

# Venkovní stárnutí polybutenu - 1

Bc. Hana Mudříková

---

Diplomová práce  
2022

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2021/2022

# ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Hana Mudříková**  
Osobní číslo: **T19782**  
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**  
Forma studia: **Kombinovaná**  
Téma práce: **Venkovní stárnutí polybutenu-1**

## Zásady pro vypracování

- Literární rešerše k problematice povětrnostního stárnutí
- Příprava vzorků vytlačováním ze dvou homopolymerů PB-1
- Venkovní stárnutí vzorků v časovém intervalu 2, 4, 6, 8, 10 a příp. 12 týdnů
- Měření mechanických vlastností a další charakterizace míry degradace
- Vyhodnocení dat a srovnání výsledků s dřívějšími daty

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

Seznam doporučené literatury:

- G. Wypych, Handbook of Material Weathering (6th Edition), Toronto: Chemtec Publishing, 2013, ISBN 978-1-927885-31-4
- L.W. McKeen, The Effect of UV light and Weather on Plastics and Elastomers (6th Edition), Amsterdam: Elsevier, 2013, ISBN 978-1-455728-51-0
- L. Beníček, L. Chvátalová, M. Obadal, Photodegradation of Isotactic Poly(1-Butene): Multiscale Characterization, Polymer Degradation and Stability, 2011, Vol. 96, pp. 1740-1744
- 

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Lubomír Beníček, Ph.D.**  
Ústav inženýrství polymerů

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

L.S.

---

**prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.**  
děkan

---

**Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**  
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2022

## PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

### Prohlašuji,

- že jsem diplomovou práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....  
podpis studenta

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce je zaměřena na projevy degradace materiálů homopolymerů polybutenu-1, jenž byly vystaveny povětrnostním vlivům. Změny ve struktuře byly analyzovány metodou DSC a spektroskopicky. Vliv degradace na mechanické vlastnosti byl zkoumán při tahové zkoušce.

Klíčová slova: stárnutí polymeru, zrychlené stárnutí, polybuten – 1, DSC, infračervená spektroskopie, tahová zkouška

## **ABSTRACT**

Diploma thesis is focused on homopolymers polybutene-1 degradation signs due to weathering exposure. Structure changes in polybutene-1 were analysed using DSC method, and by infra-red spectroscopy. Degradation influence on mechanical properties was examined by tensile tests.

Keywords: polymer weathering, accelerated polymer degradation, polybutene-1, DSC, infra-red spectroscopy, tensile test

Děkuji svému vedoucímu Ing. Lubomíru Beníčkoví, Ph.D. za pomoc a trpělivost při tvorbě této diplomové práce.

Děkuji rodině za podporu, pomoc a zázemí, bez kterého bych neměla prostor k sepsání této práce.

Děkuji spolupracovníkům obchodního oddělení a vedení firmy Kalina industries s.r.o. za vstřícný přístup a podporu při studiu. Poděkování patří zejména: p. Radoslavě Bačuvčíkové, p. Zuzaně Řezníčkové, p. Janu Vybíralovi a p. Jaroslavu Řezníčkoví.

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

## Obsah

<b>I</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>10</b>
<b>II</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>11</b>
<b>1.1</b>	<b>STÁRNUTÍ POLYMERŮ</b> .....	<b>12</b>
1.1.1	FYZIKÁLNÍ STÁRNUTÍ .....	13
1.1.2	FOTODEGRADAČNÍ REAKCE .....	13
1.1.3	OXIDAČNÍ REAKCE .....	14
1.1.4	TERMODEGRADACE .....	18
1.1.5	HYDROLÝZA A VLIV VODY .....	19
1.1.6	VLIV POLUTANTŮ A OSTATNÍCH MOLEKUL .....	19
1.1.7	VLIV MIKROORGANISMŮ .....	20
<b>1.2</b>	<b>POLYBUTEN-1</b> .....	<b>21</b>
1.2.1	PŘÍPRAVA IZOTAKTICÉHO POLYBUTENU-1 .....	21
1.2.2	MECHANISMUS KOORDINAČNÍ KATALÝZY (POLYINSERCE) .....	22
1.2.3	MOLEKULÁRNÍ STRUKTURA POLYBUTENU-1 .....	22
1.2.4	VLASTNOSTI POLYBUTENU-1 .....	23
1.2.5	ZPRACOVÁNÍ POLYBUTENU-1 .....	23
1.2.6	VYUŽITÍ POLYBUTENU-1 .....	23
1.2.7	STÁRNUTÍ POLYBUTENU-1 .....	24
1.2.8	FOTODEGRADACE POLYBUTENU-1 .....	24
<b>1.3</b>	<b>DRUHY STÁRNUTÍ POLYMERŮ</b> .....	<b>26</b>
1.3.1	PŘIROZENÉ STÁRNUTÍ POLYMERŮ .....	26
1.3.2	PRŮBĚH VENKOVNÍHO TESTOVÁNÍ .....	27
1.3.3	ZRYCHLENÉ STÁRNUTÍ POLYMERŮ .....	28
1.3.4	SROVNÁNÍ ZRYCHLENÉHO A PŘIROZENÉHO STÁRNUTÍ .....	31
1.3.5	FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ ANALÝZU .....	32
<b>1.4</b>	<b>METODY MĚŘENÍ DEGRADACE MATERIÁLU</b> .....	<b>35</b>
1.4.1	SPEKTROSKOPICKÉ METODY .....	35
1.4.2	TERMICKÉ METODY .....	35
<b>1.5</b>	<b>TÁNÍ A KRYSTALIZACE SEMIKRYSTALICKÝCH POLYMERŮ</b> .....	<b>38</b>
1.5.1	AMORFNÍ POLYMERY .....	38
1.5.2	SEMIKRYSTALICKÉ POLYMERY .....	39
1.5.3	TERMODYNAMICKÉ PODMÍNKY KRYSTALIZACE .....	42
<b>III</b>	<b>PRAKTICKÁ ČÁST</b> .....	<b>44</b>
<b>1.6</b>	<b>PŘÍPRAVA VZORKŮ A MĚŘENÍ</b> .....	<b>45</b>



1.6.1	SLOŽENÍ A VLASTNOSTI HOMOPOLYMERŮ .....	45
1.6.2	POSTUP PŘÍPRAVY VZORKŮ .....	46
1.6.3	VZORKY PRO TAHOVOU ZKOUŠKU .....	47
1.6.4	MĚŘENÍ A POSTUP TAHOVÉ ZKOUŠKY .....	47
1.6.5	VZORKY PRO DSC ANALÝZU .....	48
1.6.6	MĚŘENÍ METODOU DSC .....	48
1.6.1	VZORKY PRO SPEKTROMETRICKÉ MĚŘENÍ .....	53
<b>IV</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE.....</b>	<b>55</b>
<b>1.7</b>	<b>TEPLOTY TÁNÍ A KRYSTALIZACE .....</b>	<b>55</b>
<b>1.8</b>	<b>TAHOVÁ ZKOUŠKA .....</b>	<b>65</b>
<b>1.9</b>	<b>SPEKTROMETRICKÉ MĚŘENÍ.....</b>	<b>72</b>
<b>V</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>79</b>
<b>VI</b>	<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>80</b>
<b>VII</b>	<b>SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK .....</b>	<b>84</b>
<b>VIII</b>	<b>SEZNAM OBRÁZKŮ.....</b>	<b>85</b>
<b>IX</b>	<b>SEZNAM TABULEK .....</b>	<b>87</b>

## ÚVOD

Moderní doba s sebou nese vysoké nároky na materiálové vlastnosti. Ať už se jedná o požadavky na nízkou hmotnost, odolnost vůči povětrnostním vlivům, vzhled materiálu, nehořlavost nebo jiné, neustále sílí v tomto směru tlak na výroby společnosti. Nenarůstá pouze tlak na produkci kvalitnějších a odolnějších materiálů, ale sílí také požadavky na pochopení principů mechanismů degradace. S tím jdou ruku v ruce materiálové testy a jejich analytické zpracování. Snaha moderních společností je testovat degradabilitu materiálů co možná nejefektivnějším a nejpresnějším způsobem, ale co nejméně nákladně. Expozice vzorků povětrnostním vlivům v přírodě je jednou možností, nicméně je velmi nákladné a zdlouhavé. Z ekonomického a časového hlediska se proto dosávají do popředí metody zrychleného stárnutí, kdy je vzorek umístěn ve veterometru a podmínky, kterým má být v reálu vystaven, jsou simulovány.

Největší vliv na degradaci polymerních materiálů mají intenzita slunečního záření, teplota, vlhkost a mechanické namáhání. K analýze změn vnitřní struktury materiálu v průběhu degradačních procesů se velmi často používají metody spektrometrické a metody termické analýzy. Pro analýzu mechanických vlastností lze použít zkoušku mechanického namáhání v jednoosém tahu.

Ve své práci analyzuji vzorky homopolymeru polybutenu-1, které byly vystaveny skutečným povětrnostním podmínkám mírného pásu. Tahovou zkouškou, termickou analýzou a spektrometrickým měřením byl zjišťován vliv povětrnostních podmínek na vlastnosti vzorku.

## **TEORETICKÁ ČÁST**

## 1.1 Stárnutí polymerů

Povětrnostní stárnutí polymerů je proces, při kterém dochází ke zhoršení jejich vlastností. Zejména jde o vlastnosti mechanické, optické a vzhledové. V průběhu stárnutí polymerních materiálů nejdříve dochází ke změnám vzhledových vlastností, přičemž následují změny vlastností mechanických [1]. postupnou degradací dochází až ke ztrátě funkce polymeru. Důvodem degradace jsou změny probíhající na molekulární úrovni, které se v polymeru projeví změnou morfologie, zhoršením reologických vlastností, sekundární krystalizací (při fotooxidaci u semikrystalických polymerů), zvýšením hustoty a Youngova modulu a snížením tažnosti materiálu [2, 3, 4].

Za standardních okolností polymery nejsou čisté chemické látky. Běžně se k polymerům přidávají aditiva, jenž upravují jejich vlastnosti tak, aby byl polymer co nejvhodnější pro danou aplikaci.

Největší vliv na stárnutí polymerů mají: UV záření, teplota, které je polymer dlouhodobě vystaven, vlhkost prostředí, kyslík, mechanické namáhání a polutanty vzniklé v důsledku lidské činnosti [1]. Typ degradačních reakcí podmiňují funkční skupiny polymeru. Reakce jsou stejné jako u malých molekul s týmiž funkčními skupinami, jen probíhají mnohem pomaleji v důsledku komplexní struktury polymeru [2].

### 1.1.1 Fyzikální stárnutí

Při technologickém zpracování jsou polymery roztaveny, zpracovány do tvaru výrobku a ochlazeny. Polymer se tak dostane do nerovnovážného stavu a samovolně tak začne měnit své vnitřní uspořádání s cílem dosáhnout stavu s nejnižší energií a nejvyšší mírou neuspořádanosti systému [5]. Polymerní segmenty mají snahu zaujmout co nejmenší objem, a tak se v důsledku fyzikálního stárnutí zmenšuje volný objem amorfnní fáze [5]. Ta má významný vliv na stárnutí polymeru.

