

UV stabilizace polyolefinů

Adam Pospíšil

Bakalářská práce

2018



Univerzita Tomáše Bati ve Zlín
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Adam Pospíšil**
Osobní číslo: **T14179**
Studijní program: **B2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Polymerní materiály a technologie**
Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **UV stabilizace polyolefinů**

Zásady pro vypracování:

U polyolefinů, které jsou dlouhodobě vystaveny ultrafialovému (UV) záření (především při venkovních aplikacích) je UV degradace i přes absenci dvojných vazeb v hlavním řetězci jedním z hlavních faktorů stojících za změnou vlastností daného materiálu (žloutnutí, barevné změny, ztráta lesku, zhoršení mechanických vlastností atd.). Práce představí různé možnosti stabilizace polyolefinů vůči UV záření na bázi zamezení nebo přerušování degradačního procesu. Dále se bude věnovat možným způsobům testování a hodnocení UV stability výrobků.

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

M. Tolinski, Additives for Polyolefines: Getting the Most Out of Polypropylene, Polyethylene and TPO. Elsevier Inc., 2009, ISBN: 978-0-81-552051-1

J. Murphy, Additives for plastics handbooks. Elsevier Science Ltd. 2001, ISBN: 1856173704

H. Qin, et al., Photo-oxidative degradation of polyethylene/montmorillonite nanocomposite. Polymer Degradation and Stability, 2003, 81, 497-500

A. P. Kumar, et al., Nanoscale particles for polymer degradation and stabilization Trends and future perspectives. Progress in Polymer Science, 2009, 34, 479-515

J. H. Botkin, Light stabilization of polypropylene: an independent perspective. (conference proceedings), International Polyolefins, Society of Plastics Engineers, 2007

P. Gijssman, New Synergists for Hindered Amine Light Stabilizers. Polymer 2002, 43, 1573-1579

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Martina Polášková, Ph.D.

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce:

2. ledna 2018

Termín odevzdání bakalářské práce:

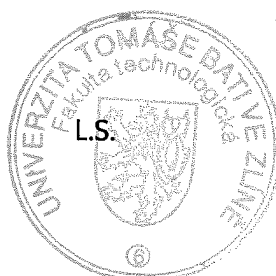
18. května 2018

Ve Zlíně dne 1. března 2018



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.

děkan



doc. Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.

ředitel ústavu

Příjmení a jméno: POSPIŠIL ADAM

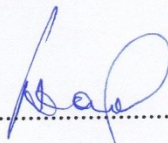
Obor: POLYM. MAT. A TECH.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 15.5.2018



.....

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 vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

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

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

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo 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

Bakalářská práce shrnuje možnosti stabilizace polyolefinů, především pak možnosti stabilizace polyolefinů vůči ultrafialovému záření. Polyolefiny jsou totiž velmi náchylné na působení povětrnostních vlivů, jako je ozařování denním světlem, v jehož spektru je i ultrafialové záření, nebo také vlivy teploty, vlhkosti a působení kyslíku. Tyto vlivy nastartují degradační procesy, které mění vlastnosti polyolefinů k horšímu. Bez správných stabilizátorů by neměli výrobky z polyolefinů, tak dlouhou životnost jak ji známe dnes.

Klíčová slova: polyolefiny, degradace, fotooxidace, stabilizace, UV absorbéry, HALS

ABSTRACT

This bachelor thesis summarizes the possibilities of polyolefins stabilization and especially the possibility of stabilizing polyolefins against ultraviolet radiation. Polyolefins are very prone to weather conditions, such as daylight with ultraviolet radiation, or also temperature, humidity, and oxygen effects. These effects start degradation processes that change properties of polyolefins to the worse. Without the right stabilizers, there would be no polyolefin products, as we know them today.

Keywords: polyolefins, degradation, photo-oxidation, stabilization, UV absorbers, HALS

Rád bych touto cestou poděkoval své vedoucí práce Ing. Martině Poláškové, Ph.D. za její odborné vedení, cenné rady a hlavně spoustu trpělivosti při opravování této práce.

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

OBSAH

ÚVOD	4
1 POLYOLEFINY	5
1.1 POLYETYLEN.....	7
1.1.1 HD-PE.....	8
1.1.2 LD-PE.....	9
1.1.3 LLD-PE.....	10
1.2 DŮLEŽITÉ KOPOLYMERY ETYLENU.....	10
1.2.1 EVA.....	11
1.2.2 EPM, EPDM.....	11
1.2.3 EAA, EMAA.....	12
1.3 POLYPROPYLEN.....	12
1.4 POLY-1-BUTEN.....	15
1.5 POLY-4-METYL-1-PENTEN (PMP).....	16
2 DEGRADACE	17
2.1 TERMOOXIDAČNÍ (TEPELNÁ) DEGRADACE.....	18
2.2 FOTOOXIDAČNÍ DEGRADACE.....	19
2.3 MECHANICKÁ DEGRADACE.....	21
3 STABILIZACE	22
3.1 ANTIOXIDANTY.....	22
3.1.1 Desaktivátory hydroperoxidů.....	23
3.1.2 Lapače radikálů.....	23
3.2 ANTIRADIANTY.....	25
3.3 RETARDÉRY HOŘENÍ.....	25
3.3.1 Fosforové retardéry.....	26
3.3.2 Halogenové retardéry.....	27
3.3.3 Synergické směsi.....	28
3.4 DEAKTIVÁTORY KOVŮ.....	29
4 UV STABILIZACE POLYOLEFINŮ	30
4.1 UV ABSORBÉRY.....	31
4.2 ZHÁŠEČE.....	31
4.3 LAPAČE RADIKÁLŮ.....	32
4.4 DESAKTIVÁTORY HYDROPEROXIDŮ.....	34
5 ZPŮSOBY TESTOVÁNÍ UV STABILITY VÝROBKŮ	35
5.1 ZKOUŠKA PŘIROZENÉHO STÁRNUTÍ.....	35
5.1.1 Zkouška přirozeného stárnutí na Floridě a v Arizoně.....	36
5.2 ZKOUŠKA STÁRNUTÍ POMOCÍ PŘÍSTROJŮ.....	38
5.2.1 Veterometr.....	38
5.2.2 Xenotest.....	39

5.2.3 UV test	41
ZÁVĚR	43
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	44
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	47
SEZNAM OBRÁZKŮ	48
SEZNAM TABULEK.....	50

ÚVOD

Skupinu polyolefiny řadíme mezi termoplasty. Mezi tuto skupinu plastů řadíme mimo polyolefinů ještě například polystyreny, polyamidy, polykarbonáty, polyacetáty, polyestery, či fluoroplasty a vinylové plasty.

Polyolefiny jsou však nejpočetnější skupinou průmyslově vyráběných plastů na světě. Je to dáno jejich cenovou dostupností, jednoduchou zpracovatelností a mnohostranným využitím. Mezi ty nejznámější a zároveň nejrozšířenější patří dnes už všudypřítomný polyetylen a polypropylen.

Stejně jako ostatní termoplasty, jsou i polyolefiny velmi náchylné ke stárnutí na povětrnosti. To znamená, že pokud takové polyolefiny vystavíme působení deště, slunce, proudění vzduchu, či změnám teploty, začnou během několika měsíců, či let ztrácet své vlastnosti jako je lesk, průhlednost, barva a také mechanické vlastnosti jako například pevnost.

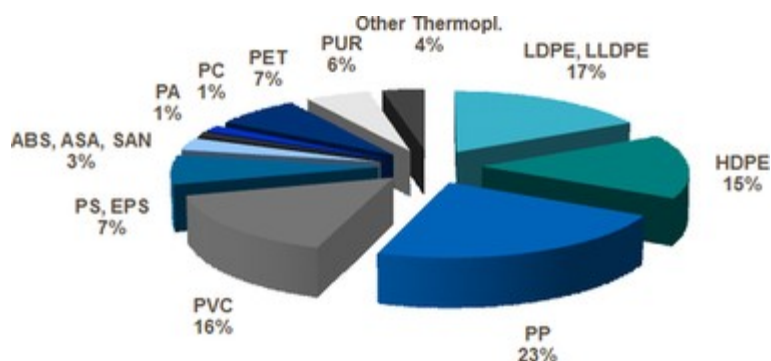
Nejvíce náchylné jsou polyolefiny na UV záření, které je součástí spektra slunečních paprsků. Dopadající elektromagnetické sluneční záření na povrch polyolefinů způsobuje absorpci fotonů, které předávají molekulám velkou energii, která stačí k roztržení jednoduchých vazeb C-C nebo C-H. Následně vznikají radikály, které za pomoci kyslíku, zahájí řetězovou oxidaci, což vede k rozrušení celého řetězce polyolefinu a tím ke změně vlastností.

Naštěstí jsou způsoby, jak zabránit degradačním procesům, a zpomalit tak stárnutí polyolefinů. Jinak by je nebylo v současné době možné používat v takovém rozsahu. Hlavním tématem této práce tedy bude zjištění, jaké jsou v současné době možnosti stabilizace polyolefinů, především stabilizace vůči UV záření.

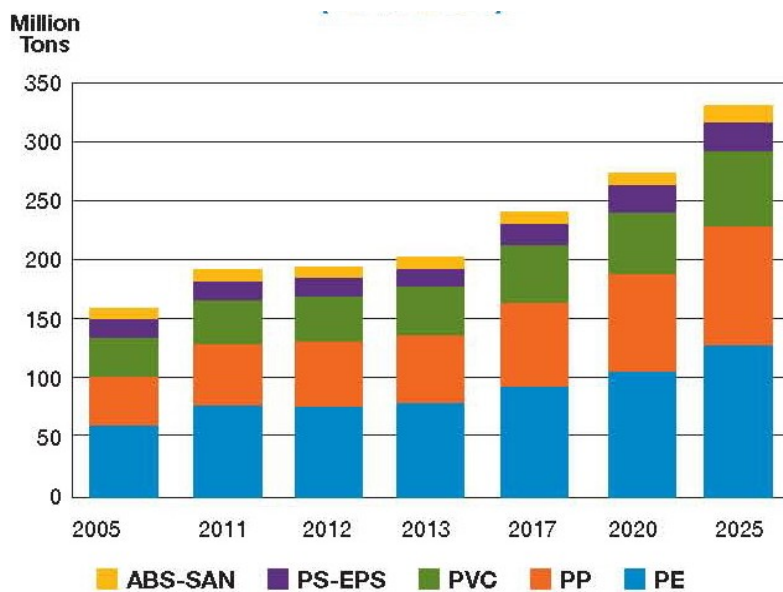
Závěrem této práce jsou okrajově rozebrány také možnosti testování polyolefinů a jejich UV stability vůči povětrnostním podmínkám.

1 POLYOLEFINY

Polyolefiny nebo také polyalkeny, jsou jednou z nejdůležitějších skupin v rámci polymerů. Jejich průmyslová výroba totiž tvoří více než 50% všech syntetických plastů, neboli průmyslově vyráběných, jak dokazuje obrázek č. 1 světové spotřeby plastů z roku 2014. To je dáno jejich výbornými vlastnostmi, které si našli uplatnění v mnoha odvětvích, také jejich nízkou cenou a jednoduchou výrobou. Navíc by se tento trend neměl měnit ani v příštích několika letech. A jejich světová spotřeba, bude stejně jako i u jiných komoditních plastů dokonce neustále strmě stoupat, jak předpokládá společnost ISIC dle obrázku č. 2, kde jsou polyolefiny zastoupeny polyetylenem (PE) a polypropylenem (PP), stejně jako na obrázku č. 1. [2, 7, 12]



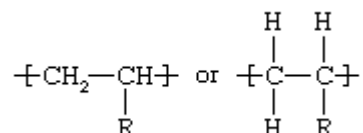
Obrázek 1. Světová spotřeba plastů v roce 2014. (Plastics Europe) [7]



Obrázek 2. Světová spotřeba komoditních plastů v období 2005 až 2025 (ICIS) [4]

Olefiny neboli alkeny (uhlovodíky s dvojnou vazbou), které jsou potřeba k výrobě polyolefinů, získáváme převážně krakováním zemního plynu, nebo rektifikací ropy.

Jejich strukturní vzorec je zobrazen na obrázku č. 3, kdy za –R můžeme dosadit monomery **α -olefinů**



Obrázek 3. *Obecný strukturní vzorec polyolefinů* [8]

Polyolefiny jsou hojně rozšířené hlavně díky svým výborným vlastnostem. Jsou to pevné a tuhé látky, které se liší především v hustotě, která se pohybuje od 0,80 g/cm³ až 0,970 g/cm³. Tudíž je patrné, že polyolefiny plavou na vodě. Jejich teplota použití je od -50 °C až do 140 °C. Jsou odolné vůči olejům, alkoholům, vodě a organickým rozpouštědům. Polyolefiny se snadno zpracovávají a vyrábí se především iontovou, nebo radikálovou polymerací za zvýšené teploty a tlaku. Způsob jejich výroby ale může také ovlivňovat jejich konečné vlastnosti jako je tomu např. u polyetyleny. [1, 2, 4]

Hlavní nevýhodou polyolefinů je jejich špatná odolnost vůči povětrnostnímu stárnutí. Vlivem slunečního záření, tepla, kyslíku, proudění vzduchu anebo i deště začínají polyolefiny stárnout, neboli měnit své vlastnosti k horšímu. Tento jev nazýváme degradace a nepostihuje pouze polyolefiny, nýbrž takřka všechny polymery. Polyolefiny patří však mezi ty polymery, které jsou k této degradaci nejvíce náchylné. Největším vlivem na degradaci pak má záření ultrafialové. [22, 23, 36]

Polyolefiny krystalizují až do 90 % stupně krystalinity a čím je nižší je stupeň krystalinity, tím je polyolefin náchylnější k degradaci, protože ta probíhá převážně v amorfni fázi.

