

Reologické sledování síťování polymerů pomocí UV ozařování

Bc. Marek Bečička

Diplomová práce
2017



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2016/2017

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Marek Bečička**

Osobní číslo: **T14790**

Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**

Studijní obor: **Výrobní inženýrství**

Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Reologické sledování síťování polymerů pomocí UV ozařování**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma
2. Připravte vzorky polymerních filmů o různé koncentraci fotoaktivního dopantu
3. Provedte analýzu změny reologických parametrů odrážejících změny ve struktuře polymeru při UV ozařování a to v závislosti na složení polymerních filmů
4. Provedte analýzu změny strukturálních parametrů UV ozářených polymerních filmů pomocí běžných analytických metod (GPC, FTIR)
5. 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, 2nd ed., Technology Marketing Corporation, Norwalk, 1978, ISBN:0-686-23773-0.
2. KOSA, C., SEDLACIK, M., FIELDEROVA, A., CHMELA, S., BORSKA, K., MOSNACEK, J. Photochemically cross-linked poly(ϵ -caprolactone) with accelerated hydrolytic degradation. *European Polymer Journal*, 2015;68:601-608.3.
3. [www: Vyhledávání v databázi Web of Science; http://apps.isiknowledge.com.](http://apps.isiknowledge.com)

Vedoucí diplomové práce:

doc. Ing. Michal Sedlačík, Ph.D.

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

2. ledna 2017

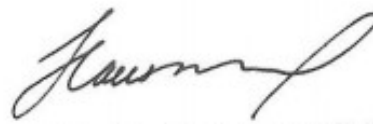
Termín odevzdání diplomové práce:

12. května 2017

Ve Zlíně dne 26. ledna 2017



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.
děkan



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

Příjmení a jméno:

Obor:

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

.....

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 nevdělečně 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). Odpirá-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

Diplomová práce se zabývá sledováním síťovacích a případně degradačních procesů u polymerních filmů o různém složení nastávajících po jejich vystavení účinkům UV záření. Teoretická část se v první části zabývá polymery všeobecně a jejich vlastnostmi a dále pak účinky vnějších činitelů na vlastnosti polymerních řetězců. Na tuto část plynule navazuje popis použitých materiálů a to konkrétně poly (ϵ -kaprolakton), kyseliny polymléčné a fotoaktivního dopantu benzofenonu. v další části je pozornost věnována reologickým měřením vlastností polymerů. Na závěr teoretické části je uveden přehled použitých analytických metod aplikovaných v části praktické.

Praktická část se zabývá samotným UV ozařováním polymerních filmů o různých koncentracích základních polymerních složek, kterými jsou poly (ϵ -kaprolakton) a kyselina polymléčná, s příměsí různých koncentrací fotoaktivního dopantu a sledováním vlivu UV záření na vlastnosti takových systémů. Pomocí infračervené spektroskopie a gelové permeační chromatografie, jakožto metod standardně používaných za účelem hodnocení vlivu UV záření na polymerní materiály, jsou použity pro postihnutí síťovaných případně degradačních procesů. Zvláštní důraz je poté kladen na sledování změny strukturních vlastností připravených polymerních filmů pomocí reologických měření.

Klíčová slova: Polymer, síťování, degradace, benzofenon, kyselina polymléčná, Poly(ϵ -kaprolakton).

ABSTRACT

This diploma thesis deals with monitoring of crosslinking and eventually degradation processes in polymer films of different compositions occurring after their exposure to UV radiation. The first section of the theoretical part deals with the polymers in general and their properties, as well as the effects of external factors on the properties of the polymer chains. This part follows continuously by the description of used materials, namely poly (ϵ -caprolactone), polylactic acid and benzophenone photoactive dopant. In the next part, attention is paid to rheological measurements of the properties of polymers. The end of the theoretical part is presented an overview of used analytical methods applied in practical part.

The practical part deals with the UV radiation of polymer films with different concentrations of the basic polymer components, which are poly (ϵ -caprolactone) and polylactic acid, with admixtures of different concentrations of photoactive dopant and monitoring the

influence of UV radiation on the properties of such systems. Infrared spectroscopy and gel permeation chromatography, as standard methods used to assess the influence of UV radiation on polymeric materials, are used to affect crosslinking or degradation processes. Particular emphasis is then placed on monitoring the change in the structural properties of prepared polymer films using rheological measurements.

Keywords: Polymer, crosslinking, degradation, benzophenone, Poly (lactic acid), Poly (ϵ -caprolactone).

Touto cestou bych rád poděkoval svému vedoucímu práce panu doc. Ing. Michalu Sedláčkovi, Ph.D., za odbornou pomoc při měření, vyhodnocení dat a celkové vedení při zpracování této práce.

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

OBSAH

ÚVOD	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 POLYMERNÍ MATERIÁLY	13
1.1 DĚLENÍ POLYMERŮ	13
1.1.1 Termoplasty.....	13
1.1.2 Reaktoplasty.....	14
1.1.3 Elastomery.....	14
1.2 ODLIŠENÍ POLYMERŮ DLE FORMY MAKROMOLEKULÁRNÍCH ŘETĚZCŮ	14
1.2.1 Lineární polymer	14
1.2.2 Rozvětvený polymer	15
1.2.3 Zesíťovaný polymer	15
1.2.4 Prostorově zesíťovaný polymer	15
1.3 ROZDĚLENÍ POLYMERŮ Z HLEDISKA APLIKACÍ	16
1.3.1 Standartní využití	16
1.3.2 Konstrukční plasty	16
1.3.3 High-tech plasty	16
1.4 VLASTNOSTI POLYMERŮ.....	17
1.4.1 Vliv molekulové hmotnosti na vlastnosti polymerů	17
1.4.1.1 Tepelná odolnost.....	18
1.4.1.2 Tvarová stálost za tepla.....	18
1.4.1.3 Chemická stálost za tepla.....	18
1.4.2 Chemická odolnost.....	19
1.4.2.1 Odolnost proti korozi.....	19
1.4.2.2 Odolnost vůči chemickým činidlům.....	19
1.4.3 Odolnost proti povětrnosti – stárnutí.....	20
1.4.3.1 UV záření.....	20
1.4.3.2 Podíl ozonu	21
1.4.3.3 Teplotní vliv.....	22
1.4.3.4 Vliv vody	22
1.4.3.5 Vliv dalších faktorů	22
1.4.4 Fotochemická degradace.....	22
1.4.5 Tepelná degradace.....	23
1.4.6 Síťování polymerů.....	23
1.4.6.1 Fotosíťování a chemické síťování polymerů	23
2 POLYESTERY	24
2.1 ODOLNOST VŮČI CHEMIKÁLIÍM	24
2.2 ODOLNOST VŮČI TEPLU, SVĚTLU A ATMOSFÉRICKÉMU STÁRNUTÍ	24
2.3 POLY (E-KAPROLAKTON).....	25
2.4 POLY (LACTIC ACIDE) - KYSELINA POLYMLÉČNÁ.....	26
3 FOTOAKTIVNÍ DOPANT	27
3.1 BENZOFENON	27
4 REOLOGICKÉ MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ POLYMERŮ	28
4.1 VSKOZITA	28
4.1.1 Pseudoplastické látky	29

4.1.2	Dilatantní látky.....	29
4.1.3	Binghamské látky.....	29
4.1.4	Tixotropní látky.....	30
4.1.5	Reopexní látky.....	30
4.2	VISKOELASTICITA.....	30
4.3	ROTAČNÍ VISKOZIMETRY.....	31
4.3.1	Geometrie válec – válec.....	32
4.3.2	Geometrie kužel – deska.....	33
4.3.3	Geometrie deska – deska.....	33
4.3.4	Oscilační režim u reologických měření.....	34
5	ANALYTICKÉ TECHNIKY.....	35
5.1	CHROMATOGRAFIE.....	35
5.1.1	Gelová permeační chromatografie.....	35
5.2	SPEKTROSKOPIE.....	36
5.2.1	Infračervená spektroskopie.....	36
6	ZHODNOCENÍ TEORETICKÉ ČÁSTI.....	37
II	PRAKTICKÁ ČÁST.....	38
7	CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE.....	39
8	POLYMERNÍ SMĚSY A JEJICH PŘÍPRAVA.....	40
9	POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY.....	41
9.1	OSVÍCENÍ POLYMERNÍCH VZORKŮ UV ZÁŘENÍM.....	41
9.2	GELOVÁ PERMEAČNÍ CHROMATOGRAFIE.....	41
9.3	REOLOGICKÁ MĚŘENÍ.....	42
9.4	FT – IR SPEKTROSKOPIE.....	43
10	VYHODNOCENÍ A ROZPRAVA.....	44
10.1	GELOVÁ PERMEAČNÍ CHROMATOGRAFIE.....	44
10.2	REOLOGICKÉ MĚŘENÍ.....	50
10.3	FREKVENCE SWEEP.....	51
10.4	FT – IR SPEKTROSKOPIE.....	60
	ZÁVĚR.....	63
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	64
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	67
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	69
	SEZNAM TABULEK.....	70
	SEZNAM GRAFŮ.....	71

ÚVOD

Polymery s upravitelnou řízenou strukturou v dnešní době vykazují výrazný směr výzkumu kvůli stále většímu zatěžování životního prostředí odpadem důsledkem rostoucího množství plastových výrobků. Přidávání fotoaktivních dopantů, které účinky UV záření vytvářejí volné radikály, se jeví jako perspektivní cesta pro řízení degradace nebo síťování polymerů. Radikály následně dle typu fotoaktivního dopantu a v závislosti na reakčních podmínkách zapříčiňují degradaci anebo síťování makromolekul polymerů. Cílem této diplomové práce bude příprava a charakterizace polymerních filmů na bázi kyseliny polymléčné a poly (ϵ -kaprolaktonu) lišících se vzájemnou koncentrací těchto polymerů obsahujících dále specifický fotoaktivní dopant benzofenon opět o různých koncentracích. Je provedeno vyhodnocení změn v polymerní struktuře daných filmů po jejich UV ozáření pomocí rotačního reometru, jakožto alternativy k doposud používaným nepřímým metodám, což jsou FT - IR spektroskopie nebo gelová permeační chromatografie.

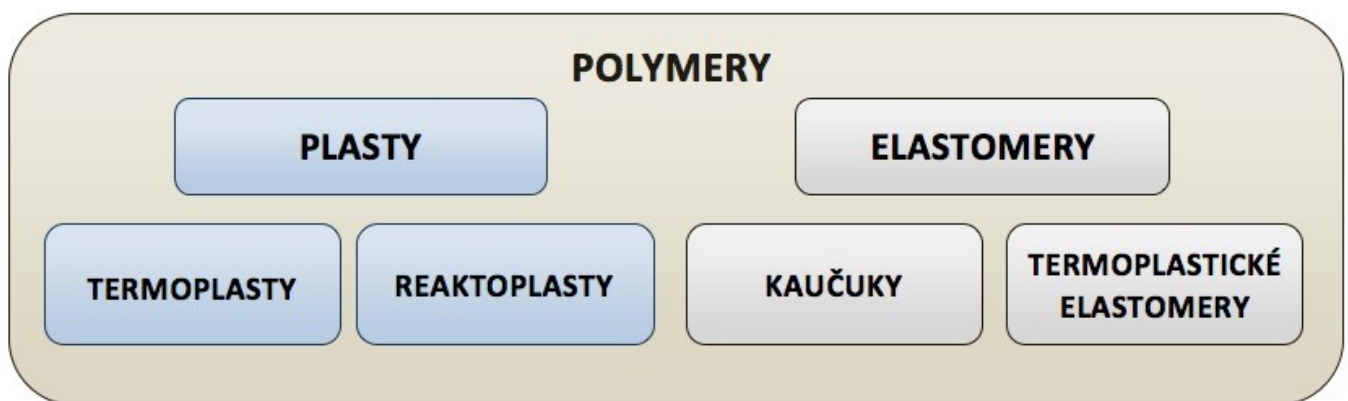
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERNÍ MATERIÁLY

Název polymer označuje mnoho (poly) částic (mer) a pramení z řeckého jazyka. Polymery jsou chemické látky, které jsou tvořeny ohromnými molekulami obsahujícími především atomy vodíku, uhlíku, dusíku, kyslíku, chlóru a dalších prvků. Polymery bývají za obvyklých teplot v pevném stavu a při vyšších teplotách přejdou do stavu kapalného (taveniny). [1]

1.1 Dělení polymerů

Polymery rozdělujeme do dvou skupin. Tou první je skupina nezesíťovaných polymerů a další skupina se skládá z elastomerů a reaktoplastů, tj. látek, které mají zesíťovanou makromolekulární strukturu.



Obrázek 1: Dělení polymerů

1.1.1 Termoplasty

Jedná se o polymerní materiál, který je při vyšší teplotě plastický – tvárný – až kapalný a po ochlazení se stává pevným. Tyto transformace tvárnosti mohou probíhat opakovaně.

Termoplasty jsou polymery skládající se z lineárních makromolekul s protáhlým řetězcem. Řetězce se shlukují při sobě pouze mezimolekulárními interakcemi (van der Waalsovými silami, vodíkovými můstky, interakcemi dipól-dipól). Jestliže termoplast ohřejeme, tyto interakce zeslábnu a polymer změkne a termoplasty jsou v této oblasti teplot viskózní kapaliny. Teplotní rozptýl tání obvyklých termoplastů se vyskytuje mezi 100 °C a 130 °C.

Proto patří termoplasty k lépe zpracovatelným materiálům, protože je lze snadno odlévat nebo lisovat. Vzory obvyklých termoplastů jsou polyethylen, polyester, polystyren, polyamidy (např. nylon, silon), polyvinylchlorid (PVC) nebo polymethylmethakrylát (plexisklo).

1.1.2 Reaktoplasty

Reaktoplast je látka, kterou je možno teplem, zářením nebo působením katalyzátoru vytvrdit. Vytvrzení značí vytvoření prostorové sítě v materiálu, díky které nabývá materiál zajímavých vlastností, zvláště je netavitelný a nerozpustný. Přeměny způsobené teplem, zářením nebo katalyzátorem podnítlí vznik kovalentních vazeb mezi molekulami polymeru.

1.1.3 Elastomery

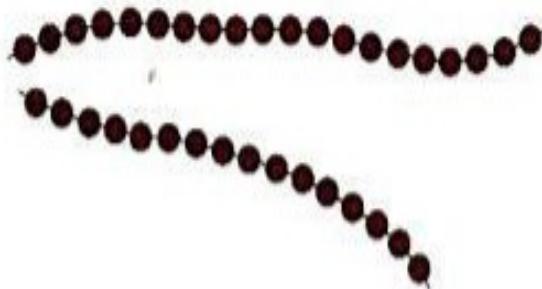
Jedná se o materiály umožňující velkých elastických deformací při mechanickém zatížení. Po odlehčení zátěže se materiál vrací do původního tvaru. Zde řadíme kaučuky, které mohou být přírodní nebo syntetické. [2]

1.2 Odlišení polymerů dle formy makromolekulárních řetězců

Podle formy makromolekulárních řetězců se polymery dělí na lineární, rozvětvené, zesíťované a prostorově zesíťované.

1.2.1 Lineární polymer

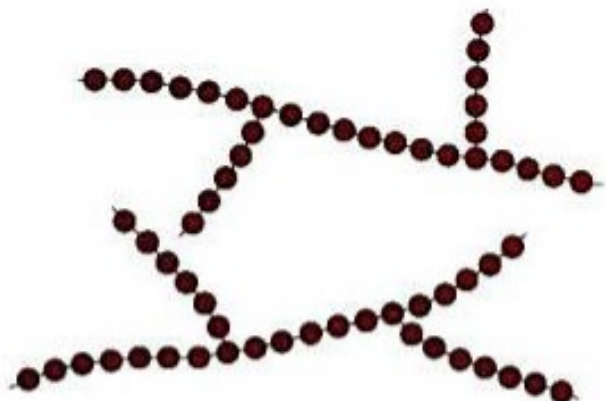
Tvoří prostý řetězec, jednotlivé monomery jsou uspořádány vedle sebe. Mají možnost přiblížit se více k sobě a naplnit tak kompaktnější prostor. Charakterizují se vyšší hustotou.



Obrázek 2: Lineární polymer

1.2.2 Rozvětvený polymer

U základního řetězce se nacházejí boční větve. Díky bočním větvím se rozvětvené makromolekuly nemají možnost se k sobě více přiblížit a tím pádem mají rozvětvené polymery nižší hustotu.



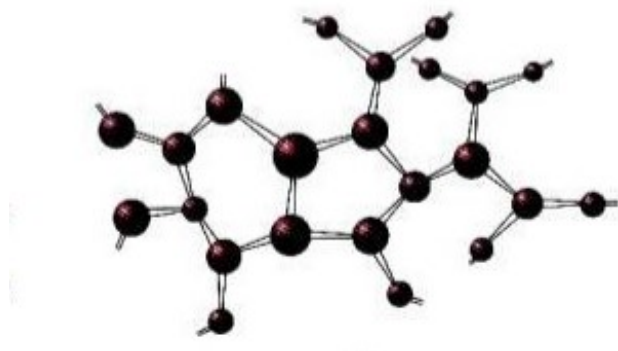
Obrázek 3: Rozvětvený polymer

1.2.3 Zesíťovaný polymer

Přímé nebo rozvětvené makromolekulární řetězce mezi sebou tvoří chemické vazby. Tvoří jednu makromolekulu – prostorovou síť. Značí se velkou tvrdostí, tuhostí a jsou odolné vůči vysoké teplotě. Mají však nižší odolnost proti rázovému namáhání.

1.2.4 Prostorově zesíťovaný polymer

Příkladem mohou být polymery vycházející z trojfunkčních monomerů, které mají tři aktivní kovalentní vazby – tvoří trojrozměrnou síť. Přísluší mezi ně např. fenolformaldehydy a epoxidy.



Obrázek 4: Zesíťovaný polymer

1.3 Rozdělení polymerů z hlediska aplikací

Podle použití jsou polymery děleny na polymery pro standardní využití, konstrukční a hightech plasty.

1.3.1 Standardní využití

Vyskytují se a jsou součástí obvyklého života například ve formě fólií, vláken, desek. Mezi ně řadíme polymery, jako jsou PE, PP, PS, PVC, PF a UF.

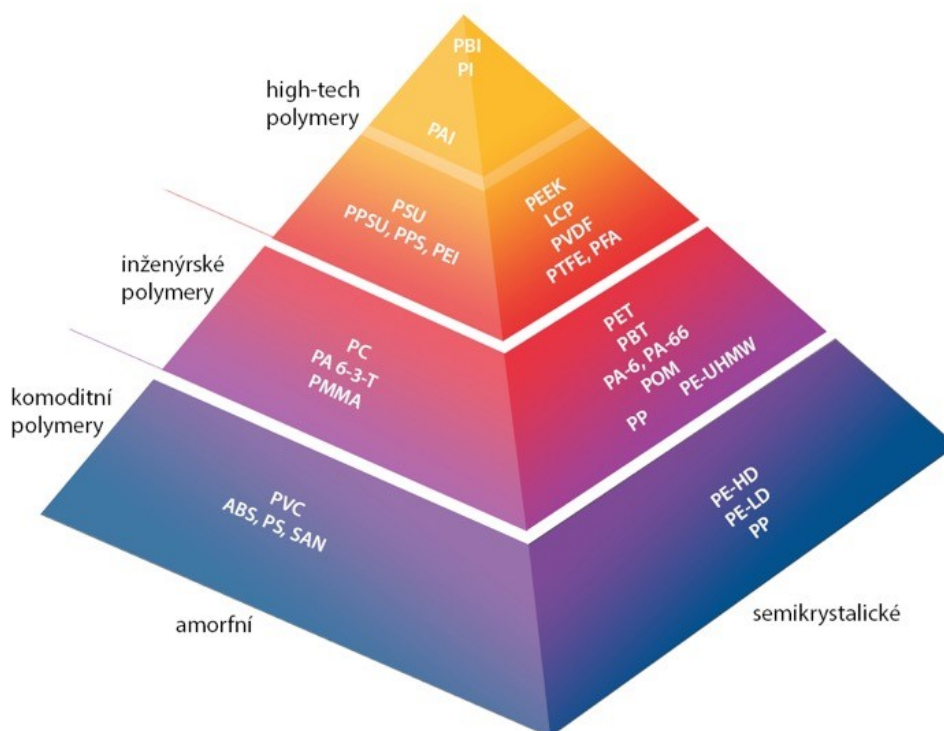
1.3.2 Konstrukční plasty

Využívají se pro materiály, které jsou více namáhány. Například to mohou být ozubená kola z polyamidu, tyče a profily ve stavebnictví z PMMA, POM. [3]

1.3.3 High-tech plasty

High-tech plasty se využívají při vysokých teplotách, u systémů vystavených chemickým vlivům a velkému namáhání. Časté využití mají v leteckém, chemickém, kosmickém a automobilovém průmyslu. Tvoří je například:

- Polybenzimidazol (PBI),
- Polyethylenimin (PEI),
- Polyphenylen sulfid (PPS),
- Polysulfon (PSU).



