bylo nejdříve prováděno pomocí oscilačního režimu, který vypovídá o dynamických změnách v systému jako je např. jeho elasticita. Poté byly prováděny experimenty v ustáleném smykovém poli, pomocí nichž byly v čase zaznamenávány změny viskozity pro jednotlivé vzorky, a tím bylo usuzováno na charakter uskutečňovaných procesů, tj. zda docházelo k síťování či degradaci.

12.6 Amplitude sweep

Graf. 6. zobrazuje amplitude sweep pro PCL filmy o všech koncentracích BZ bez aplikovaného UV ozařování. Jak již bylo zdůvodněno v teoretické části této práce, amplitude sweep se provádí z důvodu zjištění oblasti lineární viskoelasticity, tj. oblasti, v níž jsou viskoelastické moduly nezávislé na aplikované deformaci. Hodnota této deformace, která byla pro všechny koncentrace zvolena 1,58 %, byla následně použita pro další měření v oscilačním režimu. Z grafu je dále patrné, že G' jsou vždy vyšší než G'' pro daný film, což znamená, že vzorek je spíše elastického charakteru.



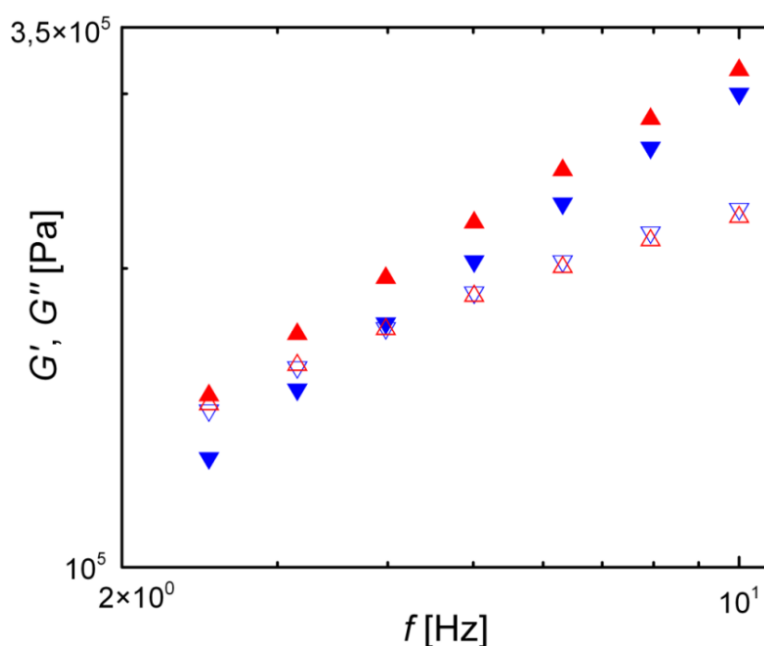
Graf. 6. Závislost elastického, G' , (plné symboly) a viskózního, G'' , (prázdné symboly) modulu na deformaci, γ , pro vzorky BZ 0 (■, □), BZ 0,2 % (▲, ▼), BZ 0,5 % (●, ○), BZ 1 % (▼, ▽) a BZ 2 % (◆, ◇).

12.7 Frequency sweep

Frequency sweep je užitečný způsob měření odezvy v chování materiálu v širokém časovém rozsahu při jeho namáhání. Jinými slovy lze říci, že viskoelastické vlastnosti měřené při nízkých frekvencích odpovídají pomalým procesům, kdežto při vysokých frekvencích

velmi rychlým dějům, čímž lze postihnout chování materiálu v širokém rozsahu deformací v čase.