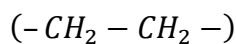
V nejhojnější míře jsou polyolefiny zastoupeny polyetylenem (PE) a polypropylenem (PP). Mezi další důležité polyolefiny řadíme např. poly-1-buten (PB), poly-4-methyl-1-penten (PMP) a také kopolymery PE. Jejich souhrnnou charakteristiku udává tabulka č. 1. [2, 12]

Tabulka 1. Charakteristika nejvýznamnějších polyolefinů. [2]

Polyolefin		Krystalinita %	Hustota g cm ⁻³	Teplota tání °C	Modul E MPa	Pevnost v tahu MPa
polyethylen lineární	[—CH ₂ —CH ₂ —] _n	65 až 95	0,954 až 0,970	125 až 136	700 až 1 400	20 až 33
		50 až 70	0,915 až 0,935	105 až 115	200 až 400	9 až 15
polypropylen	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{CH}- \end{array} \right]_n$	60 až 70	0,905 až 0,912	160 až 176	1 100 až 1 500	34 až 38
		0	0,85 až 0,87	(T _g = -25 °C)	—	—
poly-1-buten	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right]_n$	40 až 50	9,15	125	200 až 500	10 až 15
		0	0,880	(T _g = -3 °C)	—	—
polyisobutylem	$\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	0	0,90 až 0,92	(T _g = -73 °C)	—	2 až 6
poly-4-methyl- -1-penten	$\left[\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$	40	0,83	179	1 500	27,5

1.1 Polyetylen

Polyetylen je známý už od konce 19. století, ale jeho průmyslová výroba začala až ve 30. letech minulého století. Je to tuhá, elastická, průhledná látka s mléčným zakalením. PE je ale hlavně semikrystalický termoplast, který díky svým vlastnostem a jednoduchosti zpracování zaujímá první místo ve světové spotřebě. Jedná se tedy o komoditní plast, který má širokou škálu uplatnění. Na obrázku č. 4 je jeho strukturní vzorec. [1, 2, 6]



Obrázek 4. Strukturní vzorec polyetylenu

Jeho vlastnosti jsou ovlivněny způsobem výroby, při které můžeme měnit molekulovou strukturu, krystalinitu a hustotu. Pro výrobu PE se používá převážně iontová polymerace, za přítomnosti katalyzátorů a také polymerace radikálová. Polymerace potom probíhá v roztoku, v suspenzi, či v plynné fázi. [1, 2, 6]

Podle způsobu výroby poté dostaneme např.:

- vysoko-hustotní polyetylen (HD-PE; high-density polyethylene)
- nízko-hustotní polyetylen (LD-PE; low-density polyethylene)
- lineární – nízko-hustotní polyetylen (LLD-PE; linear low-density polyethylene)
- a jiné důležité kopolymery etylenu.

1.1.1 HD-PE

Vysoko hustotní polyetylen se vyrábí iontovou polymerací za přítomnosti Ziegler-Nattových (ZN) katalyzátorů v suspenzi, roztoku i v plynné fázi. Polymerace probíhá za teplot od 75 °C do 240 °C a tlaku mezi 0,2 MPa a 6 MPa. [1, 2, 4]

Výsledný produkt má hustotu 0,950 g/cm³ až 0,970 g/cm³ a teplotu tání 125 °C až 136 °C. Jeho teplota použití je od -50 °C do 80 °C. Má lineární strukturu a vysoký stupeň krystalinity (až 95 %). HD-PE je hořlavý, je ale odolný proti rozpouštědlům, vroucí vodě a vlhkosti. Má dobré tokové vlastnosti. Dobře se zpracovává a odpovídá normám pro kontakt s potravinami. [1, 2, 4, 11]

Pod vlivem UV degradace ztrácí velmi rychle HDPE své vlastnosti. Například desky vyrobené z tohoto materiálu o tloušťce 1,5 mm mohou ztratit 80 % své houževnatosti během necelých 2000 hodin za zrychleného zvětrávání. [36]

HD-PE se v praxi využívá především na vodovodní potrubí, nádoby na tekutiny, desky, hračky, folie a jiné věci denní spotřeby jak můžeme vidět na obrázku č. 5. Ačkoliv se černé vodovodní potrubí instaluje pod terén do nezámrzné hloubky, je nezbytné je při výrobě také stabilizovat vůči UV záření, jelikož by mohlo při špatném a dlouhodobém skladování dojít k degradaci vlastností dříve než k samotné aplikaci. [4, 10, 38]



Obrázek 5. Výrobky z HD-PE [9, 10]

1.1.2 LD-PE

LD-PE se vyrábí radikálovou polymerací, při vyšší teplotě okolo 200 °C a tlaku mezi 150 MPa a 300 MPa. [2]

Oproti HD-PE je LD-PE silně větvený má tudíž nižší stupeň krystalinity (50 % - 70 %). Srovnání jejich větvení ukazuje obrázek č. 6. Hustota LD-PE je 0,91 g/cm³ až 0,93 g/cm³ a teplota tání od 105 °C do 115 °C. Jeho krátkodobá teplota použití je od -80 °C do 100 °C, ale pro dlouhodobé teploty použití, se uvádí rozptyl mezi -50 °C a 80 °C. LD-PE má stejně jako ostatní polyolefiny dobré tokové vlastnosti a snadnou zpracovatelnost. Za normálních podmínek je mléčně zakalený a s klesající krystalinitou roste jeho průhlednost. Má také nízkou pevnost a tuhost. [4, 11]



Obrázek 6. *Struktura větvení HD-PE a LD-PE* [11]

Nízko-hustotní polyetylen má rovněž širokou škálu uplatnění a to především v obalovém průmyslu. Jedná se o fólie, sáčky, tašky, odpadkové pytle, kelímky a víčka, desky, láhve. Ale také na výrobu vodovodních a odpadních trubek. Příklady výrobků jsou na obrázku č. 7. [2, 4, 6]



Obrázek 7. *Výrobky z LD-PE* [13]

1.1.3 LLD-PE

Výroba lineárního nízko-hustotního polyetyleny, je v podstatě obdobná s výrobou HD-PE. Jelikož rovněž vytvoříme produkt s lineární strukturou. Ve skutečnosti se však jedná o různé kopolymery etylenu s α -olefiny, jako jsou např. 1-buten, 1-hexen, 4-methyl-1-penten nebo 1-okten. [2]

Díky kopolymeraci dosáhneme lepších vlastností, jako například tokové vlastnosti, při čemž mechanické vlastnosti zůstávají nezměněné. Díky tomu má LLD-PE oproti HD-PE lepší zpracovatelské vlastnosti a je i odolnější vůči tvorbě trhlin. Díky tomu můžeme vyrábět např. tenčí folie. Právě proto je LLD-PE používá především na výrobu folií (obrázek č. 8), které se zpracovávají vyfukováním. [1, 2, 4]



Obrázek 8. *LLD-PE folie* [15]

1.2 Důležité kopolymery etylenu

Mezi polyolefiny řadíme také kopolymery etylenu, které jsou pro nás rovněž velmi významné, protože dokážou v mnoha směrech zlepšit vlastnosti polyetyleny. Tou největší změnou pro nás může být vysoká odolnost vůči povětrnosti neboli stárnutí.

Kopolymery nejčastěji vyrábíme vysokotlakou radikálovou polymerací. Jedná se o kopolymery s etylakrylátem (EEA), s metylakrylátem (EMA), s vinylalkoholem (EVOH), s vinylacetátem (EVA), s kyselinou metakrylovou (EMAA) a akrylovou (EAA). Dále lze za přítomnosti metallocenových, nebo Ziegler-Nattových katalyzátorů vytvořit také kopolymer etylenu s propylenem (EPM, EPDM). Nejvýznamnější kopolymery etylenu jsou uvedeny v tabulce č. 2. [2]

Tabulka 2. *Kopolymery etylenu.* [2]

Zkratka	Komonomer	Obsah komonomeru %	-R	Typ polymerace
EMA	Methylakrylát	20-40	- COOCH ₃	Radikálová
EEA	Ethylakrylát	15-30	- COOCH ₂ CH ₃	Radikálová
EVA	Vinylacetát	5-70	- OCOCH ₃	Radikálová
EVOH	Vinylalkohol	27-48	- OH	Hydrolyza EVA
EAA	Kys. akrylová	3-20	- COOH	Radikálová
EMAA	Kys. metakrylová	1-10	- CH ₃ , - COOH	Radikálová
EPM	Propen	40-50	- CH ₃	Koordinační
EPDM	Propen + dien	40-50/3-5	-CH ₃ , -C=C-	Koordinační

1.2.1 EVA

Kopolymer etylenu s vinylacetátem, v němž podíl vinylacetátu tvoří 10 % až 40 %, rovněž vyrábíme radikálovou polymerací v bloku za vysokého tlaku (cca 135 MPa) a teplotě kolem 200 °C. Pokud je však obsah vinylacetátu v rozmezí od 40 % až 70%, připravujeme jej radikálovou polymerací v roztoku a za nižšího tlaku (30 MPa) a teploty (80 °C) a takový EVA už řadíme mezi kaučuky.

Vlastnosti EVA se odvíjejí od jeho obsahu vinylacetátu. Čím je ho více, tím se zlepšuje jeho tažnost, houževnatost a odolnost proti tvorbě trhlin. Naopak klesá tvrdost a tvarová stálost po zahřátí. Rozpustit ho lze v aromatických uhlovodících, či v ketonech a jeho zabarvení je spíše průsvitné až průhledné. Jeho hlavním vylepšením oproti PE je jeho odolnost vůči stárnutí. Dle procentuálního složení se vyrábí buďto na folie i podlahoviny, hadice, karimatky, či nátěrové hmoty nebo opláštění kabelů. [2, 4, 29]

1.2.2 EPM, EPDM

Kopolymer etylen-propylen se vyskytuje ve dvou formách. EPM je nasycený kopolymer a neobsahuje dvojně vazby. Zato EPDM je terpolymer s dvojnými vazbami. Oba

vyrábíme roztokovou polymerací pomocí Ziegler-Nattových katalyzátorů a v podstatě se jedná o syntetické kaučuky. EPM můžeme poté zesíťovat pomocí peroxidů, či radiace, kdežto EPDM vulkanizujeme sírou.

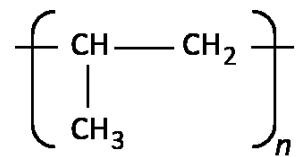
Jsou ceněny pro jejich vysokou odolnost vůči stárnutí, ozonu, UV paprskům, teple chemikáliím a polárním činidlům. Komerční typy EPDM mohou obsahovat 40 % až 80 % etylenu, přičemž spolu s množstvím etylenu roste i stupeň krystalinity. Amorfni EPDM (méně než 60 % etylenu) mají vyšší ohebnost za nízkých teplot, čili i vyšší elasticitu. EPDM má vysoký rozsah teplotního použití od -30 °C do 140 °C. Nízkou absorpci vody, dobrou parotěsnost. EPM se používá jako modifikátor rázové houževnatosti a jako přísada pro zlepšení viskozitního indexu mazacích olejů. Oba polymery se vyrábějí se hlavně pro izolace, kabely, těsnění, nebo střešní folie. Také se vyrábí pro odolné pryže a pro modifikaci polyolefinů. [2, 29, 30]

1.2.3 EAA, EMAA

Jedná se o kopolymery etylenu s vinylkarboxylovými kyselinami jako jsou kyselina akrylová a kyselina metakrylová. Vyrábíme je vysokotlakou radikálovou polymerací. V polymeru vznikají vodíkové můstky, které zlepšují mechanické vlastnosti a zanikají až při teplotě okolo 300 °C, což je v podstatě teplota při zpracování. Vzhledem k tomu že obsahují karboxylové skupiny solí kovů z I. a II. skupiny periodické tabulky prvků jsou také zástupci skupiny **ionomerů**. Tato kopolymerace etylenu s vinylkarboxylovými kyselinami silně ovlivňuje fyzikální vlastnosti samotného polyetyleny jako je například ohybový modul, pevnost v tahu a viskozita. Přitom také klesá krystalinita. Dále však zlepšuje odolnost vůči olejům, houževnatost a transparentnost, pevnost a vysoký lesk. Rovněž kopolymerace zvyšuje elasticitu a klesá rozpustnost materiálu. Pro jejich dobré adhezní vlastnosti k jiným materiálům se používají, jako přísady pro hlinito-křemičité cementy na vyplňování zubních dutin. Vyrábíme je vytlačováním, vstřikováním a lisováním. Můžeme je použít třeba na láhve, folie, lahvičky na kosmetiku, golfové míčky, nebo kuželky. [1, 4, 29]

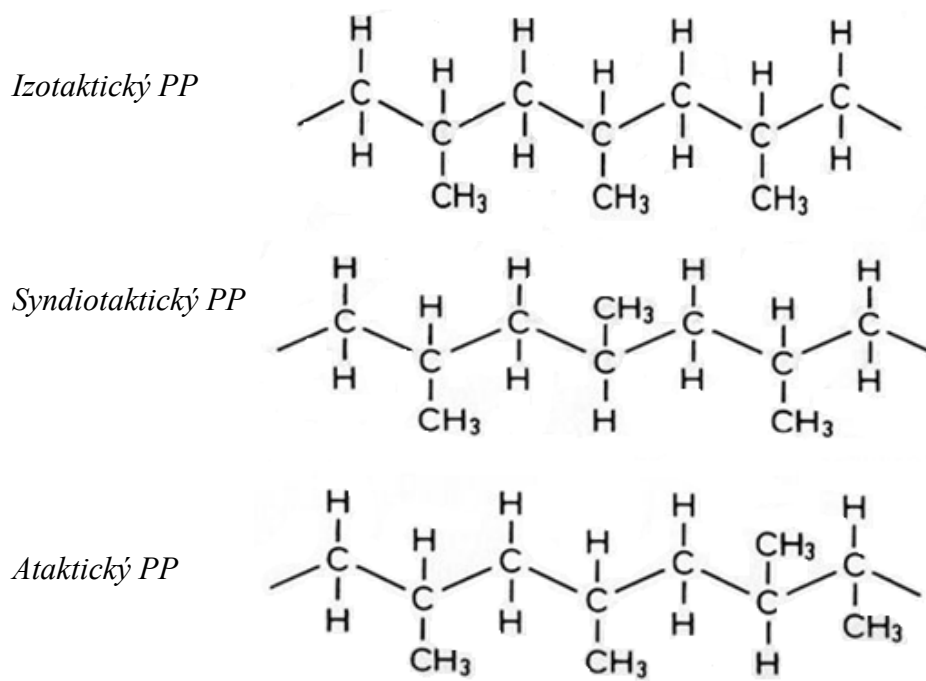
1.3 Polypropylen

Monomerní jednotkou polypropylenu je propylen. Bezbarvý plyn bez zápachu, který získáváme tepelným zpracováním ropy. Strukturní vzorec polypropylenu je uveden na obrázku č. 9. [4]

Obrázek 9. *Strukturní vzorec PP*

Dříve se polypropylen vyráběl pouze radikálovou, nebo kationtovou polymerací, ale vznikali pouze nízkomolekulární produkty. Teprve roku 1954 zjistil G. Natta, jak pomocí Zieglerových katalyzátorů vyrobit vysokomolekulární polypropylen, aby měl dobré mechanické vlastnosti a pravidelnou strukturu.