Obrázek 5: Rozdělení polymerů

1.4 Vlastnosti polymerů

Rysy polymerů mohou ovlivnit tři základní faktory, mezi které patří chemická struktura, a fázová struktura a molekulová hmotnost. Molekulovou hmotnost a chemickou strukturu lze ovlivnit již při výrobě. Fázovou strukturu je možno naopak ovlivnit až při zpracování polymeru.

1.4.1 Vliv molekulové hmotnosti na vlastnosti polymerů

Molekulové hmotnosti (M_r) podléhají všechny podstatné vlastnosti makromolekulárních látek. Kromě viskozity tavenin a roztoků se větší množství vlastností se už více nemění od dané hodnoty M_r . Pro charakterizaci polymerů je významné představovat hodnotu M_r nebo hodnotu jiné veličiny, která je na ní přímo závislá. [4]

1.4.1.1 Tepelná odolnost

Odolnost vůči vyšším teplotám je v mnoha odvětvích rozhodujícím faktorem. Jednává se o krátkodobou nebo také o trvalou tepelnou odolnost. Nejde porovnávat velkou tepelnou odolnost s vysokým bodem tání. Mohou existovat polymery, které mají vyšší bod tání (T_m) a teplotu skelného přechodu (T_g), ale i tak jsou odbourávány při teplotách 100 – 200 °C. Nelze tedy o nich říct, že jsou tepelně odolné. Mezi takové se například řadí polyvinylalkohol (PVA) anebo poly- α -methylstyren. Ve skutečnosti je možné se setkat i s polymery, jejichž T_m je pod 0 °C a pozbývají tedy svou tvarovou stabilitu při nižších teplotách, aniž by bylo možné registrovat degradování při relativně vysokých teplotách. Tudíž je nutností odlišovat chemickou stálost za tepla a tvarovou stálost za tepla. [4]

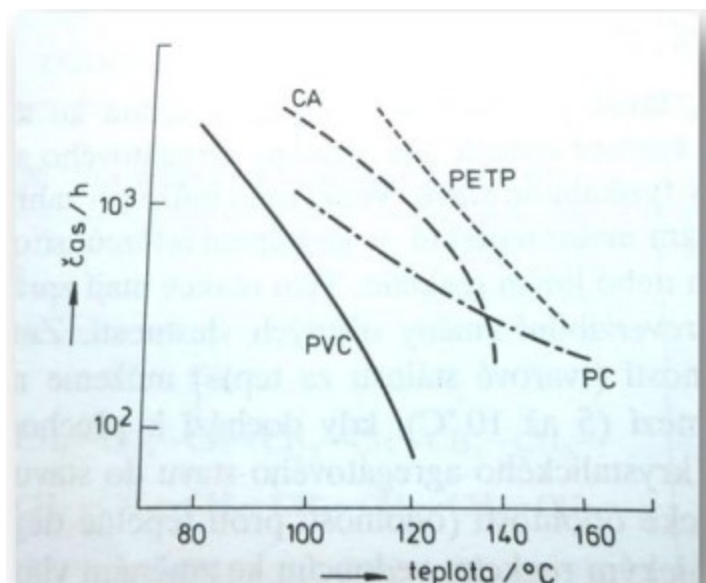
1.4.1.2 Tvarová stálost za tepla

Stálost tvarová je charakterizována jako způsobilost tuhého tělesa udržet si svůj tvar za působení deformujících sil. Líčí ji modul pružnosti. Čím vyšší je modul pružnosti, tím vyšší je také odpor proti deformaci a tím se vykazuje vyšší tvarová stálost. Nízkomolekulární látky při transformaci z tuhého do kapalného stavu zcela ztrácí tvarovou stálost. Naproti tomu polymery i v podobě taveniny si ponechávají svou elasticnost. [4]

1.4.1.3 Chemická stálost za tepla

Ke ztrátě modulu pružnosti a zároveň tvarové stálosti dochází ohřevem polymeru. Ohřívání může způsobit chemické změny makromolekul (sítování, štěpení řetězců, oxidační reakce apod.) Tyto reakce pak často mohou způsobit nežádoucí a nevratné změny užitných vlastností. [4]

Diagram tepelné stability ukazuje vazbu mezi dobou tepelného působení a teplotou počátku poškození. K poškození nedojde ihned, ale pomalu, proto je důležité přesně uvést, jak se hodnocená vlastnost mění. [4]



Obrázek 6: Diagram tepelné stability [13]

1.4.2 Chemická odolnost

Chemická odolnost se často spojuje s difúzí, tj. procesem, při kterém může dojít k samovolnému proniknutí molekul (iontů, atomů) z oblasti s vyšším obsahem koncentrace do oblasti s koncentrací nižší působením tepelného pohybu částic. Tato závisí na pohyblivosti řetězce (rozsáhlosti segmentů, morfologii krystalů, teplotě, na rozměru a tvaru makromolekul a difundujících molekul, mezimolekulárních silách mezi difundující látkou a polymerem). [5]

1.4.2.1 Odolnost proti korozi

Vzhledem k tomu že polymery mají vysokou odolnost proti korozi, ve velké míře se využívají k ochraně stavebních hmot, dřeva, kovových materiálů atd. Koroze polymerů může být vyjádřena jako nenucená změna jejich vlastností a složení, kterou v převážné většině způsobí vnější vlivy, což nepřímo vede k jejich znehodnocení. Korozi zapříčiňují nejčastěji zvýšená teplota, UV záření, agresivní chemická činidla apod.

1.4.2.2 Odolnost vůči chemickým činidlům

Odolnost před různorodými chemikáliemi lze posoudit na základě charakteru působení polymeru a působícího prostředí. Rozpoznáváme prostředí chemicky aktivní a fyzikálně aktivní. Do chemicky aktivního prostředí patří prostředí, ve kterém je vzbuzena chemická

reakce s polymerem nebo s některou z jeho příměsí. Takto dochází k nevratným změnám znehodnocujícím polymer. Zde můžeme zařadit kyseliny, zásady a oxidační činidla. Opačně fyzikálně aktivní prostředí nemůže změnit chemický charakter polymeru. Dostaví se jen bobtnání nebo rozpouštění. Tyto změny jsou vratné. Tvoří je interní bobtnadla a rozpouštědla.

Mohou existovat i látky, které vykazují oba účinky. Příkladem může být voda, která za standardní teploty účinkuje na PA6 jako fyzikálně aktivní prostředí (přijímá 3,5 % vlhkosti), a naopak při bodu varu dochází k hydrolýze. [6]

1.4.3 Odolnost proti povětrnosti – stárnutí

U starších polymerů nastávají fyzikální změny. Při klesající pevnosti roste křehkost a tvrdost, polymer přechází do stavu měkkého a lepivého. Tyto změny ovlivňuje světlo, teplo, vzdušný kyslík, voda a jiné faktory. v této hmotě se odehrávají chemické pochody, při kterých dochází k přeměnám fyzikálně-mechanických vlastností. Vytvářejí se radikály a degradují řetězce molekul. Rozlišujeme dva základní pochody.

První z těchto přechodů: Polymer se stává křehčí, odbourává se pružnost a ztvrdne. Řetězce se začnou větvit a slučovat. Vytvářejí se cykly, které zapříčiňují vznik 3D struktury.

Druhý z těchto přechodů: Polymer bude lepkavým, změkne a vytratí se mechanická pevnost. Degraduje a dojde ke zmenšení řetězců a následně snížení M_r .

Houževnatost proti povětrnostním vlivům se studuje ve stanovených podmínkách, které jsou uměle vytvořeny. Zkušební vzorek se například umístí na intenzivní ultrafialové (UV) záření, světlu rtuťové výbojky nebo uhlíkového oblouku za zvýšené teploty. [7]

1.4.3.1 UV záření

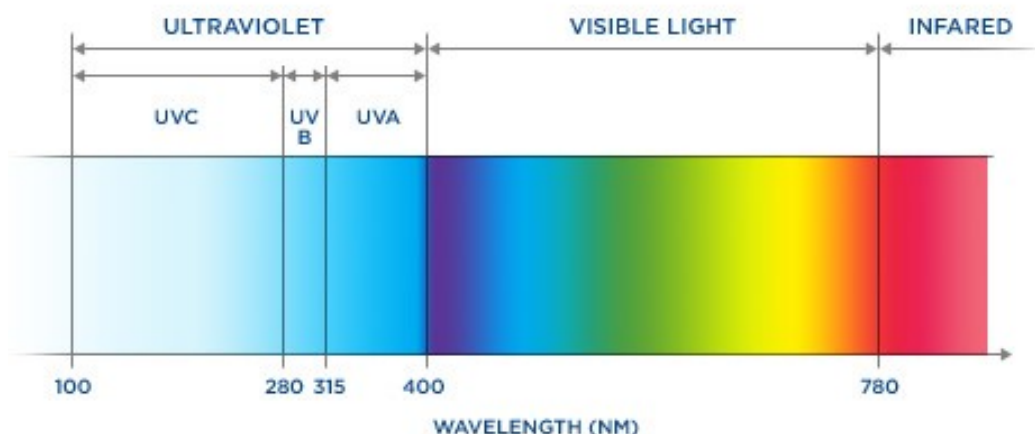
U polymerů dochází pohlcením světelné energie k fotochemickým reakcím. Dojde tím k odbourávání polymerních řetězců. Největší vliv na polymery má UV záření o vlnové délce 290 – 400 nm. Intenzivním působením záření dochází ke změně mechanických vlastností a hmotnostnímu úbytku polymerů. v zimním čase dopadá na zemský povrch pouze 25 %, v letním čase naopak 75 %. Polymery obsahující chromoforní skupiny, tj. takové, které pohlcují záření, reagují chemicky vlivem UV záření. Když pak molekula polymeru vstřebá část UV záření, přejde do nestabilního excitovaného stavu. [7]

1.4.3.1.1 Typy UV záření

UV záření je možno rozčlenit podle biologických účinků do tří skupin. Dlouhovlnné UV a záření: Obsahuje 4 % z paprsků dotýkajíc se zemského povrchu. Zapříčiňuje pigmentaci kůže a vznik erytému. Vůči UV B vstupuje do hlubších vrstev kůže. Používá se také v soláriích. Délka tohoto záření je $\lambda = 315-400$ nm.

Středněvlnné UV B záření: Je považováno za biologicky nejvýraznější. Způsobuje vznik pigmentace kůže, erytém a zapříčiňuje vznik různých kožních nádorů. v terestrálním záření tvoří necelé 1 %. Jeho vlnová délka je $\lambda = 280-315$ nm.

Krátkovlnné UV C záření: Občas pojmenováno germicidním, využívá se u dezinfekci. Na rozdíl od ostatních pásem má nejvyšší energii. Nedojde až na zemský povrch, neboť se filtruje ozonovou vrstvou. Vlnová délka je $\lambda < 280$ nm. [8]



Obrázek 7: Rozdělení UV záření

1.4.3.2 Podíl ozonu

Jelikož je zemský povrch tvořen nízkou koncentrací ozonu ($2 \cdot 10^{-6}$ - $4 \cdot 10^{-6}$ %), zapříčiňuje ozon atmosférické stárnutí polymerů. Nasycené uhlovodíkové polymery jsou téměř vůči ozonu odolné. Obráceně u nenasycených polymerů zapříčiňuje degradaci řetězce kyslíku, který je obsažený v ozonu. Degradace ozonem je tedy nedílnou součástí např. u nenasycených elastomerů. Umístí-li se vulkanizát kaučuků ozonu při mechanickém namáhání, dochází ke vzniku prasklin kolmých na směr napětí. [8]

1.4.3.3 Teplotní vliv

Na chemické reakce má velký vliv teplota, obzvláště na oxidaci a hydrolyzu. Navýší-li se teplota o 10 °C, dojde k reakci asi dvakrát rychleji. Degradace je ovlivněna jak teplotou polymeru, tak i teplotou okolí. U polymeru vystaveného teplotě závisí hlavně na intenzitě slunečního záření, větru, okolní teplotě, tepelné vodivosti polymeru, reflexi záření a absorpci. K termické degradaci nedojde pouze díky těmto teplotám, nicméně urychlují oxidační a sekundární fotochemické procesy a hydrolyzy. Výkyvy teplot poté vyvolají rozměrové změny, které mohou zapříčinit vnitřní pnutí nebo vznik trhlinek. Kolísání teplot může zapříčinit změnu krystalinity polymeru, a tím tak změnit průběh stárnutí. [8]

1.4.3.4 Vliv vody

Na odbourání polymerů má velký vliv voda. Vymývají katalyzátory rozpouštějící se ve vodě a produkty odbourávání. Pak také vymývají světelné stabilizátory a antioxidanty. Voda působí v polymeru jako změkčovadlo, bobtnat jej a také může způsobovat rozrušení některých polymerů. Polymery poddávající se odbourání vodou obsahují hydrolyzovatelné esterové, amidové nebo nitrilové skupiny a polymery, u kterých se vyvíjejí hydrolyzovatelné skupiny oxidací.

1.4.3.5 Vliv dalších faktorů

jeden z mnoha faktorů, který může ovlivňovat stárnutí, je vítr. Vítr jakožto takový nemá destrukční účinek, nýbrž jeho rychlost má vliv na průběh křídování (povrchové odbourávání). Dalším účinkem větru je přenos atmosférických nečistot (prach, písek, mikroorganismy, saze apod.), které mohou být taktéž nebezpečné.

1.4.4 Fotochemická degradace

Používá se pro rozpoznání životnosti plastů při použití v přírodě. Působením světla dochází u makromolekulárních sloučenin k určitým změnám. První se rozbijí samotné makromolekuly. Následující reakce jsou zapříčiněny vzniklými aktivovanými molekulami. U fotochemicky degradovaného polymeru zapříčiní tyto chemické změny změnu jeho původních vlastností. [9]

1.4.5 Tepelná degradace

S narůstající teplotou se zvyšuje stupeň degradace, kdy při dané teplotě dochází k rozpadu na původní monomer, tzv. depolymerace. s nárůstem M_r stálost polymerů razantně klesá. Za vyšších teplot dojde na koncích makromolekul k roztržení řetězců. [7]

1.4.6 Síťování polymerů

Síťované polymery a jeho řetězce jsou spojeny chemickými vazbami, tvořící 3D síť. Síťovací proces se dá dělit na dvě fáze. v první části dochází k nárůstu M_r , aniž by vznikly 3D sítě, to zapříčiňuje důsledek zavedení menšího počtu příčných vazeb do lineárního polymeru. Následkem této koncentrace příčných vazeb se v druhé části započne tvořit 3D struktura obsahující gel. Navyšováním koncentrace vznikají dvě složky. Gel, který je nerozpustný v rozpouštědlech, a rozpustný v soli. Nezesíťovaný polymer je možno přetvořit. Po určitém stupni zesíťování už nelze polymer tvarovat. [9]

1.4.6.1 Fotosíťování a chemické síťování polymerů

Zesíťováním je možné vylepšit některé z mechanických vlastností. Například vysokoteplotní rozměrovou stabilitu, eventuálně odolnost proti tečení. Další možností je poměrné prodloužení při přetržení polymeru (ε) a ovlivnit modul pevnosti v tahu (E). Síťování je možné provádět jednak chemicky za pomoci peroxidů, tak i zářením s použitím gama, či UV záření. [10]

Při ozařování současně probíhají dvě reakce – polymer buďto síťuje nebo degraduje, kdy jedna z reakcí převažuje v závislosti na podmínkách reakce. Přidáním fotoaktivních dopantů lze síťování a degradaci eventuálně ovládat. Fotoaktivní dopanty působením UV záření vytvářejí volné radikály. Radikály zapříčiňují degradování nebo zesíťování makromolekul. To funguje v závislosti na použitém fotoaktivním dopantu a reakčních podmínkách (vzduch resp. interní plyn). [11]

2 POLYESTERY

Polymery vyznačující se přítomností vazeb esteru v hlavních seskupeních. Rozdělují se na:

- Termoplastické polyestery – lineární (polyestery kyseliny tereftalové a uhličitě),
- Reaktoplastické polyestery – rozvětvené,
- Polykarbonáty,
- Alkydy – alkydové pryskyřice. Alkydy jsou jednoduché nebo mohou být také modifikovány oleji, typickým příkladem jsou nenasycené polyesterové pryskyřice. [8]

2.1 Odolnost vůči chemikáliím

U polyesterových pryskyřic zapříčiňuje výskyt esterových vazeb hydrolytické štěpení účinkem alkálií, vody a kyselin. Vliv na mechanické vlastnosti má dlouhodobé působení vlhka. Např. u vlhkého polyetylglykoltereftalátu (PETP) se uskutečňuje rychlá tepelná degradace. Proto je důležité, aby byly polyestery vypracovávány v prostředí obsahující suché ovzduší. Na polyestery agresivně působí amoniak, hydroxid sodný, koncentrovaná kyselina dusičná, aceton, methylalkohol, ethylacetát atd. Polární polyestery lépe odolávají nepolárním rozpouštědly. Existencí aromatického jádra v řetězci polyesteru, navyšuje odolnost proti vodě. [9]

2.2 Odolnost vůči teplotě, světlu a atmosférickému stárnutí

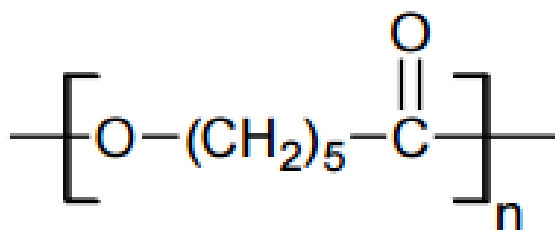
Tepelná stálost u laminátových pryskyřic se zvyšuje působením aromatického jádra v řetězci. Z toho vyplývá, že typy na bázi kyseliny isoftalové, ftalové a jejich derivátů jsou vysoce tepelně stálé.

Polyestery využitě v povětrnostním prostředí se vyrábí speciální nenasycenými polyestery (UP) se nižším obsahem struktur, které absorbují UV záření.

PETP zařazujeme mezi polymery se střední odolností, díky své houževnatosti vůči povětrnostnímu stárnutí a světlu. Sluneční záření způsobuje fotolytické štěpení řetězců, ale houževnatost vůči povětrnostnímu stárnutí je v souhrnu větší disociační energie esterové vazby než vazby C-N lepší než u polyamidů a polyuretanů. [9]

2.3 Poly (ϵ -kaprolakton)

Poly(ϵ -kaprolakton) (PCL) je vyznačován jako semikrystalický lineární alifatický polyester. Vytváří se katalytickou polymerací otevřením kruhu ϵ -kaprolaktonu. Jeho využití je ve výrobě ϵ -kaprolaktamu – reaguje s amoniakem při vyšší teplotě. Více množství poly(ϵ -kaprolaktanu) je využíváno pro syntézu Polyamidu 6 a to za pomoci přímé polymerace nebo hydrolyzou následující po-lykondenzací skrz kyselinu ω -aminokapronovou. Je považován za biologicky rozložitelný polymer, má dlouholetou degradaci (3 – 4 roky) kvůli své hydrofobitě a krystalinitě.