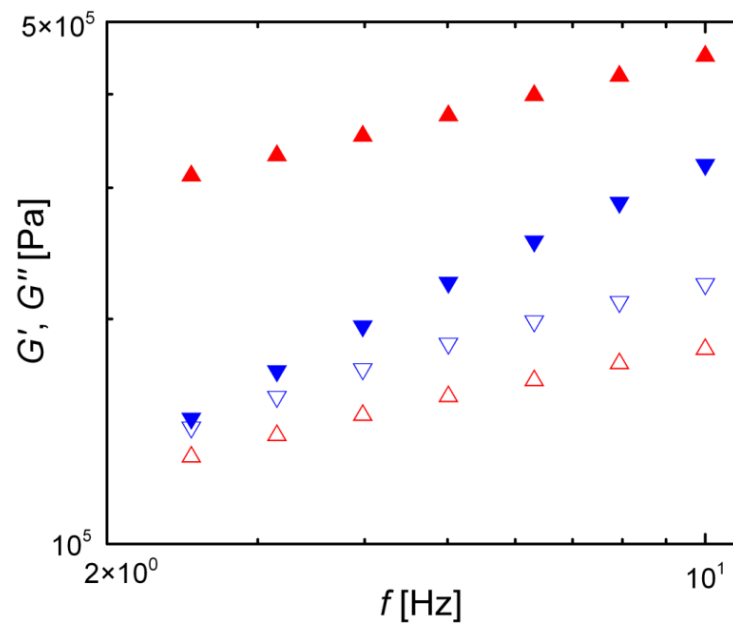
Graf č. 7 zobrazuje frequency sweep vzorku BZ 0 %. Při nízkých frekvencích je u neozařovaných vzorků vyšší G'' , což napovídá, že se materiál chová spíše jako tekutina a stíhá při daných frekvencích „téci“. Zvýší-li se však aplikovaná frekvence, materiál se již svojí viskózní odezvou nestíhá těmto frekvencím přizpůsobovat a začíná se chovat spíše jako elastická látka, čili G' je vyšší než G'' . Tento způsob sledování odezvy materiálu lze s výhodou sledovat při procesu síťování, kdy méně ohebné makromolekulární řetězce neumožní materiálu pohybovat se v dostatečné míře a se zvyšujícím se stupněm zesíťování se dominance G' posouvá do nižších frekvencí. Po UV ozařování se průsečík G' a G'' , tj. převaha elastického chování nad chováním viskózním, v závislosti na frekvenci posunula pouze mírně do nižších frekvencí a to díky nárůstu G' , z čehož lze usuzovat, že k určitým strukturním změnám u tohoto vzorku došlo, ale nelze plně hovořit o uskutečněném procesu síťování.



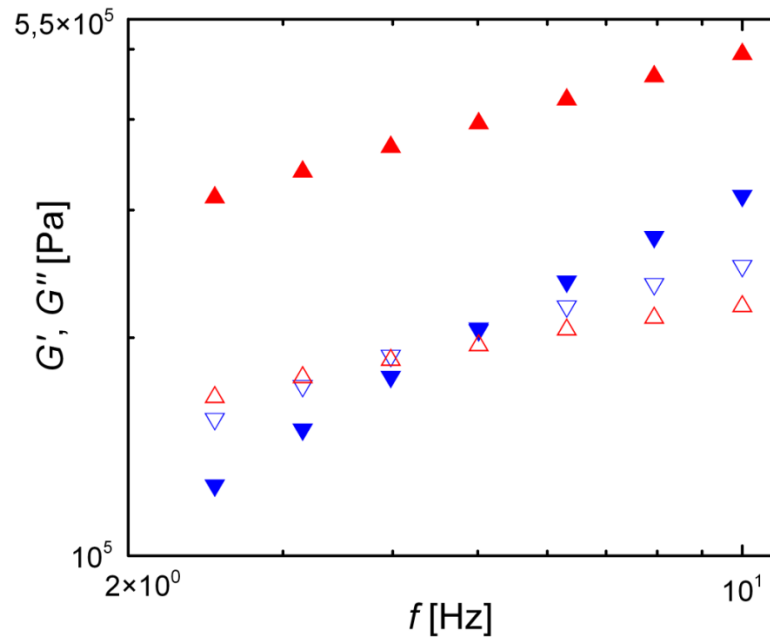
Graf. 7. Závislost elasticého, G' , (plné symboly) a viskózního, G'' , (prázdné symboly) modulu na frekvenci, f , pro vzorek BZ 0 % před ($\blacktriangledown, \blacktriangledown$) a po UV ozařování ($\blacktriangle, \blacktriangledown$) po dobu 60 min.

Proces síťování však bezesporu nastal u vzorků BZ 0,2 % a BZ 0,5 % (Grafy 8 a 9). Původní filmy o tomto složení vykazovaly průsečík G' a G'' ve sledovaném rozsahu frekven-

cí. Určitá neshoda v pozici tohoto průsečíku u vzorků může být způsobena mírnými odchylkami v přípravě vzorků, kdy BZ 0,2 % mohl obsahovat mírně vyšší koncentraci PCL. Nicméně, po provedení frequency sweep měření po hodinovém UV ozařování, G' zcela dominoval nad G'' , tj. vzorek vykazoval výrazně vyšší elastickou složku, což bylo způsobeno uskutečněným procesem síťování. Modul G' je navíc téměř nezávislý na aplikované frekvenci, což odpovídá tvorbě 3D sítě.