Právě struktura polypropylenu se vyskytuje až ve třech různých podobách. Protože se mění pouze uložení metylové skupiny na řetězci hovoříme o stérické izomerii, přesněji o takticitě. Pokud se pozice metylové skupiny vyskytuje stále na stejném místě, neboli na stejné straně roviny řetězce nazýváme tento polypropylen jako izotaktický. Další možností je syndiotaktický polypropylen, u kterého se postavení metylové skupiny pravidelně střídá nad a pod rovinou základního řetězce. Posledním případem může být nahodilé uspořádání metylové skupiny, které nazýváme jako ataktický polypropylen. Tyto různé struktury jsou zobrazeny na obrázku č. 10. [1, 2, 4]

Obrázek 10. *Tacticita PP.* [17]

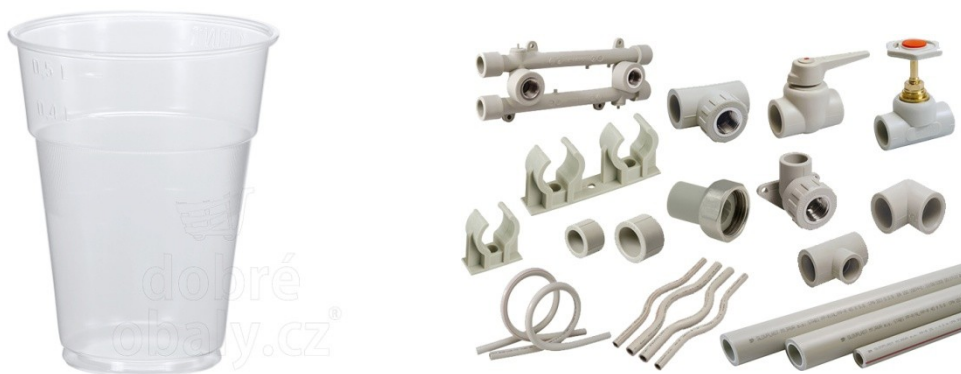
Výroba polypropylenu se podobá výrobě polyetyleny. Jde tedy převážně o iontovou polymeraci za přítomnosti ZN katalyzátorů a to buď v suspenzi, nebo plynné fázi. Výrobou vzniká převážně izotaktický podíl který má až 90 %, ale pro zvláknování je požadován *index izotakticity* vyšší než 95 % (*index izotakticity je podíl izotaktického PP v celém PP, tzn. část, která není rozpustná v heptanu*). Proto se ataktický podíl, který zhoršuje mechanické vlastnosti, vymývá heptanem. Syndiotaktický PP se v praxi příliš neprosadil, jelikož má náročnější syntézu a horší vlastnosti. Vlastnosti polypropylenu rozděleného podle takticity jsou shrnuty v tabulce č. 3. [1, 2, 6]

Tabulka 3. *Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP [2]*

Vlastnost	Izotaktický	Syndiotaktický	Ataktický
Hustota, g/cm ³	0,92 - 0,94	0,8 - 0,91	0,85 - 0,90
Bod tání, °C	165	135	-
Rozpustnost v uhlovodíku při 20 °C	nerozpouští se	střední	vysoká
Pevnost	vysoká	střední	velmi nízká

Polypropylen (izotaktický) je semi-krystalický termoplast, který má stupeň krystalinity 60 % až 75 % a vzhledem k tomu je také neprůhledný. Bod tání je mezi 160 °C až 170 °C a má nízkou hustotu okolo 0,9 g/cm³. Jeho teplota použití je až do 135 °C, ale při 0 °C je už velmi křehký. [2]

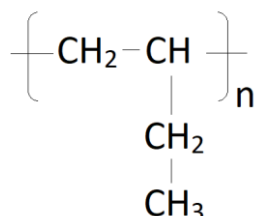
Polypropylen se vyrábí především pro předměty běžné domácí i průmyslové potřeby, také pro textilní vlákna, trubky, desky, folie a jiné. Příklady výrobků z PP jsou uvedeny na obrázku č. 11.



Obrázek 11. Příklad použití PP. [18, 19]

1.4 Poly-1-buten

Poly-1-buten (PB) vzniká iontovou polymerací butenu za přítomnosti ZN katalyzátorů. Polymerace probíhá podobně jako u polypropylenu. A stejně jako u PP vzniká převážně izotaktický podíl a zbylý ataktický podíl se odstraňuje. [2]



Obrázek 12. Strukturální vzorec poly-1-butenu [2]

Poly-1-buten má lineární strukturu a tvoří šroubovice. Jeho strukturální vzorec je na obrázku č. 12. Stupeň krystalinity je asi 50 %. Mezi nejlepší vlastnosti poly-1-butenu řadíme mimořádnou odolnost vůči tečení a korozi při napětí. Je to dáno velmi vysokou molekulovou hmotností a to umožňuje vytvářet menší tloušťku materiálu, se stejnými vlastnostmi jako má např. PE či PP. S vyšší molární hmotností se totiž zvyšuje pevnost materiálu, modul pružnosti a na druhou stranu se snižuje tažnost. Dále je jeho výhodou, že lze vysoce plnit, aniž by docházelo ke křehnutí. [1, 2]

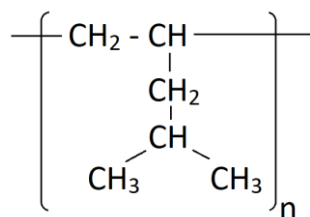
Poly-1-buten se používá při výrobě trubek, tenkých folií či pytlů jak je vidět na obrázku č. 13.



Obrázek 13. Výrobky z PB. Potrubí a folie. [20, 21]

1.5 Poly-4-metyl-1-penten (PMP)

Poly-4-metyl-1-penten vzniká iontovou polymerací dimerizovaného propenu a za přítomnosti ZN katalyzátorů. Propen se pro tento účel dimerizuje při teplotě mezi 135 °C a 165 °C. Jeho strukturní vzorec je popsán na obrázku č. 14. [1, 2]



Obrázek 14. Strukturní vzorec poly-4-metyl-1-pentenu [2]

PMP je stejně jako PP stereoregulární polymer. To znamená, že se vyskytuje jako izotaktický, syndiotaktický a ataktický. Je to lineární polymer s krystalinikou okolo 40 %. [2, 4]

Jeho vlastnosti jsou podobné jako u ostatních polyolefinů, avšak vyniká mimořádně nízkou hustotou (0,83 g/cm³) a vysokou teplotou tání (asi 240 °C). Jeho teplota použití je od 0 °C do 120 °C. Krátkodobě se dá však použít až do 150 °C. Další jeho výhodou jsou dobré optické vlastnosti, vzhledem k jeho průhlednosti. Při UV degradaci se jako první projeví jeho zkřehnutí. [2]

V dnešní době se využívá pro výrobu plastových forem jak pro reaktoplasty tak pro aminoplasty. Uplatnění našel i v lékařství pro různé výrobky, nebo nádoby na chemikálie či osvětlovací techniku. [2]

2 DEGRADACE

Polymery a samozřejmě také polyolefiny, mají různé vlastnosti. Každý materiál má například jinou odolnost vůči chemickým a fyzikálním vlivům. Některé nemají žádnou odolnost a jiné jsou zase až extrémně odolné. Avšak dlouhodobým používáním a také působením okolí, dochází k nevratným změnám polymerního řetězce a tím i ke zhoršování vlastností polymerů. Tomuto procesu říkáme *stárnutí*, neboli *degradace*. Tento děj vnímáme většinou negativně a snažíme se jej potlačit různými způsoby a hovoříme poté o stabilizaci, která bude více popsána v další kapitole. Degradace polymerů však pro nás může mít i velmi pozitivní význam, pokud chceme docílit rychlé či samovolné recyklace výrobku po skončení jeho životnosti. [12, 23]

Termín stárnutí stále ještě používáme hlavně u kaučuků a pryže. Pro ostatní polymery je zaveden pojem *koroz*e, ale velmi běžné jsou i termíny *destrukce*, *depolymerace* či *degradace*. Na pojem koroz e hledíme také jako na stárnutí, které je zapříčiněno vnějším prostředím, které svým působením znehodnocuje materiál. [24]

K degradaci polymerů dochází během dvou období. Prvním obdobím je zpracování, při kterém je polymer vystaven vysoké teplotě a tlaku za omezeného přístupu kyslíku. Při takovém zpracování dochází k reakcím, při kterých vznikají v polymeru senzibilizující skupiny, které mohou vyvolat degradaci v následujícím období. Druhým obdobím je poté samotné praktické používání, během kterého mechanickým namáháním a okolními vlivy dochází opět k degradaci. [22]

Okolní vlivy však nejsou jediné, které způsobují degradaci. Dalším faktorem konkrétně pro polyolefiny je jejich samotné chemické složení. Polyolefiny totiž mimo jiné obsahují primární (-CH₃), sekundární (-CH₂) a terciární (-CH) skupiny. Jejich odolnost vůči degradaci klesá od primární k terciární skupině. To znamená, že se například PP snadněji tepelně štěpí než PE. Dalším faktorem je také nepravidelné větvení v polymeru a jiné nehomogenity či nečistoty. [22]

Degradační procesy můžeme rozdělit podle jejich způsobu zahájení na degradace termooxidační, fotooxidační, mechanickou, chemickou a enzymovou. Největší podíl na degradaci má však vliv záření, tepla a atmosférického kyslíku. [12]

2.1 Termooxidační (tepelná) degradace

Jedním z nejvýznamnějších vnějších vlivů, které zapříčiňují degradaci je teplota. Je dobře známo, že teplota značně ovlivňuje veškeré chemické reakce a není tomu jinak ani u degradace. Při tepelné degradaci dochází k náhodnému nepravidelnému štěpení C-C vazeb v nejslabších místech řetězce. Může dojít také k řetězové destrukční reakci, při které se jako první odštěpí jednoduchá sloučenina od konce řetězce a proces pokračuje dále celým řetězcem. Takový jev nazýváme jako *zipový mechanismus*. Degradace se pomocí teploty urychluje jak v případě krátkodobé expozice za vyšších teplot, tak i při dlouhodobé expozici mírných teplot. [12, 24]

Za běžných podmínek je však tepelná degradace spojená s kyslíkem a jeho oxidací. Atmosférický kyslík reaguje s polyolefiny již za mírných podmínek a výrazně způsobuje degradaci polyolefinů. Pokud není reakce uhlovodíku s kyslíkem katalyzovaná, nazýváme ji *autooxidace*. Na druhou stranu může být oxidace urychlena navíc také katalyticky působícími kovovými nečistotami. [22, 24]

Termo-autooxidační reakce běžně probíhá při teplotách do 200 °C a dá se klasicky rozdělit na tři fáze. Inicie, propagace a terminace. Při iniciaci vznikají uhlíkaté radikály R^\bullet . V následující propagační fázi reagují právě radikály R^\bullet s kyslíkem za vzniku radikálů RO_2^\bullet , které dále reagují s molekulami RH za vzniku hydroperoxidu ($ROOH$) a opět radikálu R^\bullet . Tento děj nazýváme propagační cyklus, který se neustále opakuje na základě délky kinetického řetězce. Hydroperoxy jsou nad 150 °C nestálé, a proto podléhají rozpadu opět na radikály RO_2^\bullet a RO^\bullet . Třetí fází je terminace, kdy při reakci dvou radikálů (RO_2^\bullet nebo R^\bullet), dochází ke vzniku neradikálových produktů. Při reakci dvou radikálů R^\bullet dochází k síťování polyolefinu (R-R) a při omezeném přístupu kyslíku probíhá síťování i oxidace souběžně. [22, 23]

Pokud probíhá oxidace při teplotách vyšších než 200 °C, je mechanismus degradace, trochu odlišný, jelikož při takové teplotě nevznikají hydroperoxy, ale vzniká peroxid vodíku (H_2O_2), který se rozkládá v plynné fázi až při teplotě 450 °C. Od 400 °C nazýváme tepelnou degradaci jako *pyrolýza*, která společně s oxidací předchází vzplanutí u polyolefinů. [22, 23]

2.2 Fotooxidační degradace

Fotooxidační degradace funguje na stejném principu oxidace jako termooxidační degradace. Jedná se tedy o oxidaci, jejímž hlavním iniciátorem je v tomto případě světelné a ionizační záření. Hlavní zdrojem tohoto záření je elektromagnetické sluneční záření, které se při dopadu na povrch Země potkává napřed s atmosférou a její ozonovou vrstvou, která rapidně snižuje intenzitu slunečního záření. Záření, které dopadá přímo na zemi, můžeme rozlišit podle vlnové délky na ultrafialové, viditelné a infračervené. Pro polyolefiny je nejhorší záření v rozsahu od 290 nm do 390 nm, neboli ultrafialové záření (UV). Jinými slovy můžeme říct, že se jedná o **UV degradaci**. [12, 23, 34]