Obrázek 8: Vzorec poly (ϵ -kaprolaktonu)

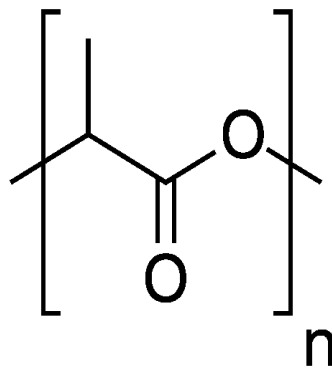
Hydrolytická degradace PCL se vytváří hydrolyzou esteru ve vodném prostředí. Je podmíněna velikostí a tvarem krystalů a na stupni krystalinity. Nejdříve rozklad probíhá v amorfní oblasti. PCL lze navýšit přidáním nanopaliva.

Mezi dobré vlastnosti PCL náleží dobrá biodegradovatelnost a pružnost. Mezi špatné vlastnosti, jsou pak nízká teplota tání, která se pohybuje kolem 50 – 65 °C, tendence praskat a nízká stabilita. Pokládá se za dobře biologicky odbouratelný polymer.

Fyzikální i mechanické vlastnosti se mění jeho zesíťováním, které se zlepšuje. Těmito vlastnostmi se vyznačuje např. odolnost vůči tečení a rozměrovou stabilitu za vysokých teplot. Zesíťováním bývají také ovlivněny jiné další vlastnosti, jako je poměrné prodloužení při přetržení a tahová pevnost. [16]

2.4 Poly (lactic acide) - kyselina polymléčná

Je to jedna z nejběžnějších karboxylových kyselin vyskytující se v přírodě. Lze ji vyprodukovat chemickou syntézou nebo fermentačním procesem. Vyskytuje se zejména v potravinářském a chemickém průmyslu, kde se využívá jako aroma a inhibitor růstu bakterií v balených jídlech, čímž umožňuje jejich delší skladování. v plastikářském průmyslu je využívána jako výchozí látka pro produkování polymeru kyseliny mléčné (Polylaktidu-PLA).

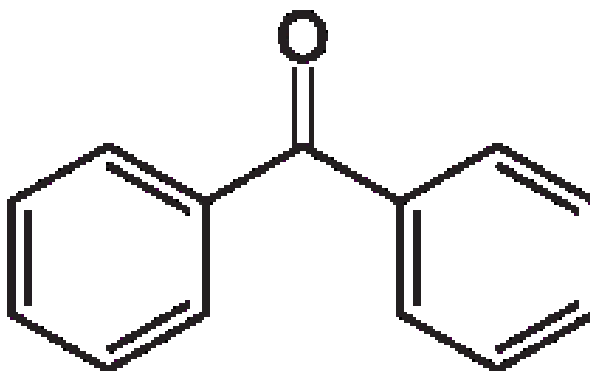


Obrázek 9: Struktura kyseliny polymléčné

3 FOTOAKTIVNÍ DOPANT

3.1 Benzofenon

Benzofenon je organická sloučenina mající vzorec $(C_6H_5)_2CO$. Hojně se využívá jako stavební blok v 4-methylmethkathinorganické chemii, především jako prekurzor pro diarylketony. Benzofenon je možné využít jako fotoiniciátor ve směsích vytvrzujících se pomocí UV záření. Příkladem využití může být v inkoustech či nátěrech v tiskařských průmyslech.



Obrázek 10: Strukturní vzorec benzofenonu

Vlastnosti	
Molární vlastnost	182.217 g/mol
Vzhled	White solid
Hustota	1.11 g/cm ³ , pevný
Bod tání	47.9 °C
Bod varu	305.4 °C
Rozpustnost ve vodě	Nerozpustný
Rozpustnost	Benzen, ethanol, THF, propylen glycol

Obrázek 11: Vlastnosti benzofenonu

4 REOLOGICKÉ MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ POLYMERŮ

Reologického měření je využíváno ke zjištění vlastností zkoušeného materiálu, který je vystavován vnějším silám. Deformaci, která je vyvolaná vnějšími silami můžeme rozdělit na:

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

Sledován také může být často viskózní tok polymerních tavenin, jelikož tokové vlastnosti polymerů jsou úzce spjaty s většinou technologických postupů, které jsou používány při zpracování polymerů.

Zařízení využívané pro reologická měření, lze rozdělit na přístroje:

- a) kapilární,
- b) rotační.

Do typu nástrojů kapilárního se například řadí výtlačné plastometry, u kterých je materiál vytlačován přes kapiláru nebo štěrbinu za měnitelných podmínek. Výhodnými vlastnostmi je, že výsledky jejich měření můžeme srovnat s výsledky, které vznikají při vytlačování nebo vstřikování polymerů.

U nástrojů rotačních rotuje válec, kužel nebo deska v daném materiálu.

4.1 Viskozita

Pro celou oblast přípravy požadovaného výrobku je nevyhnutelná zběhlost tokových vlastností a reologického chování materiálů, počínaje výrobcí surovin, přes výrobce strojů až po koncové zpracovatele.

Pro polymery je charakteristické tzv. viskoelastické chování. To říká, že tavenina má viskózní chování (jako kapalina) a současně se chová elasticky (jako pružná látka). Viskozita tedy určuje viskózní vlastnosti kapalin a je možné ji popsat jako míru vnitřního odporu při toku. K zachování toku je potřebná hnací síla, jejíž velikost je závislá na uspořádání makromolekul a molekulové hmotnosti. [17]

Můžeme tedy prohlásit, že čím větší je vnější síla a čím menší jsou vnitřní síly, které působí proti toku, tím vyšší je rychlost toku kapaliny. Při laminárním proudění mezi dvěma

deskami, tj. malé rychlosti proudění, vykonává tok kapaliny smykovou deformaci, která vykazuje změnu materiálu při smykovém napětí. Při laminárním proudění kapaliny ve stykové ploše dvou vrstev pohybující se různou rychlostí (v), vzniká tečné napětí (τ). Tento jev je zapříčiněn mezimolekulárními silami, působícími ve stykové ploše. Newtonova teorie prohlašuje, že je toto tečné napětí přímo úměrné gradientu rychlosti, který je prakticky označen - rychlost smykové deformace, a je rovna vztahu [19]:

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

Kde:

- v [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$] = rychlost,
- τ [Pa] = smykové (tečné) napětí paralelní s laminárním tokem,
- η [Pa.s] = dynamická viskozita.

Gradient rychlosti a tečného napětí určuje směrnice tečny ve všech bodech tohoto rychlostního profilu. Jestliže ve vztahu (1) platí přímá úměrnost, jde o látky Newtonské. Jestliže zde přímá úměrnost neplatí, jde o látky Neneutonské.

4.1.1 Pseudoplastické látky

Viskozita je zde podmíněna na rychlosti smykové deformace. Při narůstání gradientu rychlosti se viskozita zmenšuje. Příkladem jsou roztoky polymerů a taveniny, roztoky mýdel a degradantů, některé suspenze apod. Pseudoplasticita zapříčiňuje snížení energetické náročnosti při míchání a toku kapalin potrubím.

4.1.2 Dilatantní látky

Viskozita je tady taktéž závislá na rychlosti smykové deformace, ale pro odlišení od látek pseudoplastických tady viskozita vzrůstá při rostoucím gradientu rychlosti. Dilatace ztěžuje technologické procesy, tudíž je zapotřebí ji utlumit změnou složení. Tady tyto projevy se objevuje velmi zřídka, např. u PVC plastisolů.

4.1.3 Binghamské látky

Vyznačují se tak látky, které obsahují plastický podíl deformace, tzn., že k toku zde dochází až po překročení tzv. meze toku (τ_k).

4.1.4 Tixotropní látky

Látky časově podléhající viskozitě. Viskozita se zde snižuje s prodlužující se dobou působení smykového napětí. Takovéto vlastnosti jsou přínosné pro nátěrové hmoty.

4.1.5 Reopexní látky

Látky znovu časově závislé na viskozitě, nýbrž zde viskozita během smykového namáhání s časem narůstá. Takovéto vlastnosti látek se vyskytují pouze výjimečně. [20]

4.2 Viskoelasticita

Je studována za přispění dynamické mechanické analýzy. Bývá také charakterizována jako aplikace oscilující síly na vzorek a pozorování odezvy materiálu na tuto sílu.

Své vlastnosti vykazují viskoelastické mezi viskózním a elastickým materiálem, majíc určité opoždění v napětí. Vztah mezi oscilačním na pětím a deformací zastupuje dynamický smykový modul pružnosti G^* . Komplexní smykový modul se dělí na reálnou a imaginární část a platí tedy:

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

, kdy pro jednotlivé složky platí vztahy:

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

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

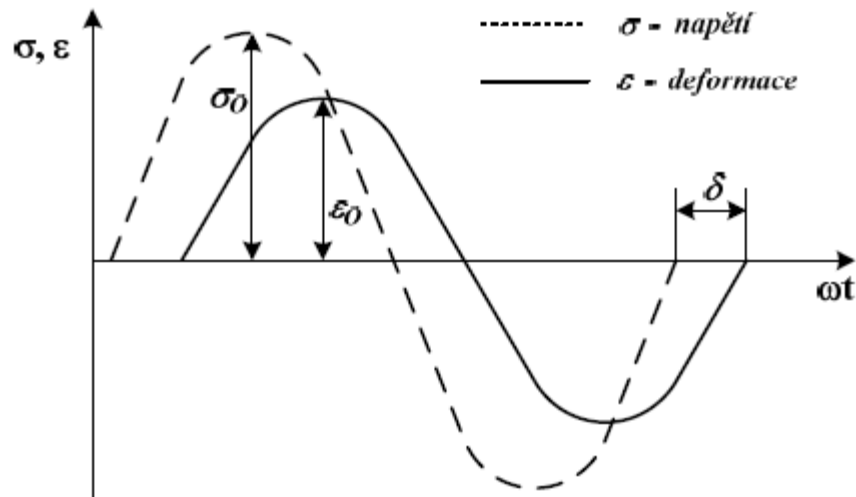
, kde:

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

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

Fázový úhel mezi těmito moduly je následující [22]:

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



Obrázek 12: Viskoelasticita

4.3 Rotační viskozimetry

Tyto stroje jsou určeny k měření viskozity, kde jejich zákonitost spočívá v měření krouticího momentu, který je potřebný při otáčení geometrie ve sledovaném vzorku, jakožto parametru vykazujícího vnitřní odpor vzorku proti tečení, tj. viskozitě. Rotor je připevněn na hřídeli motoru a točení probíhá vymezenou rychlostí. Smyková deformace se tedy vypočítá z rychlosti otáčení a rozměrů měřicí geometrie, a z určeného krouticího momentu se vyzíská smykové napětí. Ze vztahu Newtonova zákona pro tekutiny je poté vypočítána viskozita. Rotační viskozimetry dovolují na základě charakteru vzorku a požadovaných reologických parametrů hodnocení za využívání různých geometrií.

4.3.1 Geometrie válec – válec

Odhaluje problematiku unášivého toku mezi paralelními deskami. Je složena z válcové nádoby, která má poloměr R a válce, který se v ní otáčí a je ponořen do kapaliny o poloměru r . [22] Síla F nezbytná k převýšení odporu proti otáčení válce je spočítána pomocí vzorce:

$$F = Mk/r \quad (6)$$

kde M_k [N.m] je krouticí moment.

Rychlost smykové deformace ($\dot{\gamma}$) je vyjádřena:

$$\dot{\gamma} = \frac{v}{h} = 2\pi rn/h \quad (7)$$

, kde n jsou otáčky vnitřního válce,

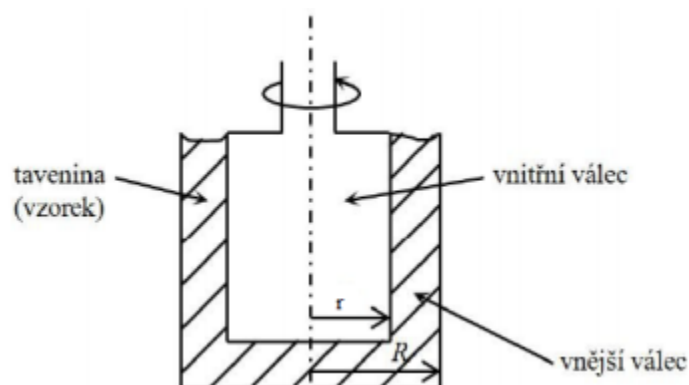
h [m] je velikost měřicí štěrbin.

Smykové napětí lze vyjádřit vzorcem:

$$\tau = \frac{F}{S} = \frac{Mk}{rS} \quad (8)$$

kde s [m²] je plocha vnitřního válce. [22]

Negativitou tohoto uspořádání je, že nádoba a válec se blbě čistí od naměřeného vzorku, nicméně mezi jeho pozitivní vlastnosti patří možnost měření viskozity málo viskózních vzorků, které by bylo přispěním ostatních geometrií téměř nemožné.



Obrázek 13: Geometrie válec- válec

4.3.2 Geometrie kužel – deska

Unášený tok je možno přiblížit za pomoci proudění ve štěrbině mezi deskou a kuželem s malými úhly maximálně do $\alpha = 5,4$ rad.

tady je možné smykové napětí vypočítat ze vztahu:

$$\tau = 3Mk/2\pi Ra \quad (9)$$

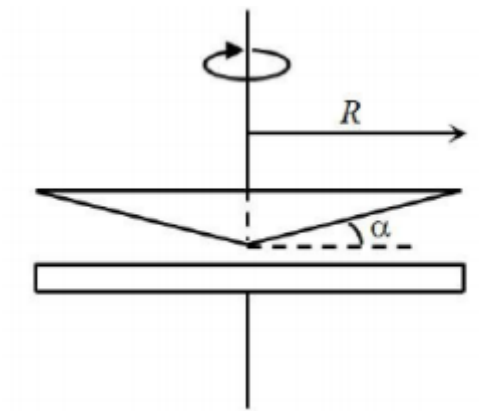
A rychlost smykové deformace ze vztahu:

$$\dot{\gamma} = \omega/\alpha \quad (10)$$

kde ω [rad/s] je rychlost rotace kužele,

α [rad] je úhel sklonu kužele. [22]

Tato geometrie je na rozdíl od geometrie válec – válec příhodná pro viskózní vzorky a jejím největším pozitivem je skutečnost, že na rozdíl od ostatních geometrií standardně využívaných v rotačních viskozimetrech je $\dot{\gamma}$ stejná po celém poloměru rotujícího kužele.



Obrázek 14: Geometrie kužel - deska

4.3.3 Geometrie deska – deska

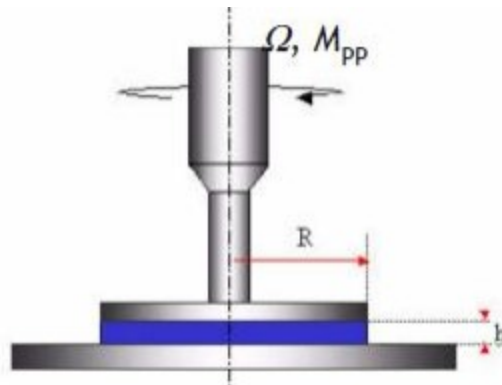
Hlavní rozdílem oproti geometrií kužel – deska je, že zde $\dot{\gamma}$ podléhá vzdálenosti mezi deskami h :

$$\dot{\gamma} = \omega R/h \quad (11)$$

Smykové napětí pak vypočítáme z naměřeného krouticího momentu M_k :

$$\tau = 2Mk/\pi Ra \quad (12)$$

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



Obrázek 15: Geometrie deska - deska

4.3.4 Oscilační režim u reologických měření

Reologická měření v oscilačním režimu jsou standardním testovacím nástrojem pro zkoumání viskoelastického chování materiálů, který dává nové hlediska o fyzikálních mechanizmech, ovlivňujících mechanické vlastnosti materiálů. Za pomoci oscilačního režimu je uskutečnitelné, definovat, jak viskózní, tak elastické atributy materiálu v různých časech, což je velmi důležitým nástrojem pro poznání strukturních a dynamických vlastností takového systému.

U oscilačního režimu je při reologických měřeních způsobena smyková deformace ve vzorku a poté se měří výsledky napět'ové odezvy, kde v daném časovém měřítku je vymezena frekvence kmitání ze smykové deformace. Vzorek je umístěn v měřicí geometrii, nejčastěji kužel-deska nebo deska-deska, kde spodní deska setrvává nehybná a horní deska osciluje v daných mezích deformací, tím se vloží časově závislé napětí τ působící na vzorek. Zároveň se stanoví množství krouticího momentu. Jestliže je materiál ideálně elastický, poté je napětí vzorku přímo úměrné napětí deformace a konstanta úměrnosti se stává modulem pružnosti ve smyku materiálu. Když pak je v opačném významu materiál viskózní, napětí ve vzorku je přímo úměrné rychlosti deformace, kde konstanta úměrnosti je viskozita kapaliny.

5 ANALYTICKÉ TECHNIKY

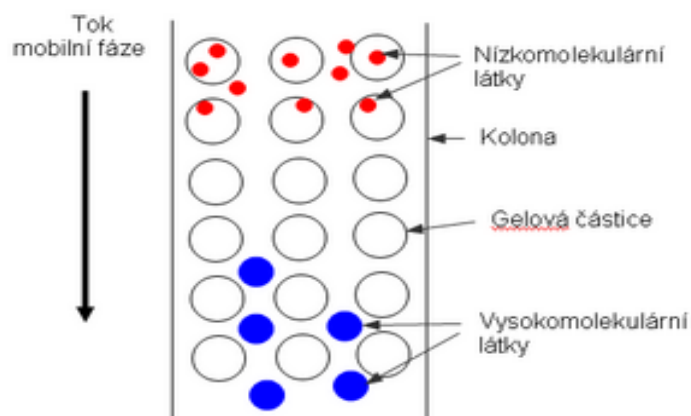
Analytické metody konstatují rozbor složitějších látek a odhalení jejich složení. Ze separačních metod zde řadíme např. kapalinová extrakce, chromatografie, extrakce s pevným sorbentem a elektroforéza. Co se týče spektrálních metod, patří zde např. absorpce záření UV, emisní spektrometrie, infračervená spektrometrie, spektrometrie rentgenového záření, nukleární magnetická rezonance a hmotnostní spektrometrie. Je možné sem také zařadit elektroanalytické metody jako např. potenciometrie, a ze speciálních metod je možné sem zařadit např. analýzu plynu, průtokovou analýzu a organickou analýzu.

5.1 Chromatografie

Kvantitativně a kvalitativně analyzovat separované látky je možné pomocí chromatografie. Rozdělení roztoků tuhých látek nebo kapalin se koná na rozhraní tuhé a kapalně fáze nebo mezi kapalinou a kapalinou, zatímco dělení plynů se vykonává na rozhraní kapalně nebo tuhé fáze a fáze plynné.

5.1.1 Gelová permeační chromatografie

Mezi kolonové kapalinové chromatografie se zařazuje Gelová permeační chromatografie (GPC). Její nejčastější využití je pro určení molárních hmotností, distribuce molárních hmotností a k analýze směsí oligomerních sloučenin syntetických polymerů a biopolymerů. Analýza látek prostřednictvím GPC záleží na velikosti molekul sledovaných látek a nezáleží na jejich chemické povaze. Vhodnějšími slovy je možno separovat různě velké molekuly, které se dobře rozpouští v rozpouštědle a nezáleží tedy na velikosti molekul.