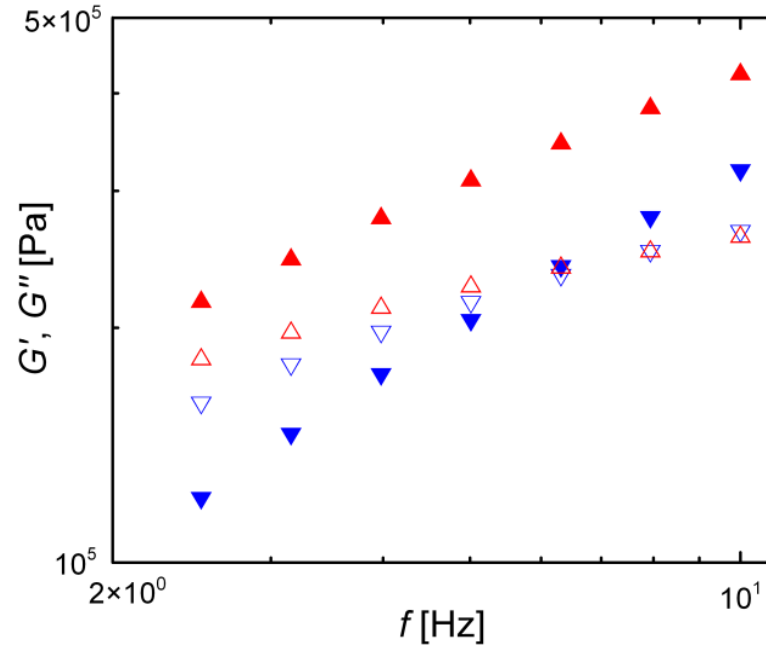


Graf. 8. Závislost elastického, G' , (plné symboly) a viskózního, G'' , (prázdné symboly) modulu na frekvenci, f , pro vzorek BZ 0,2 % před (\blacktriangledown , \triangleleft) a po UV ozařování (\blacktriangle , \triangleright) po dobu 60 min.

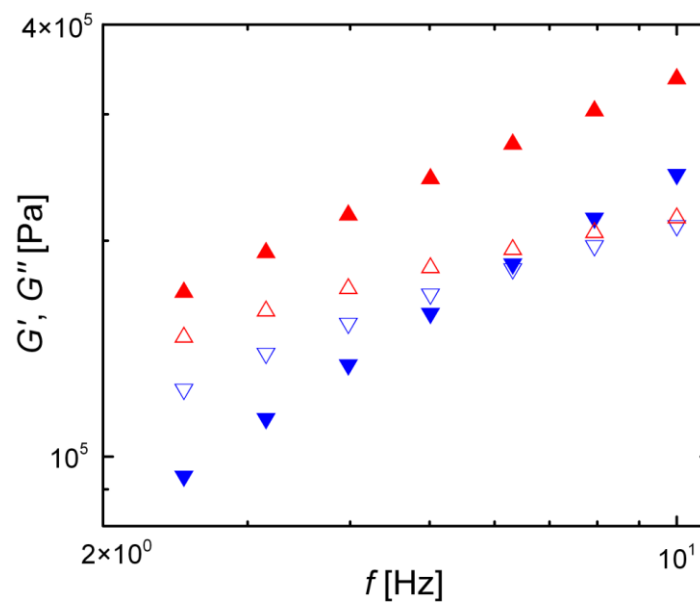


Graf. 9. Závislost elastického, G' , (plné symboly) a viskózního, G'' , (prázdné symboly) modulu na frekvenci, f , pro vzorek BZ 0,5 % před (\blacktriangledown , \triangleleft) a po UV ozařování (\blacktriangle , \triangleright) po dobu 60 min.

U vzorků obsahujících vyšší koncentrace fotoaktivního dopantu, tj. BZ 1 % a BZ 2 % (Grafy 10 a 11) nedocházelo k tolik výraznému nárůstu zesíťované struktury, kdy ačkoliv vymizel průsečík G' a G'' ve sledovaném rozsahu frekvencí a G' dominoval nad G'' , tato dominance nebyla natolik výrazná jako u vzorků s nižší koncentrací BZ.



Graf. 10. Závislost elastickeho, G' , (plné symboly) a viskozniho, G'' , (prázdné symboly) modulu na frekvenci, f , pro vzorek BZ 1 % před ($\blacktriangledown, \triangleleft$) a po UV ozařování ($\blacktriangle, \triangleright$) po dobu 60 min.