Polyolefiny, které jsou určeny pro venkovní použití, jsou vystaveny povětrnosti a právě elektromagnetickému slunečnímu záření. Při dopadu záření na polymer dochází k absorpci fotonů, které následně vyvolávají na řetězci fotochemickou reakci. Polyolefiny obsahující pouze vazby C-C a C-H mají největší absorpci fotonů. Navíc se schopnost absorpce zvyšuje s přítomností různých fotoaktivních nečistot tzv. *fotosenzibilátory* jako jsou soli kovů, kysličníky, látky obsahující karbonylové skupiny, nebo i pigmenty a černé barviva. [22, 25, 36]

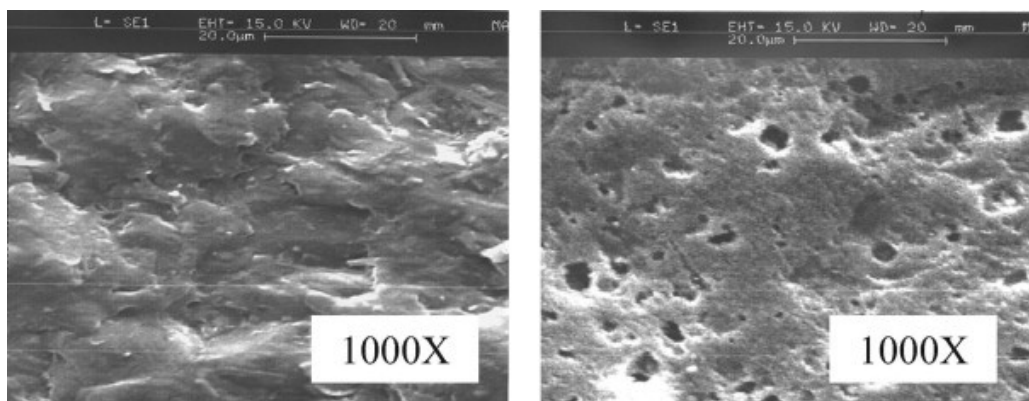


Obrázek 15. PP sedadla na stadionu vytavené dlouhodobému působení slunečního záření mohou vykazovat známky bělení. [36]

Iniciace reakce, které je vyvolána ozářením, je mnohem rychlejší než u termooxidace. Po ozáření a první fotochemické reakci se za rozpadu některé vazby začnou opět, jako u tepelné degradace tvořit volné radikály R^\bullet , následně RO_2^\bullet a $ROOH$, což má za důsledek pozvolný rozpad řetězce. V terminační fázi se všechny volné radikály se mohou dále podílet na chemických reakcích a rozpadat se na další produkty. Kupříkladu na peroxidy, aldehydy, ketony, hydroxidy, karboxily či CO_2 .

Stejně jako u termooxidace je i při fotooxidaci úzce spojená oxidace řetězce s jeho současným síťováním. V praxi to znamená, že pokud se jedná především o lineární polyolefin (PE, PP) dochází při ozařování k degradaci a síťování zároveň. Nicméně za běžných podmínek převládá degradace nad síťováním, to znamená, že dochází k zhoršování vlastností. Proces síťování však můžeme v laboratoři řídit pomocí síťovacích činidel a dojít tak k zesíťovaným polyolefinům. [12, 22, 25, 34]

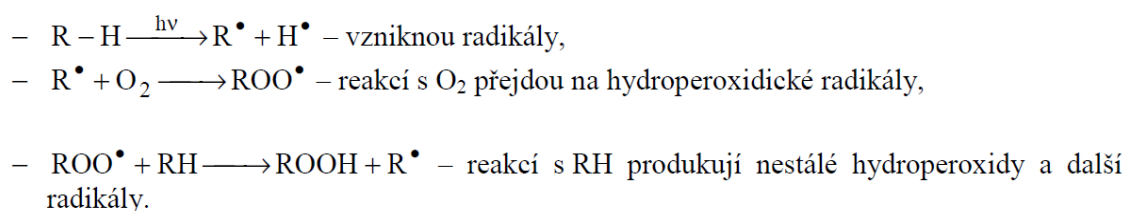
Celý tento degradační proces, při kterém se štěpí řetězec, vede zejména zpočátku ke zvýšené krystalizaci polymeru, která však později klesá a vytváří vnitřní a povrchové dutiny, což má za následek praskliny, křehkost a ztrátu lesku, jak je vidět na obrázku č. 16. [34, 36]



Obrázek 16. Povrchová degradace vlivem UV záření po 6 000 hodinách. Degradace způsobuje vznik pórů a ztrátu lesku (vpravo), ve srovnání s neexponovaným vzorkem (vlevo). [36]

Fotooxidační degradaci polyolefinů, můžeme využít i ve svůj prospěch, pokud chceme zničit například již použité obaly. Proces můžeme urychlit přidáním sensibilátoru, jako jsou karbonylové skupiny. [22]

Dalším způsobem, kterým můžeme degradovat polyolefiny, je jejich vystavování energeticky bohatému záření, jako je rentgenové a gamma záření. Opět polyolefin absorbuje velké množství energie, což vede k uvolnění elektronů. Volné elektrony se poté přichytí na molekulu RH a vytvoří aniont RH^- . Následnou neutralizací separovaných nábojů vznikne vysoce excitovaná molekula RH^* , která má větší energii, než kterákoliv vazba v řetězci. Výsledkem je opět štěpení vazeb C-C a C-H a tvorba radikálů R^\bullet . Proces se opakuje, dokud mají volné elektrony dostatek energie na ionizaci molekul. Rozpad polymerů vlivem záření je stručně zobrazen na obrázku č. 17. [22, 23, 34]



Obrázek 17. Rozpad polymerů vlivem záření. [12]

2.3 Mechanická degradace

Lineární makromolekuly polyolefinů mohou degradovat také mechanickými procesy. Už při zpracování, jako je mletí, nebo vytlačování mohou být vystaveny vysokému smykovému napětí, což vede k trhání dlouhých řetězců. Silné mechanické napětí pak může vést ke ztrátě některých vlastností polyolefinů, hlavně pokud se tak jedná za zvýšené teploty a přístupu kyslíku. Předpokládá se však, že se mechanická energie mění na tepelnou. Poté se začnou opět trhat vazby C-C za vzniku volných radikálů. Pak už proces pokračuje jako obvykle. Za nepřístupu kyslíku dochází k síťování a naopak za přístupu kyslíku dojde k oxidaci. [12, 22]

Mechanická degradace se využívá i účelně. Platí to však pro spíše pro kaučuky, které jsou velmi tuhé, aby se dali lépe zpracovávat. [12]

3 STABILIZACE

Abychom polyolefiny ochránili před degradací, je potřeba je stabilizovat. Ke stabilizaci se používají látky, kterým říkáme stabilizátory, nebo antidegradanty. Stejně jako existuje mnoho způsobů degradace, tak existuje i mnoho stabilizátorů pro jednotlivé polyolefiny a mechanismy použití. V praxi se snažíme za pomoci stabilizátorů vytvořit polymer s požadovanými vlastnostmi, který však nesmí být ekonomicky náročný. Pro výrobu je vždy potřeba najít a vybrat správný typ nebo směs stabilizátorů, aby splňovali naše požadavky a zároveň, aby jeho celkové množství v polyolefinu nepřekročilo několik desetin procent a tím neměnili ostatní vlastnosti materiálu. [22, 23, 26]

Pokud se zaměříme jen na skupinu stabilizátorů pro polyolefiny, budou to vlastně stabilizátory, chránící převážně před oxidací, která má různé příčiny vzniku. Můžeme je rozdělit do následujících skupin. Za prvé na *antioxidanty*, které se používají k ochraně proti termické oxidaci. Za druhé na *antiradianty*, které polyolefiny chrání před ionizujícím zářením. Dále jsou to například *retardéry hoření*, jež zabraňují vzplanutí polyolefinů, nebo *deaktivátory kovů*, které vážou kovové ionty a zabraňují jejich reakcím. Skupinou, která nás však nejvíce zajímá, jsou *světelné stabilizátory a UV absorbéry*. Mezi stabilizátory polyolefinů také můžeme zařadit *Antistatika*, které zabraňují tvorbě elektrostatického náboje a také *biostabilizátory*, které zvyšují odolnost, proti biologickému odbourávání mikroorganismy. [22, 23]

3.1 Antioxidanty

Antioxidanty jsou stabilizátory sloužící k ochraně před termooxidační degradací polyolefinů. Společně se světelnými stabilizátory patří k nejdůležitějším a nejpoužívanějším stabilizátorům polyolefinů, jelikož zaručují jejich dlouhodobou životnost.

Zvýšená teplota zahájí iniciaci řetězové reakce, při kterých vzniknou volné radikály. Rychlost radikálové řetězové oxidace můžeme však zpomalit těmito způsoby:

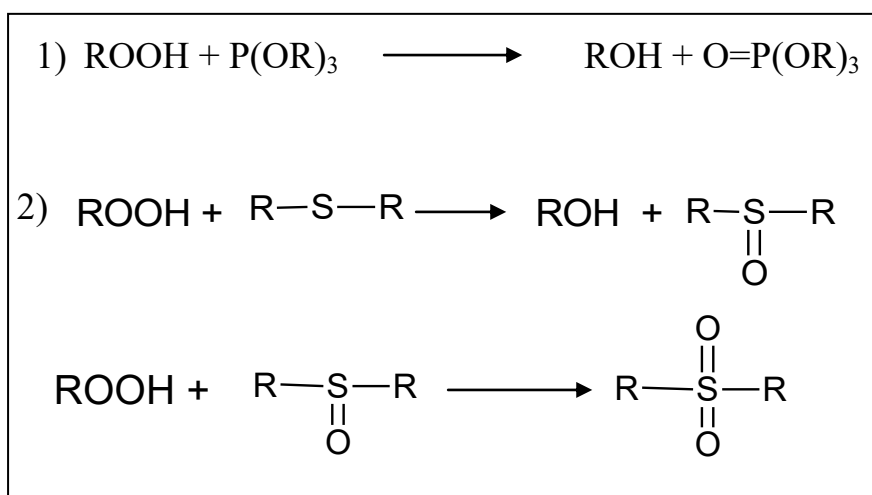
- 1) Užitím látek, které rozkládají ROOH na neradikálové produkty a tím zabrání vzniku, nebo sníží rychlost iniciace řetězové reakce. Mohou to být jednak látky bránící termolýze, neboli *desaktivátory hydroperoxidů*.
- 2) Indukovanou terminací vázáním radikálů RO_2^{\bullet} a R^{\bullet} a deaktivací radikálů RO^{\bullet} , což vede k omezení či přerušení propagace řetězové reakce. [1, 22, 26]

3.1.1 Desaktivátory hydroperoxidů

Desaktivátory hydroperoxidů jsou skupinou antioxidantů, která reaguje s hydroperoxy, což má za následek rozpad ROOH skupiny, přičemž již netvoří nové volné radikály. Tímto způsobem zastavují degradační proces a výsledkem reakce jsou poté buďto alkoholy, nebo fosfáty. Obrázek č. 18 popisuje dvěma způsoby rozklad hydroperoxidu. Pomocí fosforu a také sulfidu. [22]

Mezi antioxidanty jako desaktivátory hydroperoxidů řadíme převážně organické sloučeniny fosforu a síry. V praxi to může být například:

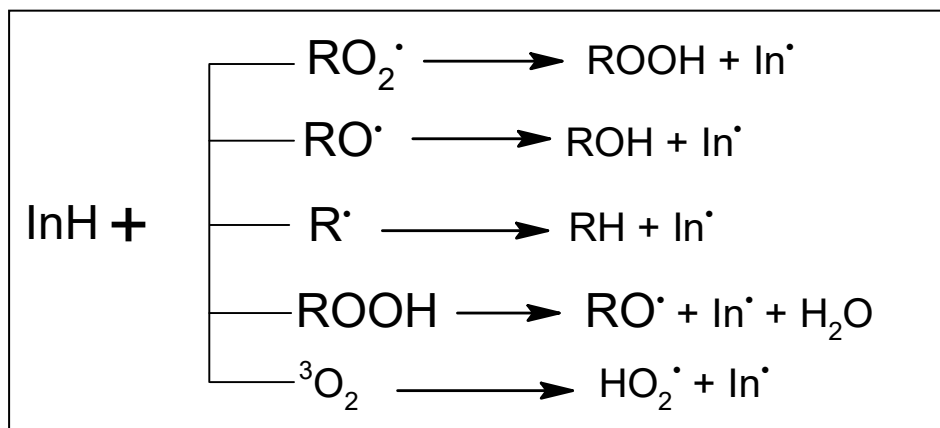
- oktadecyldisulfid: $(\text{SC}_{18}\text{H}_{37})_2$
- diisopropyldithiofosfát zinečnatý: $\text{Zn} [\text{SP}(\text{S})(\text{OC}_3\text{H}_7)_2]_2$
- tris (4-nonylenfenyl) fosfit: $\text{P}(\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_9\text{H}_{19})_3$



Obrázek 18. Rozklad hydroperoxidu. Napřed pomocí sloučeniny fosforu, poté pomocí sloučeniny sulfidu. [22]

3.1.2 Lapače radikálů

Antioxidanty, které přerušují oxidační řetězovou reakci tím, že deaktivují radikály vzniklé rozpadem ROOH nebo reakcí primárně vytvořených radikálů. Tento chemický proces je znázorněn na obrázku č. 19, kde jako skupina označená *InH* jsou antioxidanty, které přerušují oxidaci. Vzniklé radikály In^\bullet pak dále reagují s jinými radikály, jako jsou RO_2^\bullet , RO^\bullet či In^\bullet za vzniku stabilních produktů. [1, 22]

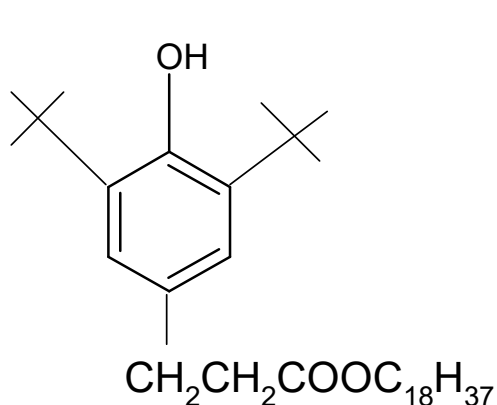


Obrázek 19. Mechanismus přerušení oxidace řetězce. [22]

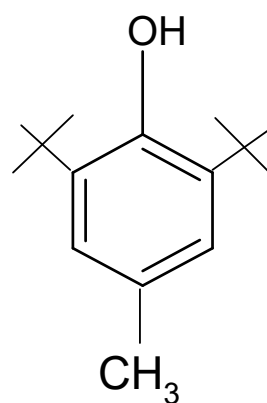
Ke stabilizaci se používají především fenoly. Dají se použít i aromatické aminy, ale ty bohužel silně zabarvují vytvořený polymer a zabarvení se může přenést i na jiné látky či polymery, které se k nim dostanou do bezprostředního kontaktu. Mezi takové stabilizátory můžeme zařadit například:

- oktadecyl 3-(3,5-diterc.butyl-4-hydroxyfenyl)propionát
- 2,6- diterc.butyl-4-methylfenol
- 4,4- diisooktyldifenylamin
- 2,2-methylenbis(4-metyl-6-terc.butylenfenol)

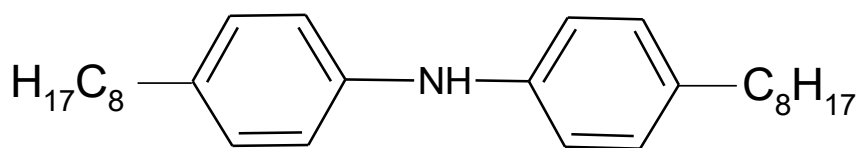
Strukturní vzorce těchto vybraných stabilizátorů jsou uvedeny na obrázku č. 20.