Obrázek 16: Schéma gelové permeační chromatografie

5.2 Spektroskopie

Spektroskopii je možné popsat jako vědní obor, zabývající se měřením emisí a absorbcí rozdílných vlnových délek viditelného i neviditelného záření. Použití nalézá spektroskopie ve fyzice a analytické chemii, kde se využívá k identifikování látky na bázi vyzářeného absorbovaného nebo naopak vyzářeného spektra k měření spekter se využívá přístroj nazývaný spektrometr. Spektroskopii je možné hodnotit podle veličiny, která je naměřena nebo spočítána, eventuálně podle měřicího procesu. [21]

5.2.1 Infračervená spektroskopie

Zásadní metodou je pohlcení infračerveného záření při průchodu vzorkem. Při této absorpci dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Je to vyhodnocující technika, která se využívá především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a anorganických látek. Posuzuje vstřebání infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračervené záření je elektromagnetické záření. Rozptyl jeho vlnových délek je 0,78–1000 nm. Vyhodnocené vzorky bývají velmi malé. Aby dospělo k pohlcení infračerveného záření, musí během vibrace dojít ke změně dipólového momentu. Ke změně dochází pouze u vazeb, které se roztahují asymetricky. [25]

6 ZHODNOCENÍ TEORETICKÉ ČÁSTI

V teoretické části byly vysvětleny polymerní materiály, jejich dělení, vlastnosti a jejich odolnost např. vůči degradaci polymerů, síťování a UV záření. Byly také vysvětleny polyesteru se zásadními zákonitostmi esterifikace a v praktické části studovaný poly (lactic acide), poly(ϵ -kaprolakton) a fotoaktivní dopant benzofenon. Dále se teoretická část zabývá reologickým měřením. Zde byly nadefinovány podstatné reologické proměnné, jako viskozita a rychlost smykové deformace. Nedílnou součástí pak bylo realizováno rozčlenění materiálů z hlediska reologie, viskoelasticity a vysvětleny základní principy reometrie. Poslední část teorie se zabývala chromatografií – gelová permeační chromatografie a infračervenou spektroskopií, jakožto dalšími analytickými technikami použitými v praktické části.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Tato diplomová práce je založena na přípravě vzorků polymerních filmů z poly (lactic acide), poly(ϵ -kaprolaktanu) na různých bázích koncentrace fotoaktivního dopantu benzofenonu. Dále byly vzorky vystaveny UV záření prvně po dobu 30 s a poté vzhledem k malé chemické reakci ještě po dobu 60 s. Posléze byly vzorky testovány na vlastnosti za pomoci metod jako IR a GPC. Rozhodujícím cílem práce je poté pozorovat následky UV ozařování připravených filmů prostřednictvím rotační reometrie v oscilačním režimu a na bázi získaných výsledků zhodnotit, jestli dané systémy účinky UV záření sít'ují nebo naopak degradují.

8 POLYMERNÍ SMĚSY A JEJICH PŘÍPRAVA

Základní polymerní materiály použité v této práci jsou biodegradovatelný PCL, ($M_w = 80,000$ g/mol, Sigma Aldrich) a PLA (lactid acid; Nature Works). Fotoaktivním dopantem benzofenon (Sigma Aldrich). Jako rozpouštědlo při přípravě polymerních filmů byl použit tetrahydrofuran (THF). Skladba jednotlivých polymerních filmů z PLA a PCL obsahující různé koncentrace benzofenonu je uvedena v tabulce č. 1 níže. Výroba vzorků probíhala tak, že bylo odváženo adekvátní množství jednotlivých složek daného budoucího polymerního filmu, kdy toto bylo následně rozpuštěno v THF tak, aby bylo docíleno koncentrace polymerní složky 0,1g/1 ml. Po té byl přidán fotoaktivní dopant v jednotlivých koncentracích. Vše probíhalo pod neustálým mícháním za pomoci magnetické míchačky pro zvýšení efektivity rozpouštění. Po tomto míchání byly vzorky přelity do Petriho misek, a to, zvláště pro každou koncentraci.

Po přelití všech vzorků se dále vzorky vložily do laboratorní sušárny Memmert a sušily se přes noc při teplotě 50°C za sníženého tlaku.

Po vytáhnutí vzorků ze sušárny byly tyto přelisovány v pneumatickém hydraulickému lisu FONTUNE PRESSES, při teplotě 190°C a síle nejprve 100N na tloušťku 0,5mm. Každou započatou minutu byla síla následovně zvyšována: 100KN -> 200KN -> 300KN. Jednotlivé vzorky se chladily 15 min na vzduchu. Vše muselo probíhat v zatemněných místnostech, aby nedošlo ke kontaminaci vzorku okolním UV zářením. Z přelisovaných vzorků byly vykrojeny kruhové vzorky o poloměru 25mm pro reologické analýzy a čtvercové vzorky o rozměrech 5x 5mm pro ostatní analýzy. Pro jednotlivé koncentrace byla vždy část vzorku osvětlena pod UV lampou

Tabulka 1: Seznam polymerních směsí

	PLA	PCL	BP
1	80	20	0 %
2	80	20	3 %
3	80	20	6 %

	PLA	PCL	BP
1	50	50	0 %
2	50	50	3 %
3	50	50	6 %

	PLA	PCL	BP
1	20	80	0 %
2	20	80	3 %
3	20	80	6 %

9 POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY

9.1 Osvícení polymerních vzorků UV zářením

Osvícení vzorků bylo realizováno za pomoci UV zařízení Spectramat (Ivoclar AG, Schaan, Lichtenštejnsko) vytvářejícího UV osvit rtuťovou výbojkou vybavenou skleněným filtrem $\lambda = 350\text{--}530\text{ nm}$ a použitá intenzita UV záření byla okolo 20 mW/cm^2 . Osvícení bylo uskutečněno na vzduchu při teplotě $25\text{ }^\circ\text{C}$ a doba celkového osvitu byla 90 sekund. Při takto intenzivním ozařování mohlo docházet k přehřívání vzorku, proto byla celková doba osvitu rozdělena na 3 intervaly po 30s.



Obrázek 17: Spectramat Ivoclar AG, Schaan

9.2 Gelová permeační chromatografie

Při této metodě se u vzorků měřila jejich molekulová hmotnost a bylo použito přístroje Agilent HT - GPC 220. Pro rozpuštění vzorků bylo použito rozpouštědlo chloroform o koncentraci 3-4 mg/ml.



Obrázek 18: Agilent HT - GPC 220

9.3 Reologická měření

Monitorování síťovacích nebo degradačních procesů, probíhalo celkem na 18 vzorcích, o různých koncentracích fotoaktivního dopantu a v různém složení polymerních složek. Toto měření probíhalo na rotačním reometru Anton Paar – Modular Compact Rheometer MCR 502. Teplotní jednotka pro regulaci teploty byla použita Anton Paar – TC 30 Temperature Control Unit. Jednotlivá měření byla prováděna při 190 °C v inertní atmosféře dusíku pro zabránění termooxidace vzorků.

Geometrie byla pro měření v oscilačním režimu použita deska-deska o průměru 25 mm (PP25) a výška mezery, ve které byl vzorek smýkán, byla 0,5 mm.

Reologická měření prováděná na vzorcích pro určení strukturálních změn polymerních složek vlivem UV ozařování byla realizována pomocí metody frekvence sweep. Hodnota deformace, při níž se smykání vzorků nacházelo ještě v oblasti lineární viskoelastivity, byla zvolena 1%. Rozsah frekvencí při oscilačním smykovém toku byl v rozmezí 1 až 100 Hz. Snímání naměřených bodů bylo rovno pět bodů na jednu dekádu frekvencí. Metodou tohoto reologického měření byla frekvence sweep, byla zde tedy řízeně měněna frekvence f .



Obrázek 19: Anton Paar – Modular Compact Rheometer MCR 502

9.4 FT – IR spektroskopie

Přítomnost fotoaktivního dopantu benzofenonu a jeho spotřebovávání důsledkem reakce s UV zářením v různých filmech o různých koncentracích PLA s PCL byla sledována metodou FT – IR spektroskopie.

Vzorky byly odebírány v určitých dobách ozařování, takto byly dále charakterizovány jejich IR spektra, za smyslem hodnocení rozpadu fotoaktivního dopantu, nebo vypátrání síťovacích respektive degradačních reakcí v polymerním filmu efektem UV ozařování. Toto měření bylo realizováno na přístroji Spectometeres Nicolet iS5, v rozsahu vlnočtů $\nu = 400\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, kdy krok snímání byl 2 cm^{-1} a počet scanů činil 32.



Obrázek 20: Přístroj Spectometeres Nicolet Impact

10 VYHODNOCENÍ A ROZPRAVA

Práce se zabývá možnostmi sledovat síťovací respektive degradační děje, kdy o typu změny děje rozhoduje příslušné síťovací činidlo fotoaktivní dopant, intenzita a vlnová délka UV osvětlení, různé okolní vlivy jako změna druhu atmosféry, nebo jiných faktorů, u vzorků materiálu skládajících se z PLA a PCL o různých koncentracích přidávaného fotoaktivního dopantu BP za pomoci monitoringu strukturálních změn v materiálu při použití gelové permeační chromatografie, infračervené spektroskopie nebo rotačního reometru.

10.1 Gelová permeační chromatografie

Charakterizace molekulové hmotnosti vzorků a jejich distribucí byla provedena pomocí gelového permeačního chromatografu vybaveného diferenciálním refraktometrickým detektorem (dRI). Analýza byla provedena s použitím systému HT-GPC 220 (Agilent). Vzorky byly rozpuštěny v rozpouštědle chloroformu na koncentraci 3-4 mg/ml. Rozpuštěné vzorky byly přefiltrovány přes stříkačkový filtr s hustotou síta 45 μm . Separace probíhala na třech za sebou zapojených kolonách typu Mixed-A (10 μm , 300x7,8mm), Mixed-B (10 μm , 300x7,8mm), Mixed-D (5 μm , 300x7,8mm) (Polymer Laboratories) při teplotě 40°C. Průtok mobilní fáze byl 1 ml/min a objem nástřiku 100 μl . Separací systém byl kalibrován polystyrenovým standardem v rozmezí molekulových hmotností 160-6 000 000 g/mol. Některé vzorky po ozáření nebyly zcela rozpustné, jelikož pravděpodobně docházelo k částečnému síťování. Z toho důvodu výsledky reprezentují jen rozpustitelnou část polymerní směsi.

V *tabulkách 2,3,4* je možno vidět průměrné hodnoty molekulových hmotností. Tabulka 2 ukazuje hodnoty naměřené GPC před ozářením. Tabulka 3 pak reprezentuje hodnoty naměřené po 30 s UV ozařování. Z důvodu malého rozdílu oproti neozařeným vzorkům bylo provedeno ještě jedno ozáření (Tabulka 4). Tudíž vzorky byly ozářeny celkem 90 s. Je zřejmé, že s narůstající dobou ozařování ve vzorcích dochází k větším změnám hodnot středních molekulových hmotností a to zejména v oblasti středních hodnot (M_w , M_z a M_{z+1}), které zohledňují největší makromolekuly v systému. v *Tabulkách 3 a 4* můžeme pozorovat jednoznačný nárůst těchto hodnot v závislosti na délce ozařování a obsahu PCL fáze a koncentraci BP. Čím více PCL a BP ve směsi, tím větší hodnoty molekulových hmotností. Z měření také vyplývá, že směs s velkým podílem PLA měla větší tendenci degradovat,

což se projevilo zejména na hodnotách M_n , které jsou citlivé na nejpočetnější makromolekuly v systému.

Tabulka 2: GPC data pro neozářené vzorky

Vzorek	M_n g/mol	M_w g/mol	M_z g/mol	M_{z+1} g/mol	PD -
1A	75000	159000	295000	473000	2,1
2A	71000	155000	293000	471000	2,2
3A	91000	180000	316000	483000	2,0
4A	67000	133000	236000	368000	2,0
5A	73000	147000	264000	409000	2,0
6A	75000	146000	259000	402000	2,0
7A	66000	129000	224000	342000	2,0
8A	64000	123000	210000	315000	1,9
9A	68000	129000	219000	331000	1,9

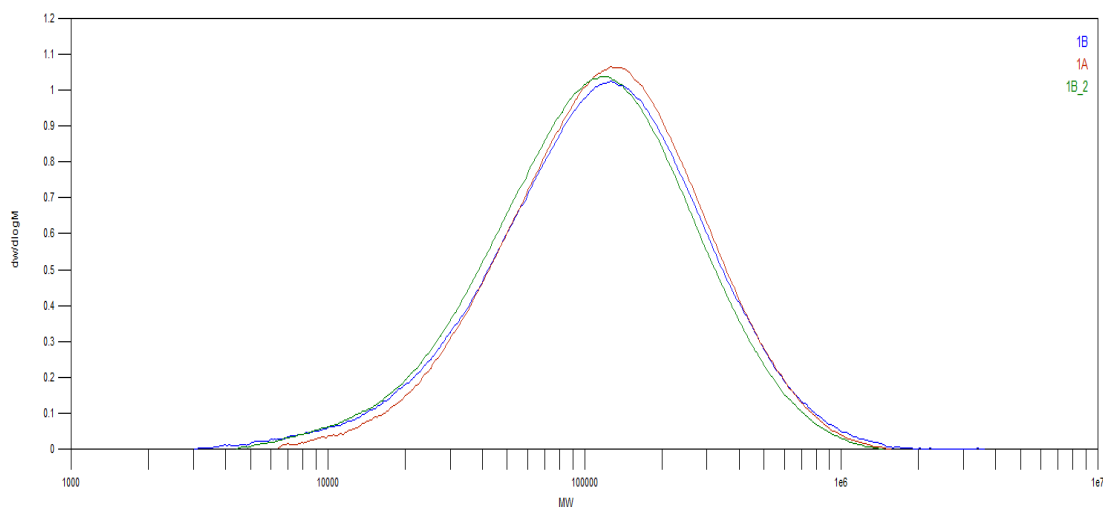
Tabulka 3: GPC data pro vzorky ozářené po dobu 30s

Vzorek	M_n g/mol	M_w g/mol	M_z g/mol	M_{z+1} g/mol	PD -
1B	65000	158000	321000	576000	2,4
2B	55000	149000	318000	553000	2,7
3B	81000	182000	378000	690000	2,2
4B	73000	152000	296000	502000	2,1
5B	67000	166000	398000	895000	2,5
6B	69000	178000	456000	1006000	2,6
7B	59000	154000	377000	802000	2,6
8B	59000	148000	350000	762000	2,5
9B	60000	139000	287000	536000	2,3

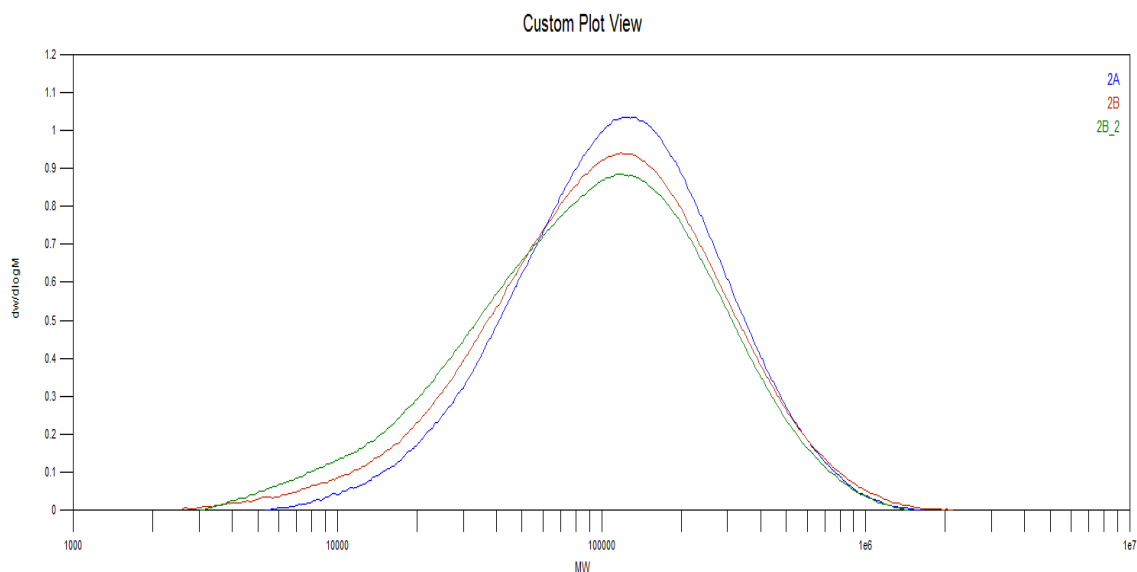
Tabulka 4: GPC data pro vzorky ozářené po dobu 90s

Vzorek	M_n g/mol	M_w g/mol	M_z g/mol	M_{z+1} g/mol	PD -
1C	64000	144000	274000	442000	2,3
2C	47000	136000	287000	470000	2,9
3C	29000	148000	328000	561000	5,1
4C	63000	152000	340000	645000	2,4
5C	69000	167000	389000	774000	2,4
6C	72000	201000	626000	1494000	2,8
7C	61000	165000	433000	886000	2,7
8C	54000	162000	473000	1071000	3,0
9C	72000	173000	418000	867000	2,4

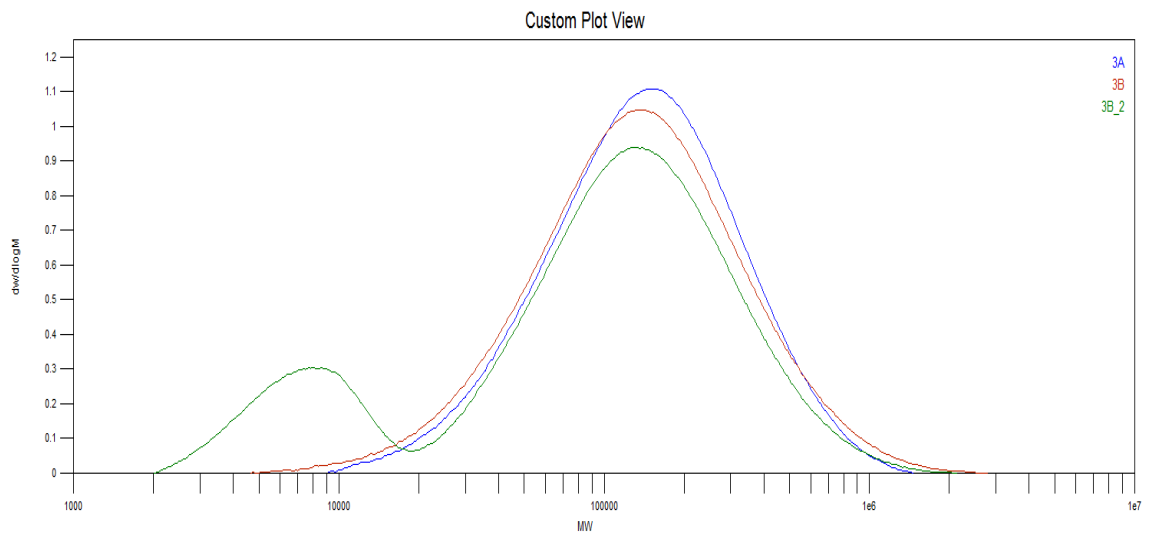
v následujících grafech (Graf č. 1-9) se nacházejí distribuční křivky a to vždy pro daný polymerní film pro neozářený vzorek a vzorky ozářené po dobu 30 s a 90 s. Posun směrem doprava k vyšším molekulovým hmotnostem naznačuje vznik delších řetězců v systému. Z grafů vyplývá skutečnost, že vzorky obsahující vyšší podíl PLA (Graf č. 1-3) mají spíše tendenci k degradaci a to k výraznější s vyšším množstvím fotoaktivního dopantu BP. S narůstajícím množstvím PCL je patrné, že v polymerním systému dochází k síťovacím procesům a to k výraznějším s vyšším zastoupením PCL v systému a opět i vyšší koncentrací fotoaktivního dopantu BP.