Průběh fyzikálního stárnutí polymeru je ovlivněn několika faktory. Patří sem: molární hmotnost polymeru a její distribuce, podmínky při technologickém zpracování a krystalizační dynamika daného polymeru [5].

Fiebig a kol. uvádějí, že při fyzikálním stárnutí polypropylenu za pokojové teploty bylo pozorováno zvýšení hustoty a modulu v souvislosti s křehnutím materiálu [6, 7]. Fyzikální stárnutí běžně doprovází i degradaci materiálů v důsledku jiných vlivů [3].

### 1.1.2 Fotodegradační reakce

Fotodegradační reakce jsou degradační reakce polymerů iniciovány absorpcí kvanta slunečního záření a jsou nejčastější příčinou zhoršení vlastností polymerního materiálu [1, 3, 8]. Oblast vlnových délek, která nejvíce zasahuje polymerní struktury je oblast UV záření ( $\lambda = 300 - 400 \text{ nm}$ ) [1].

Při fotochemické degradaci je kvantum světla absorbováno fotoiniciátory v molekule a tyto iniciátory jsou rozštěpeny za vzniku volných radikálů [1, 8, 9]. Následuje sled degradačních nefotochemických reakcí, které vedou ke štěpení dalších vazeb v molekule. Tyto následné reakce již nejsou zapříčiněny absorpcí záření, ale chováním volných radikálů [8]. V polymerní makromolekule tak dochází k jevům: „chain scission“ („stříhání řetězců“) a zároveň ke „crosslinking“ (opětovné zesíťování rozštěpených řetězců v makromolekule). Vzniknou tak vazby nové a takto pozměněný polymer může mít odlišnou molekulární hmotnost a chemickou strukturu [2, 8, 9]. Ke štěpení může docházet jak na hlavním řetězci polymeru, tak na bočních řetězcích. Zesíťování ve struktuře má za následek vyšší rigiditu polymeru a často vyšší molekulovou hmotnost [2].

Za běžných podmínek, kdy chybí vnější zdroj UV záření, tak jsou reakce způsobené zářením zanedbatelné [2]. Pokud je v molekule přítomen chromofor a polymer se nachází v blízkosti zdroje záření, tak dochází k urychlení degradačních reakcí [2]. Mezi chromofory řadíme:

karbonylovoou skupinu, hydroperoxydy, iminoskupiny, aromatické skupiny a konjugované dvojně vazby [2].

Při zkouškách zrychlené fotooxidace se používají jako zdroje světla: rtuťové výbojky, zářivky, halogenidy kovů, uhlíkové a xenonové výbojky, přičemž filtrované xenonové světlo v oblasti vlnových délek 300 – 400 nm nejvíce odpovídá přirozenému slunečnímu záření [1].

### 1.1.3 Oxidační reakce

Oxidační reakce je zahájena v důsledku přítomnosti volných radikálů nebo atomů, které mohou vytrhnout atom vodíku z C-H vazby a vznikne tak radikál, který reaguje s molekulou kyslíku. I dvojně vazby jsou náchylné ke vzniku radikálů [2].

Oxidační reakce jsou velmi výrazně urychleny UV zářením a teplotou [1,2]. Fotodegradační a oxidační reakce se navzájem doplňují, jelikož absorpce světelné energie senzitivními skupinami (chromofory) vede k přerušení chemických vazeb a tím ke vzniku reaktivních molekul. Tyto reaktivní molekuly pak pak urychlují oxidativní reakce zapříčiněné radikály nebo vedou ke vzniku nových degradačních procesů [2].

Pokud je v polymeru přítomna sůl nebo kov, je oxidace v důsledku její přítomnosti urychlena [2]. Příkladem snadno degradabilního polymeru pomocí oxidace je PVC, kde hlavní produkt oxidačních reakcí je HCl [2].

Výsledkem autooxidační reakce v polymerní molekule je:

- vznik kyslíkatých funkčních skupin v hlavním řetězci polymeru (karbonylová skupina, alkoholy, ethery a hydroperoxydy) [2, 9].
- Rozštěpení řetězce → nižší molekulová hmotnost řetězce
- Příležitostně se objevuje zesíťování (ethery, peroxydy)
- Emise malých anorganických a organických molekul (voda, CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, karboxylové kyseliny, ketony)

Vznik nových funkčních skupin lze velmi dobře identifikovat pomocí spektroskopických metod [10].

Polymery náchylné k termodegradaci jsou rovněž náchylné k fotooxidaci [2].

Polymery, které mají funkční skupiny silně absorbující UV záření jsou často velmi náchylné k termooxidaci [2]. Obecně platí, že se zvyšující se teplotou roste rychlost fotooxidačních reakcí. Důsledky fotooxidace se nejdříve projeví povrchovými změnami polymeru [2].

## Mechanismus fotodegradace

- 1) Absorpce kvanta záření molekulou za vzniku excitovaného stavu



D...molekula v základním stavu

$h\nu$ ... kvantum záření

$D^*$ ...excitovaná molekula

- 2) Vznik volných radikálů  $A^*$  z excitovaného singletového stavu



A...molekula v základním stavu

$A^*$ ...volný radikál

- 3) Přenos energie (radikálová řetězová reakce) mezi donory a akceptory elektronů, průběhá až do vyčerpání radikálů. Tyto reakce již nejsou závislé na přítomnosti světla.

Když molekula polymeru absorbuje záření, její energie vzroste o množství energie absorbovaného fotonu. Tuto zákonitost vyjadřuje rovnice 3:

$$E = E_2 - E_1 = h\nu \quad (3)$$

$E_2$  ... energie molekuly v excitovaném stavu

$E_1$  ... energie molekuly v základním stavu

$h$  ... Planckova konstanta

$\nu$  ... frekvence záření

Grothus – Draper zákon říká, že fotochemické procesy může způsobit pouze záření, jenž bylo absorbováno molekulou [8, 11]. Zároveň předpokládáme, že záření má dostatečně velkou energii, aby došlo k disociaci chemické vazby [11]. Čisté polymery obsahují vazby: C-C, C-H, C-O, C-Cl, C-N, C-P, které absorbují světelnou energii v oblasti nižší než 200 nm [11]. Skutečnost, že degradace polymerů probíhá i za vlnových délek  $> 300$  nm (v oblasti UV) ukazuje na fakt, že při degradačních reakcích musí být v polymeru přítomen chromofor [11].

## Princip fotooxidace

K fotooxidačním reakcím dochází tehdy, když je zároveň se zdrojem UV záření přítomen i kyslík.

### 1) Inicie

Je první krok řetězové radikálové reakce. Přenos energie probíhá jedním krokem: donor elektronu v excitovaném stavu předá elektron akceptoru v základním stavu. Akceptorem může být jiná molekula nebo jiná část stejné molekuly – v tomto případě mluvíme o intramolekulárním přenosu [11].

Přenos elektronu z donoru na akceptor probíhá dvěma různými způsoby:

- Pokud jsou donor a akceptor dostatečně blízko (10 – 15 Å), dojde k překrytí jejich elektronových obalů a elektron z  $D^*$  přejde na  $A$
- Pokud jsou donor a akceptor od sebe vzdáleny tak, že nedochází k překrytí jejich elektronových obalů (50 -100 Å) dochází k přenosu energie mechanismem dipol (donor) – dipol (akceptor) interakce [11]. Excitovaný donor se chová jako oscilující dipól a je příčinou elektrostatických sil působících na elektronový systém akceptoru.



PH ... molekula polymeru

$P^*$  ... alkylový polymer radikál

$HO_2^*$  ... hydroperoxidový radikál

Hydroperoxydy jsou specifické produkty radikálové oxidace přičemž se má za to, že vznik peroxosloučenin představuje první krok oxidativní degradace [1, 2]. Vzniknou-li hydroperoxidové radikály, mohou reagovat spolu za vzniku peroxidu vodíku:



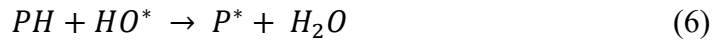
$HO_2^*$  ...hydroperoxidový radikál

$H_2O_2$ ...molekula peroxidu vodíku

$O_2$ ...molekula kyslíku



Peroxid vodíku může být následně štěpen na peroxidové radikály, které reagují s polymerem PH za vzniku polymer-alkyl radikálu a vody.



PH...molekula polymeru

HO\*...peroxidový radikál

P\*...polymer-alkyl radikál

## 2) Propagace

Jsou reakce radikálů vzniklých během iniciace s kyslíkem za vzniku polymer oxy - a peroxy-radikálů a sekundárních polymerních radikálů. Sled těchto reakcí vede ke štěpení řetězce. [11, 12].



POO\*...polymerperoxy radikál

Následným krokem po této reakci je odtržení vodíkového atomu z polymer peroxyradikálu za vzniku nového polymeralkyl radikálu a polymerhydroperoxidu [11].



POOH ... polymerhydroperoxid

Za působení tepla nebo za působení dalšího záření je POOH štěpen následovně:



PO\*...polymeroxy- radikál

OH\*...hydroperoxidový radikál

Vzniklé radikály PO\* a OH\* jsou velmi reaktivní a vytrhnou atom vodíku z nejbližší molekuly.



P\*...polymer- radikál

Polymer-oxy radikály podmiňují mnoho reakcí v polymerní molekule, např:

- $\beta$ -štěpení řetězce vedoucí k vytvoření koncové karbonylové skupiny a alkyl radikálu
- štěpení za vzniku ketoskupin uprostřed řetězců a alkyl radikálů
- radikálově indukovaný rozklad peroxosloučenin v polymeru
- reakce mezi dvěma polymer alkoxy radikály za vzniku karbonylové a hydroxylové skupiny v řetězci

Karbonylové skupiny, zejména ketoskupiny, hrají důležitou roli v navazujícím mechanismu oxidativní degradace [11].

### 3) Terminace

Podstatou terminačních reakcí je spojování radikálů za vzniku neutrálních molekul. Reakce probíhají do vyčerpání radikálů.

#### 1.1.4 Termodegradace

V případě působení vysoké teploty na polymerní materiál za přítomnosti kyslíku dochází ve struktuře polymeru ke změnám souhrnně označované jako teplotní stárnutí [3].

Teplotou indukované degradační reakce jsou za teplot pod 100 °C zanedbatelné [2]. Nicméně v kombinaci se silným zářením dochází u některých polymerů k depolymerizaci [2]. Studium termodegradačních reakcí má význam i v případě, že výrobek z polymerního materiálu nebude ve spotřebitelském řetězci využíván pro vysokoteplotní aplikace a to z toho důvodu, že v průběhu mnohých zpracovatelských procesů dochází k výraznému tepelnému namáhání polymeru. Ať už se jená o vstřikování, vyfukování, thermoforming nebo další [3].

Obecně lze říci, že u běžných polymerů k depolymerizaci vlivem teplot standardně nedochází (uvažujeme – li teplotu do 100 °C) [2]. Nicméně dochází k objemovým změnám materiálu v důsledku kolísání teploty prostředí. Sekundárně pak dochází ke změně krystalinity polymeru a snadnějšímu pronikání a difuzi plynů polymerem, což má negativní vliv na kvalitu výrobku a zrychlení degradačních procesů. Mechanické pnutí, které vzniká v důsledku objemových změn, je-li dostatečně dlouhodobé, vede až k povrchovým prasklinám [13].