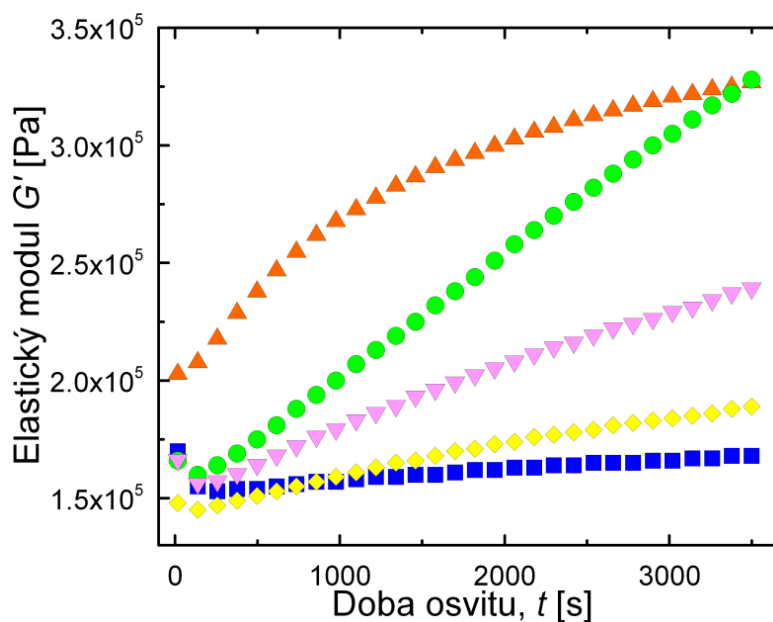


Graf. 11. Závislost elastickeho, G' , (plné symboly) a viskozniho, G'' , (prázdné symboly) modulu na frekvenci, f , pro vzorek BZ 2 % před ($\blacktriangledown, \triangleleft$) a po UV ozařování ($\blacktriangle, \triangleright$) po dobu 60 min.

Z výsledků frequency sweep lze usuzovat, že při nižších koncentracích BZ vzorky síťují konstantně, kdežto u vyšších koncentrací dochází k současnému průběhu jak síťovacích tak také degradačních procesů a celkový nárůst zesíťované struktury není tolik výrazný.

12.8 Přímý průběh UV reakce v oscilacích

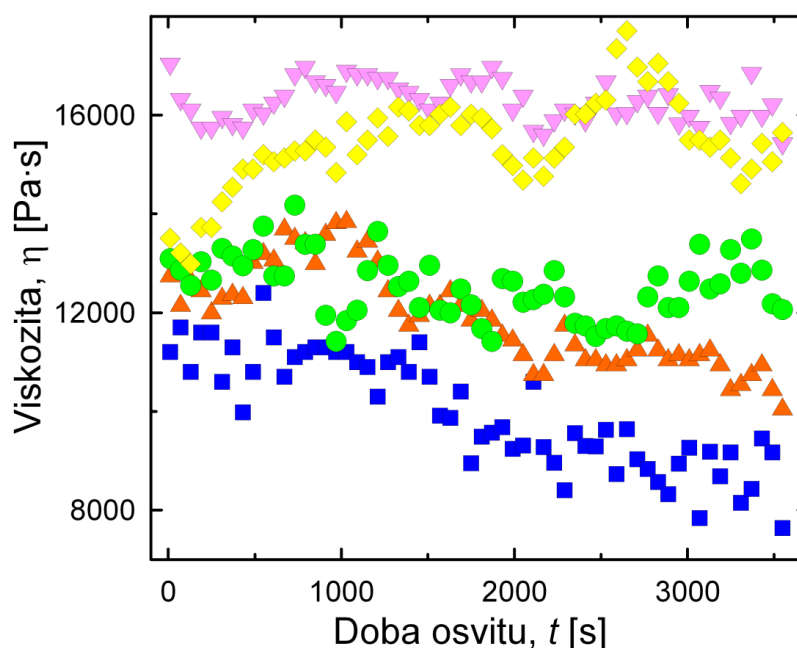
Graf č. 12 zachycuje online monitorování fotochemické reakce PCL s BZ. Při tomto experimentu byla po dobu 1 hodiny aplikována konstantní deformace 1,58 % při konstantní frekvenci 3,16 Hz. Z vývoje elastického modulu je patrné, že při ozařování docházelo k síťování, jelikož tento modul narůstal v závislosti na koncentraci fotoaktivního dopantu a při jeho nulové koncentraci byl téměř neměnný. U všech vzorků lze v počátku experimentu pozorovat mírný pokles G' , což bylo způsobeno natavením vzorku na 70 °C, kdy se snížila viskozita, tj. nižší viskozita, vyšší G'' a nižší G' . Pokles nárůstu G' s rostoucí koncentrací BZ opět potvrzuje skutečnost sledovanou při frequency sweep, a to že při vyšších koncentracích fotoaktivního dopantu dochází v systému k současně k procesům síťování a degradace s převahou procesu síťování.



Graf. 12. Závislost elastického, G' , modulu na době expozice vzorku UV záření. Symboly jsou následující: BZ 0 (■), BZ 0,2 % (▲), BZ 0,5 % (●), BZ 1 % (▼) a BZ 2 % (◆).