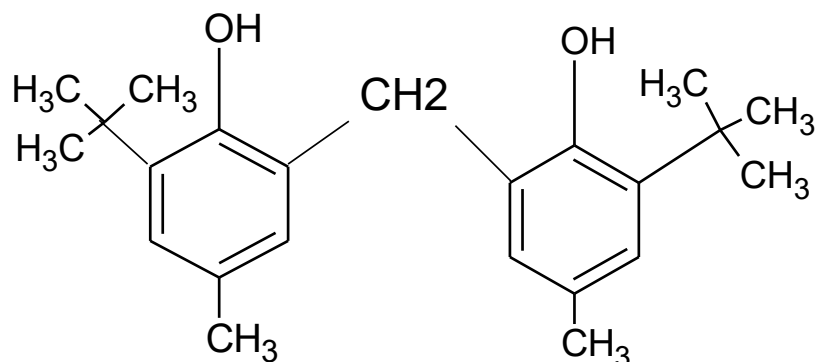
Oktadecyl(...)propionát



2,6- diterc.butyl-4-methylfenol



4,4'-diisooktyldifenylamin



2,2-methylenbis(4-metyl-6-terc.butylenfenol)

Obrázek 20. Strukturní vzorce vybraných stabilizátorů [22]

3.2 Antiradianty

Mezi antiradianty řadíme stabilizátory, které chrání polymer před ionizujícím zářením. Konkrétně před zářením gama a rentgenovým zářením. Dlouhodobě však nelze polyolefiny před extrémním ionizujícím zářením chránit. Můžeme pouze krátkodobě pomocí antiradiantů deaktivovat ionty RH^+ a RH^- i radikál RH^\cdot . Pro takové účely můžeme použít například fenoly, fosfity, arylendiaminy či diokarbamáty. V běžné praxi ale polyolefiny takovému záření vystaveny nejsou. Chráníme tak především ty polymery, které vystavujeme takovým podmínkám úmyslně. [22, 25]

3.3 Retardéry hoření

Reakce hoření je způsobena jednak vysokou teplotou a také vysokou koncentrací aktivních složek, které reakci urychlují. Jedná se prakticky o řetězovou oxidaci, při které se

uvolní velké množství energie za vzniku nestabilních produktů, které přenášejí přebytečnou energii a po dalších reakcích jsou z nich už stabilní produkty. [22, 26, 27]

Polyolefiny jsou obecně snadno hořlavé. Při hoření odkapávají v taveninu, za mírného dýmu. Jejich teplota tání je mezi 110 °C (PE) a 180 °C (PMP). Teplota plamene hořícího polyolefinu je asi 1300 °C. Samotný proces hoření se dá rozdělit do tří kroků:

- 1) *Vznik paliva* – samotné teplo působí na štěpení vazeb polymerního řetězce, při čemž vznikají nízkomolekulární látky plynného stavu.
- 2) *Vzplanutí* – exotermní reakce, při které se plyny spolu s kyslíkem vznítí, jakmile dosáhnou limitní koncentrace
- 3) *Hoření* – probíhá v plynné fázi. Tepelný tok probíhá i od plamene zpět na hořící povrch. [22, 27]

Pro zastavení hoření a tím i degradace potřebujeme ovlivnit teplo, které s hořením úzce souvisí. Retardér hoření slouží jako katalyzátor, který určuje rychlost přívodu i odvodu tepla, což ovlivňuje vznik paliva i jeho vzplanutí. Tím získáváme pro polyolefiny tepelnou stabilitu. Podle teorie můžeme ochránit polyolefiny proti hoření těmito způsoby:

- 1) Vytvořit ochrannou vrstvu na povrchu (pevná fáze)
- 2) Vývin nehořlavých plynů, které zředí kyslíkovou atmosféru a zabraňují vzplanutí (plynná fáze)
- 3) Odčerpání energie při hoření

V praxi se pro snížení hořlavosti polyolefinů uplatňuje především postup vytvoření ochranné vrstvy a nehořlavých plynů. Pro jednoduché vyjádření hořlavosti polyolefinů se užívá limitní kyslíkové číslo z anglického *limiting oxygen index (LOI)*, který udává, při jaké koncentraci kyslíku s dusíkem polyolefin ještě hoří. [22, 26]

Jako retardéry hoření lze použít sloučeniny, které obsahují fosfor, či halogen anebo synergické směsi, které mají více funkčních prvků.

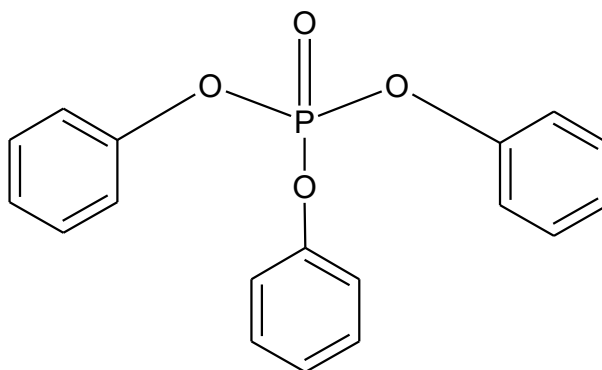
3.3.1 Fosforové retardéry

Sloučeniny fosforu zabraňují procesu hoření v pevné fázi, protože na povrchu vytvářejí ochrannou vrstvu. Do polymeru se dávají jako přísady a kontrolují oxidaci v průběhu reakce. Za zvýšené teploty se v polyolefinu, ve kterém je přidán fosfor, odštěpuje kyselina fosforečná, která vytvoří onu sklovitou vrstvu, jež zabraňuje přístupu kyslíku, aby se

nemohl podílet na oxidaci. V malé míře se uvolňují i těkavé plyny, ale především vzniká uhlíkový popel, který navíc zabraňuje dalšímu hoření. [22, 41]

Nedávné studie, které se zabývají vlivem fosfátů, ukazují, že tyto retardéry mohou být hrozbou na životní prostředí, protože zčásti způsobují kyselou erozi a dokonce i možný nárůst karcinogenity, vlivem uvolňování toxických plynů. Výjimku tvoří anorganické fosforové retardéry, protože při jejich hoření je fosfor navázán v popelu a do ovzduší se nedostává. [41]

Mezi zástupce fosforových retardérů můžeme zařadit například velmi využívaný trifenylofosfát, který je sice dražší, zato poskytuje dobré fyzikální vlastnosti, pro které našel uplatnění v polymerech pro automobilový průmysl, tištěných spojích a fotografických filmech. Jeho strukturní vzorec je uveden na obrázku č. 21. [22, 41]

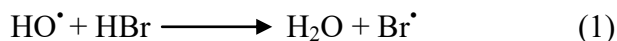


Obrázek 21. Strukturní vzorec trifenylofosfátu [22]

3.3.2 Halogenové retardéry

Účinnost halogenových retardérů spočívá ve schopnosti uvolňovat aktivní atomy bromu, či chloru (Br^\bullet , Cl^\bullet) do plynné fáze, ještě před samotným bodem vzplanutí. Po dosažení teplot pro hoření polyolefinu se začne z materiálu uvolňovat vodík, který se okamžitě naváže s volným Br^\bullet za vzniku bromovodíku (HBr). Ten je pro zpomalení procesu hoření stěžejní.

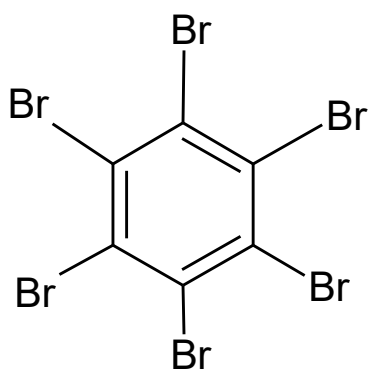
HBr totiž reaguje v plynné fázi ochotně s radikály typu H^\bullet , HO^\bullet a CH_3^\bullet za vzniku opětovného Br^\bullet a neškodného H_2O (1). Nejvýznamnější je reakce s HO^\bullet , protože jeho odstranění potlačuje exotermní reakci z CO na CO_2 (2). Navíc radikál Br^\bullet může po reakci s palivem RH opět vytvořit HBr (3).



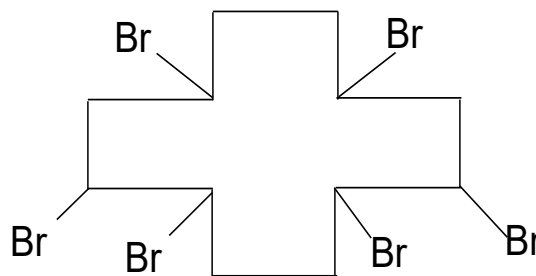
Tento proces zvyšuje spékání polymeru na úkor vzniku těkavých hořlavých produktů. To přispívá ke zpomalení hoření polymeru. [22, 41]

Pro splnění požadavku na účinnost halogenových retardérů je vysoký obsah halogenu. Jako minimum je potřeba 50 hm.% Cl a nebo 40 hm.% - 50 hm.% Br. Abychom dosáhli samozhášivého efektu u polyolefinů, je potřeba dosáhnout vysoké koncentrace heteroatomů v polymeru. Například pro polypropylen je to asi 45 % chloru anebo 20 % bromu. [22, 27]

Nejčastěji používané halogenované retardéry pro stabilizaci polyolefinů jsou například hexabrombenzen, nebo hexabromcyklododekan jejichž strukturní vzorce jsou uvedeny na obrázku č. 22. [22]



Hexabrombenzen



Hexabromcyklododekan

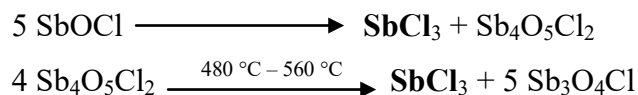
Obrázek 22. Strukturní vzorec hexabrombenzenu a hexabromcyklododekanu. [22]

3.3.3 Synergické směsi

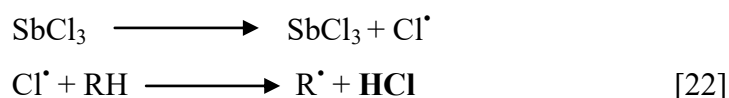
Synergické směsi obsahují kromě retardéru hoření také synergicky účinné látky a používají se nejčastěji pro technické polymery. Synergickou látkou je oxid antimonitý, který však nemá žádný samozhášivý efekt. Jeho výhodou je, že umocňuje efekt halogenu. Díky tomu se v praxi může použít menší množství retardéru se stejnou účinností. Nejúčinnější složení antimon-halogen je v poměru 1:3. Mechanismus retardace je velmi podobný

jako u halogenových retardérů. Tudiž v plynné fázi za uvolnění Cl^\bullet či Br^\bullet a následného vzniku HCl či HBr .

Na začátku je však halogenace Sb_2O_3 a vznik SbOCl , který se při teplotě okolo $450\text{ }^\circ\text{C}$ dále rozpadá:

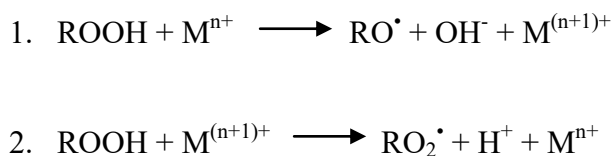


Produkt SbCl_3 je poté hlavním retardérem hoření. Ovlivňuje radikálové reakce během hoření:



3.4 Deaktivátory kovů

Přítomnost kovových iontů v polyolefinu, značně posiluje oxidačně-redukční reakce. Jeden z důsledků působení iontů je rozklad hyperoxidů ROOH . Rozklad může probíhat dvěma způsoby, kdy záleží na síle daného iontu, která roste s jeho mocenstvím (M^{n+}). Ionty o vysokém mocenství vytvoří RO^\bullet v opačném případě vznikne RO_2^\bullet .



Ochrana vůči oxidaci polyolefinů, může být zlepšena, pokud omezíme redoxní reakce. Toho docílíme, pokud kov navážeme do stabilního komplexu, který má maximální koordinační číslo. Další možností je, že můžeme činidlem stabilizovat valenční vrstvu.