Jako příklad lze uvést depolymerizaci PMMA, PVA a PVC při 100 °C. Rychlost depolymerizace PVA při teplotě 100 °C je 50 % za 20 let [2]. K depolymerizaci PVC dochází již při teplotě 80 °C [2].

Jak teplotní degradace, tak i fotodegradace vedou ke křehnutí materiálu [3]. Výsledky práce Tocháčka a Vrátníčkové [1] potvrzují úzký vztah mezi termodegradací a fotooxidací. Vliv synergického působení světla a tepla zkoumali ve své práci Čunko a kol. [14]. Jejich práce byla zaměřena na zkoumání degradace polypropylenových vláken. Závěrem jejich zkoumání bylo, že tepelná odolnost polypropylenových vláken jevlivem světla významně snížena.

### **1.1.5 Hydrolýza a vliv vody**

Hydrolýze podléhají zejména esterové, amidové a acetalové funkční skupiny za vzniku příslušné kyseliny nebo aldehydu a odpovídajícího alkoholu nebo aminu [2, 15]. Hydrolytické reakce jsou typické pro polymery vzniklé polykondenzační reakcí [4]. Jsou-li funkční skupiny náchylné k hydrolýze umístěny na páteři polymeru, tak hydrolýza vede k depolymerizaci a k uvolnění hydrolyzovaných monomerů [2]. Pokud jsou funkční skupiny na bočních řetězcích, tak základní struktura polymeru zůstává nedotčena, pouze se uvolní malé molekuly [2].

Působení vody na polymerní výrobky se může projevovat bobtnáním, vymýváním ve vodě rozpustných příměsí a změnou krystalinity polymeru [13]. Také může docházet ke změkčování polymerů a k porušení adhezních sil v kompozitních materiálech. Aktivita vody má pak přímý vliv k růstu mikroorganismů na povrchu materiálu, jejichž kontaminanty negativně ovlivňují kvalitu materiálu. Při opakované absorpci a odpařování vody z materiálu dochází k rozpínání a smršťování materiálu, což negativně ovlivňuje mechanické vlastnosti a může dojít až k tvorbě prasklin [13].

Jako příklad lze uvést hydrolytickou degradaci alifatických polyesterů odvozených od kyselin mléčné a glykolové. Degradace je autokatalyzována koncovými karboxylovými skupinami, které jsou v polymeru přítomny od počátku nebo se tvoří při štěpení esterových vazeb v řetězci. Alifatické polyestery obsahující esterové vazby se jeví velmi slibně pro použití v lékařství – nosiče léčiv, vstřebatelné stehy – zejména kvůli biokompatibilitě a degradabilitě [15].

### **1.1.6 Vliv polutantů a ostatních molekul**

Existuje několik atmosferických plynů, významně atakující polymery:

#### **Ozón**

Ozón se, analogicky jako kyslík, podílí na oxidaci polymerů, ale je podstatně agresivnější. Celý proces oxidace probíhá rychleji než u molekulárního kyslíku. Náchylné jsou polymery s nenasycenými vazbami (například přírodní a butadienstyrenový kaučuk), které se vlivem

ozónu štěpí za vzniku karbonylové skupiny na konci řetězce [2]. Vizuálně vzniká na povrchu výrobku tzv. sloní kůže a dochází až k praskání pryže [2]. Sluneční záření účinek ozónu zesiluje [4].

Čím více je výrobek mechanicky namáhán, tím více je k působení ozónu náchylný. V klidovém stavu povrch materiálu ozonizuje a vzniklá povrchová vrstva zabrání dalšímu pronikání ozónu do polymeru, čímž se zpomalí degradační proces [13, 16].

### **Oxidy síry a dusíku**

Oxidy síry reagují s polymery sulfonačními reakcemi, katalyzují fotooxidaci a v přítomnosti vody vytváří silné kyseliny, které katalyzují hydrolýzu polymeru [2].

Analogicky oxidy dusíku katalyzují nitrační reakce a fungují jako katalyzátory fotooxidace a volné radikály [2]. Pokud je v ovzduší zvýšená koncentrace těchto oxidů, tak dochází k urychlení degradačních procesů [13].

Pevné látky vyskytující se jako součást ovzduší – popel, prach a soli způsobují obrušování až mechanické poškození povrchu materiálu.

#### **1.1.7 Vliv mikroorganismů**

Metabolity mikroorganismů jsou destruktivní pro přírodní polymery nebo přísady na přírodní bázi, které jsou do polymeru přidávány. Komerčně využívané syntetické polymery pro venkovní aplikace jsou vůči působení mikroorganismů imunní [13].

## 1.2 Polybuten-1

Poprvé byl synteticky připraven v r 1954, průmyslová produkce byla poprvé zahájena v r. 1964 v Německu [4].

### 1.2.1 Příprava izotaktického polybutenu-1

Abedi a Sharifi – Sanjani publikovali v r. 2000 způsob přípravy polybutenu-1 s vysokým stupněm izotakticity [17]. Polymerizace byla prováděna v prostředí n-heptanu a poprvé byl jako katalyzátor použit PP-TiCl<sub>3</sub>/Et<sub>2</sub>AlCl/MMA. Tento katalyzátor vykazuje vysokou stereospecifitu. Polypropylen fungoval jako podpora kovového katalytického komplexu, jehož katalytická aktivita je ovlivnitelná polymerizační teplotou, tlakem a přítomností vodíku H<sub>2</sub>. Maximální katalytické aktivity je dosaženo při teplotách  $t = 55 - 60$  °C a za tlaku  $p = 6 - 7$  kg/cm<sup>2</sup> [17].

Metalové komplexy se při přípravě  $\alpha$ -polyolefinů používají standartně. Nejběžnější příklad je použití Ziegler – Natta katalyzátoru [18]. Sauter a kol. [18] zmiňují novou generaci katalyzátorů, které lze pomocí prekurzorů přizpůsobit na míru. Jsou to tzv. single – center katalyzátory neboli katalyzátory s jedním aktivním centrem. Tyto metallocenové katalyzátory byly úspěšně používány pro výrobu stereoregulárních polyolefinů: izotaktický polypropylen [19], syndiotaktický polypropylen, hemiisotaktický polypropylen a stereoblokový polypropylen. Zhu a kol. [20] připravili polybuten -1 za použití mono-( $\eta^5$ -pentamethylcyclopentadienyl) tribenzyloxy titanium[Cp\*Ti(OBz)<sub>3</sub>] jako metallocenového katalyzátoru [20].

Pro syntézu polyethylenu byly speciálně vyvinuty tzv. hemimetalloceny, což jsou katalyzátory s omezenou geometrií [21]. Mezi ně patří ansacyklopentadienyl-amidotitanové komplexy [18].

Obecně lze polyolefiny připravit dvěma způsoby

- a) Radikálovou polymerací
- b) Koordinační katalýzou

Koordinační katalýza představuje poměrně nový způsob přípravy polymerů. Největší výhodou je možnost řídit stereospecifitu polymerů v průběhu polymerace. Řízení je umožněno strukturou katalyzátorů. Katalyzátory jsou nejčastěji komplexy přechodných kovů IV. – VIII. B skupiny spolu s organokovovými sloučeninami – ty fungují jako kokatalyzátory [22].

### 1.2.2 Mechanismus koordinační katalýzy (polyinsertce)

Do polymerační směsi se dávkuje neaktivní prekurzor, k jehož aktivaci je zapotřebí organokovová sloučenina (kokatalyzátor). V polymerační směsi dojde k nahrazení jednoho z ligandů organokovového komplexu (halogen) uhlovodíkovým zbytkem, tzv. alkylaci. Vznikne vazba kov – uhlík. Pak dojde k odštěpení druhého atomu halogenu za vzniku aktivního komplexu, kterým je alkyl – kovový kation. [22, 23].

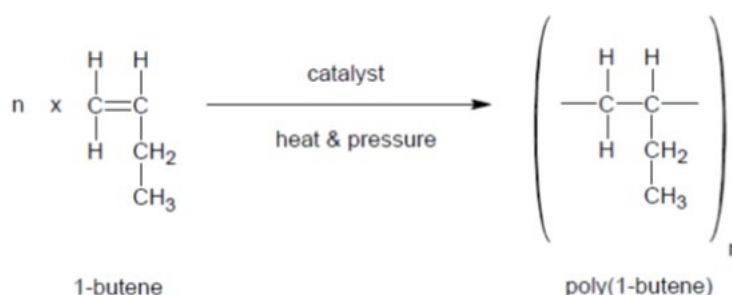
Propagace pak probíhá tvorbou koordinačně – kovalentní vazby, kdy kovový kation poskytuje volný elektronový orbital a monomerní jednotka vazebný elektronový pár.

K přerušení růstu řetězců (terminačním reakcím) dochází v důsledku přítomnosti katalytických jedů v polymerační směsi. Ty reagují s aktivním centrem katalyzátoru a deaktivují ho, takže je znemožněno další navázání monomeru. Mezi možné katalytické jedy patří: voda, kyslík, silikonové tuky, oxid uhelnatý...[22].

### 1.2.3 Molekulární struktura polybutenu-1

Polybuten-1 je semikrystalický polymer vykazující vysoký stupeň izotakticity. Není to ale jediná stereochemické uspořádání – vyskytuje se také syndiotaktický i ataktický polybuten [4]. Chemická struktura je znázorněna na obr. 1.

Polybuten-1 vzniká polymerizací butenu-1 v přítomnosti katalyzátoru (viz výše) za zvýšené teploty a tlaku (obr. 1). Takticita vzniklého polybutenu-1 je závislá na typu použitého katalyzátoru, teplotě, tlaku a reakčním rozpouštědle. Jedním z používaných katalyzátorů je Ziegler-Natta katalyzátor [4].



**Obr. 1** Chemická struktura monomeru butenu-1 a polybutenu-1 [4]

#### **1.2.4 Vlastnosti polybutenu-1**

Polybuten-1 v izotaktické formě má vlastnosti, kterými se odlišuje od komerčních, běžně používaných polymerů, jakými jsou zejména polyethylen a polypropylen. Jeho vlastnosti jsou dány vnitřní strukturou – vysokou izotakticitou a krystalinitou.

Právě krystalické domény podmiňují vlastnosti jako jsou houževnatost materiálu, flexibilita, náchylnost ke creepu, odolnost vůči praskání v důsledku mechanického namáhání a odolnost proti nárazu a oděru.

Krystalické a amorfní domény jsou v polybutenu-1 vzájemně spojeny dlouhými spletenými molekulami, ukotvenými v amorfních oblastech. Spojovací molekuly jsou rozvětvené, boční řetězce jsou tvořeny ethylovými skupinami  $C_2H_5$ , které znesnadňují rozpletení molekul [24]. Krystalické domény se spojují ve větší celky a vytváří nadmolekulární 3D krystalickou síť [4, 24].