12.9 UV ozařování v ustáleném smykovém poli

Graf. 13. zobrazuje vývoj viskozity pro zkoumané vzorky v průběhu UV ozařování po dobu 1 hodiny. Tato měření probíhala v režimu řízené rychlosti smykové deformace, kdy tato byla regulována v průběhu celém experimentu vždy na hodnotu 4 s^{-1} . Jak je z grafu patrné, počáteční hodnoty viskozit se lišily, zvláště pro vzorek BZ 1 %, což bylo opět dáno vyšší koncentrací PCL ve vzorku, kdy tato nepřesnost byla způsobena při jeho přípravě. Pokud se nyní upřeme pozornost na samotný průběh závislosti viskozity, je patrné, že pro vzorek BZ 0 % došlo k její snížení, což napovídá na tepelnou degradaci vzorku, který byl konstantně promícháván a teplo bylo v porovnání s oscilačními měřeními lépe distribuováno mezi makromolekulární řetězce PCL. Tato degradace byla ovšem potlačena uskutečňovaným síťováním, kdy pro vzorky s určitou koncentrací BZ již k tomuto poklesu nedocházelo. Ze záznamu viskozity lze dále sledovat, že opět docházelo současně k procesům síťování a degradace, kdy u vzorků s nižší koncentrací BZ nebyl takový nárůst viskozity jako u vzorků s vyššími koncentracemi BZ. To může být způsobeno skutečností, že v ustáleném smykovém poli dochází k neustálému toku makromolekul PCL, kdy je u vyšších koncentrací BZ potlačen proces degradace (degradační produkty v neustále se pohybující tavenině nemají možnost působit adekvátně) a probíhá spíše jen síťování.



Graf. 13. Závislost dynamické viskozity, η , na době expozice vzorku UV záření. Symboly jsou následující: BZ 0 (■), BZ 0,2 % (▲), BZ 0,5 % (●), BZ 1 % (▼) a BZ 2 % (◆).

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo v praktické části připravit polymerní filmy na bázi biodegradovatelného poly (ϵ -kaprolaktonu) o různých koncentracích fotoaktivního dopantu benzilu. Připravené vzorky byly po úvodní nezbytné charakterizaci vystaveny UV záření o předem definovaných parametrech. Změny ve struktuře po ozařování byly poté zkoumány nejdříve pomocí tradičních metod k tomuto určeným a to infračervené spektroskopie a gelové permeační chromatografie. Infračervená spektroskopie potvrdila úbytek fotoaktivního dopantu s dobou záření u všech jeho koncentrací, kdy byla pozorována také možná přeměna benzilu na benzoyl peroxid. Pomocí gelové permeační chromatografie byla potvrzena skutečnost, že polymerní filmy za přítomnosti UV záření síťovaly v závislosti na koncentraci použitého fotoaktivního dopantu.

Hlavním cílem práce bylo otestování možnosti online sledování procesů odehrávajících se při UV ozařování vzorků pomocí reologických měření. Za tímto účelem byly provedeny měření v oscilačním režimu a v ustáleném smykovém poli. Měření v oscilačním režimu byla rozdělena na dva typy. V prvním byly porovnány výsledky testu frequency sweep, tj. při konstantní deformaci ve zjištěné oblasti lineární viskoelastivity byla kontrolovaně zvyšována frekvence, před a po hodinové expozici vzorků UV záření. Z těchto experimentů vyplynuly skutečnosti, že vzorky obsahující nižší koncentrace fotoaktivního dopantu benzilu síťovaly natolik, že se v systému již začaly objevovat znaky 3D síťové struktury. U vzorků s vyššími koncentracemi benzilu docházelo zřejmě k současným procesům degradace a síťování, kdy převažoval proces síťování. Degradace mohla být způsobena přeměnou určitého množství benzilu na produkty degradující poly (ϵ -kaprolakton). Při druhém typu měření v oscilačním režimu byly vzorky vystaveny UV záření po dobu 1 hodiny a online byly zaznamenávány hodnoty elastického modulu. Zde bylo potvrzeno, že u čistého polymeru nenastává reakce za účinků UV záření. Dále byly potvrzeny výsledky z měření frequency sweep, kdy opět vzorky s nižšími koncentracemi fotoaktivního dopantu síťovaly výrazněji, tj. vykazovaly výraznější nárůst elastického modulu s časem ozařování. Jako závěrečné reologické měření bylo online monitorování procesů odehrávajících se při expozici vzorků UV záření po dobu 1 hodiny v ustáleném smykovém poli. Zde, zřejmě z důvodů více homogenní distribuce tepla ve vzorku v porovnání s oscilačním režimem, docházelo k teplotní degradaci samotného polymeru. Dále tato skutečnost vedla k menšímu nárůstu viskozity u vzorků s nižšími koncentracemi fotoaktivního dopantu, kdy použité množství dopantu sice uskutečňovalo síťovací reakci, nicméně jako výhodnější pro proces síťování