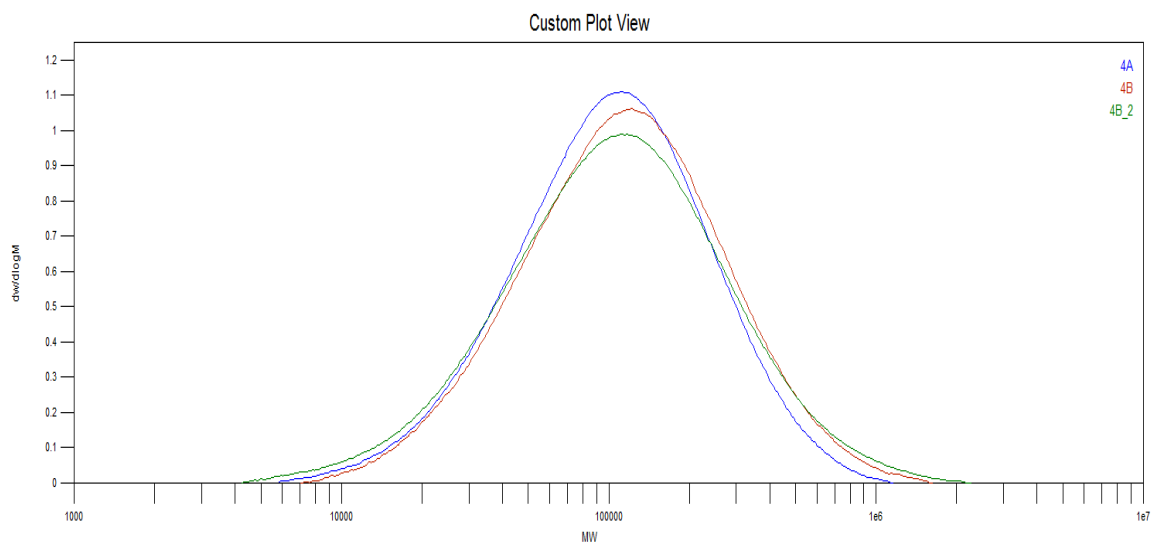
Graf 1: GPC záznam pro vzorek 80 PLA + 20 PCL + 0 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (1A), 30 s (1B) a 90 s (1B 2).



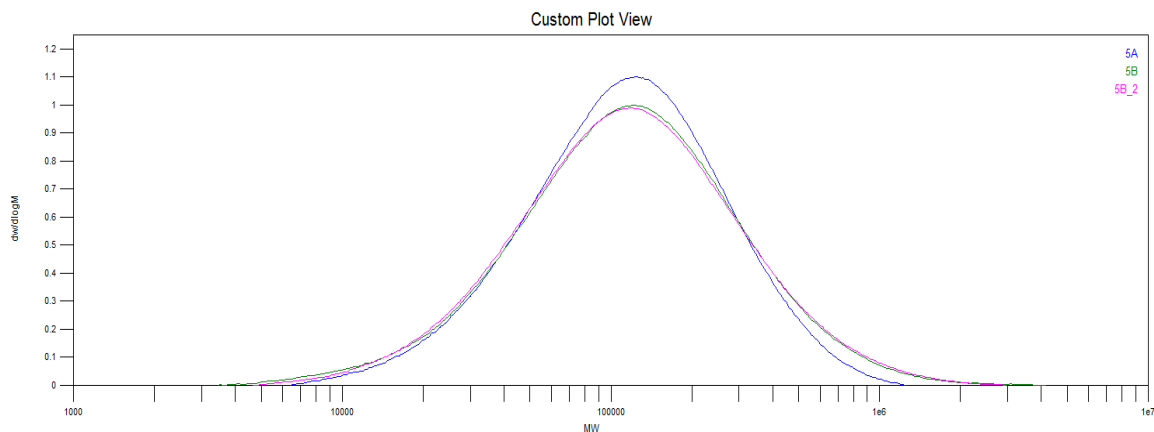
Graf 2: GPC záznam pro vzorek 80 PLA + 20 PCL + 3 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (2A), 30 s (2B) a 90 s (2B 2).



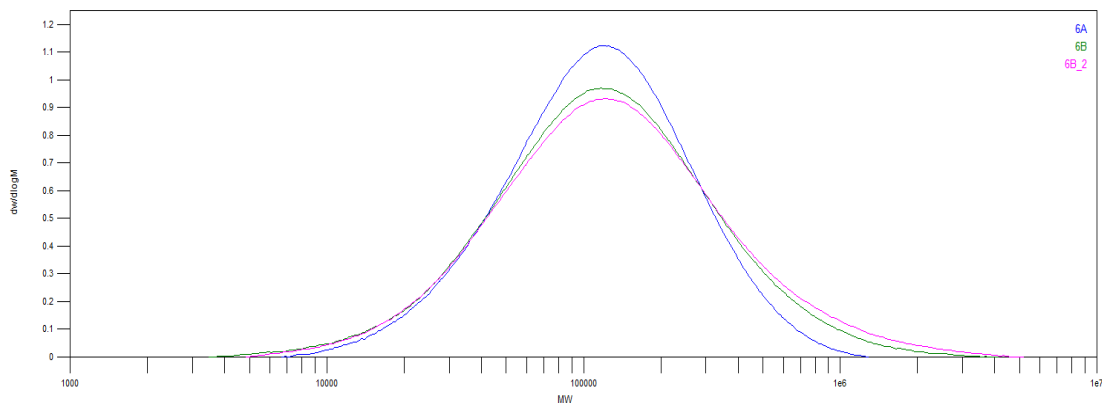
Graf 3: GPC záznam pro vzorek 80 PLA + 20 PCL + 6 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (3A), 30 s (3B) a 90 s (3B 2).



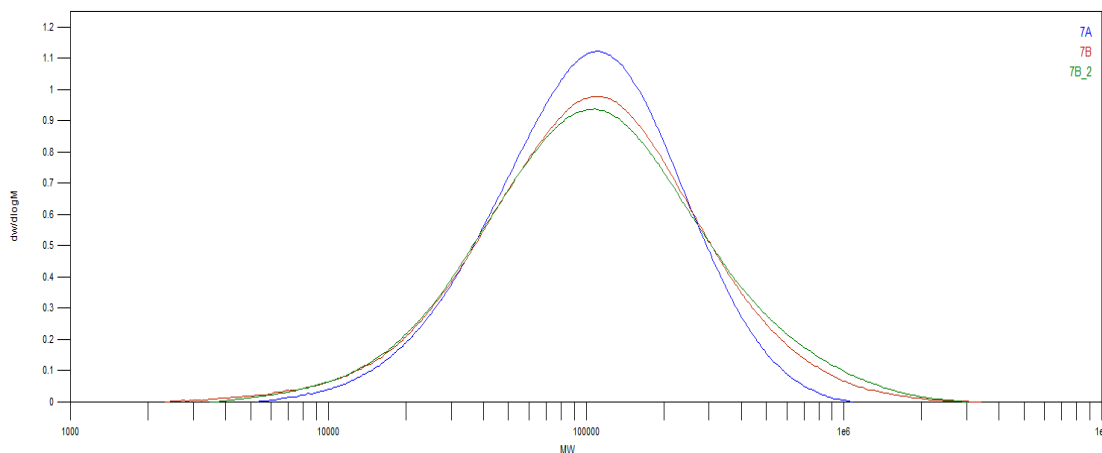
Graf 4: GPC záznam pro vzorek 50 PLA + 50 PCL + 0 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (4A), 30 s (4B) a 90 s (4B 2).



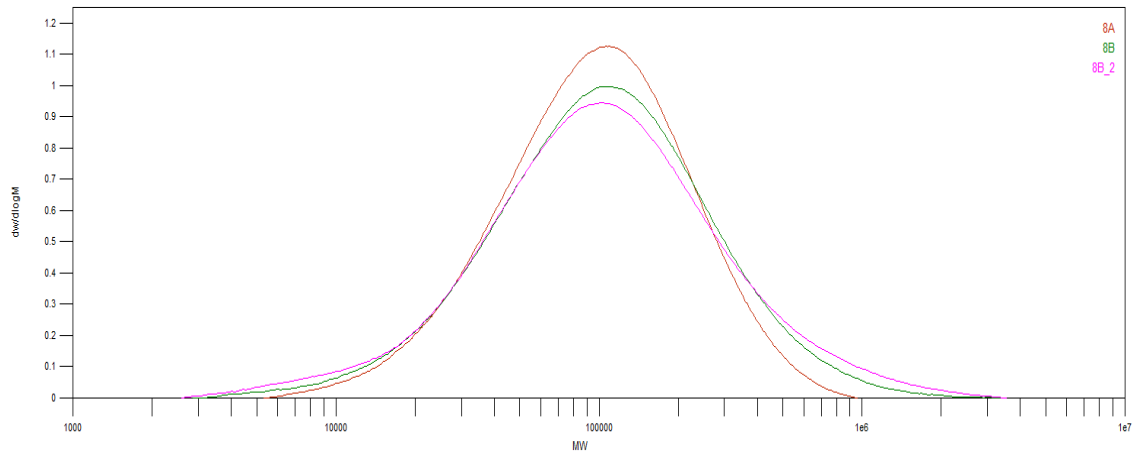
Graf 5: GPC záznam pro vzorek 50 PLA + 50 PCL + 3 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (5A), 30 s (5B) a 90 s (5B 2).



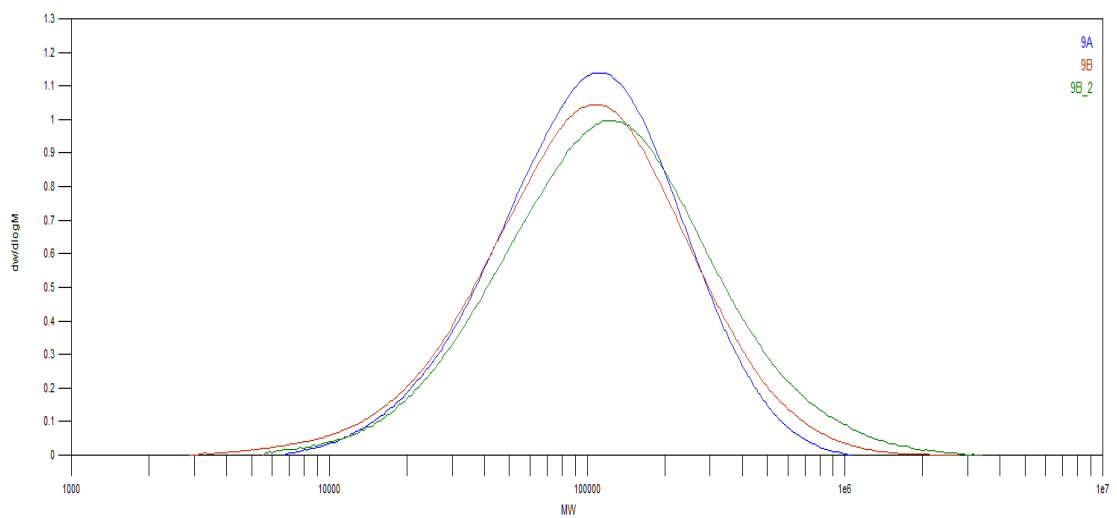
Graf 6: GPC záznam pro vzorek 50 PLA + 50 PCL + 6 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (6A), 30 s (6B) a 90 s (6B 2).



Graf 7: GPC záznam pro vzorek 20 PLA + 80 PCL + 0 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (7A), 30 s (7B) a 90 s (7B 2).



Graf 8: GPC záznam pro vzorek 20 PLA + 80 PCL + 3 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (8A), 30 s (8B) a 90 s (8B 2).



Graf 9: GPC záznam pro vzorek 20 PLA + 20 PCL + 6 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (9A), 30 s (9B) a 90 s (9B 2).

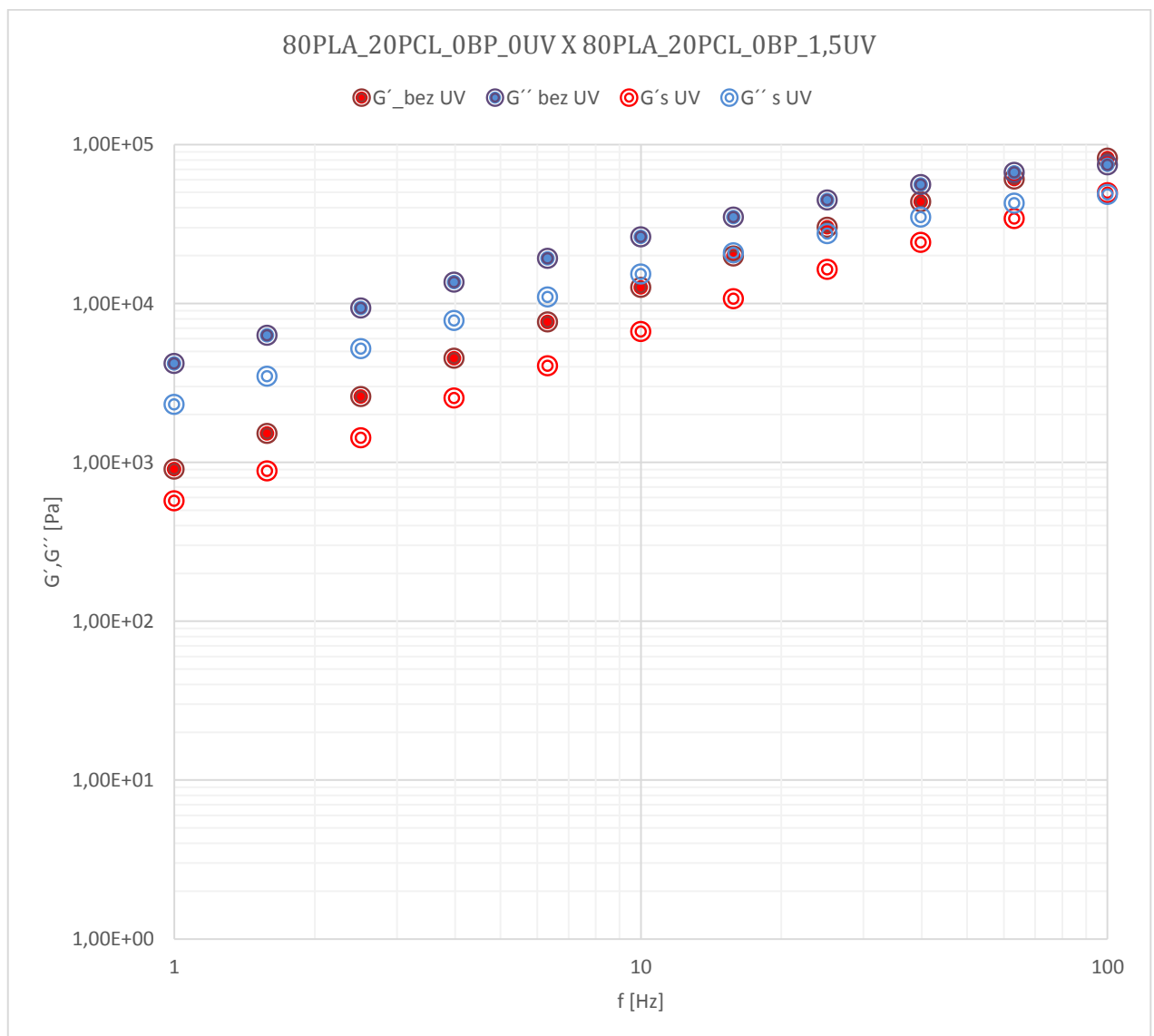
10.2 Reologické měření

Reologické sledování vzorků na bázi PLA a PCL a příměsi BP o různých koncentracích, bylo nejprve prováděno na devíti vzorcích, které nebyly ozářeny UV světlem a poté na devíti vzorcích, které byly podrobeny UV záření. Veškeré měření bylo prováděno v oscilačním režimu, který vykazuje dynamické změny v soustavě, jakou je elasticita a viskozita, za stálé teploty a zvyšující se frekvence. Měření bylo prováděno v ustáleném oscilačním smykovém poli, kde byly v definovaném časovém horizontu zaznamenávány změny elastické a viskózní složky, tj. G' a G'' , pro jednotlivé vzorky, čímž lze jednoznačně prokázat, zda ve vzorcích o příslušné koncentraci došlo k síťování či degradaci.

10.3 Frekvence sweep

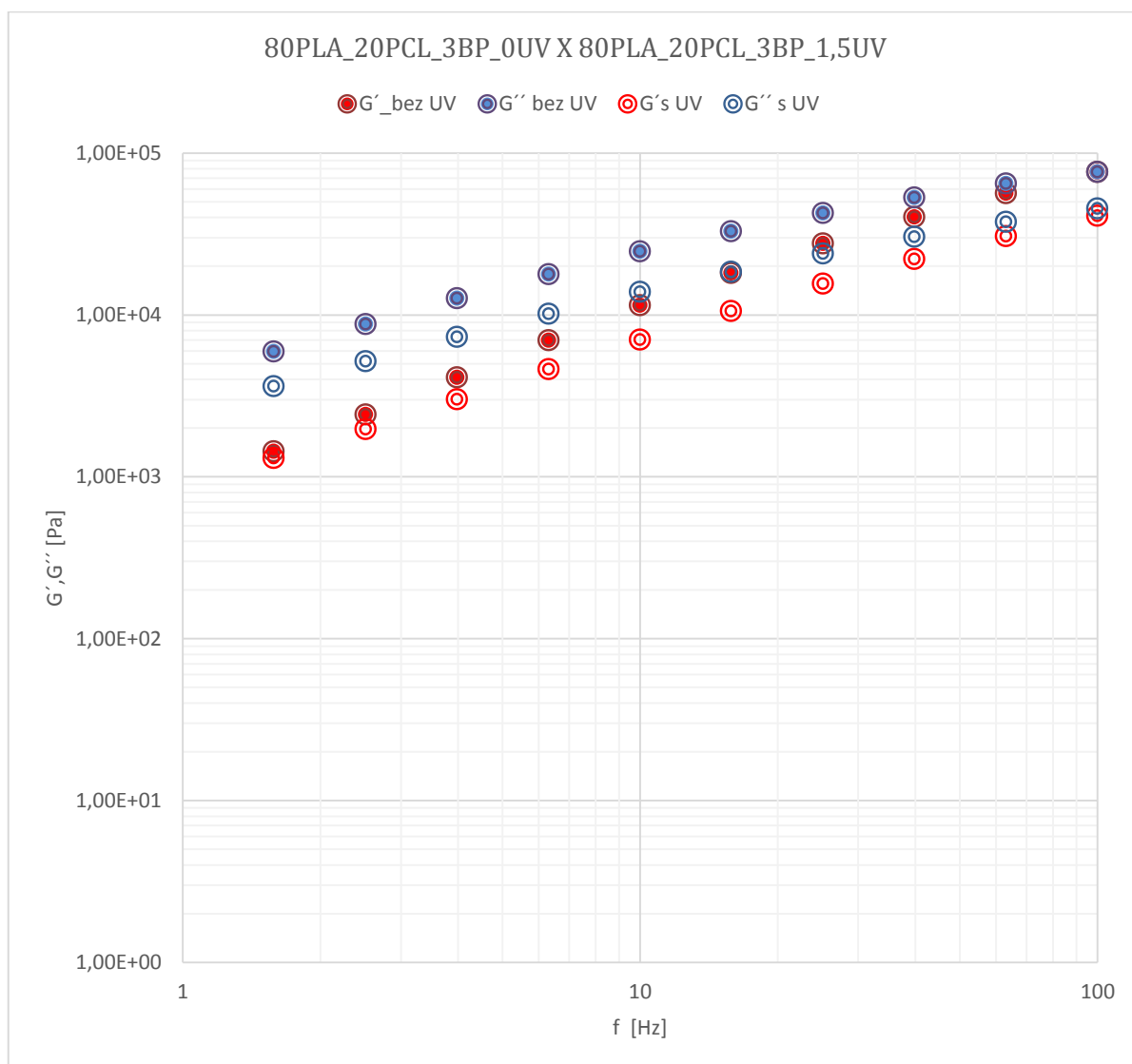
Graf. č.10 znázorňuje průběh frekvenční závislosti viskoelastických modulů pro polymerní film o koncentracích jednotlivých složek 80% PLA, 20% PCL a 0% BP. Současně je zaznamenána také závislost zmiňovaných modulů pro totožný polymerní film, který byl exponován účinkům UV záření po dobu 90 s.