#### **1.2.5 Zpracování polybutenu-1**

V průmyslu není polybuten-1 příliš rozšířený. Jedním z důvodů je relativně vysoká cena vstupního monomeru. Další překážkou je nedostatečně zmapovaná polymerizační technologie a v neposlední řadě také jeho polymorfismus, jehož zákonitosti nejsou dosud zcela objasněny [4].

Prozatím je známo, že polybuten-1 lze zpracovávat vstřikováním, vyfukováním, tvarováním do tenkých filmů a extrudováním [4].

#### **1.2.6 Využití polybutenu-1**

Polybuten-1 nachází uplatnění především v plastikářském a gumárenském průmyslu. Semikrystalická forma polymeru se díky odolnosti vůči napětí využívá jako pryž.

Amorfní forma (s nízkou molekulární hmotností) jako lubrikant, adhezivum a přísada zlepšující index viskozity [17]. Je to vhodná přísada k tavným lepidlům, protože snižuje bod tání a prodlužuje dobu zpracovatelnosti lepidla [4].

V plastikářském průmyslu lze polybuten-1 využít při blendování s polypropylenem, polyethylenem, EPDM a EVA [17].

Největší budoucí využití polybutenu-1 je pro trubky vodovodného potrubí. Další oblastí využití jsou easy-open obaly [4]. S úspěchem se polybuten-1 používá ve formě filmů, které

musí odolávat tečení z důvodu mechanického namáhání (ztv. creepu) [4]. Další možností využití je povlakování, tzv. coating [17].

### **1.2.7 Stárnutí polybutenu-1**

Stejně jako u všech ostatních polymerů, i u polybutenu-1 v průběhu životního cyklu výrobku dochází v důsledku povětrnostních vlivů, které ovlivní fyzikálně – chemické vlastnosti materiálu, k jeho degradaci [1]. Bohužel navzdory svému potenciálu není polybuten-1 dostatečně prozkoumán, hlavně v důsledku netradičního způsobu polymorfní krystalizace, kterou vykazuje. Dodnes bylo popsáno 5 typů modifikací polybutenu-1 [9]. Tyto modifikace označujeme jako: I, II, III, I' a II' [10]. Výsledná krystalická frma polybutenu-1 závisí na tom, kde krystalizuje z taveniny nebo z roztoku a jaké jsou podmínky krystalizace [25].

Předpokládá se, že degradace polybutenu-1 probíhá analogicky jako degradace izotaktického polypropylenu, důvodem předpokladu je přítomnost terciálního uhlíku na hlavním řetězci [4, 9]. Z toho důvodu se při vyhledávání zdrojů o stárnutí polybutenu-1 zaměřuji i na stárnutí polypropylenu a odkazuji i na tyto literární zdroje. Změny ve vnitřní struktuře v průběhu stárnutí (štěpení řetězců, změna molekulové hmotnosti, změny v distribuci molekulové hmotnosti) se odráží v reologických vlastnostech polymeru [9].

Polybuten-1 je citlivý k oxidačním činidlům – zejména kyselinám, chlorovaným a aromatickým uhlovodíkům a také vykazuje značnou senzitivitu k poškození – praskání - v důsledku vystavení povětrnostním vlivům [4].

### **1.2.8 Fotodegradace polybutenu-1**

Záření vlnových délek 290 – 400 nm (UV-A a UV-B záření) je pro uhlovodíkové polymery z hlediska degradace zásadní, protože je absorbováno chromofory přítomnými zejména v hlavním polymerním řetězci [1].

V průběhu fotodegradace polybutenu-1 dochází ke dvěma typům chemických reakcí: I – fotochemické reakce v důsledku absorpce záření, což má za následek vznik volných radikálů nebo rozštěpení a následné spojení chemických vazeb, přičemž mohou vzniknout vazby nové a nová uspořádání polymeru [2, 9].

II – sekundární reakce iniciovány vzniklými radikály a nezávislé na světle [9].



Přednostně dochází k fotodegradaci polybutenu-1 v amorfních doménách, přičemž rychlost fotodegradačních reakcí je ovlivněna množstvím kyslíku, jeho permeabilitou a difuzí v daném typu polymeru [9].

Krystalinita a orientace molekul podmiňuje mobilitu radikálů v polymerním řetězci a zatímco na jedné straně snižuje rychlost terminace, tak zároveň prodlužuje dobu propagačních reakcí [9]. Typickým produktem vedlejších fotooxidačních reakcí jsou hydroperoxy. Commereuc a kol. [26] uvádějí, že až 70 % hydrooxidů konvertuje na plynné sloučeniny. K tomuto závěru došli na základě analýzy plynných složenin uvolňujících se při stárnutí polypropylenu ve vakuu. Za využití plynné chromatografie, infračervené spektroskopie a hmotnostní analýzy byly identifikovány: aceton, kyselina octová a methanol [26].

Za přítomnosti zdroje UV záření a zároveň za zvýšené teploty dochází k foto-teplotní degradaci, kdy jeden proces urychluje druhý [4]. Čunko a kol. [14] zkoumali vliv záření na proces tepelné degradace polypropylenových vláken. Z výsledků teplotní gravimetrické analýzy a diferenciální termické gravimetrické analýzy vyplynulo, že působením světla dochází ke snížení tepelné stability vlákna. Vlákna pak měknou a tají při nižší teplotě.

Tocháček a Vrátníčková ve své práci [1] uvádí výsledky fotodegradace polypropylenu a jeho kopolymerů. Z jejich měření vyplývá, že nejstabilnější je homopolymer polypropylen. Důvodem nejvyšší UV stability homopolymeru je absence ethylenového komonomeru v hlavním řetězci, který zvyšuje fotosenzitivitu hlavního řetězce a náchylnost k sekundárním degradačním reakcím. Jeho přítomnost ve struktuře kopolymeru má za následek vyšší podíl amorfní fáze, což usnadňuje difuzi kyslíku polymerní strukturou [1]. Yang a Ding uvádí v závěru své práce zaměřené na fotodegradaci polypropylenových vláken [27] signifikantní pokles pevnosti v tahu v důsledku snížení vnitřní viskozity materiálu. Předpokládají, že pokles molekulární hmotnosti je příčinou tohoto chování. Naměřená změna pevnosti v tahu byla značná – pokles na 55 % původní hodnoty, u viskozity je to na 57 % původní hodnoty [27].

### 1.3 Druhy stárnutí polymerů

Společně s rozvojem polymerních materiálů a jejich využití v praxi se rozvíjí metody měření životnosti materiálů a míra zachování jejich vlastností při vystavení povětrnostním podmínkám. Klíčem pro ochranu vlastností je pochopení mechanismu degradace materiálů, a následně jejich stabilizace. Pro rozklíčování degradačních mechanismů je často třeba zkoumat daný materiál desítky let, což často nebývá v praxi reálné. Proto je snaha využít pro predikci životnosti materiálů zrychlené metody [13].

Metody sloužící ke sledování průběhu stárnutí polymerů můžeme rozdělit na: chemické, fyzikální, elektrické a spektroskopické [10].

#### 1.3.1 Přirozené stárnutí polymerů

Ze zkoušek přirozeného klimatického stárnutí polymerních dílců získáme důvěryhodné informace o chování za specifických klimatických podmínek. Aby byly hodnoty vypovídající, je nutné provádět zkoušky minimálně po dobu 1 roku až tří let [10, 28, 29].

Nevýhodou těchto zkoušek je jejich časová a finanční náročnost a také to, že výsledky jsou omezeny pro zeměpisnou oblast, ve které byly prováděny [10, 28, 29]. Je velmi problematické porovnávat výsledky získané měřeními v různých geografických oblastech. I v případě, kdy by byla intenzita slunečního záření srovnatelná (jeden z nejdůležitějších zkoumaných faktorů při zkouškách přirozeného stárnutí), tak se oblasti budou lišit průměrnou teplotou i mírou znečištění v ovzduší [4]. Nespornou výhodou zkoušek přirozeného klimatického stárnutí je jistota, že materiál byl vystaven podmínkám, kterým bude v praxi skutečně čelit. Další plus je působení celého spektra slunečního záření na materiál, čehož nejsme schopni v laboratorních podmínkách dosáhnout. V laboratoři používáme při simulaci slunečního záření pouze konkrétní oblast spektra [13].

Záporem je, že data získaná z měření vzorků v povětrnostních podmínkách nemají absolutní vypovídající hodnotu. Materiály mají celou řadu charakteristik, jejichž analýza by vyžadovala samostatný vzorek a samostatné testování. Tyto charakteristiky mají obvykle nastavenou prahovou hodnotu pro splnění/ nesplnění [29]. Často podceňovaným nebo opomíjeným faktorem při testování je teplota materiálu a pronikání tepla do materiálové struktury. Teplota materiálu není totéž jako teplota okolního vzduchu. Reálně může být teplota materiálu až o 30 °C vyšší než je teplota okolí [13].

### 1.3.2 Průběh venkovního testování

Podstata venkovního stárnutí je vždy stejná, liší se pouze způsob instalace vzorků. Snažíme se zkoumané vzorky umístit tak, aby na ně co nejintenzivněji dopadalo sluneční záření (obr 2). Vzorky mohou být umístěny do rámců, nejčastěji pod úhlem dopadu slunečního záření  $45^\circ$  nebo do venkovních regálů, kde je možná jistá variabilita natočení. Lze umístit pod úhlem  $0^\circ$ ,  $5^\circ$ ,  $45^\circ$  nebo  $90^\circ$  vůči dopadu záření. Úhel dopadu podmiňuje množství absorbovaného UV záření vzorkem a také dobu zadržení vlhkosti na vzorku. Čím je úhel menší, tím déle na vzorek působí vlhkost [13].



**Obr. 2** Rozmístění vzorků určených k testování povětrnostních vlivů [30]

Není – li materiál určený k exteriérovým aplikacím, lze použít test odolnosti materiálu prováděný pod skleněnou tabulí/fólií (obr. 3). Sklo tak působí jako filtr absorbující UV záření. Při tomto typu testování dochází k jevu označovanému jako skleníkový efekt a proto jsou teploty, kterým je vzorek vystaven, vyšší než teploty za běžných podmínek [13].



**Obr. 3** Ukázka testování pod sklem [13]

Mezi další typy testování patří testování v černém boxu a testování s postřikem [13]. Testování v černém boxu se používá tehdy, je-li tapotřebí vyšší teplota testování, testování s postřikem použijeme, zkoumáme-li vliv vody při degradaci materiálu [13]. Testování v černém boxu se často používá pro interiérové díly automobilového průmyslu (obr. 4).



*Obr. 4 Ukázka vzorku umístěného v černém boxu [31]*

### **1.3.3 Zrychlené stárnutí polymerů**

Zrychlené povětrnostní stárnutí je výrazně kratší a finančně mnohem méně nákladné než stárnutí za přirozených klimatických podmínek. Účelem zrychleného stárnutí je simulace externě působících vlivů, jimž bude materiál během reálné aplikace vystaven. Tato simulace je složitá, jelikož zahrnuje více vzájemně působících faktorů. Nejčastější sledovaná kombinace je: UV záření, vliv kyslíku, vody a teploty [13, 32].