Pro vázání kovů do komplexů využíváme především polydentátní činidla s donorovými atomy N, O, S, P. To jsou převážně deriváty hydrazinu. [22]

Stabilizátory musí splňovat i řadu podmínek jako je dobrá rozpustnost v polymeru, malá těkavost, nesmí barvit a být termicky stabilní. V praxi je však mechanismus deaktivace kovů složitý. Vzhledem k celkovému množství kovů, typů polymerů a způsobů aplikace je složité najít přesně takový stabilizátor, který by po aplikaci nezměnil zase jiné vlastnosti polymerů, či se nedostal do reakce s jinými aditivami. [22]

4 UV STABILIZACE POLYOLEFINŮ

Již z předchozích kapitol víme, že při dlouhodobějším vystavování polyolefinů slunečnímu záření, dochází k degradaci řetězce. Polyolefin absorbuje foton, který při vlnové délce více než 290 nm má dostatek energie na štěpení vazeb C-H či C-C. Dalším faktorem, který umocňuje absorpci fotonů, jsou nečistoty či defektní struktura polyolefinu. Látky, které způsobují v polyolefinu absorpci energie z UV záření, nazýváme chromofory. Za jednoho z hlavních viníků fotooxidace považujeme hydroperoxid, který vzniká po reakci kyslíku s volnými radikály. Snadno se totiž rozpadá a tvoří další volné radikály, čímž zahajuje řetězovou reakci. Navíc se během krátké doby ozařování rychle zvyšuje jeho koncentrace.

Mezi primární řešení problému se nabízí výroba polyolefinu bez zbytečných nečistot. Odstranit nečistoty, nebo alespoň snížit jejich koncentraci, lze v praxi však jen do určité míry, takže touto cestou nedosáhneme příliš vysoké fotostability. Proto hledáme jiné, látky, které zabraňují iniciaci fotooxidační reakce neboli světelné stabilizátory. Mezi takové světelné stabilizátory řadíme UV absorbéry, zhášecí, deaktivátory hydroperoxidů a lapače radikálů. [23, 24, 26]

Tyto stabilizátory mají několik možných účinků, které aplikujeme dle potřeby. Především jde o přerušení iniciace reakce. To znamená, aby reakce vůbec nemohla vzniknout. Pokud používáme objemné přísady, jako stabilizátory, mohou působit, jako takové štíty, které blokují UV světlo, a to neproniká dále do polymeru. Další aditiva a jiné organické chemikálie mohou částečně absorbovat UV záření a následně jej uvolnit způsobem, který není škodlivý pro polymer. Nebo stabilizátory mohou přerušit samotný degradační cyklus tím, že eliminují, či deaktivují volnými radikály nebo hydroperoxy, které je vytvářejí. [23, 36]

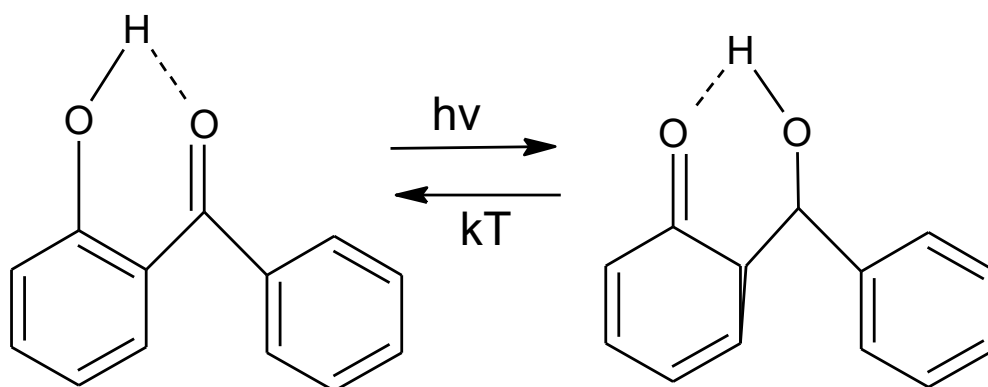
Také je potřeba zdůraznit, že hledání správných stabilizátorů pro polyolefiny se komplikuje tím, že různé polyolefinové strukturální formy (PP, PE, HDPE aj.) reagují odlišně na UV záření. Například rozvětvený LDPE snadněji degraduje než LLDPE nebo HDPE. Degradace se také provádí snadněji v amorfní fázi polymeru než ve fázi krystalické. Navíc fotokatalytické chování PE a PP je natolik odlišné, že stejný stabilizátor pro PE nemusí pracovat stejným způsobem v PP, dokonce ani ve stejných aplikacích. Například společný stabilizátor v tenké části PE může být daleko účinnější než při použití v tenkém PP. Stejně tak je tomu u jiných stabilizátorů, které mohou být více či méně účinné. A dokonce i různé

formy PP-homopolymeru a kopolymeru se mohou lišit v citlivosti na UV při použití stejného stabilizátoru. [36]

4.1 UV absorbéry

Tyto stabilizátory se soustředí především na to, aby se UV záření nedostalo do kontaktu s polyolefinem. Můžeme to nazvat také stíněním a nejjednodušší způsob je úprava povrchu například Al-folií, nebo kovovým práškem. Další možností stínění je pigmentace v celé ploše polyolefinu. Pigmenty pohlcují UV záření a přebytečnou energii přeměňují na teplo, čímž chrání před fotooxidací. [23, 36]

Mezi neúčinnější a zároveň nejlevnější pigmenty řadíme saze. Pro jejich černé zbarvení je však aplikujeme pouze tam, kde není černá barva překážkou. Jako další použitelné UV absorbéry mohou být oxidy jako například oxid železitý, chromitý a titaničitý. Mezi významnější UV absorbéry však řadíme salyliciláty, 2-hydroxyfenylbenztriazol, nebo 2-hydroxybenzofenon. Jejich vysoká míra absorpce je umožněna díky vodíkovým můstkům, které umožňují přenos protonu mezi fenolickou a ketonickou funkcí, jak je tomu na obrázku č. 23. Jedná se o proces, kdy se mění excitační energie na vibrační, neboli teplo. [22, 23, 24]



Obrázek 23. Přenos protonu na hydroxybenzofenolu. [22]

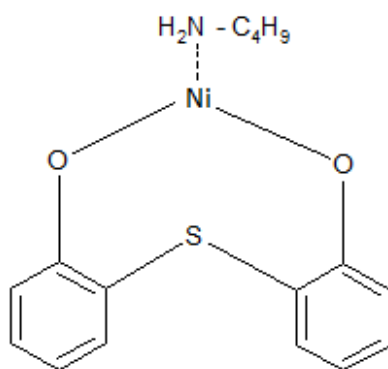
4.2 Zhášecí

Proces zhašení nastává, pokud dochází k přenosu energie z chromoforu na stabilizátor. Tuto přebytečnou energii stabilizátor vyloučí některým z fyzikálních procesů. Takový

přenos energie probíhá buďto kontaktním způsobem anebo na delší vzdálenost (5 nm – 10 nm).

Bohužel však nelze takto zhasět hydroperoxid, který je jedním z nejvýznamnějších strůjců degračního procesu. Navíc také zhasení ketonů lze pouze kontaktním způsobem a jeho účinnost je poměrně nízká. Procesem zhasení zbavujeme energii především singletový kyslík a aromatické uhlovodíky, čímž zabráňujeme, aby se tyto látky podílely na degradaci.

Typickým zástupcem pro stabilizátory zhasecího typu jsou nikelnaté komplexy. Ty mají mimo jiné i schopnost absorbovat záření, blokovat volné radikály či rozkládat hydroperoxy. Tyto stabilizátory se používají většinou ke stabilizaci tenkostěnných výrobků. Příklad takového zhasěče je uveden na obrázku č. 24. [22, 23]



Obrázek 24. Příklad Ni(II) komplexu jako stabilizátoru zhasěče. [22]

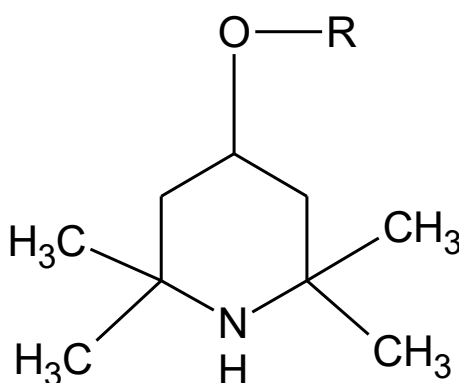
4.3 Lapače radikálů

Lapače radikálů v prvním případě snižují produkci hydroperoxidů, čímž následně po jejich rozpadu vznikne méně radikálů $RO\cdot$ a $HO\cdot$. Přidané lapače radikálů zvyšují rychlost terminačních reakcí a tím snižují kinetickou délku řetězce oxidace, díky čemuž pak nevznikne tolik hydroperoxidů.

Základní světelnou stabilitu pro polyolefiny mohou poskytnout i fenolické antioxi-danty, ale pouze ve směsi s UV absorbéry, jelikož fenoly snadno podléhají fotooxidaci.

Mezi ty nejvýznamnější světelné stabilizátory řadíme tzv. skupinu stéricky stíně-ných aminů, v překladu z anglického *hindered amine light stabilizer* (HALS). Jsou to látky na bázi stéricky bráněných piperidinů. Jejich strukturní vzorec je zobrazen na obrázku č. 25. [22, 23, 36]

HALSy jsou poměrně nákladné, ale naštěstí jsou účinné i v nízkých koncentracích (< 1 %). Což jim dává velmi vysokou stabilizační účinnost a to také především tím, že jsou silně bazické a tvoří asociáty s hydroperoxydy. Tyto asociáty následně reagují s radikály RO_2^\bullet , ale již nevznikají další radikály, nýbrž molekulární produkty, které jsou opět vlastními stabilizátory. Touto reakcí tedy vznikají stabilní látky N-OH, N-OR, a tzv. nitroxyl NO^\bullet . Nitroxily následně opět asociují s hydroperoxydy, čímž zase zvyšují stabilizační účinnost. Navíc nitroxily účinně odstraňují i C-radikály. [22]



Obrázek 25. Obecný vzorec HALS. [26]

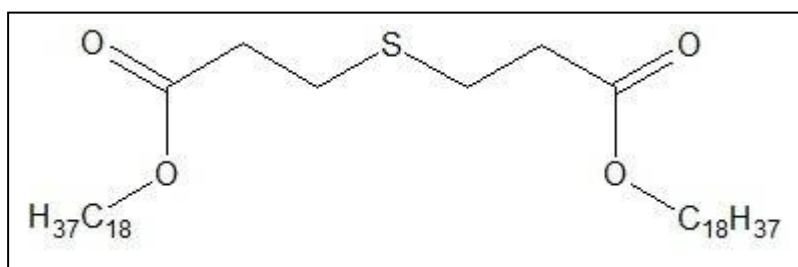
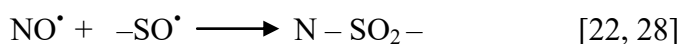
Jejich mechanismus lze stručně shrnout takto:

- 1) HALS molekula je oxidována reakcí s hydroperoxidem (vyrobeným z degradace), čímž vzniká nitroxylový radikál (NO^\bullet).
- 2) NO^\bullet reaguje s radikálem polymeru nebo jiného volného radikálu (R^\bullet), deaktivuje ho a tvoří alkoxy amin (NOR).
- 3) NOR reaguje s peroxidem volných radikálů (ROO^\bullet), aby vytvořil nový nitroxylový radikál, který může být znovu použit v cyklu.

Tento proces činí, že HALSy jsou cennými pro poskytnutí dlouhodobé odolnosti vůči UV záření. Účinně zpomalují degradaci polyolefinů vystavených slunečním paprskům a kritickou mírou jejich účinnosti je rovněž rychlost, s jakou se sloučenina HALS oxiduje na svou použitelnou nitroxylovou radikálovou formu. Stabilizační účinek HALSů můžeme

navýšit kombinací s některými typickými UV absorbéry, jako jsou benzotriazoly, nebo benzofenony, to ale může vést ke změnám barev a vlastností. [26, 36]

Pro světelnou stabilizaci polypropylenu je možné použít i sekundární stabilizátor *Distearyl thiodipropionát (DSTDP)*, jehož strukturní vzorec je uveden na obrázku č. 26. Má nízkou těkavost a vysokou teplotu tání, což umožňuje jeho snadnou manipulaci bez ztráty při vysoké teplotě zpracování. Pro účinnou stabilizaci, je třeba jej použít v praxi s některými primárními stabilizátory, jako jsou fenolické antioxidanty. Nedá se však kombinovat například spolu se stabilizátory typu HALS, jelikož vykazují antagonistické účinky. To je dáno vázáním radikálu nitroxylu na meziprodukt oxidace sulfidu:



Obrázek 26. Strukturní vzorec DSTDP. [28]

4.4 Desaktivátory hydroperoxidů

Stejně jako u termooxidační stabilizace i zde jsou stabilizační látky schopné rozkládat hydroperoxy, které se nejvíce podílí na absorpci energie z UV záření, na jednotlivé radikály. Můžeme je nazvat desaktivátory hydroperoxidů, přičemž výrazně snižují jejich koncentraci.

Mezi nejrozšířenější stabilizátory jsou ty, které obsahují nikl, či nikelnaté komplexy, stejně jako tomu bylo u zhášeců. Jako dobrý desaktivátor hydroperoxidů, se osvědčili i sulfidy a fosfity, které jsou také přidávány mezi termooxidační stabilizátory jako synergické složky. Například kombinací dialkyl-thiodipropionátu s UV absorbéry dosáhneme daleko vyšší stability pro polypropylen. [23, 24]

5 ZPŮSOBY TESTOVÁNÍ UV STABILITY VÝROBKŮ

Doba, po kterou lze materiál plnohodnotně využívat, nazýváme jako *životnost materiálu*. Tuto životnost můžeme výrazně prodloužit pomocí různých stabilizátorů či antidegradantů, jako jsou antioxidanty, UV absorbéry, retardéry hoření aj. Stabilizátorů je vskutku velké množství a my vybíráme právě jen ty, které se nejlépe hodí pro naše potřeby.