Na tomto grafu lze pozorovat, že při zvyšující se frekvenci oscilací dochází v obou systémech k potlačování původně výrazně dominující visózní složky, G'' , na úkor narůstajícího elastického podílu v materiálu, G' , což je typické chování polymerních tavenin.



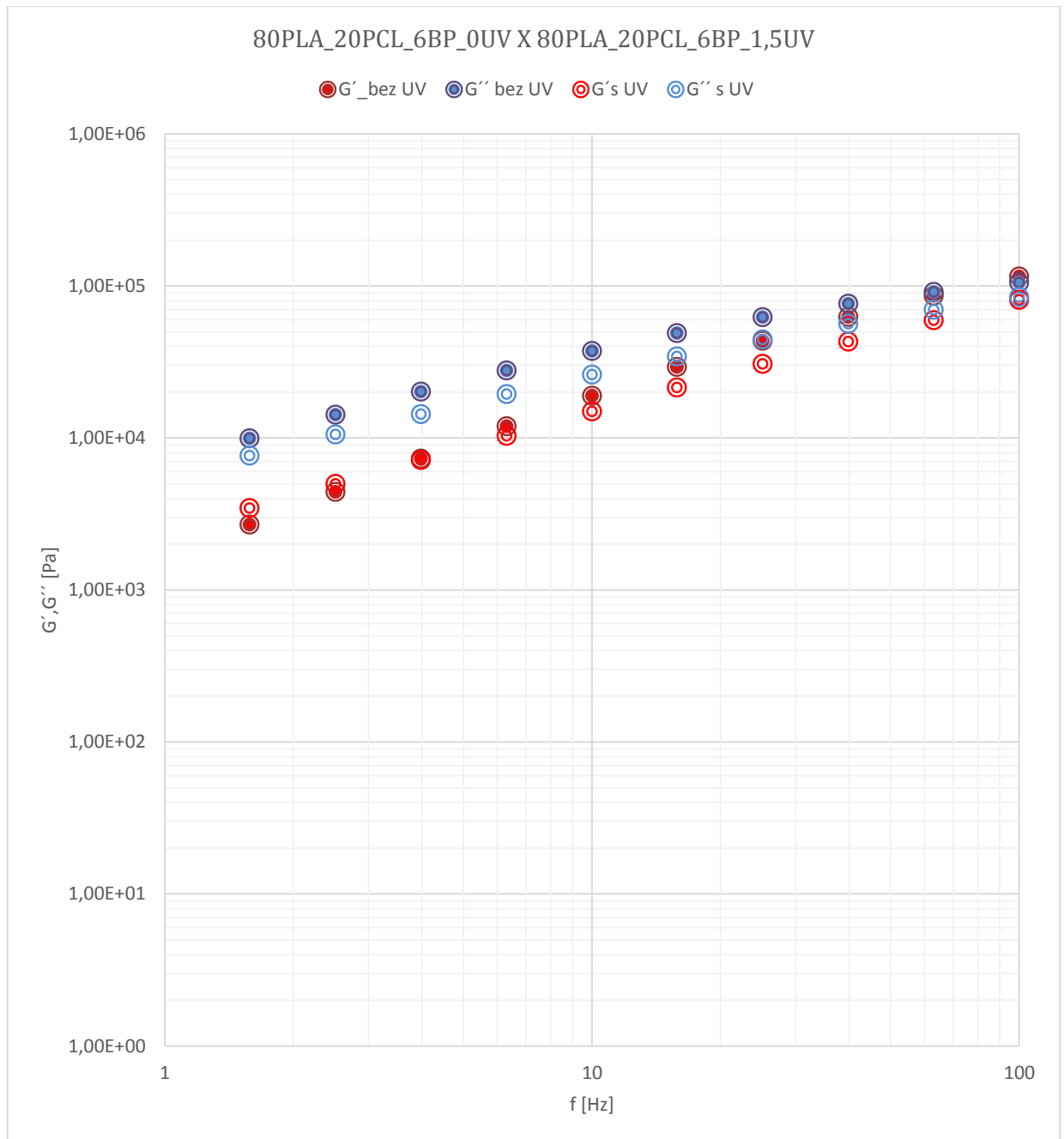
Graf 10: Vzorek o koncentraci 80PLA_20PCL_0BP_0UV X 80PLA_20PC_0BP_1,5UV

Graf č. 11 znázorňuje průběh frekvenční závislosti viskoelastických modulů pro polymerní filmy o koncentracích jednotlivých složek 80 % PLA, 20 % PCL a 3 % BP a to konkrétně pro původní vzorek a vzorek vystavený UV záření po dobu 90 s. Zde je patrné, že po ozáření hodnoty obou složek komplexního viskoelastického poklesly v porovnání s hodnotami pro neozářený vzorek, což naznačuje tomu, že po UV ozáření daného polymerního filmu došlo v tomto k určitým degradačním procesům vlivem přítomnosti fotoaktivního dopantu v daném složení polymerního filmu.



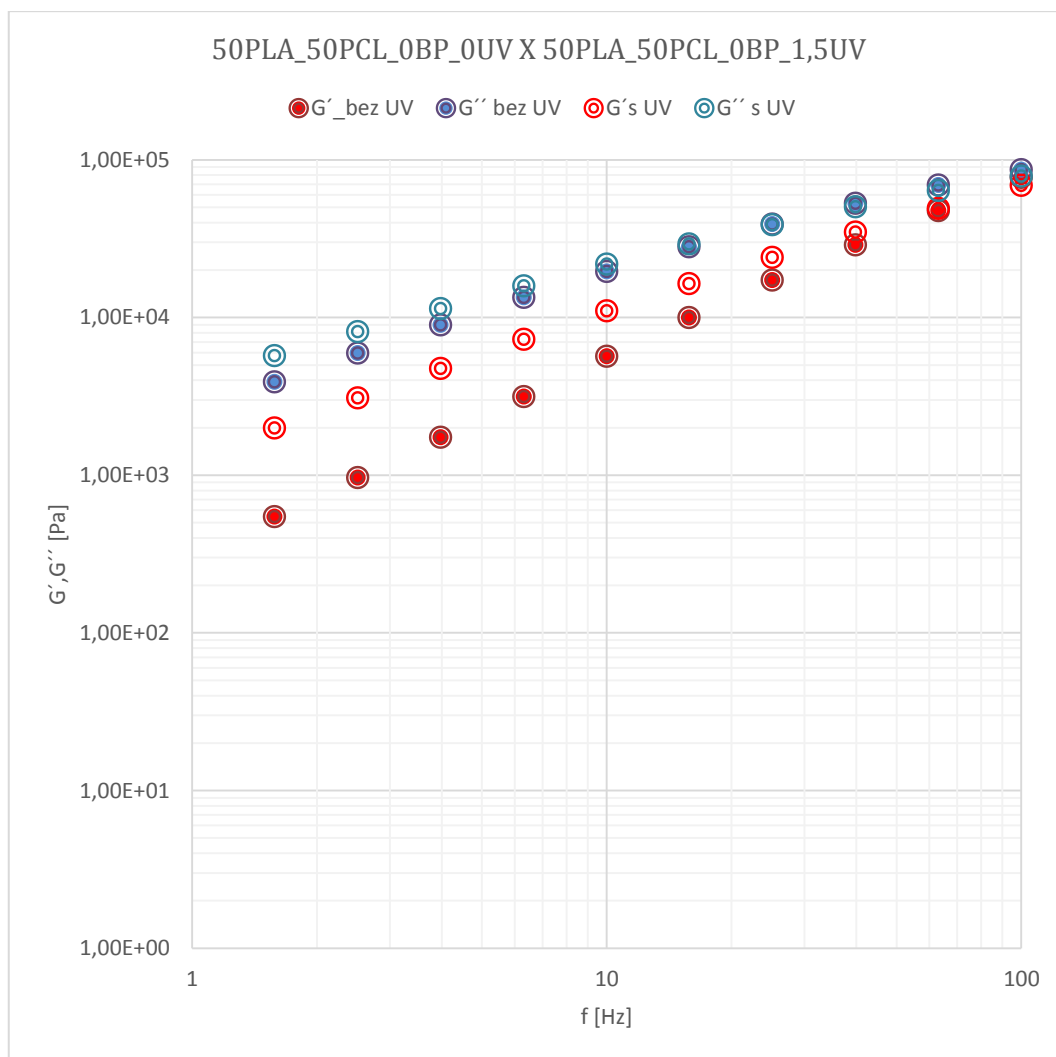
Graf 11: Vzorek o koncentraci 80PLA_20PCL_3BP_0UV X 80PLA_20PC_3BP_1,5UV

Graf č. 12 znázorňuje průběh frekvenční závislosti viskoelastických modulů pro polymerní filmy o koncentracích jednotlivých složek 80 % PLA, 20 % PCL a 6 % BP a to konkrétně pro původní vzorek a vzorek vystavený UV záření po dobu 90 s. Zde zřejmě opět v důsledku přítomnosti fotoaktivního dopantu BP došlo po UV záření vzorku k jeho degradaci.



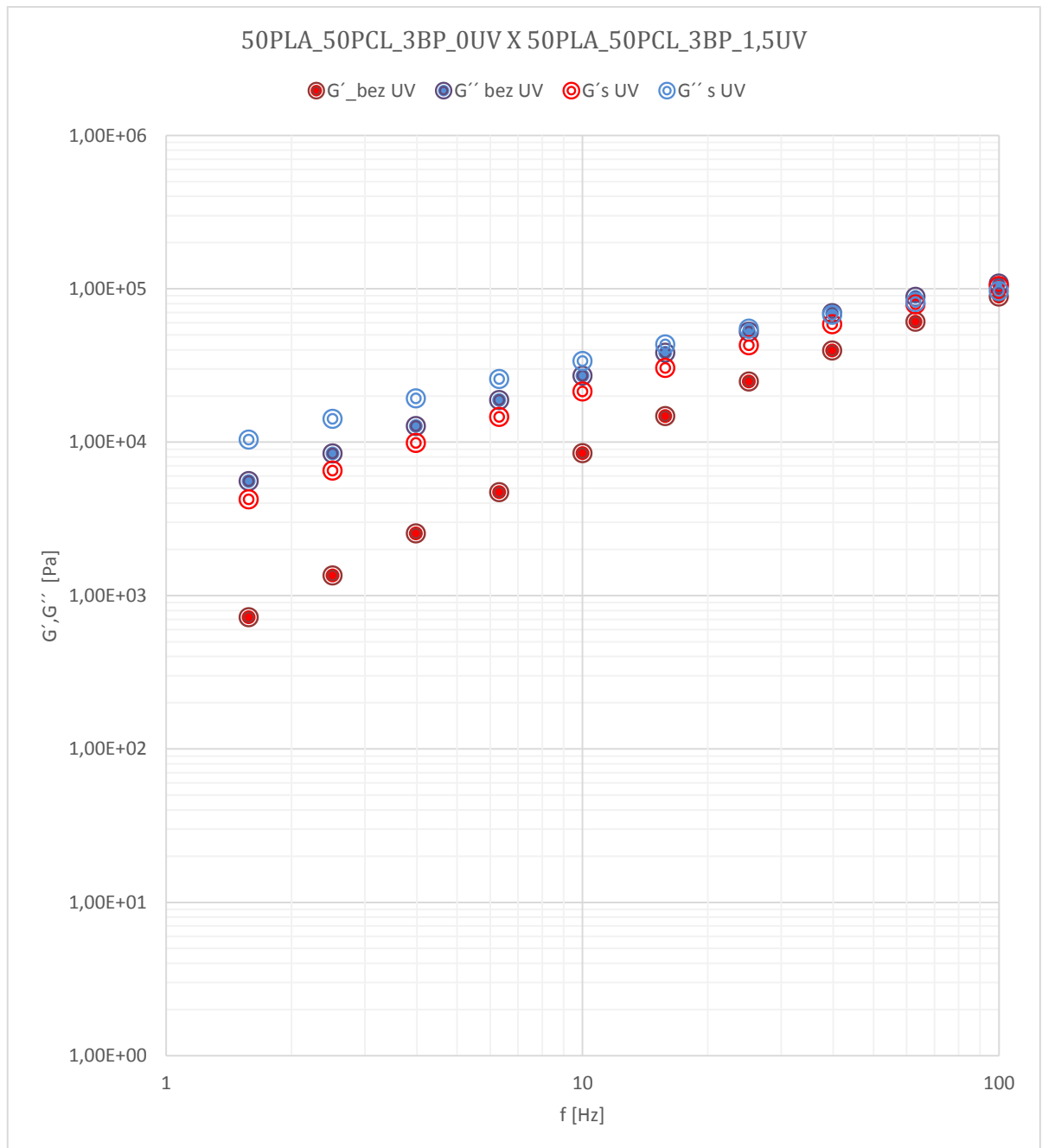
Graf 12: Vzorek o koncentraci 80PLA_20PCL_6BP_0UV X 80PLA_20PC_6BP_1,5UV

Graf č. 13 znázorňuje průběh frekvenční závislosti viskoelastických modulů pro polymerní filmy o koncentracích jednotlivých složek 50 % PLA, 50 % PCL a 0 % BP a to konkrétně pro původní vzorek a vzorek vystavený UV záření po dobu 90 s. Oproti předchozí sadě vzorků se zde změnil poměr jednotlivých polymerních složek, což se projevilo nižší hodnotou G'' v oblasti nízkých frekvencí, jelikož PCL má nižší teplotu tání nežli PLA, a tudíž je celková elastická složka takového systému nižší. Dále lze z tohoto grafu shrnout, že i bez přítomnosti fotoaktivního dopantu BP zde dochází po expozici systému účinkům UV záření k určitému mírnému stupni zesíťování, jelikož hodnoty viskoelastických modulů jsou vyšší, než je tomu u neozářeného vzorku, což je dáno zřejmě vyšší citlivostí PCL vůči UV záření.



Graf 13: Vzorek o koncentraci 50PLA_50PCL_0BP_0UV X 50PLA_50PC_0BP_1,5UV

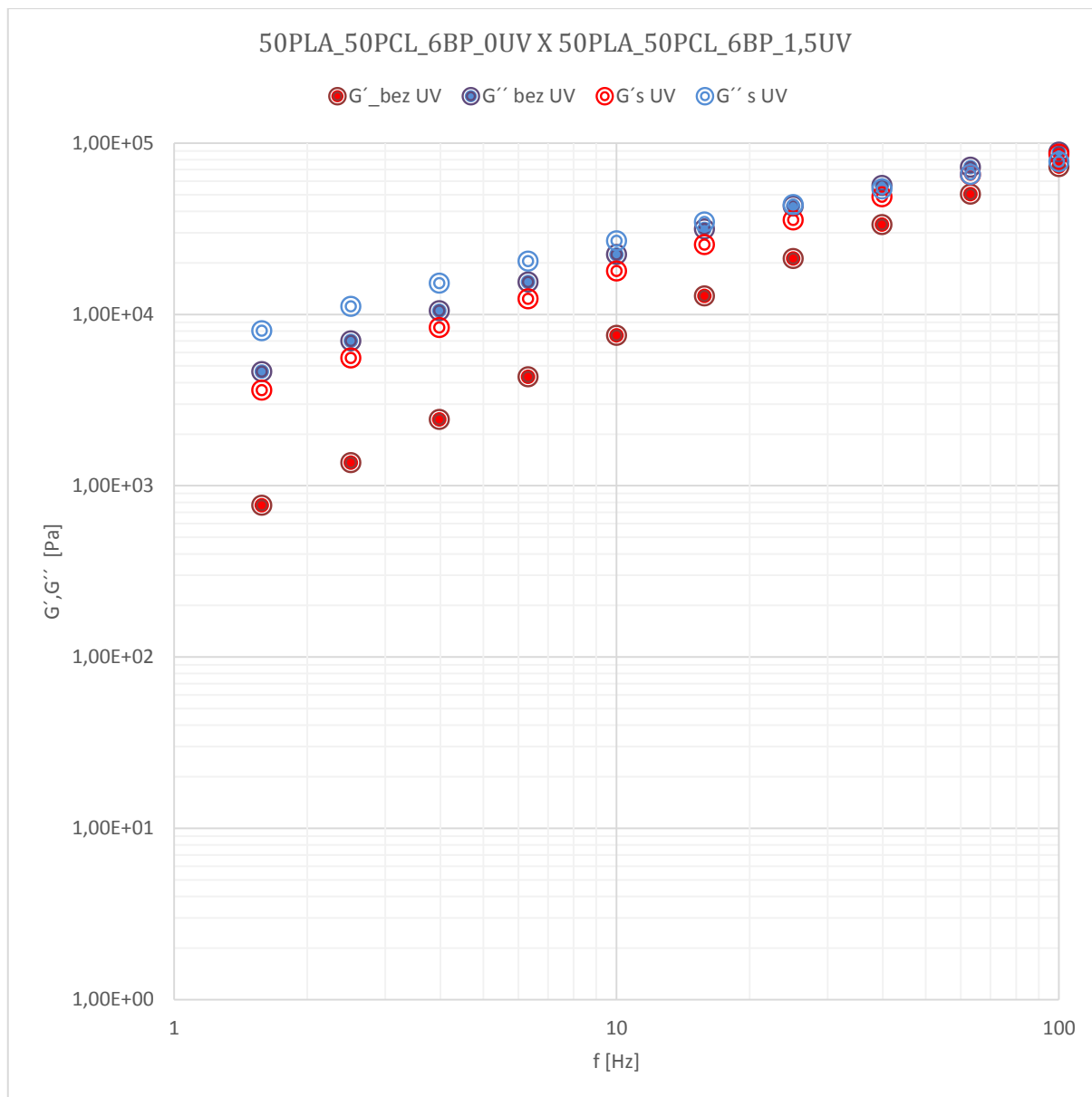
Graf č. 14 znázorňuje průběh frekvenční závislosti viskoelastických modulů pro polymerní filmy o koncentracích jednotlivých složek 50 % PLA, 50 % PCL a 3 % BP a to konkrétně pro původní vzorek a vzorek vystavený UV záření po dobu 90 s. Výraznější přiblížení hodnot G' a G'' ve sledovaném frekvenčním rozsahu po UV ozáření zde indikuje doposud nejvýraznější zesíťování vzorku.