Zkušební dílce jsou umístěny v tzv. veterometru (obr. 5), což je přístroj simulující přirozené povětrnostní podmínky. Ve veterometru je umístěn zdroj světelného záření a v určité vzdálenosti od něj jsou rozmístěny vzorky, které se kolem zdroje otáčejí. Ve veterometru jsou instalovány umělé zdroje povětrnostních vlivů, což umožňuje simulaci počasí a práci s proměnlivými parametry: intenzita světelného záření, teplota, vlhkost vzduchu aj. Je také možné naprogramovat dobu trvání jednotlivých zkušebních cyklů [32].

Vyhodnocení zkoušek zrychleného stárnutí je analogické stárnutí přirozenému [10, 28].



*Obr. 5 Veterometr Q-Sun (vlevo) a komora se vzorky (vpravo) (upraveno z [49])*

Zrychlené stárnutí se nejvíce uplatňuje v průmyslu, přičemž se nejvíce hodnotí odolnost vůči fotooxidaci v důsledku UV záření [1]. Velkým úskalím zrychleného testování je absence takového zdroje světla, který by věrohodně imitoval sluneční záření, zejména jeho intenzitu a rozsah vlnových délek [13].

Nejčastěji používané zdroje záření pro zrychlené stárnutí polymerů jsou [32]:

- Uhlíková lampa
- Xenonová výbojka
- Fluorescenční lampa
- Rtuťová výbojka
- Halogenidy kovů

### **Srovnání zdrojů záření používaných u akcelerovaných testů**

#### **Uhlíková lampa**

Nejintenzivnějšího záření dosahuje při vlnových délkách  $\lambda = 358 - 386$  nm. Intenzita při tomto rozsahu vlnových délek mnohonásobně převyšuje intenzitu slunečního záření, což má za následek zkreslené projevy degradace, ke který by v přirozených podmínkách nedošlo [13].

#### **Xenonová lampa**

Je nejpresnějším běžně dostupným přístrojem k imitaci slunečního záření [13, 32]. Při jeho používání je nutné chlazení, v případě, že chladíme vodou dochází navíc k pohlcení části

UV záření. Maximální hodnota osvitu je při xenotestu  $0,68 \text{ W/m}^2$  a přibližně koresponduje s intenzitou skutečného slunečního záření v létě v poledne [32].

### **Fluorescenční UV lampa**

Výhodou je, že zářivka nevyzařuje VIS a IČ vlnové spektrum a díky tomu není vzorek zahříván. Nevýhodou je vysoká inenzita UV záření, jenž neodpovídá přírodním podmínkám. Tento typ světelného zdroje nelze použít k predikci degradace materiálů, na jejichž degradabilitu má teplota zásadní vliv [13].

### **Rtuťová lampa**

Funguje na stejném principu jako xenonová lampa – hoření par (rtuťi) za vysoké teploty a tlaku. Výsledkem je vyzařování spektra vlnových délek UV a VIS oblasti. Specifické pro tuto lampu je, že se nevyužívá k imitaci slunečního záření, ale k urychlení procesů degradace. Při konkrétních vlnových délkách dosahujeme s použitím tohoto světelného zdroje vysokých intenzit, což podstatně urychluje degradační procesy [13].

Existuje mnoho mezinárodních a korporátních standardů pro provádění zrychlených povětrnostních zkoušek [1, 33]. Mezi celosvětově uznávané normy patří normy: CEM, CIE, DIN a ISO (např. ISO 4892). Výjimku tvoří automobilový průmysl, který si vytváří normy vlastní pod zkratkou VDA. Normy nepopisují konkrétní průběh testů a nastavení parametrů, při nastavení testu má pracovník značnou benevolenci a při definování a nastavování podmínek testu vychází ze svých znalostí a zkušeností [13].

Ačkoli je zrychlené stárnutí prováděno v laboratoři za definovaných podmínek, nelze říci, že by zrychlené testy byly s naprostou přesností opakovatelné. Budou-li dvě nezávislé laboratoře provádět test na shodném zařízení, nebudou mít stejné výsledky [29, 33].

Dále hrozí nebezpečí při výběru módu. Pokud při zrychlení stárnutí nastavíme chybně degradační mód, nemůžeme získané výsledky použít. Například: Materiál vykazuje v důsledku venkovního povětrnostního stárnutí pouze mírné mechanické poškození (trhlinky, praskliny). Pak v případě zrychleného povětrnostního stárnutí materiál vykáže silné praskliny a výrazné mechanické poškození. Usuzujeme, že k výraznému poškození materiálu došlo v důsledku odlišného mechanismu poškození a výsledky získané z urychleného stárnutí potom nepovažujeme za relevantní [29].

Tlak vytvářený na výrobní společnosti a časový pres mají za následek to, že mnohé společnosti vyžadují pouze zrychlené testy povětrnostního stárnutí. Tím jsou testy

prováděné za přirozených klimatických podmínek odsunuty na vedlejší kolej jako druhořadé nebo jsou zcela ignorovány. Mnohé firmy nakupující materiál od výrobce pak spoléhají na testy zrychleného stárnutí a jiné již nevyžadují. Tento trend má za následek jev, kdy materiál, který obstál při testování v laboratoři vykazuje vážné nedostatky při použití v exteriérových podmínkách [29].

### 1.3.4 Srovnání zrychleného a přirozeného stárnutí

#### Přepočet zrychleného a přírodního stárnutí

K přepočtu a predikci životnosti daného materiálu za běžných podmínek se mnohdy používá tzv. *faktor zrychlení* [13]. Ačkoli se vůči přepočtu pomocí faktoru zrychlení kriticky staví vědecké kruhy a normativně není často využíván, přesto se používá např. v medicíně pro odhad životnosti implantátů apod. [13, 34].

Při přepočtu zrychlené – přirozené povětrnostní stárnutí vycházíme z Arrheniovy rovnice a využíváme vztah mezi teplotou a reakční rychlostí. Platí přímá úměra: zvýšení teploty vede ke zvýšení reakční rychlosti.

Arrheniova rovnice

$$k = A * \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (12)$$

k...rychlostní koeficient

A...preexponenciální faktor

E<sub>a</sub>...aktivační energie

R...plynová konstanta

T...termodynamická teplota.

$$\text{Accelerated Aging Time (AAT)} = \frac{\text{Desired real time}}{Q_{10}^{[(T_{AA}-T_{RT})/10]}} \quad (13)$$

Q<sub>10</sub>...faktor rychlosti reakce

T<sub>AA</sub>...teplota zkušební

T<sub>RT</sub>...teplota okolí

Desired real time...ekvivalent v reálném čase [den].

Pro přesnější výpočet zohledňující nelinearitu degradačních reakcí, je nutné počítačově simulovat celý proces stárnutí a následně určit závislost stárnutí materiálu na energii

dopadajícího záření. Při zkoumání degradace polypropylenu tohoto faktu využili i Tocháček a Vrátníčková [13, 35]. Na stárnutí materiálu má dopadající záření a jeho energie největší vliv, proto se často volí tento můstr.

Dle naměřených dat pak provedeme některou z následujících aproximací [36]:

- Lineární
- Parabolickou
- Exponenciální
- Polynom n-tého stupně

Vztah mezi intenzitou záření a dobou expozice je vyjádřen níže [36]:

$$\Phi * t = \textit{konstanta} \quad (14)$$

V případech s velmi slabou nebo silnou expozicí používáme upravený vztah:

$$\Phi^P * t = \textit{konstanta} \quad (15)$$

$\Phi$ ...intenzita záření

t...doba expozice

P...Schwarzschildův koeficient

### 1.3.5 Faktory ovlivňující analýzu

Ve většině testů zrychleného stárnutí se vyskytují při testování 3 faktory: teplota, světlo, déšť. Při venkovním stárnutí na vzorky působí mnohem více faktorů než tři výše zmíněné. Mezi další faktory patří: kondenzace, vlhkost, biologické faktory, prach a kontaminanty [29].

*Tab. 1 Srovnání faktorů ovlivňující stárnutí polymerů (upraveno z [29])*

<b>Faktory</b>	<b>Zrychlené stárnutí</b>	<b>Přírozené stárnutí</b>
Teplota	✓	✓
Světlo	✓	✓
Déšť	✓	✓
Vlhkost		✓
Kondenzace par		✓
Biologické faktory		✓



Prach		✓
Kontaminanty		✓

Každý faktor, který není zahrnut při analýze zrychleného stárnutí může velmi výrazně ovlivnit výsledek analýzy [29].

Nejvýraznější rozdíly mezi zrychleným a přirozeným stárnutím jsou popsány v tabulce:

*Tab. 2 Srovnání zrychleného a přirozeného stárnutí (upraveno z [29])*

<b>Zrychlené stárnutí</b>	<b>Přirozené stárnutí</b>
Vzorky jsou v testovací komoře	Vzorky jsou umístěny v rozlehlých oblastech
Podmínky testování jsou definovány	Podmínky testování nelze kontrolovat ani reprodukovat
Přirozený zdroj záření je nahrazen výbojkami	Přirozený zdroj záření
Podnební podmínky jsou simulovány	Skutečné podnební podmínky

### **Cyklus měření**

Při testování vzorků ve venkovním prostředí počítáme jeden den jako jedne cyklus zahrnující komplexní podmínky. Při zrychleném testování běží za jeden den několikrát opakující se cykly s předem definovanými podmínkami. Jeden cyklus zrychleného stárnutí trvá 2 – 4 hodiny a opakuje se 6 – 10x za den [29]. Cyklicky opakující se zátěž v krátkém sledu po sobě je výrazně náročnější než mírná dlouhodobá zátěž. Je to dáno rychlými přechody z jednoho ustáleného stavu do druhého, což vyvolává vysokou míru stresu v materiálu a způsobuje degradaci. Když pak tento materiál umístíme ve venkovním prostředí, tak se degradace v takové míře nemusí projevit [29]. Jednou z norem, jenž se používá pro korelaci mezi přirozeným a zrychleným povětrnostním stárnutím je ASTM G 113. Tato norma je určena pro nekovové materiály [37].

Viditelná míra degradace závisí na schopnosti materiálu přizpůsobit se svému okolí. Je-li studený materiál umístěn do prostředí výrazně teplejšího než je sám, začne se ohřívat a snaží se dosáhnout rovnovážného stavu v souladu se svým okolím. Rychlost, jakou materiál dosahuje tohoto stavu je pro každý materiál individuální [29]. V případě zrychlených testů materiály nemusí v tak krátkém časovém intervalu dosáhnout rovnovážného stavu se svým

okolím a tak se důsledky vnějších podmínek projeví pouze v povrchových vrstvách materiálu [29].