se zde jevílo použití vyšších koncentrací fotoaktivního dopantu, kdy navíc homogenní rozmíchávání a tím i distribuce tepla mohly vést k potlačení přeměny části benzilu na produkty iniciující degradaci.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MAŇAS, Miroslav a Jiří VLČEK. *Aplikovaná Reologie*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2001. ISBN 80-7318-039-1.
- [2] Technologie II. *Ksp.tul.cz* [online]. 2008 [cit. 2013-07-25]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/obsah.htm
- [3] ČERMÁK, Roman. *Konstrukční polymery I*. Zlín, 2009.
- [4] Keramika, kompozity, polymery. *Ped.muni.cz* [online]. 2006 [cit. 2013-07-09]. Dostupné z: <http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/FMkomplet3.htm>
- [5] DOLEŽAL, Vladimír. *Plastické hmoty*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1977. ISBN L16-B2-IV-41/61849.
- [6] MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [7] ŠTĚPEK, Jiří, Jiří ZELINGER a Antonín KUTA. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1989. ISBN L16-C3-IV-41/68074.
- [8] PECH, Jaroslav. *Výroba plastů*. Praha: SNTL, 1977. ISBN 04-624-77.
- [9] Ultrafialové (UV) záření. *Optikarium.cz* [online]. 2012 [cit. 2013-09-09]. Dostupné z: <http://www.optikarium.cz/optika-fyzika/ultrafialove-uv-zareni>.
- [10] Obratník. *Cs.wikipedia.org* [online]. 2013 [cit. 2013-07-25]. Dostupné z: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Obratn%C3%ADk>
- [11] DUCHÁČEK, V. *Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [12] HAN, Xianghai RAN, Xuan SU, Kunyu ZHANG, Nanan LIU a Lisong DONG. *Effect of peroxide crosslinking on thermal and mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone)*. Čína, 2007. Scientific article. Graduate School of the Chinese Academy of
- [13] SCHNABEL, W. *Polymers and light: Fundamental and technical applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2007. ISBN 9783527318667.
- [14] ZUKIENE, K., V. JANKAUSKAITE, V. BETINGYTE a A. BALTUSNIKAS. *Properties of recycled polycaprolactone-based thermoplastic polyurethane filled with montmorillonites*. Journal of Applied Polymer Science, 2013.
- [15] KLATT, Rudolf. *Polyamidové vlákna*. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, 1959.

- [16] Benzil. *Http://en.wikipedia.org* [online]. 2013 [cit. 2013-10-03]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Benzil>
- [17] 3363-97-1 1,4-Bis(phenylglyoxaloyl)benzene. *Chemnet.com* [online]. 2013 [cit. 2013-10-03]. Dostupné z: <http://www.chemnet.com/cas/cz/3363-97-1/1,4-Bis%28phenylglyoxaloyl%29benzene.html>
- [18] SPURNÍK, Vladimír. *Technologie plastických hmot: pro 3. ročník odborných učilišť a učňovských škol učební obor plastikář*. Praha: SNTL- Nakladatelství technické literatury, 1971.
- [19] Stanovení viskozity roztoků. *Vscht.cz* [online]. 2009 [cit. 2013-08-15]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_stanoveni_viskozity_roztoku/teorie.htm
- [20] Základy reologie a reometrie kapalin. *Is.muni.cz* [online]. 22.9.2006 [cit. 2013-09-10]. Dostupné z: http://is.muni.cz/el/1431/podzim2006/C5160/um/2457585/2457594/Reologie_a_reometrie_kapalin.pdf.
- [21] Závislost viskozity na procesních a molekulárních parametrech. *Ufmi.ft.utb.cz* [online]. 3.12.2009 [cit. 201-09-10]. Dostupné z http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_03.pdf.
- [22] POLANSKÝ, Radek. Viskoelastické chování reaktoplastických kompozitních materiálů při mechanickém zatížení. 2010.
- [23] ČSN EN ISO 1133. *Plasty - Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů*. ČR: Český normalizační institut, 2006.
- [24] KRÁLOVÁ, Adéla; KLIMÁNEK, Leo. *Zpracování polymerů*. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1986. 271 s.
- [25] Anamet. *Anamet.cz* [online]. 2011 [cit. 2013-08-19]. Dostupné z: http://www.anamet.cz/technika/vytlacny_plastometr_model_mp600.
- [26] *MĚŘENÍ REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ SILIKONOVÉHO OLEJE*. Zlín, 2012. Dostupné z: <http://web.ft.utb.cz/cs/docs/uloha-2.pdf>
- [27] *Měření tokových vlastností*. UTB Zlín, 2010. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=fyzika_pol
- [28] Oscillatory Rheology. *Mate.tue.nl* [online]. 2009 [cit. 2014-01-24]. Dostupné z: http://www.mate.tue.nl/~wyss/files/Wyss_GIT_Lab_J_2007.pdf