Graf 14: Vzorek o koncentraci 50PLA_50PCL_3BP_0UV X 50PLA_50PC_3BP_1,5UV

Graf č. 15 znázorňuje průběh frekvenční závislosti viskoelastických modulů pro polymerní filmy o koncentracích jednotlivých složek 50 % PLA, 50 % PCL a 6 % BP a to konkrétně

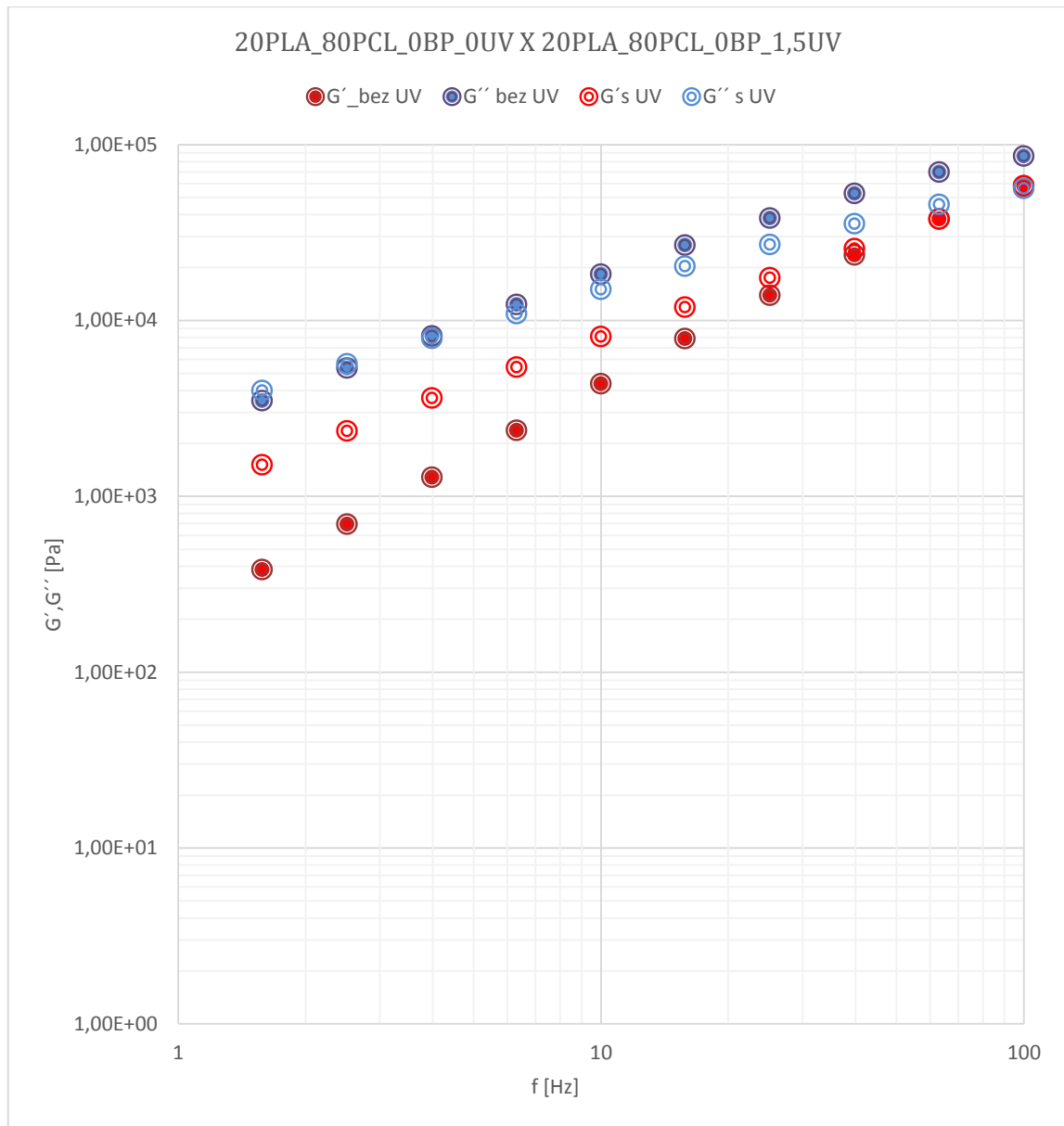
pro původní vzorek a vzorek vystavený UV záření po dobu 90 s. Proběhnuvší síťovací reakce v systému po UV ozáření je patrná z výrazného přiblížení jednotlivých viskoelastických modulů v celém aplikovaném frekvenčním rozsahu v porovnání s neozářeným totožným vzorkem. Vezme-li se v potaz nízká teplota tání PCL v porovnání s aplikovanou v tomto měření, je zřejmé, že systém je již dosti zesíťovaný



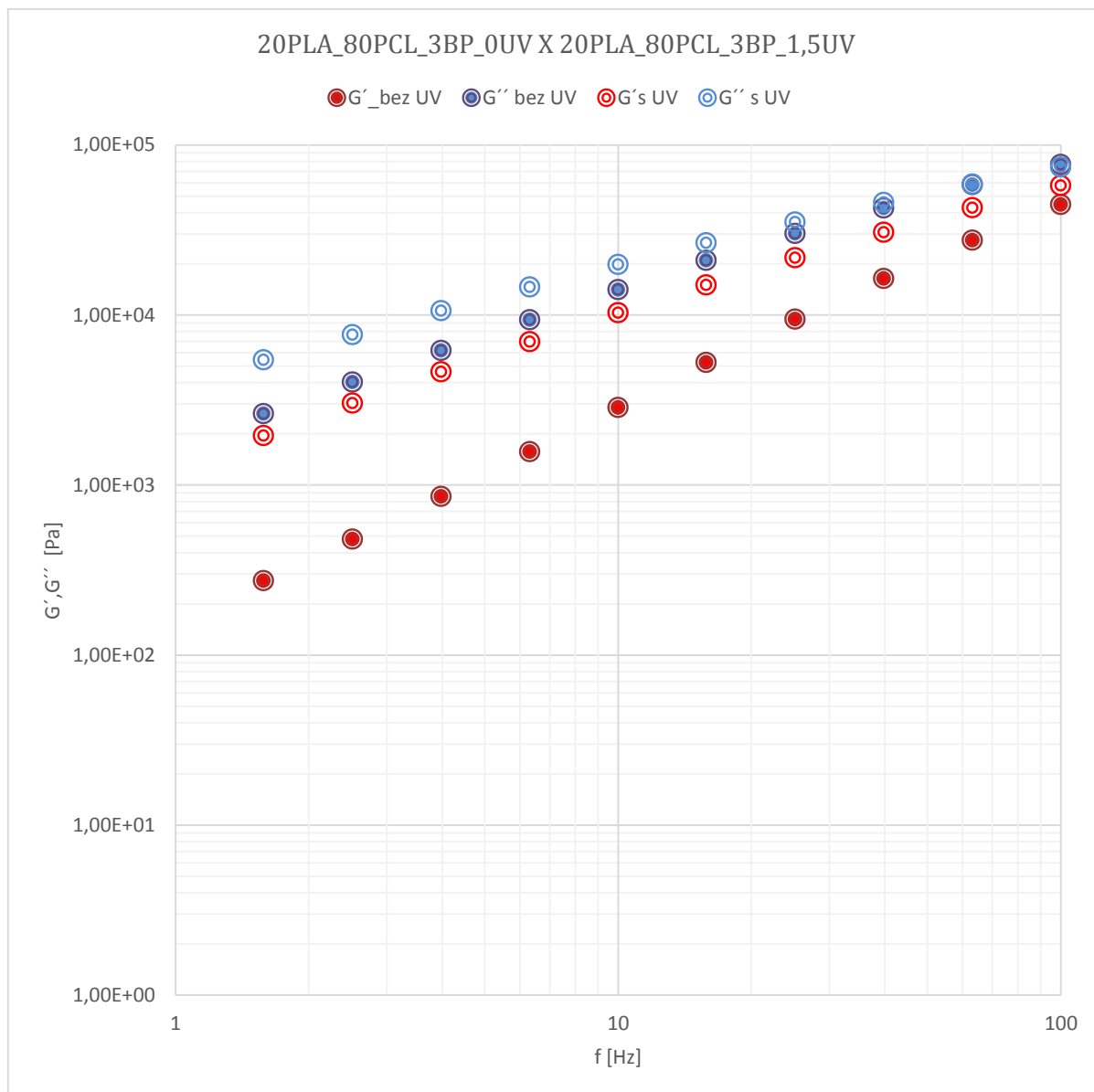
Graf 15: Vzorek o koncentraci 50PLA_50PCL_6BP_0UV X 50PLA_50PC_6BP_1,5UV

Následující grafy (Graf č. 16-18) znázorňují průběhy frekvenčních závislostí viskoelastických modulů pro polymerní filmy o koncentracích jednotlivých složek 20 % PLA a 80 % PCL a postupně narůstající koncentraci fotoaktivního dopantu BP a to konkrétně pro pů-

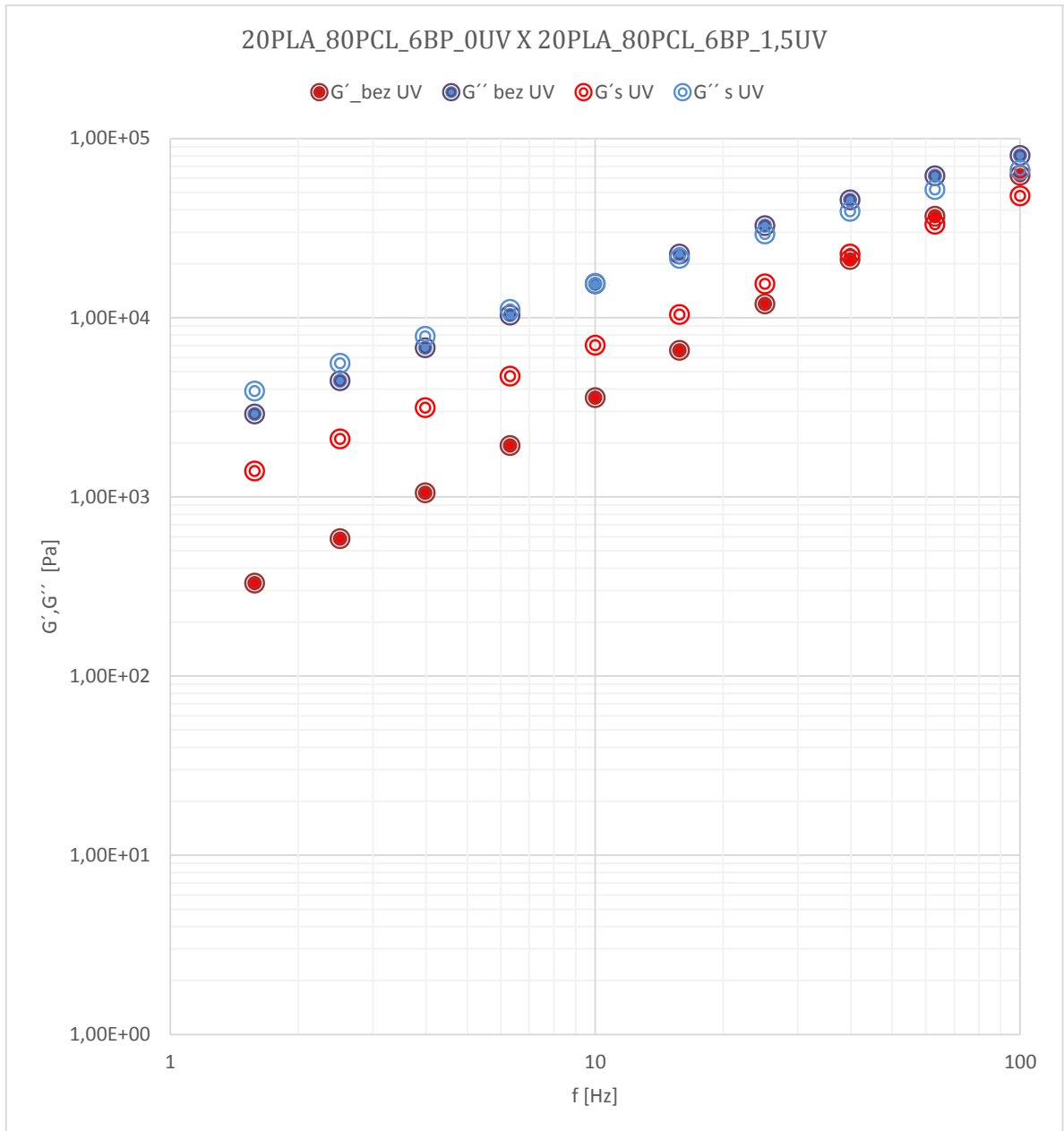
vodní vzorky a vzorky vystavené UV záření po dobu 90 s. Z grafů je patrné, že uvedené systémy obsahují nejvyšší podíl nízkotajícího PCL, jelikož G'' nejvíce dominuje vůči G' ve sledovaném frekvenčním rozsahu ze sledovaných skladem polymerních složek zastoupených v polymerních filmech. Opět je zde patrné, že s narůstající koncentrací fotoaktivního dopantu BP se zvyšuje také zesíťovaný podíl, což potvrzuje výsledky získané z měření GPC (kapitola 10.1).



Graf 16: Vzorek o koncentraci 20PLA_80PCL_0BP_0UV X 20PLA_80PC_0BP_1,5UV



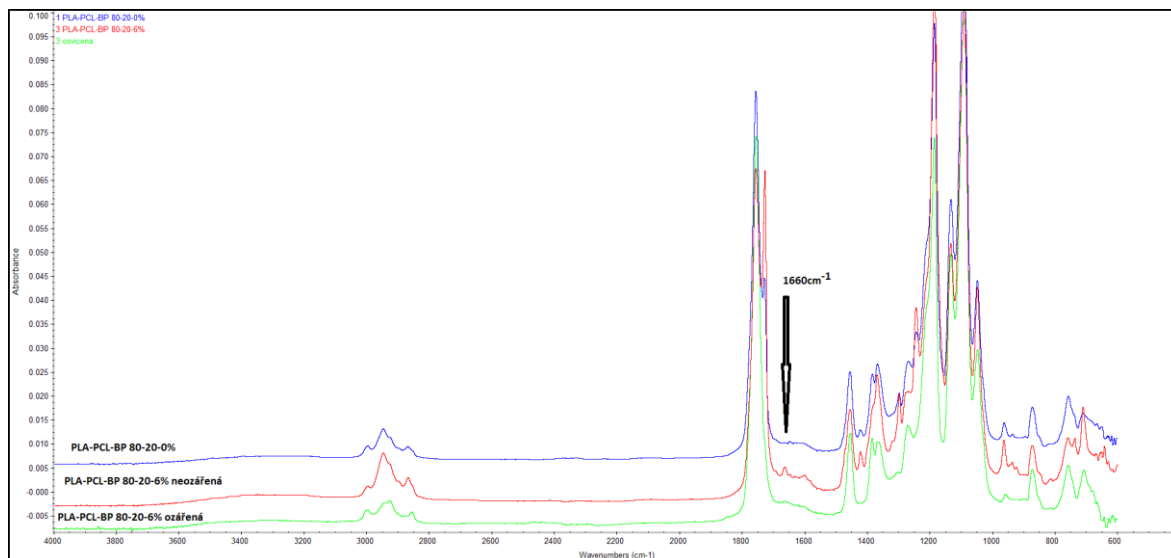
Graf 17: Vzorek o koncentraci 20PLA_80PCL_3BP_0UV X 20PLA_80PC_3BP_1,5UV



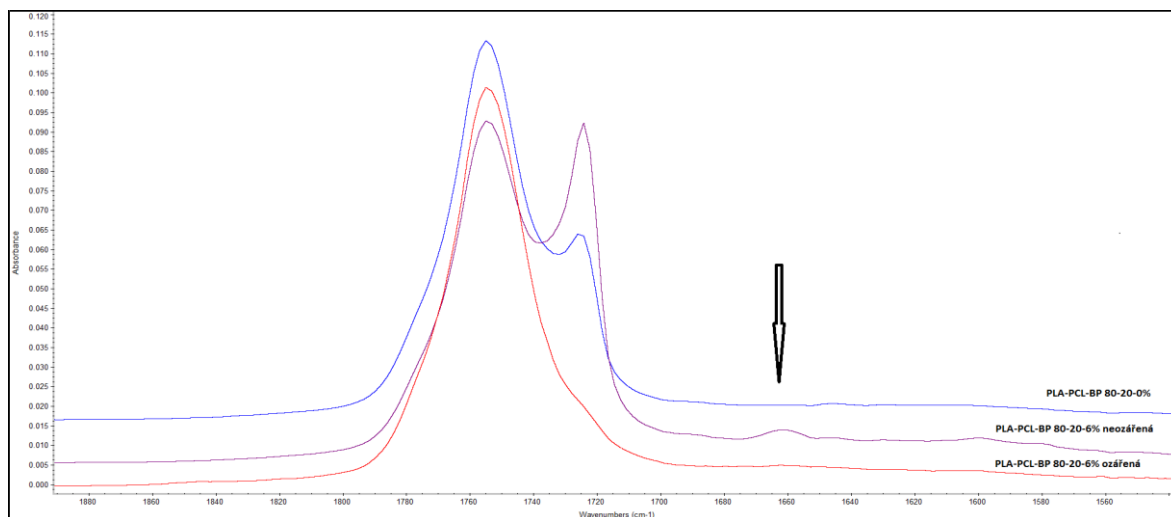
Graf 18: Vzorek o koncentraci 20PLA_80PCL_6BP_0UV X 20PLA_80PC_6BP_1,5UV

10.4 FT – IR spektroskopie

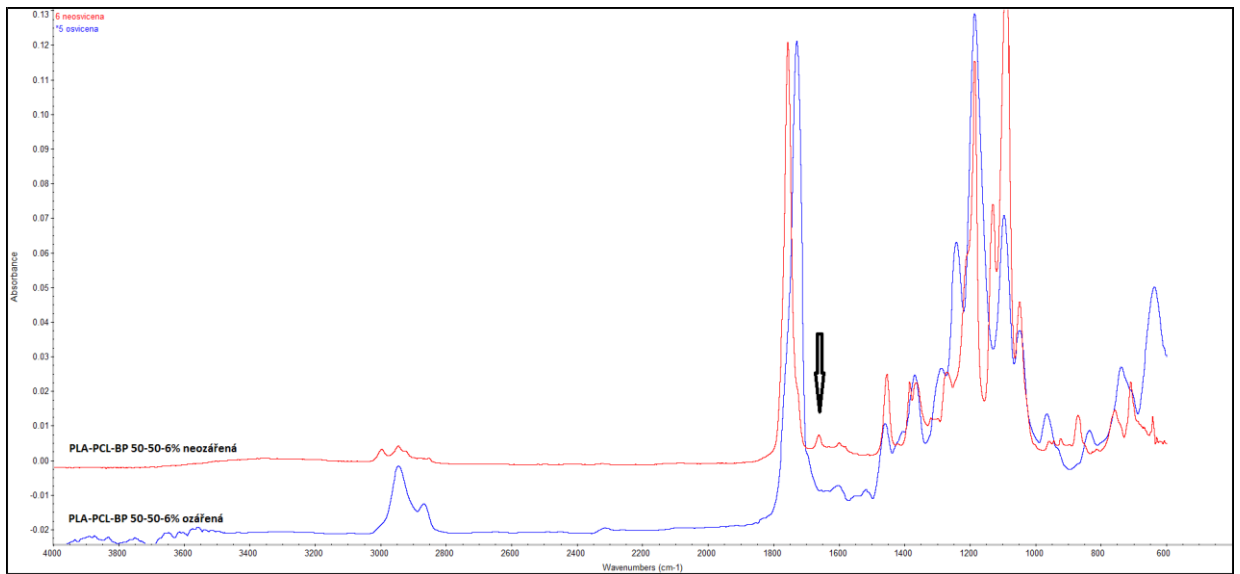
Benzofenon a jeho konsumpce v různých koncentracích PLA s PCL po ozáření byla sledována metodou FT – IR spektroskopie. V jednotlivých grafech je vždy vidět celkový náhled a detail. v grafech je znázorněna šipka nad vlnočtem 1660cm^{-1} , která dokazuje přítomnost benzofenonu ve směsi a po ozáření tento signál zmizí nebo dojde ke snížení jeho intenzity. To je důkazem snižování koncentrace BP v důsledku jeho reakce.