S ohledem na nedostatky zrychleného testování je potřeba nastavit parametry tak, abychom co nejvíce tyto nedostatky zmírnili. Crewdson ve své práci [29] uvádí základní schéma, kterého se doporučuje držet. Jednotlivé body jsou:

1. Nejprve navrhnout podmínky testování pomocí simulačního plánu, až poté je urychlovat.
2. Určit maxima a minima povětrnostních faktorů – nejvyšší a nejnižší teplota, vlhkost vzduchu...
3. Určit rychlost odevzy materiálu při změně podmínek – jak rychle se změní sledovaná vlastnost materiálu pokud zvýšíme obsah vlhkosti v ovzduší z 50 % na 100 % ?
4. Určit minimální dobu trvání jednoho cyklu na základě toho, kdy dosáhne materiál ustáleného stavu.
5. Zvážit nerovnovážený cyklus.
6. Ukazuje – li nějaká testovací metoda na určitou skutečnost, testování by mělo být opakováno.
7. Robustnost testování – postupné zvyšování hodnot jednotlivých parametrů v průběhu testu použijeme k nastavení limitů zrychlení

## 1.4 Metody měření degradace materiálu

### 1.4.1 Spektroskopické metody

Metodu FTIR použijeme pro identifikaci vzniku nových chemických vazeb a změření stupně fotodegradace [1, 4]. Vznik nových vazeb očekáváme v důsledku oxidačních, fotooxidačních a termodegradačních procesů [10].

### 1.4.2 Termické metody

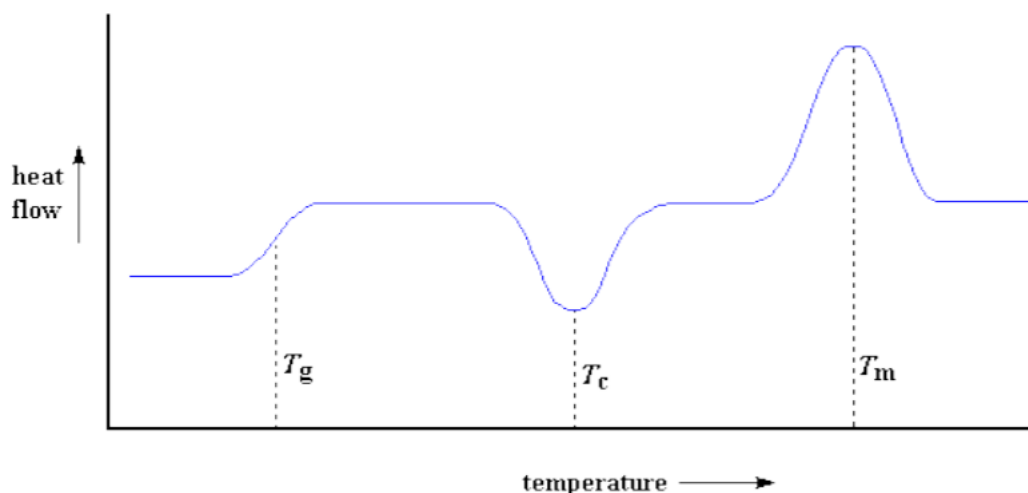
Společně s chromatografickými metodami, viskozimetrií a měřením rozptylu světla jsou vhodné pro stanovení změn molekulové hmotnosti polymeru v průběhu degradace [10]. Termodynamické vlastnosti polymerů se v určitých oblastech skokově mění, v této souvislosti mluvíme o přechodových teplotách a přechodových oblastech. Jedná se o teplotu skelného přechodu, teplotu viskózního toku, teplotu krystalizace a teplotu tání. Podle změn těchto teplot mezi referenčním a zkoumaným vzorkem můžeme usuzovat na jeho degradaci. Pro analýzu těchto teplot se používá analytická metoda DSC.

#### Diferenciální skenovací kalorimetrie, DSC

DSC patří mezi hojně využívané termodynamické analytické metody a našla uplatnění na poli zjišťování kvality polymerů, při vstupní kontrole a zejména při povrchové analýze. Využívá se při studiu polymerů, kinetiky chemických reakcí, tepelné vodivosti materiálů atd [38].

Její podstatou je měření změny tepelného toku – absorbovaného nebo uvolňovaného vzorkem – při nastaveném teplotním režimu. Výstupem DSC kalorimetrie je kalorimetrická křivka (termogram, obr. 6), z něhož je patrná vzájemná závislost termických vlastností a struktury polymeru, jeho morfologie a podmínky zpracování [25, 39].

Při fázových přeměnách vzorku dochází ke změně teplotního toku v důsledku uvolnění nebo pohlcení určitého množství tepla vzorkem, což se projeví na termogramu jako pík [25]. Mezi fázové přeměny prvního řádu patří krystalizace a tání, fázový přechod druhého řádu pak představuje skelný přechod [25, 38]. Krystalizace se na termogramu projeví záporným peakem, přičemž teplota krystalizace  $T_c$  se určí jako lokální minimum peaku. Opačným procesem je tání, které se jako endotermí proces projeví na DSC křivce jako kladný peak. Teplota tání  $T_m$  se pak určí jako lokální maximum peaku [25].



**Obr. 6** Schéma termogramu, kde na ose  $x$  je teplota, na ose  $y$  tepelný tok a  $T_g$  označuje teplotu skelného přechodu,  $T_c$  je teplota krystalizace a  $T_m$  je teplota tání zkoumaného polymeru [38].

Z velikosti endotermických křivek ve fázi tavení můžeme usuzovat na množství krystalické fáze ve vzorku. Materiál s nižším množstvím krystalické fáze vykazuje menší hodnotu entalpie tání. Čím nižší je obsah krystalického podílu v materiálu, tím je materiál méně pevný, má nižší modul pružnosti, ale stoupá jeho tažnost [40]. Plocha píků odpovídá spotřebovanému nebo uvolněnému teplu a výška píků je úměrná reakční rychlosti.

Výsledkem prvního cyklu zařívání jsou informace o výrobním procesu materiálu – způsob tepelného a mechanického namáhání v průběhu zpracování. Proces zahřívání je ukončen, když materiál dosáhne rovnovážného stavu [25, 39]. Pro analýzu surového materiálu a jeho vlastností je nutné materiál ochladit a opětovně zahřát definovanou rychlostí. Následně je možná srovnat materiálové vlastnosti vzorků [39].

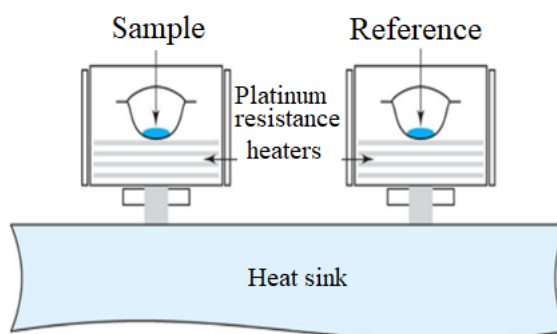
Teploty tání prvního a druhého ohřevu se od sebe mohou vzájemně lišit, důvodem je rozdílný typ a stabilita krystalické formy přítomné ve vzorku [25].

DSC metodu bychom mohli použít i pro stanovení hydroperoxidů, protože DSC metoda se prokázala proti titraci jako přenější, nicméně protože v případě polybutenu -1 je jeho teplota tání blízko teplotě rozkladu peroxidů, proto metodu DSC nevyužijeme [4].

Existují dvě DSC metody: DSC tepelného toku a DSC s kompenzací příkonu.

### Power-compensation DSC – rozdíl toku energie

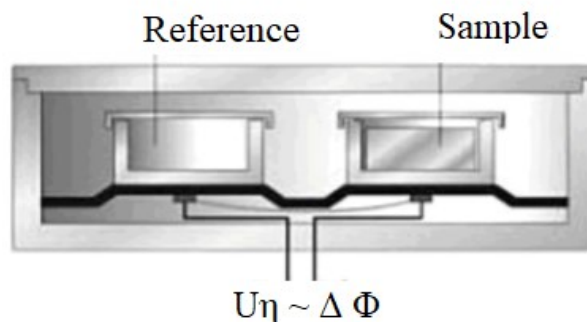
Podstatou tohoto typu DSC metody je udržování nulového teplotního rozdílu mezi celou s měřeným vzorkem a celou se vzorkem referenčním. Vzorky jsou umístěny ve dvou oddělených celách, každá cela je vytápěna vlastním tepelným zdrojem a měřenou veličinou je teplotní příkon [39, 41]. Na výsledném termogramu je pak hodnota endotermického děje kladná a exotermického děje záporná.



*Obr. 7 Schéma kalorimetru s kompenzací příkonu [41].*

### Heat-flux DSC – rozdíl toku tepla

Při DSC tepelného toku měříme rozdíl teplot mezi měřeným a referenčním vzorkem. Vzorky jsou umístěny v jedné společné cele a jsou tepelně propojeny. Předpokládáme, že tepelný tok je úměrný rozdílu teplot, přičemž teplota vzorků se měří termočlánky, které jsou se vzorky v kontaktu [39, 41].



*Obr. 8 Schéma kalorimetru DSC tepelného toku [41].*

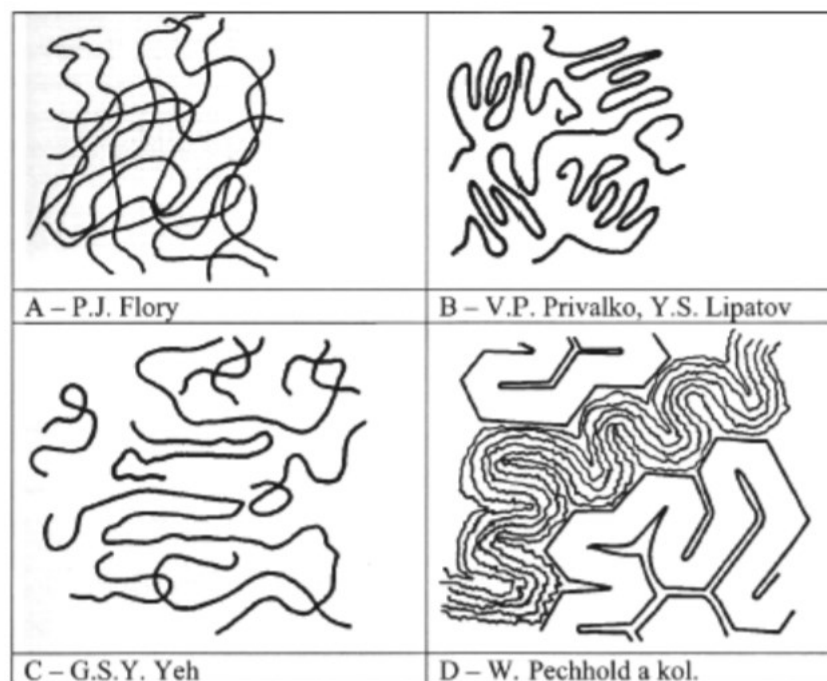
## 1.5 Tání a krystalizace semikrystalických polymerů

V tavenině jsou vůči sobě makromolekuly uspořádány nahodile. Při ochlazování taveniny u některých polymerů může docházet k částečně pravidelnému uspořádání. Vytváří se oblasti uspořádaných makromolekul obklopených amorfními oblastmi. Tento proces se označuje jako tzv. krystalizace polymerů. Množství krystalického podílu v objemu označujeme jako stupeň krystalinity [42]. Množství amorfni a krystalické fáze určuje výsledné vlastnosti polymeru. V důsledku amorfních domén je polymer ohebný a pružný, krystalický podíl zaručuje pevnost materiálu [42].