Abychom si ověřili účinnost vybraných stabilizátorů, je potřeba provést určité testy. Nejjednodušším způsobem může být vystavení skutečným povětrnostním vlivům po velmi dlouhou dobu. Takové největší venkovní testovací centrum se nachází na Floridě. Na vzorky tady působí celé spektrum slunečního záření a na výsledek si musíme počkat poměrně dlouhou dobu. Může jít o měsíce až roky. Proto existují různé typy testovacích přístrojů, které simulují vlivy okolního prostředí a urychlují i celé degradační procesy. Pro představu jeden test prováděný na Floridě, který trvá 2 roky, je pomocí přístrojů hotový přibližně za dva až tři měsíce. Toto srovnání platí pro všechny typy přístrojů podobně. Rozdíl je však ve výsledcích, protože pomocí přístrojů dokážeme změřit degradaci jen v určité oblasti spektra slunečního záření, kdežto na venkovních podmínkách získáváme výsledky pro celé spektrum slunečního záření.

Testovací přístroje pracují na základě zvýšené intenzity pro vybrané oblasti spektra vlnových délek. Především na oblasti UV záření. Mezi ty nejrozšířenější přístroje pro simulaci záření a povětrnostních vlivů patří bezesporu Xenotesty, Veterometry či UV testy. [33, 34]

5.1 Zkouška přirozeného stárnutí

Jedná se o zkoušku, která vystavuje polyolefiny skutečným povětrnostním podmínkám ve venkovním prostředí. K tomu je potřeba připravit velké množství vzorků stabilizovaného materiálu a i obyčejným referenčních vzorků, pro srovnávání. Vzorky se umísťují do rámečků pod úhlem 45 ° proto, aby bylo zachycováno co nejvíce slunečního světla, bylo umožněno proděnění vzduchu a aby dešťová voda stékala po vzorku a nedržela se soustavně na ploše materiálu. Test může trvat i několik let, přičemž záleží na testovaném materiálu. Urychlit tento proces můžeme pravidelným poléváním vzorků vodou, či umístění zrcadel, pro odraz slunečních paprsků. [33, 34]

Po určitých intervalech, se vzorky odebírají a zapisují se jejich změny vůči referenčním vzorkům a také podmínky, jimiž byly vystavovány. To může být například vlhkost, teploty, vítr a srážky. Touto metodou můžeme srovnávat změny u mechanických vlastností, jako jsou: tažnost, houževnatost, pevnost atd. Dále také dielektrické vlastnosti, samotné rozměry a vnější vzhled, kde hledáme změny barvy, lesku, tvorbu trhlin, plísňe a různé eroze způsobené vodou.

Matematické hodnoty výsledku můžeme docílit výpočtem tzv. koeficientu přirozeného stárnutí, neboli S_p . Pro výpočet použijeme rovnici:

$$S_p = \frac{\Psi}{\Psi_0} \cdot 100 [\%]$$

Kde: S_p ... koeficient přirozeného stárnutí

Ψ ... sledovaná veličina materiálu po určité době stárnutí

Ψ_0 ... sledovaná veličina materiálu před stárnutím [33, 34]

5.1.1 Zkouška přirozeného stárnutí na Floridě a v Arizoně

Největší světovou firmou zabývající se testováním výrobků a materiálů vůči povětrnostním podmínkám je Q-Lab. Tato společnost má velmi rozsáhlé testovací centrum na Floridě (obrázek č. 27) a také v Arizoně (obrázek č. 28). Zde se uplatňuje především metoda přirozeného stárnutí, kdy jsou vzorky vystaveny skutečným povětrnostním podmínkám po delší dobu. [36, 37]

Q-Lab Florida má možnost použít nejvíce vzorků během zkoušky, než jakékoliv jiné venkovní povětrnostní zařízení na světě a je mezinárodně uznávaným místem, pro testování venkovních expozic. Floridské subtropické podnebí má vysokou intenzitu slunečního záření, celoroční vysoké teploty, vydatné srážky a vysokou vlhkost. To vše napomáhá k tomu, aby se zkouška přirozeného stárnutí značně urychlila a mohlo se testovat prakticky po celý rok. [37]

Toto teplé klima se ukázalo užitečné zejména u některých typů zkoušek, jako jsou:

- změna barvy, vyblednutí a ztráta lesku
- lámání, odlupování, křídování a puchýřů
- ztráta mechanické pevnosti a fyzikální zhoršení

- citlivost vlhkosti výrobků, jako jsou nátěry, stavebních materiálů a některé plasty
- biodegradace, včetně plísní, plísní a řas



Obrázek 27. Testovací centrum Q-Lab na Floridě o rozloze 12 000 m². [37]

Druhé nejvýznamnější centrum pro testování stárnutí materiálů na povětrnosti je bezesporu testovací centrum Q-Lab v Arizoně. Toto místo bylo vybráno hned z několika důvodů. Za prvé je absolutně mimo dosah zemědělského a automobilového průmyslu, které přispívají ke znečištění ovzduší, což negativně ovlivňuje výsledky. Za druhé je umístěno do pouště, kde je opět vysoká intenzita slunečního záření a vysokých teploty po celý rok. Ve srovnání s centrem na Floridě, nabízí Arizona o 20 % více slunečního světla, vyšší roční teploty a nižší vlhkost. V létě se teplota vzduchu může dosáhnout 46 °C a černé vzorky, se poté zahřívají až na teploty okolo 70 °C. Je to právě tato **kombinace vysoké hladiny UV záření a extrémně vysokým teplot**, které dělají z Arizony ideálním místem pro testování vysoce odolných materiálů, které by jinde nemohli být otestovány. [37]

Bylo prokázáno, že je toto extrémní klima zvláště užitečné pro určité typy testování, jako jsou:

- Ztráta mechanické pevnosti a fyzikální zhoršení plastů
- Tepelná roztažnost

- Studie teplotní maximum služeb
- Změna barvy, vyblednutí a ztráta lesku
- Popraskání, deformace a stárnutí teplo automobilových součástí a značení



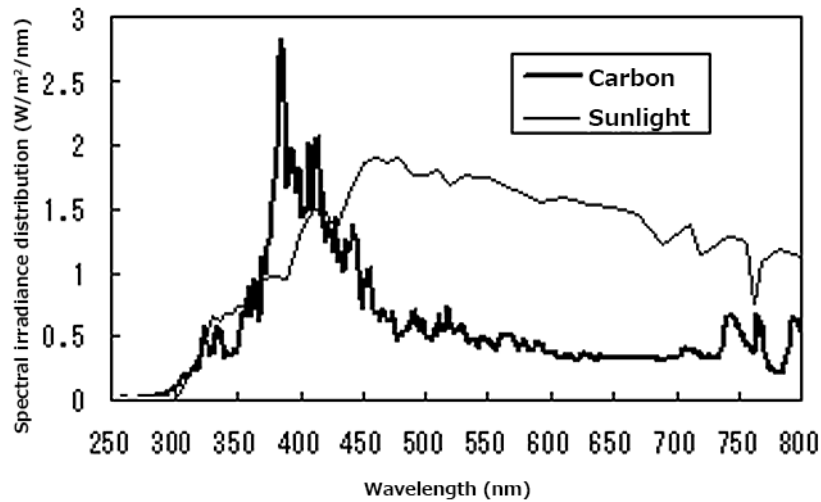
Obrázek 28. Testovací centrum Q-Lab v Arizoně. [37]

5.2 Zkouška stárnutí pomocí přístrojů

5.2.1 Veterometr

Jedná se o zkoušku přirozeného stárnutí, která je však uměle urychlena pomocí veterometru. Veterometr je přístroj, který je sestaven, aby simuloval povětrnostní podmínky. Vzorky materiálu se ve veterometru pravidelně otáčejí v jisté vzdálenosti od zdroje záření, jako je například xenonová lampa, nebo uhlíková oblouková lampa doplněná o UV a infračervené záření, které simulují denní světlo. Spektrum záření pro uhlíkovou lampu je uveden na obrázku č. 29. Dále se pravidelně střídají mokrý a suchý cyklus a také se mění teplota cirkulací vzduchu.

Zkoumané veličiny jsou stejné jako u zkoušky přirozeného stárnutí. Neboli, změny na povrchu a optické vlastnosti, nebo i změny v tažnosti, pevnosti a houževnatosti.



Obrázek 29. Spektrum záření pro uhlíkovou obloukovou lampu. [39]

Příkladem může být **Veterometr Q-Sun**, který je uveden na obrázku č. 30. Veterometr má maximální intenzitu osvětlení $0,68 \text{ W}\cdot\text{m}^{-2}$ a umožňuje provádět testy, dle světově uznávaných norem jako je ASTM. [31,33]

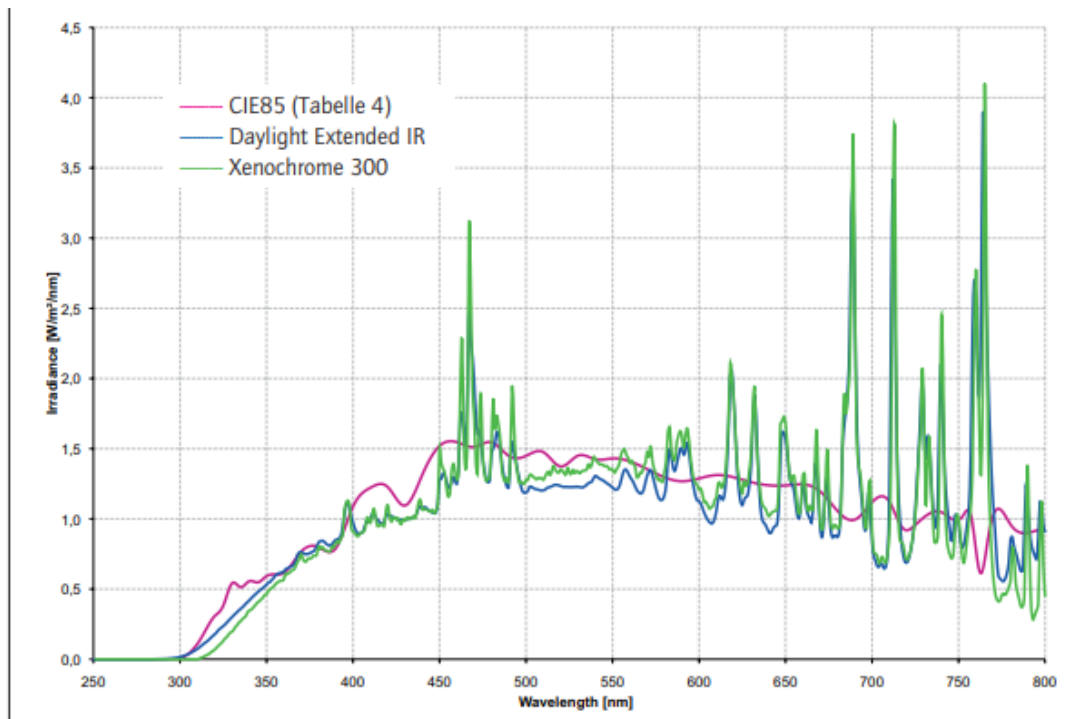


Obrázek 30. Veterometr Q-Sun. [31]

5.2.2 Xenotest

Xenotest je přístroj velmi podobný veterometrům, který opět simuluje urychlené povětrnostní podmínky pro zkoušky plastů. A jedním z výsledků měření je i stálost polymerů vůči světelnému záření. Vzorčky se v zásobníku pravidelně otáčejí především kolem

xenonových nebo i metalhalogenidovým lamp, které mají intenzitu záření od 300 nm do 800 nm a výkon 2200 W. Největší intenzitu zaznamenává při vlnových délkách 470 nm, 690 nm, 710 nm a 770 nm jak je vidět na obrázku č. 32. Na přístroji se však dají nastavit senzory pro ozáření jen ve vlnových délkách od 300 nm do 400 nm, pokud potřebujeme znát vliv pouze tohoto záření. [32, 35]



Obrázek 31. Rozsah intenzita záření v xenotestu. [40]

Vzorky jsou rovněž vystaveny pravidelným kropením vodou, pro simulaci deště. U moderních typů můžeme libovolně nastavovat vlhkost v rozsahu 10 % až 95 %, nebo i teplotu vzduchu mezi cca 30 °C – 70 °C. [32, 35]

Xenotest Atlas+, který je uvedený na obrázku č. 32, může provádět zkoušky dle těchto norem:

- PV 1303
- ISO 105 - B02; -B04; -B06; -B10
- ISO 4892-2
- VDA 75202

Obrázek 32. *Xenotest Atlas+*. [32]

5.2.3 UV test

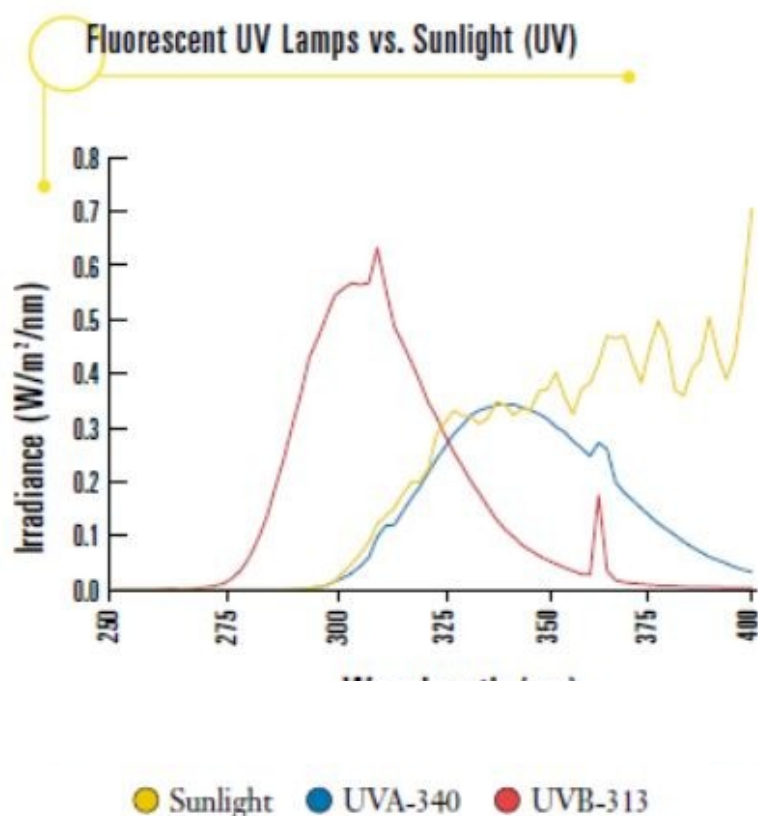
Přístroj, který je uveden na obrázku č. 33, vyrábí firma *Atlas Material Testing Technology (USA)* a jeho účelem je testování stárnutí materiálů vlivem UV záření na povětrnostních podmínkách.