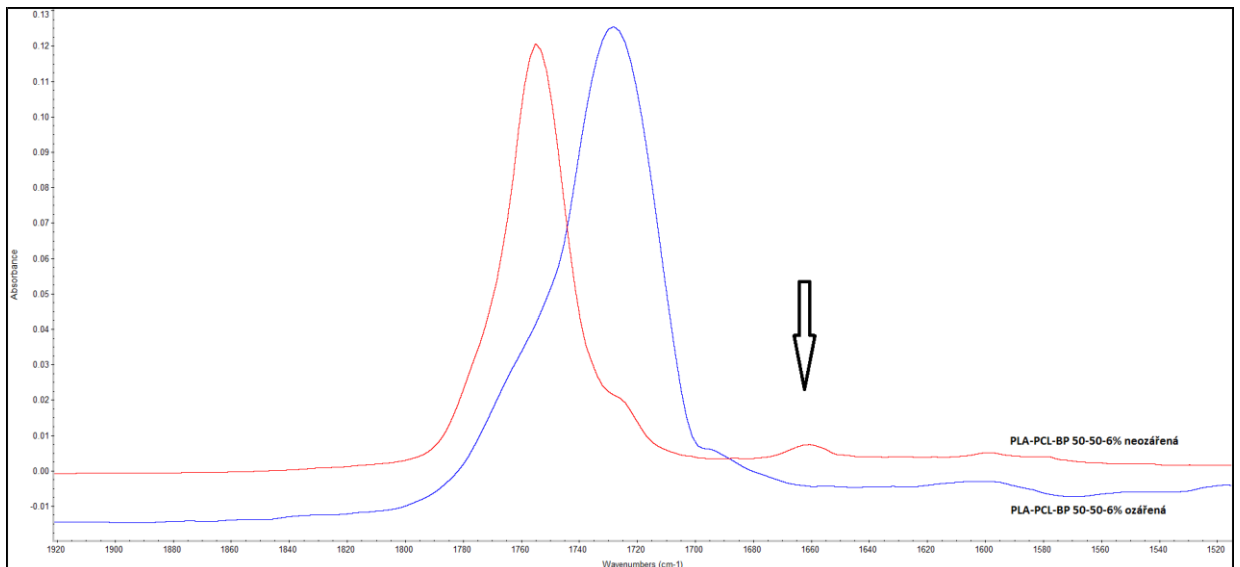
Graf 19: FT-IR spektra pro polymerní film 80PLA_20PCL s 0 % BP a 6 % BP



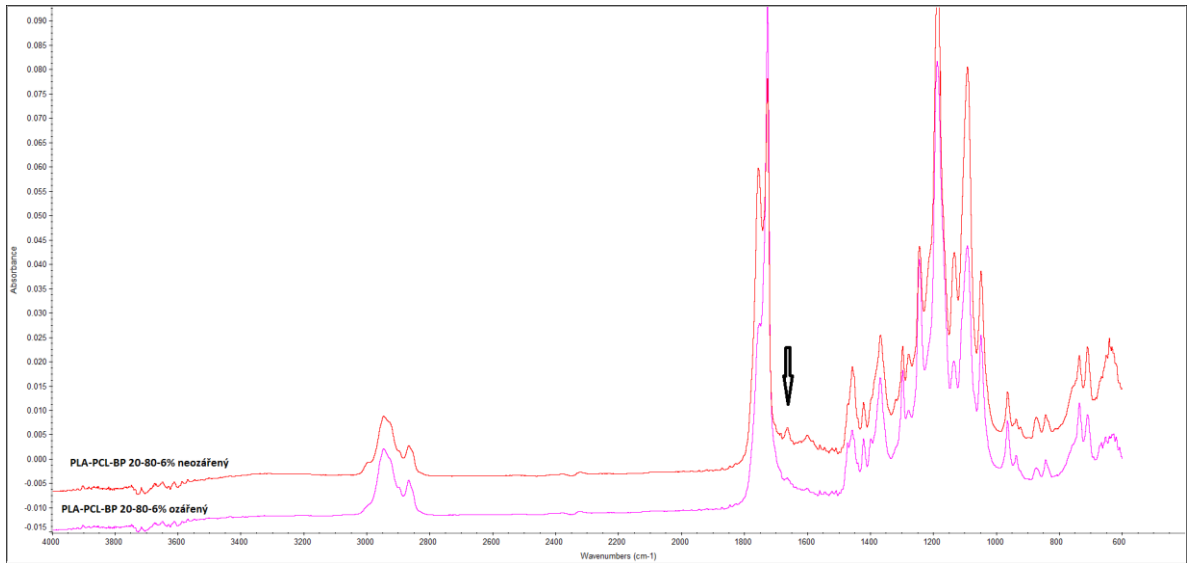
Graf 20: Detail FT-IR spekter pro polymerní film 80PLA_20PCL s 0 % BP a 6 % BP



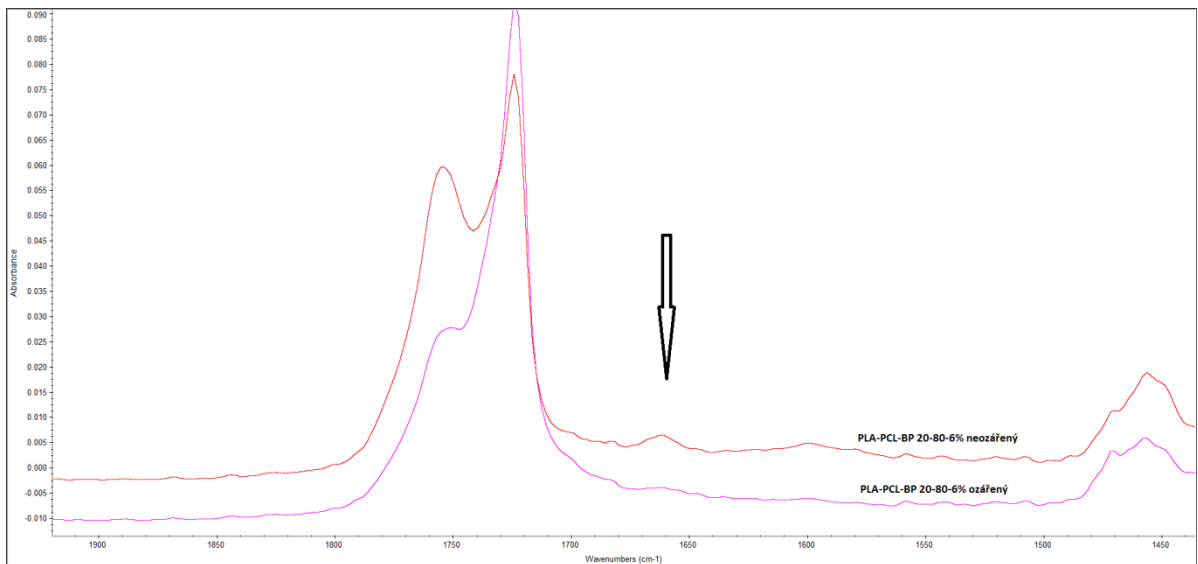
Graf 21: FT-IR data 50_50_6%BP



Graf 22: FT-IR data 50_50_6%BP detail



Graf 23: FT-IR data 20_80_6%BP



Graf 24: FT-IR data 20_80_6%BP detail

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo sledování síťovacích a degradačních procesů u polymerních filmů o různém složení nastávajících po jejich vystavení účinkům UV záření. Byly popsány vlastnosti polymerů, dále pak účinky vnějších činitelů na vlastnosti polymerních řetězců a použité materiály, jako poly (ϵ -kaprolakton), poly (lactic acide) - kyselina polymléčná a fotoaktivní dopant benzofenon.

Tato diplomová práce je založena na přípravě vzorků polymerních filmů z poly (lactic acide), poly(ϵ -kaprolaktanu) na různých bázích koncentrace fotoaktivního dopantu benzofenu. Dále byly vzorky vystaveny UV záření prvně 30 s a poté vzhledem k malé chemické reakci ještě 60 s, posléze byly vzorky testovány na vlastnosti za pomoci metod jako IR a GPC. Rozhodujícím cílem práce je poté pozorovat následky UV ozařování připravených filmů prostřednictvím rotační reometrie v oscilačním režimu a na bázi získaných výsledků zhodnotit, jestli dané systémy účinky UV záření síťují nebo naopak degradují. v první koncentraci 80PLA_20PCL při různých koncentracích fotoaktivního dopantu po UV záření docházelo k degradačním procesům, jak při 3 % tak i 6 % obsahu fotoaktivního dopantu.

Při změněné koncentraci na 50PLA_50PCL oproti předchozí sadě vzorků se zde změnil poměr jednotlivých polymerních složek, což se projevilo nižší hodnotou G'' v oblasti nízkých frekvencí, jelikož PCL má nižší teplotu tání nežli PLA, a tudíž je celková elastická složka takového systému nižší. U přítomnosti fotoaktivního dopantu v této koncentraci dochází k výraznějšímu přiblížení hodnot G' a G'' ve sledovaném frekvenčním rozsahu, po UV ozáření se zde indikuje doposud nejvýraznější zesíťování vzorku a při větším procentu BP je již téměř zesíťován.

Při koncentraci 20PLA_80PCL uvedené systémy obsahují nejvyšší podíl nízkotajícího PCL, což se projevuje nejvýraznější dominancí G'' vůči G' ve sledovaném frekvenčním rozsahu. Je zde patrné, že s narůstající koncentrací fotoaktivního dopantu BP se zvyšuje také zesíťovaný podíl.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] ČERMÁK, Roman. Konstrukční polymery I. Zlín, 2009.
- [2] MAŇAS, Miroslav a Jiří VLČEK. Aplikovaná Reologie. Zlín: Univerzita Tomáše Bati
- [3] Technologie II. Ksp.tul.cz [online]. 2008 [cit. 2017-04-10]. Dostupné z:
http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/obsah.htm
- [4] KLATT, Rudolf. Polyamidové vlákna. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, 1959.
- [5] 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.
- [6] SCHNABEL, W. Polymers and light: Fundamental and technical applications. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2007. ISBN 9783527318667.
- [7] 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.
- [8] DUCHÁČEK, V. Polymery - výroba, vlastnosti, zpracování, použití. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2006. ISBN 80-7080- 617-6.
- [9] Obratník. Cs.wikipedia.org [online]. 2017 [cit.2017-04- 12]. Dostupné z:
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Obratn%C3%ADk>
- [10] Ultrafialové (UV) záření. Optikarium.cz [online]. 2017 [cit. 2017-03-25]. Dostupné z:
<http://www.optikarium.cz/optika-fyzika/ultrafialove-uv-zareni>.
- [11] PECH, Jaroslav. Výroba plastů. Praha: SNTL, 1977. ISBN 04-624- 77.
- [12] ŠTĚPEK, Jiří, Jiří ZELINGER a Antonín KUTA. Technologie zpracování a vlastnosti plastů. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1989. ISBN L16-C3- IV-41/68074
- [13] MLEZIVA, J. a J. ŠŇUPÁREK. Polymery: výroba, struktura,vlastnosti a použití. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920- 72-7.
- [14] Závislost viskozity na procesních a molekulárních parametrech. Ufmi.ft.utb.cz [online]. 3.12.2009[cit.2017-04-14].Dostupné z
http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_03.pdf. UTB ve Zlíně, Fakulta technologická 43.

[15] Základy reologie a reometrie kapalin. Is.muni.cz [online]. 22.9.2006 [cit. 2017-04-12].

Dostupné

z:http://is.muni.cz/el/1431/podzim2006/C5160/um/2457585/2457594/Reologie_a_reometrie_kapalin.pdf.

[16] Stanovení viskozity roztoků. Vscht.cz [online]. 2009 [cit. 2017-04-15]. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuuka/labcv/labor/res_stanoveni_viskozity_roztoku/teorie.htm

[17] SPURNÍK, Vladimír. Technologie plastických hmot: pro 3. ročník odborných učilišť a učňovských škol učební obor plastikář. Praha: SNTL- Nakladatelství technické literatury, 1971.

[18] 3363-97- 1 1,4-Bis(phenylglyoxaloyl)benzene. Chemnet.com [online]. 2013 [cit.2017-04-16]. Dostupné z: <http://www.chemnet.com/cas/cz/3363-97-1/1,4-Bis%28phenylglyoxaloyl%29benzene.html>

[19] Benzil. [Http://en.wikipedia.org](http://en.wikipedia.org) [online]. 2013 [cit. 2017-04-18]. Dostupné z: <http://en.wikipedia.org/wiki/Benzil>

[20] Oscillatory Rheology. Mate.tue.nl [online]. 2009 [cit. 2017-04-24]. Dostupné z: http://www.mate.tue.nl/~wyss/files/Wyss_GIT_Lab_J_2007.pdf

[21] Měření tokových vlastností. UTB Zlín, 2010. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=fyzika_pol

[22] MĚŘENÍ REOLOGICKÝCH VLASTNOSTÍ SILIKONOVÉHO OLEJE. Zlín, 2012. Dostupné z: <http://web.ft.utb.cz/cs/docs/uloha-2.pdf>

[23] Anamet. Anamet.cz [online]. 2011 [cit.2017-04-19]. Dostupné z: http://www.anamet.cz/technika/vytlacny_plastometr_model_mp600.

[24] KRÁLOVÁ, Adéla; KLIMÁNEK, Leo. Zpracování polymerů. Praha : SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1986. 271 s.

[25] ČSN EN ISO 1133. Plasty - Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů. ČR: Český normalizační institut, 2006.

[26] POLANSKÝ, Radek. Viskoelastické chování reaktoplastických kompozitních materiálů při mechanickém zatížení. 2010.UTB ve Zlíně, Fakulta technologická 44

- [27] KUCHARCZYK, Pavel. Příprava a modifikace biodegradabilních polyesterů pro medicínální aplikace. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2009, 90 s. Dostupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/27267>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Centrum polymerních materiálů. Vedoucí práce Sedlařík, Vladimír.
- [28] SIEGEL, Hardo a Manfred EGGERSDORFER. Ketones. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000 [cit. 2017-04- 22]. DOI: 10.1002/14356007.a15_077. ISBN 9783527306732. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a15_077
- [29] SPURNÍK, Vladimír. Technologie plastických hmot pro 3. ročník odborných učilišť a učňovských škol: učební obor plastikář. 3., přeprac. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1971, 91 s., obr. příl. Řada chemické literatury.
- [30] Stanovení viskozity roztoků. Vscht.cz. 2009. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_stanoveni_viskozity_roztoku/teorie.htm [online]. b.r. [cit. 2017-04- 25].
- [31] Rheology. Wee-solve.de [online]. b.r. [cit. 2017-04- 26]. Dostupné z: <http://www.wee-solve.de/English/Rheologie/index.htm> UTB ve Zlíně, Fakulta technologická.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

E	Modul pevnosti tahu.
GBS	Význam třetí zkratky.
GPC	Gelová permeační chromatografie.
PA6	Polykaprolaktam.
PBI	Polybenzimidazol.
PCL	Polyε -kaprolakton.
PE	Polyethylen.
PEI	Polyethyleuimin.
PETP	Polyetylglykoltereftalát.
PF	Fenolformaldehydové hmoty.
PLA	Kyselina polymléčná
PMMA	Polymethylmethakrylát.
POM	Polyoxymethylen.
PP	Polypropylen.
PPS	Polyphenylsulfid.
PS	Polystyren.
PSU	Polysulfon.
PVA	Polyvinylalkohol.
PVC	Polyvinylchlorid.
UF	Močovinoformaldehydové hmoty.
UV	Ultrafialové záření.
M_r	Molekulová hmotnost.
T_m	Bod tání.

T_g	Teplota skelného bodu.
λ	Vlnová délka.
\mathcal{E}	Polymer.
v	Rychlost.
τ	Tečné napětí.
η	Dynamická viskozita.
T_k	Mez toku.
G^*	Dynamický smykový modul pružnosti.
G'	Elastický modul.
G''	Viskózní modul.
σ_0	Amplituda napětí.
ε_0	Amplituda deformace.
σ	Fázový posun mezi amplitudami.
r	Poloměr.
F	Síla.
Υ	Smyková deformace.
S	Plocha vnitřního válce.
ω	Rychlost rotace kužele.
f	Frekvence.

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1: Dělení polymerů</i>	13
<i>Obrázek 2: Lineární polymer</i>	14
<i>Obrázek 3: Rozvětvený polymer</i>	15
<i>Obrázek 4: Zesíťovaný polymer</i>	16
<i>Obrázek 5: Rozdělení polymerů</i>	17
<i>Obrázek 6: Diagram tepelné stability [13]</i>	19
<i>Obrázek 7: Rozdělení UV záření</i>	21
<i>Obrázek 8: Vzorec poly (ϵ-kaprolaktonu)</i>	25
<i>Obrázek 9: Struktura kyseliny polymléčné</i>	26
<i>Obrázek 10: Strukturální vzorec benzofenonu</i>	27
<i>Obrázek 11: Vlastnosti benzofenonu</i>	27
<i>Obrázek 12: Viskoelastická</i>	31
<i>Obrázek 13: Geometrie válec- válec</i>	32
<i>Obrázek 14: Geometrie kužel - deska</i>	33
<i>Obrázek 15: Geometrie deska - deska</i>	34
<i>Obrázek 16: Schéma gelové permeační chromatografie</i>	35
<i>Obrázek 17: Spectramat Ivoclar AG, Schaan</i>	41
<i>Obrázek 18: Agilent HT - GPC 220</i>	41
<i>Obrázek 19: Anton Paar – Modular Compact Rheometer MCR 502</i>	42
<i>Obrázek 20: Přístroj Spectrometeres Nicolet Impact</i>	43

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Seznam polymerních směsí</i>	<i>40</i>
<i>Tabulka 2: GPC data pro neozářené vzorky</i>	<i>44</i>
<i>Tabulka 3: GPC data pro vzorky ozářené po dobu 30s.....</i>	<i>45</i>
<i>Tabulka 4: GPC data pro vzorky ozářené po dobu 90s.....</i>	<i>45</i>

SEZNAM GRAFŮ

<i>Graf 1: GPC záznam pro vzorek 80 PLA + 20 PCL + 0 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (1A), 30 s (1B) a 90 s (1B 2).</i>	46
<i>Graf 2: GPC záznam pro vzorek 80 PLA + 20 PCL + 3 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (2A), 30 s (2B) a 90 s (2B 2).</i>	46
<i>Graf 3: GPC záznam pro vzorek 80 PLA + 20 PCL + 6 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (3A), 30 s (3B) a 90 s (3B 2).</i>	47
<i>Graf 4: GPC záznam pro vzorek 50 PLA + 50 PCL + 0 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (4A), 30 s (4B) a 90 s (4B 2).</i>	47
<i>Graf 5: GPC záznam pro vzorek 50 PLA + 50 PCL + 3 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (5A), 30 s (5B) a 90 s (5B 2).</i>	48
<i>Graf 6: GPC záznam pro vzorek 50 PLA + 50 PCL + 6 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (6A), 30 s (6B) a 90 s (6B 2).</i>	48
<i>Graf 7: GPC záznam pro vzorek 20 PLA + 80 PCL + 0 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (7A), 30 s (7B) a 90 s (7B 2).</i>	48
<i>Graf 8: GPC záznam pro vzorek 20 PLA + 80 PCL + 3 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (8A), 30 s (8B) a 90 s (8B 2).</i>	49
<i>Graf 9: GPC záznam pro vzorek 20 PLA + 20 PCL + 6 % BP pro dobu UV osvitů 0 s (9A), 30 s (9B) a 90 s (9B 2).</i>	49
<i>Graf 10: Vzorek o koncentraci 80PLA_20PCL_0BP_0UV X 80PLA_20PC_0BP_1,5UV</i>	51
<i>Graf 11: Vzorek o koncentraci 80PLA_20PCL_3BP_0UV X 80PLA_20PC_3BP_1,5UV</i>	52
<i>Graf 12: Vzorek o koncentraci 80PLA_20PCL_6BP_0UV X 80PLA_20PC_6BP_1,5UV</i>	53
<i>Graf 13: Vzorek o koncentraci 50PLA_50PCL_0BP_0UV X 50PLA_50PC_0BP_1,5UV</i>	54
<i>Graf 14: Vzorek o koncentraci 50PLA_50PCL_3BP_0UV X 50PLA_50PC_3BP_1,5UV</i>	55
<i>Graf 15: Vzorek o koncentraci 50PLA_50PCL_6BP_0UV X 50PLA_50PC_6BP_1,5UV</i>	56
<i>Graf 16: Vzorek o koncentraci 20PLA_80PCL_0BP_0UV X 20PLA_80PC_0BP_1,5UV</i>	57

<i>Graf 17: Vzorek o koncentraci 20PLA_80PCL_3BP_0UV X</i>	
<i>20PLA_80PC_3BP_1,5UV</i>	58
<i>Graf 18: Vzorek o koncentraci 20PLA_80PCL_6BP_0UV X</i>	
<i>20PLA_80PC_6BP_1,5UV</i>	59
<i>Graf 19: FT-IR data 80_20_0%_6%BP</i>	60
<i>Graf 20: FT-IR data 80_20_0%_6%BP_detail</i>	60
<i>Graf 21: FT-IR data 50_50_6%BP</i>	61
<i>Graf 22: FT-IR data 50_50_6%BP_detail</i>	61
<i>Graf 23: FT-IR data 20_80_6%BP</i>	62
<i>Graf 24: FT-IR data 20_80_6%BP_detail</i>	62