### 1.5.1 Amorfni polymery

Krystalizace probíhá pouze v neuspořádané soustavě. V tavenině, ze které polymery krystalizují, je základním útvarem klubko. Z energetického hlediska se jedná o nejvýhodnější uspořádání [43].

Nicméně i v amorfni stavu se mohou makromolekulární řetězce částečně uspořádat. Můžeme pak hovořit o modelu náhodně seskládaných řetězců, o modelu skládaných třásnitých micel a o meandrovém modelu [43, 44].



**Obr. 9:** Částečné uspořádní klubek v amorfni stavu [43, 44]

A – neuspořádané a zapletené řetězce

B – náhodně seskládané řetězce

C – skládané micely

D – meandrový model

### 1.5.2 Semikrystalické polymery

Semikrystalické polymery se mohou uspořádat do několika útvarů: lamely, vlákna, sférolity a shish – kebab [43]. Pokud se semikrystalický polymer vyskytuje v amorfní fázi, je ve formě taveniny nebo skelného stavu. Skelného stavu dosáhneme rychlým podchlazením taveniny [43].

#### Vlákna

Pokud se vyskytujeme v oblasti měknutí molekuly nebo ještě při nižších teplotách, je možné vlákna napnout a orientovat je paralelně. Této možnosti se využívá při procesu zvlákňování, přičemž následuje teplotní stabilizace [39]. Molekuly mají tendenci „pamatovat“ si svůj předchozí tvar, chtějí se vrátit do neuspořádaného stavu, což se projeví smrštěním vláken (a také smrštěním dílu) [43].

#### Destičkovité lamely

Lamely jsou trojrozměrné útvary, které vznikají tak, že se paralelní řetězce po určité délce ohýbají [43]. Často se připravují pomalou krystalizací z roztoku.



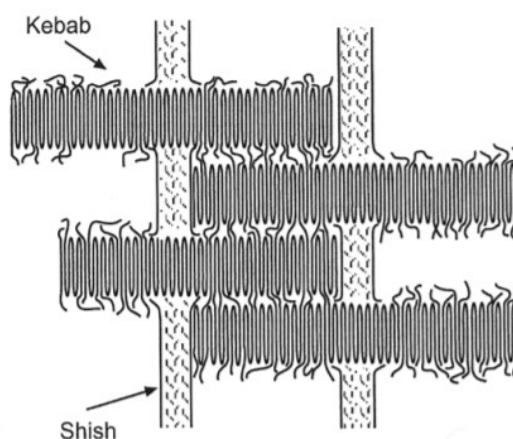
**Obr. 10** Schématické znázornění destičkovité lamely [43].

Za běžných podmínek destičkovité lamely nevznikají. Přednostně vznikají struktury označované jako sférolit a shish – kebab [43].

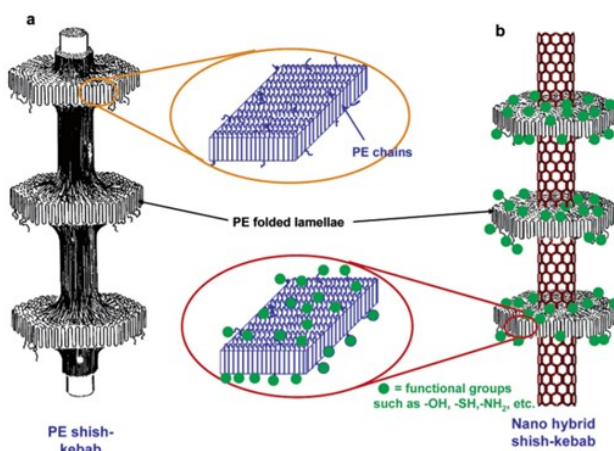
### ***Shish – kebab***

Shish – kebab je útvar tvořený jádrem a lamelami. Jádro (shish) je tvořeno napřímenými řetězci, lamely (kebab) jsou k jádru orientovány příčně a jsou tvořeny skládanými řetězci [43]. Typický je pro polymery s krátkými postranními řetězci (PP, PE). Struktury typu shish – kebab také vznikají krystalizací z roztoku za současného působení smykového pole.

Pokud krystalizují polymery obsahující odlišné koncové funkční skupiny, tak tyto funkční skupiny budou vyloučeny na povrchu krystalu. Pokud tedy na polymerní řetězec navážeme konkrétní funkční skupiny, můžeme tyto řetězce pak rozpoznat ve struktuře shish – kebab. Této skutečnosti využili Li et al. při syntéze identifikovatelných značených karbonových nanotrubiček, přičemž vznik takovéto struktury umožňuje následně separaci označených nanotrubiček [45].



**Obr. 11** Schéma struktury shish – kebab [43]

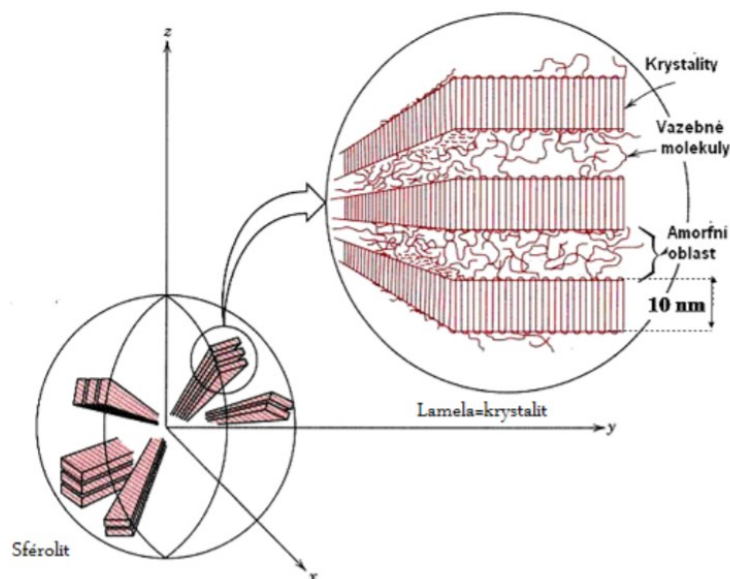


**Obr. 12** Schéma schish – kebab a) znázorněno obecně b) se zvýrazněnými funkčními skupinami [45].



## ***Sférolity***

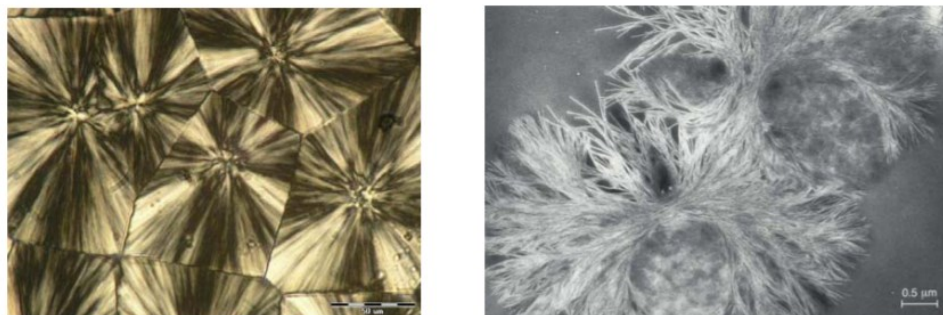
Základní krystalickou morfologickou jednotkou je tzv. sférolit. Jedná se o centrálně symetrický lamelární útvar, přičemž lamely vyrůstají ze středu sférolitu [43, 46]. Jednotlivé sférolity v tavenině mají kulovitý tvar. Když se k sobě sférolity přiblíží vytvoří se mezi nimi hranice a v důsledku toho pak sférolity vytváří mnohostěny. V místě styku totiž sférolity zastaví růst a rostou mimo tuto hraniční plochu [46]. Hranice mezi sférolity pak patří v materiálu k náchylným místům k poškezní [43, 47].



**Obr. 13** Schéma sférolitu [43]

## ***Dendritické sférolity***

Podle toho, za jakých podmínek krystalizace probíhá může vzniknout buď kulovitý nebo dendritický sférolit. Kulovitý sférolit vzniká za izotermních podmínek krystalizace, dendritický vzniká při chlazení taveniny (snižující se teplota) [43, 47].



**Obr. 14** Kulovité sférolity tvořící po přiblížení mnohostěny (vlevo), dendritické sférolity (vpravo) [43, 47].

### 1.5.3 Termodynamické podmínky krystalizace

#### *Pokles Gibbsovy volné energie*

Má – li probíhat krystalizace kapaliny, musí být volná Gibbsova energie záporná. Volná Gibbsova energie výsledného krystalického systému musí být nižší než Gibbsova energie neuspořádaného systému (kapalná nebo amorfní fáze,  $G_L$ ), ze kterého krystalická fáze vzniká [46, 49].

$$\Delta G_V = G_K - G_L < 0 \quad (16)$$

Jelikož se volná Gibbsova energie skládá z entropického a entalpického členu, můžeme vztah výše zapsat takto [46, 48]:

$$\Delta G_V = (H_K - H_L) - T(S_K - S_L) \quad (17)$$

Kde:

$\Delta G_V$ ...krystalizační volná energie [ $\text{J.g}^{-1}$ ]

$G_K$  ...volná energie krystalické fáze

$G_L$ ...volná energie amorfní fáze, krystalické

$H_K - H_L$ ...rozdíl entalpií krystalické a amorfní fáze [ $\text{J.g}^{-1}$ ]

$S_K - S_L$  ...rozdíl entropií krystalické a amorfní fáze [ $\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ]

$T$ ...termodynamická teplota [K]

Entropie taveniny polymeru  $S_L$  je mnohonásobně větší než entropie krystalické mřížky  $S_K$ . V krystalu, na rozdíl od taveniny nebo roztoku, nemohou být molekuly nahodile uspořádány. Rozdíl entropií ( $S_K - S_L$ ) je tedy záporný a člen  $-T(S_K - S_L)$  je tudíž kladný. Z rovnice tedy vyplývá, že pokles entalpie systému je hnací silou krystalizace [48].

Vznik krystalické mřížky je provázen uvolněním krystalizačního tepla, které se ze soustavy musí odvádět.

#### *Geometrická pravidelnost*

Řetězce polymeru musí mít dostatečně dlouhé a geometricky pravidelné segmenty. Uspořádané struktury dosahují polymerní řetězce bez postranních bočních řetězců a bez objemných skupin [43]. V hlavním řetězci musí mít atomy takovou konfiguraci, aby bylo

možné jejich přeskupení do krystalové mřížky. Mezi takové polymery patří polymery obsahující skupny:  $-\text{CH}_2$ ,  $-\text{O}-$ ,  $-\text{S}-$ ,  $-\text{COO}-$ ,  $-\text{CONH}-$ ,  $-\text{OCOO}-$ ,  $-\text{OCONH}-$ ,  $-\text{NHCONH}$ ,  $-\text{CR}_2$  a další [48].

Významnými krystalickými polymery jsou řetězce tvořené vinylovými monomery  $\text{CH}_2=\text{CHR}-$  z důvodu přítomnosti asymetrického uhlíku. Dochází tak ke vzniku konfigurační izomerie v polymeru [48].