- [29] Rheology. *Wee-solve.de* [online]. 2009 [cit. 2014-01-24]. Dostupné z: <http://www.wee-solve.de/English/Rheologie/index.htm>
- [30] BARTUŠEK, Miloš a Jiří PAZOUREK. *ZÁKLADY METOD ANALYTICKÉ CHEMIE* [online]. 2009 [cit. 2013-09-12]. Dostupné z: http://www.sci.muni.cz/~analchem/files/pdf/bartusek_skripta.pdf
- [31] MICHAL, Jan. *Chromatografie v anorganické analýze*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1970.
- [32] STOJASPAL. *Aplikace gelové permeační chromatografie pro charakterizaci biopolymerů*. Zlín, 2007. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [33] Gelová permeační chromatografie. *Wikiskripta.eu* [online]. 2013 [cit. 2013-08-20]. Dostupné z: http://www.wikiskripta.eu/index.php/Gelov%C3%A1_permea%C4%8Dn%C3%AD_chromatografie.
- [34] VOTAVA, Ondřej. Úvod do spektroskopických metod. *Njh.cz* [online]. 2007 [cit. 2013-08-22]. Dostupné z: <http://www.njh.cz/seminare/457863/1270589>.
- [35] KANIA, Patrik. Infračervená spektroskopie. *Vscht.cz* [online]. 2007 [cit. 2013-08-22]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf
- [36] *Vibračně-rotační spektrometrie: Přednášky*. 2012.
- [37] UV- VIS absorpční spektrofotometrie. *Dl2.cuni.cz* [online]. 2012 [cit. 2013-11-05]. Dostupné z: http://dl2.cuni.cz/pluginfile.php/5814/mod_resource/content/1/11-spektrofoto.pdf
- [38] UV-VIS spektroskopie, kvantová chemie a počítačová chemie. *Http://fch.upol.cz* [online]. 2004 [cit. 2013-09-25]. Dostupné z: <http://fch.upol.cz/vyzkum/srozum/pocitacovach.pdf>
- [39] KEDROŇOVÁ. Měření kontaktního úhlu sedící kapky jako metoda charakterizace povrchu. *Chempoint.cz* [online]. 2012 [cit. 2013-08-26]. Dostupné z: <http://www.chempoint.cz/mereni-kontaktneho-uhlu-sedici-kapky-jako-metoda-charakterizace-povrchu>.
- [40] Kontaktní úhel. *Ft.tul.cz* [online]. 2006 [cit. 2013-09-05]. Dostupné z: http://www.ft.tul.cz/depart/ktc/include/osobni_stranky/vikova.martina/teaching/11smac3.pdf

- [41] Welltech listings. *Used-line.com* [online]. 2014 [cit. 2014-01-17]. Dostupné z: <http://www.used-line.com/list-dealers/welltech-2668?mfr=416>
- [42] Lichthärtegerät Ivoclar Spectramat. *Ebay.it* [online]. 2014 [cit. 2014-01-17]. Dostupné z: <http://www.ebay.it/itm/Lichthartegerat-Ivoclar-Spectramat-2491>
- [43] Spectrometers: NICOLET Impact 400. *Caeonline.com* [online]. 2014 [cit. 2014-01-17]. Dostupné z: <http://www.caeonline.com/listing/product/65045/nicolet-impact-400>
- [44] PL-GPC 220 High Temperature GPC/SEC System. *Chem.agilent.com* [online]. 2014 [cit. 2014-01-17]. Dostupné z: <http://www.chem.agilent.com>
- [45] MCR Rheometer Series. *Anton-paar.com* [online]. 2014 [cit. 2014-01-20]. Dostupné z: <http://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/mcr-rheometer-series/>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

UV	Ultrafialové záření
T_g	Teplota skelného přechodu [°C]
PS	Polystyren
PMMA	Polymethylmethakrylát
PC	Polykarbonát
T_m	Teplota tání [°C]
PE	Polyetylen
PP	Polypropylen
PA	Polyamid
PTFE	Polytetrafluorethylen
POM	Polyoxymethylen
PVC	Polyvinylchlorid
PF	Fenolformaldehydové hmoty
UF	Močovinoformaldehydové hmoty
PUR	Polyuretan
EP	Epoxidové hmoty
UP	Polyesterové hmoty
PSU	Polysulfon
PPS	Polyfenylsulfid
M_r	Relativní molekulová hmotnost
PVAC	Polyvinylacetát
PA6	Polykaprolaktam
NC	Nitrocelulosa
PVA	Polyvinylalkohol

PTFE	Polytrifluorchlorethylen
PEO	Polyethylenoxid
PCL	Poly (ϵ -kaprolakton)
PETP	Polyetylglykoltereftalát
BZ	Benzil
v	Rychlost [$\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$]
τ	Smykové napětí [Pa]
η	Dynamická viskozita [Pa.s]
τ_k	Mez toku
G^*	Dynamický smykový modul pružnosti
G'	Elastický modul
G''	Viskózní modul
σ_o	Amplituda napětí
ε_o	Amplituda deformace
δ	Fázový posun mezi amplitudami
L	Délka [mm]
D	Průměr [mm]
Δp_ε	Tlakový spád
MFI	Index toku taveniny [g/10min]
m_{nom}	Nominální zatížení [kg]
m	Hmotnost [g]
t_{ref}	Referenční čas [s]
t	Interval odřezávání [s]
F	Síla [N]
R	Poloměr válcové nádoby [mm]
r	Poloměr otáčejícího se ponořeného válce [mm]