Obrázek 27. *UV Test*. [32]

Jeho zdrojem záření jsou fluorescentní UV lampy, které simulují denní světlo, ovšem jen v rozsahu od 270 nm do 400 nm. Jedná se tedy o čistě ultrafialové záření. Existuje několik variant UV lamp, které rozlišujeme podle toho, ve kterém spektru mají maximum své intenzity záření. Jedná se převážně o typy UV-A, které mají maximální ozáření mezi 340 nm a 370 nm a UV-B, které mají největší intenzitu záření v oblasti okolo 313 nm jak je vidět na obrázku č. 34. UV testy mají již v samotném přístroji zabudované nepouží-

vanější lampy typu UVA-340, UVA-351 a UVB-313. Čísla uvedená za zkratkami určují maxima ozáření, které lampa dokáže vyvinout.

Variabilní teplota pro zkoumané materiály je zajištěna topnými spirálami, které jsou přehřívány vodou. UV test simuluje také atmosférickou vlhkost a cirkulaci vzduchu. Pojme až 48 vzorků a je určený jak pro plasty, tak i laky a dřevo. Dokáže plnit normy ISO, EN a SAE. Ve zkratce jsou to normy pro plasty, barvy, automobilový průmysl, průmyslový textil a všeobecné testy. [32]



Obrázek 34. Srovnání intenzity záření v jednotlivých spektrech fluorescentních UV lamp a slunečního záření [32]

ZÁVĚR

Vzhledem k obrovské průmyslové výrobě polyolefinů, a jejich všestrannému každodennímu použití, máme velký zájem na tom, aby měli tyto polymery co možná nejdelší životnost. Přes všechny své pozitivní vlastnosti, mají však jednu podstatnou nevýhodu, a tou je jejich náchylnost vůči fotooxidaci, která je vyvolávána ultrafialovým zářením. Cílem bakalářské práce bylo tedy zjistit, jaké jsou možnosti UV stabilizace polyolefinů.

Mezi základní ochranu můžeme zařadit přidání černého barviva, jako jsou například saze, které absorbují UV záření namísto polyolefinu, nebo různé nátěry, které chrání povrch před dopadajícím zářením. Polyolefiny lze také zesíťovat, čím lepšíme jejich vlastnosti a stabilitu. Další způsob je výběr vhodného stabilizátoru, který se do polyolefinu přidává a svým účinkem chrání polyolefin před degradací. Stabilizátory mohou jednak přecházet vzniku radikálů a hydroperoxidů, nebo je po jejich vzniku deaktivovat, aby se zabránilo řetězovému šíření reakce. Používají se k tomu například benzofenony, nikelnaté komplexy nebo tzv. HALSy (Hindered Amine Light Stabilizer). Anebo pro zvýšenou efektivitu i kombinace těchto stabilizátorů dohromady.

Abychom však našli správné stabilizátory, je potřeba podrobit výrobek z polyolefinů testům na přirozené stárnutí. Při těchto testech se v přístrojích simulují povětrnostní podmínky a zapisují se hodnoty, při kterých dochází ke změnám vlastností materiálu. Test materiálu můžeme samozřejmě provést na skutečných povětrnostních podmínkách venku v přírodě, ale musíme počítat s delší časovou náročností experimentu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUCHÁČEK, V. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 3., přeprac. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2011. ISBN 9788070807880.
- [2] MLEZIVA, J. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepr. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [3] ZÁMORSKÝ, Z. *Nauka o polymerech*. VUT Brno, 1. vydání, 1980, 235 s.
- [4] NAVRÁTILOVÁ, J. *Makromolekulární chemie II, přednášky*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2016
- [5] CROMPTON, T.R. *Analýza plastů*. Praha: SNTL, 1989. ISBN 80-03-00162-5.
- [6] BĚHÁLEK, L. *Polymery* [online]. Code Creator, 2016. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné také z: <https://publi.cz/books/180/18.html>
- [7] [obrázek-online]. Dostupné z: <http://stavba.tzb-info.cz/podlahy-pricky-povrchy/14033-dominantni-postaveni-pvc-v-aplikacich-plastu-ve-stavebnictvi>
- [8] [obrázek-online]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/polyolefin>
- [9] [obrázek-online]. Dostupné z: <http://www.captainpoly.com/agriculture-pipes.html>
- [10] [obrázek-online]. Dostupné z: <http://www.jsbestar.net/green-energy-saving-of-bottle-blowing-machine/>
- [11] *Differencebetween* [online]. Dostupné z: <http://www.differencebetween.com/difference-between-hdpe-and-vs-ldpe/>
- [12] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie I – skripta*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně; Fakulta technologická; Zlín, 2005.
- [13] [obrázek-online]. Dostupné z: <http://www.goodhousekeeping.com/home/g804/recycling-symbols-plastics-460321/?slide=4>
- [14] [obrázek-online]. Dostupné z: <http://sapril.cz/ldpe-folie>
- [15] [obrázek-online]. Dostupné z: <http://www.tichelmann.cz/lldpe-folie>
- [16] *Historie chemie* [online]. Pedagogická fakulta MU, sekce chemie

- [17] Slideplayer. *Polymery a plasty v praxi: Polypropylen*. [online]. 4.3.2013. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/3680529/>
- [18] [obrázek-online]. Dostupné z: <http://www.sannsro.sk/menu/voda-kanalizacia-a-odvodnenie>
- [19] [obrázek-online]. Dostupné z: <https://www.dobreobaly.cz/kelimek-na-pivo-0-5-1-extra-pevny-pp-x15616>
- [20] [obrázek-online]. Dostupné z: <http://opakowania.com.pl/news/funkcjonalne-rozwiazania-dla-opakowan-z-efektem-latwego-otwierania-w-ofercie-bops-47002.html>
- [21] [obrázek-online]. Dostupné z: <http://www.deedsal.com/products-viega.html#!prettyPhoto>
- [22] POSPÍŠIL, J., J. HOLČÍK a J. PÁC. *Stabilizace polyolefinů*. Praha: Academia, 1985. Pokroky chemie.
- [23] HAWKINS, W. L. *Polymer degradation and stabilization*. New York: Springer-Verlag, 1984. ISBN 0387128514.
- [24] ČERNÝ, F. *Chemická technologie polymerů: učebnice pro SPŠ chemické, studijní obor 28-52-6 Výroba a zpracování makromolekulárních látek*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1982.
- [25] DROBNY, J.G. *Radiation technology for polymers*. Boca Raton, Fla.: CRC Press, c2003. ISBN 1587161087.
- [26] *Polymery a plasty v praxi: DEGRADACE & STABILIZACE PLASTŮ* [online]. 5.5.2014. Dostupné z: <http://slideplayer.cz/slide/3112365/>
- [27] KUPILÍK, V. *Zpomalování procesu hoření* [online]. 2006. Dostupné z: http://people.fsv.cvut.cz/www/wald/Pozarni_odolnost/e-text/specialiste/4/4-5_Zpomalovani_procesu_horeni_plastu.pdf
- [28] [obrázek-online]. Dostupné z: [http://www.brunobock.com/en/products/product-list/evanstab\(r\)-18-distearyl-thiodipropionate/](http://www.brunobock.com/en/products/product-list/evanstab(r)-18-distearyl-thiodipropionate/)
- [29] STOKLASA, K. *Makromolekulární chemie II - skripta*
- [30] [obrázek-online]. Dostupné z: <http://www.home.karneval.cz/0323339201/text/kaucuky.pdf>

- [31] MERNA, J. *Ústav polymerů VŠCHT Praha* [online]. 11.7.2016. Dostupné z: <https://pol.vscht.cz/vyzkum/vybaveni/degradace#>
- [32] [obrázek-online]. Dostupné z: <http://kaitrade.cz/pristroje-pro-slunecni-simulaci/uvtest-basic>
- [33] *Kontrolní a zkušební metody* - skripta, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
- [34] SCHATZ, M.; VONDRÁČEK, P. *Zkoušení polymerů*. SNTL – Praha 1979
- [35] VŠTE: *Přístroj Xenotest Alpha*. [online]. Vysoká škola technická a ekonomická v Českých Budějovicích Dostupné z: <http://www.vstecb.cz/Pristroj-Xenotest-Alpha-1593.htm>
- [36] TOLINSKI, M. *Additives for polyolefins: getting the most out of polypropylene, polyethylene and TPO*. Oxford: William Andrew Publishing, 2009. ISBN 9780815520511.
- [37] *Q-Lab* [online]. Dostupné z: <http://www.q-lab.com/>
- [38] Pipelife: *Jak vypadá stárnutí plastových trubek* [online]. Dostupné z: http://www.pipelife.cz/media/cz/pdf_servis/faq/Jak-vypada-starnuti-plastovych-trubek.pdf
- [39] [obrázek-online]. Dostupné z: <https://www.jfe-tec.co.jp/en/tech-consul/weatherability-03.html>
- [40] [obrázek-online]. Dostupné z: https://www.atlas-mts.com//media/ametekatlas/files/productsservices/standardinstruments/xenonweathering/145_mmcg_xenotest_alpha2011e_final.pdf?la=en
- [41] PETROVÁ, Š. a P. SOUDEK. *Retardéry hoření, jejich použití a vliv na životní prostředí*. Chemické listy. 2015, (109), 679 - 686.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	Polyetylen
PP	Polypropylen
PB	Poly-1-buten
PMP	Poly-4-metyl-1-penten
HD-PE	Vysoko-hustotní polyetylen
LD-PE	Nízko-hustotní polyetylen
LLD-PE	Lineární nízko-hustotní polyetylen
UV záření	Ultrafialové záření
ZN katalyzátory	Ziegel-Nattovy katalyzátory
EEA	Kopolymer etylen-etylakrylát
EMA	Kopolymer etylen-methylakrylát
EVOH	Kopolymer etylen-vinylalkohol
EVA	Kopolymer etylen-vinylacetát
EMAA	Kopolymer etylen-metakrylová kyselina
EAA	Kopolymer etylen-akrylová kyselina
EPM, EPDM	Kopolymer etylen-propylen
ROOH	Hydroperoxid
H ₂ O ₂	Peroxid vodíku
CO ₂	Oxid uhličitý
CO	Oxid uhelnatý
(SC ₁₈ H ₃₇) ₂	Oktadecyldisulfid
Zn[SP(S)(OC ₃ H ₇) ₂] ₂	Diisopropyldithiofosfát zinečnatý
HALS	Stéricky stíněné aminy
DSTDP	Distearyl thiodipropionát

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Světová spotřeba plastů v roce 2014. (<i>Plastics Europe</i>) [7]	5
Obrázek 2. Světová spotřeba komoditních plastů v období 2005 až 2025 (<i>ICIS</i>) [4].....	5
Obrázek 3. Obecný strukturální vzorec polyolefinů [8].....	6
Obrázek 4. Strukturální vzorec polyetylenu	7
Obrázek 5. Výrobky z HD-PE [9, 10]	8
Obrázek 6. Struktura větvení HD-PE a LD-PE [11]	9
Obrázek 7. Výrobky z LD-PE [13]	9
Obrázek 8. LLD-PE folie [15].....	10
Obrázek 9. Strukturální vzorec PP	13
Obrázek 10. Takticita PP. [17]	13
Obrázek 11. Příklad použití PP. [18, 19]	15
Obrázek 12. Strukturální vzorec poly-1-butenu [2]	15
Obrázek 13. Výrobky z PB. Potrubí a folie. [20, 21]	16
Obrázek 14. Strukturální vzorec poly-4-metyl-1-pentenu [2].....	16
Obrázek 15. PP sedadla na stadionu [36]	19
Obrázek 16. Povrchová degradace vlivem UV záření po 6 000 hodinách. [36]	20
Obrázek 17. Rozpad polymerů vlivem záření. [12].....	21
Obrázek 18. Rozklad hydroperoxidu. [22].....	23
Obrázek 19. Mechanismus přerušování oxidace řetězce. [22]	24
Obrázek 20. Strukturální vzorce vybraných stabilizátorů [22].....	25
Obrázek 21. Strukturální vzorec trifenylofosfátu [22]	27
Obrázek 22. Strukturální vzorec hexabrombenzenu a hexabromcyklododekanu. [22]	28
Obrázek 23. Přenos protonu na hydroxybenzofenolu. [22].....	31
Obrázek 24. Příklad Ni(II) komplexu jako stabilizátoru zhášedce. [22]	32
Obrázek 25. Obecný vzorec HALS. [26]	33
Obrázek 26. Strukturální vzorec DSTDP. [28]	34
Obrázek 27. Testovací centrum Q-Lab na Floridě o rozloze 12 000 m ² . [37].....	37
Obrázek 28. Testovací centrum Q-Lab v Arizoně. [37]	38
Obrázek 29. Spektrum záření pro uhlíkovou obloukovou lampu. [39]	39
Obrázek 30. Veterometr Q-Sun. [31]	39
Obrázek 31. Rozsah intenzity záření v xenotestu. [40].....	40
Obrázek 32. Xenotest Atlas+. [32].....	41

Obrázek 33. <i>UV Test.</i> [32]	41
Obrázek 34. <i>Srovnání intenzity záření v jednotlivých spektrech fluorescentních UV lamp a slunečního záření</i> [32]	42

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. <i>Charakteristika nejvýznamnějších polyolefinů.</i> [2]	7
Tabulka 2. <i>Kopolymery etylenu.</i> [2].....	11
Tabulka 3. <i>Vlastnosti izotaktického, syndiotaktického a ataktického PP</i> [2]	14