M_k	Kroutící moment [Nm]
n	Otáčky vnitřního válce [ot/min]
h	Velikost měřicí štěrbin [mm]
γ	Rychlost smykové deformace [s^{-1}]
S	Plocha vnitřního válce [m^2]
ω	Rychlost rotace kužele [ras/s]
α	Úhel skonu kužele [rad]
GPC	Gelová permeační chromatografie
IR	Infračervené záření
VIS	Viditelné záření.
T	Transmitance
A	Absorbance
θ	Kontaktní úhel [$^\circ$]
γ^{tot}	Celková povrchová energie [mJ/m^2]
γ^{LW}	Disperzní složka
γ^{AB}	Polární složka
γ^+	Akceptorová část
γ^-	Donorová část
THF	Tetrahydrofuran
M_w	Molární hmotnost [g/mol]
M_n	Střední molární hmotnost [g/mol]
ρ	Hustota [g/cm^3]
λ	Vlnová délka [nm]
f	Frekvence [Hz]
γ	Deformační rozsah [%]

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1. Základní dělení polymerů [1]</i>	12
<i>Obr. 2. Stavba polymeru [3]</i>	14
<i>Obr. 3. Struktura polymerů a) lineární, b) rozvětvený, c) se zkříženými články, d) síťovaný [4]</i>	15
<i>Obr. 4. Struktura kopolymerů a) statistický, b) alternující, c) blokový, d) roubovaný [4]</i>	17
<i>Obr. 5. Časová závislost pro 35% pokles tažnosti folií při uložení za zvýšené teploty. [6]</i>	20
<i>Obr. 6. Typy UV záření. [9]</i>	22
<i>Obr. 7. Schéma rozdělení UV záření. [9]</i>	23
<i>Obr. 8. Sluneční světlo dopadá kolmo na obratník raka. [10]</i>	25
<i>Obr. 9. Struktura vytvrzeného reaktoplastu a diamantu. [2]</i>	27
<i>Obr. 10. Strukturní vzorec benzilu. [17]</i>	31
<i>Obr. 11. Rychlostní profil v proudící kapalině. [19]</i>	33
<i>Obr. 12. Závislost viskozity na čase. [21]</i>	34
<i>Obr. 13. Obecný průběh napětí a deformace pro viskoelastický materiál. [22]</i>	35
<i>Obr. 14. Schéma kapilárního viskozimetru. [1]</i>	36
<i>Obr. 15. Výtlačný plastometr model MP600. [25]</i>	37
<i>Obr. 16. Geometrie válec-válec. [27]</i>	38
<i>Obr. 17. Geometrie kužel-deska. [27]</i>	39
<i>Obr. 18. Geometrie deska-deska. [27]</i>	39
<i>Obr. 19. Schéma gelové permeační chromatografie. [33]</i>	43
<i>Obr. 20. Stupnice vlnových délek a energií, používané jednotky. [34]</i>	44
<i>Obr. 21. Základní druhy vibrací molekul. [36]</i>	45
<i>Obr. 22. UV-VIS spektrum $KMnO_4$. [38]</i>	46
<i>Obr. 23. Kontaktní úhly. [39]</i>	47
<i>Obr. 24. SeeSystem na měření kontaktních úhlů. [39]</i>	47
<i>Obr. 25. Cary 100/300 UV-VIS spektrofotometr – Varian. [41]</i>	54
<i>Obr. 26. Zařízení Spectramat (Ivoclar). [42]</i>	55
<i>Obr. 27. Spectrometeres Nicolet Impact 400. [43]</i>	55
<i>Obr. 28. Agilent HT - GPC 220. [44]</i>	56
<i>Obr. 29. Sestrojení kružnice pomocí tří bodů.</i>	56
<i>Obr. 30. Reometr Anton Paar – Modular Compact Rheometer MCR 502. [45]</i>	58

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1. Vliv molekulové hmotnosti (M_r) na vlastnosti různých polymerů [6].....</i>	18
<i>Tab. 2. Depolymerační teploty plastů. [8]</i>	26
<i>Tab. 3. Fyzikálně chemické vlastnosti benzilu. [17].....</i>	31
<i>Tab. 4. Použité koncentrace fotoaktivního dopantu a značení vzorků v diplomové práci.....</i>	53
<i>Tab. 5. Kontaktní úhly před ozařováním.</i>	63
<i>Tab. 6. Kontaktní úhly po ozařování.....</i>	64
<i>Tab. 7. Povrchová energie [mJ/m^2] a její složky před ozařováním.</i>	64
<i>Tab. 8. Povrchová energie [mJ/m^2] a její složky po ozařování.</i>	64