### ***Povrchová volná energie krystalu***

Povrchová volná energie krystalů, značená jako  $\sigma$ , je významným faktorem ovlivňujícím růst krystalů. Zvláště zřetelný je její vliv u malých krystalků, které mají velký měrný povrch [48].

Změna volné Gibbosvy energie při růstu krystalu o rozměrech  $a$ ,  $b$ ,  $l$  lze vyjádřit rovnicí [48]:

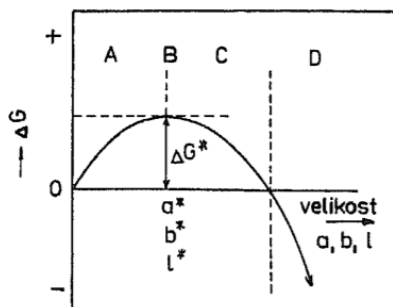
$$\Delta G = abl\Delta G_V + 2ab\sigma_{ab} + 2al\sigma_{al} + 2bl\sigma_{bl} \quad (18)$$

$\Delta G$ ... volná Gibbosva energie reálného krystalu

$\Delta G_V$ ...krystalizační volná energie neohraňčeného krystalu vztažena na jednotku objemu

$\sigma_{ab}$ ,  $\sigma_{al}$ ,  $\sigma_{bl}$ ...povrchové volné energie vztaženy na plochy  $ab$ ,  $al$ ,  $bl$

Nukleační zárodek musí v průběhu růstu překonat nukleační bariéru  $\Delta G^*$ . Nukleační bariéra vzniká ve chvíli, kdy zárodek dosáhne k kritické velikosti  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $l^*$  (obr. 15).



Obr. 5.1 Schematické znázornění změny Gibbosvy volné energie jako funkce velikosti zárodku  
 A – podkritický zárodek, embryo,  
 B – kritický zárodek o rozměrech  $a^*$ ,  $b^*$ ,  $l^*$ ,  
 C – nadkritický zárodek, D – stabilní zárodek (krystal),  $\Delta G^*$  – nukleační bariéra [46]

**Obr. 15** Znázornění změny Gibbosvy energie jako funkce velikosti zárodku [48]

## **PRAKTICKÁ ČÁST**

## 1.6 Příprava vzorků a měření

Podstatou praktické části byla analýza degradovaných vzorků dvou typů homopolymerů polybutenu-1, které byly vystaveny povětrnostním vlivům a postupně odebírány. Míra degradace byla zjišťována metodou entalpické termické analýzy DSC, tahovou zkouškou a pomocí infračervené spektroskopie.

### 1.6.1 Složení a vlastnosti homopolymerů

Zkoumány byly homopolymery polybutenu-1: PB 0110M a PB 0300M. Vlastnosti homopolymerů byly převzaty z technických listů firmy LyondellBasell, která zmíněné homopolymery prodává pod obchodními názvy Toppyl (PB 0110M) a Koattro (PB 0300M). Hlavní charakteristika je v tabulkách č. 3 a 4.

#### PB 0110M

Tab. 3 *Vlastnosti homopolymeru PB0110M*

Vlastnost	Hodnota/ Jednotka	Certifikační Metoda
Rychlost toku taveniny		
190°C/ 2,16 kg	0,4 g/10 min	ISO 1133-1
190°C/ 10,0 kg	12 g/10 min	ISO 1133-1
Hustota	0,914 g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183-1
Modul pevnosti v ohybu	450 MPa	ISO 178
Pevnost v tahu při přetržení	35 MPa	ISO 8896-2
Prodloužení v tahu při přetržení	300 %	ISO 8896-2
Teplota tání	128 °C	ISO 11357-3

## PB 0300M

Tab. 4 *Vlastnosti homopolymeru PB 0300M*

Vlastnost	Hodnota/ Jednotka	Certifikační Metoda
Rychlost toku taveniny		
190°C/ 2,16 kg	40 g/ 10 min	ISO 1133-1
190°C/ 10,0 kg	70 g/10 min	ISO 1133-1
Hustota	0,915 g/cm <sup>3</sup>	ISO 1183-1
Modul pevnosti v ohybu	450 MPa	ISO 178
Pevnost v tahu při přetržení	35 MPa	ISO 8896-2
Prodloužení v tahu při přetržení	300 %	ISO 8896-2
Teplota tání	127 °C	ISO 11357-3

### 1.6.2 Postup přípravy vzorků

Vzorky tvořily výseky z fólií ve tvaru oboustranných lopatek (obr.16) a byly odebírány k analýze ve čtrnáctidenních intervalech; odebráno bylo vždy 10 vzorků z jedné i z druhé fólie.

První skupina vzorků byla umístěny v místě o souřadnicích: 49° 13'13'' S; 17° 35'36'' V, v nadmořské výšce 220 m a to v období od: 13.3.2021 do 28.4.2021.

Druhá skupina vzorků byl umístěna na tomtéž místě, ale v zimním období od 17.11.2021. První sběr vzorků proběhl po šesti týdnech od data expozice (30.12.2021) a následně každých přibližně čtrnáct dní do 16.2.2022.



**Obr. 16** Výsek ve tvaru oboustranné lopatky

### 1.6.3 Vzorky pro tahovou zkoušku

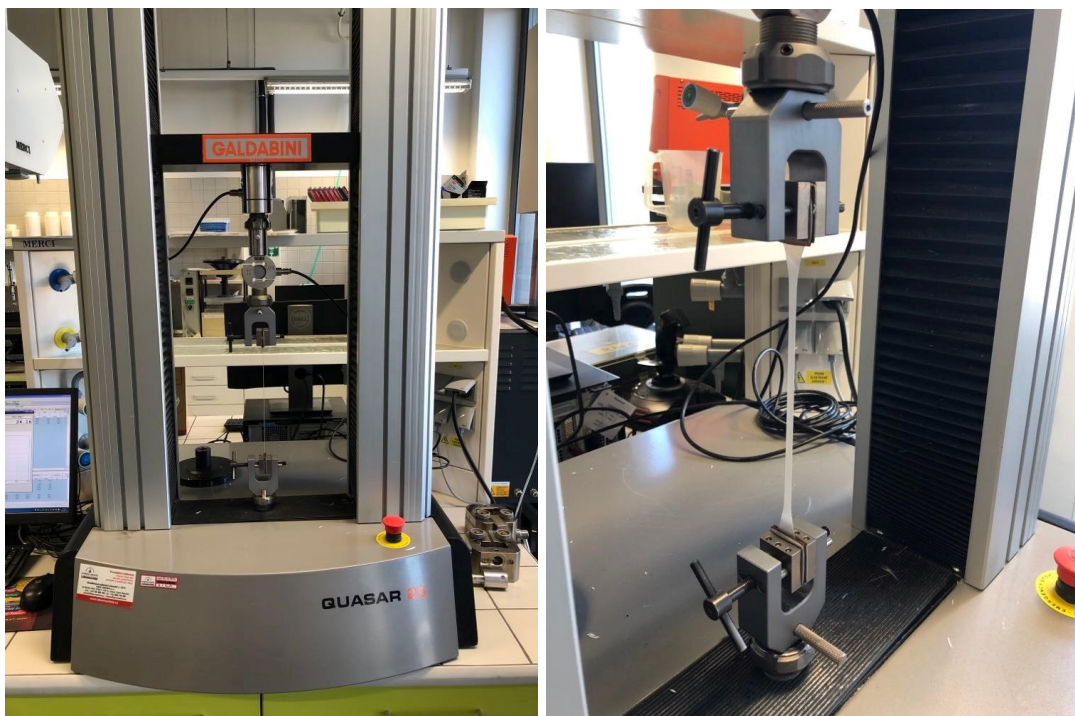
Jednalo se o vzorky ve tvaru oboustranné lopatky, které byly rovnoměrně rozmístěny ve venkovním prostředí tak, aby byly vystaveny povětrnostním vlivům. Vzorky pak byly použity přímo pro tahovou zkoušku, nijak se neupravovaly.

Cílem tahové zkoušky bylo podrobit tělesa namáhání v jednoosém tahu a následně vyhodnotit tahové vlastnosti těles. Průběh deformace je graficky znázorněn deformační křivkou. Provedení tahové zkoušky se řídilo normou ČSN EN ISO 527-1 (1996).

### 1.6.4 Měření a postup tahové zkoušky

Zkušební tělesa ve tvaru oboustranných lopatek jsme pomocí čelistí uchytili do trhacího stroje (obr. 17). Tělesa měla průměrnou pracovní šířku 84 mm a průměrnou tloušťku 0,5 mm. Vzdálenost čelistí trhacího stroje byla 115 mm, rychlost protahování ve směru hlavní podélné osy byla 100 mm/min. Měření bylo provedeno na stroji Quasar 25, k vyhodnocení byl použit software firmy Galdabini, GraphWork6.

Po zatížení se zkušební těleso protahovalo až do rovnováhy mezi deformací a působením vnější síly. Při působení síly  $F_{\max}$  dochází k maximálnímu napětí v tahu, které je vyjádřeno jako mez pevnosti  $\sigma_m$ .  $F_{\max}$  je potom maximální vnější síla, kterou můžeme působit na polymer, aniž by došlo k porušení vzorku.



*Obr 17 Detail tahové zkoušky*

### 1.6.5 Vzorky pro DSC analýzu

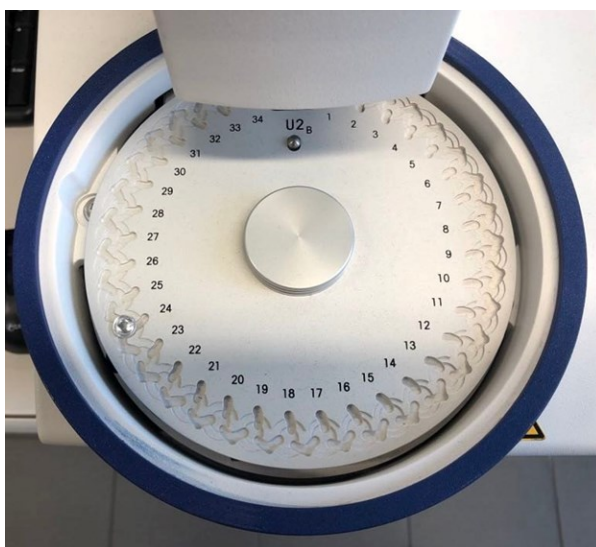
Vzorky byly připraveny z výseku oboustranné lopatky. Lopatka byla přestřižena na polovinu a přibližně z jejího středu byl odebrán vzorek materiálu. Hmotnosti vzorků se pohybovali kolem 7 mg, přesnost navážek byla kontrolována analytickými vahami s přesností na 2 desetinná místa.

Vzorky byly umístěny do hliníkového kelímku následně uzavřeném hliníkovým víčkem a poté bylo pomocí ručního lisu víčko zalisováno. Nakonec bylo víčko propíchnuto jehlou.

Takto připravené vzorky byly umístěny na jednotlivé volné měřící pozice kalorimetru, odkud byl robotickým podavačem postupně odebírány k proměření (obr. 18). K jednotlivým pozicím byly (v softwaru) přiřazeny navážky vzorků.

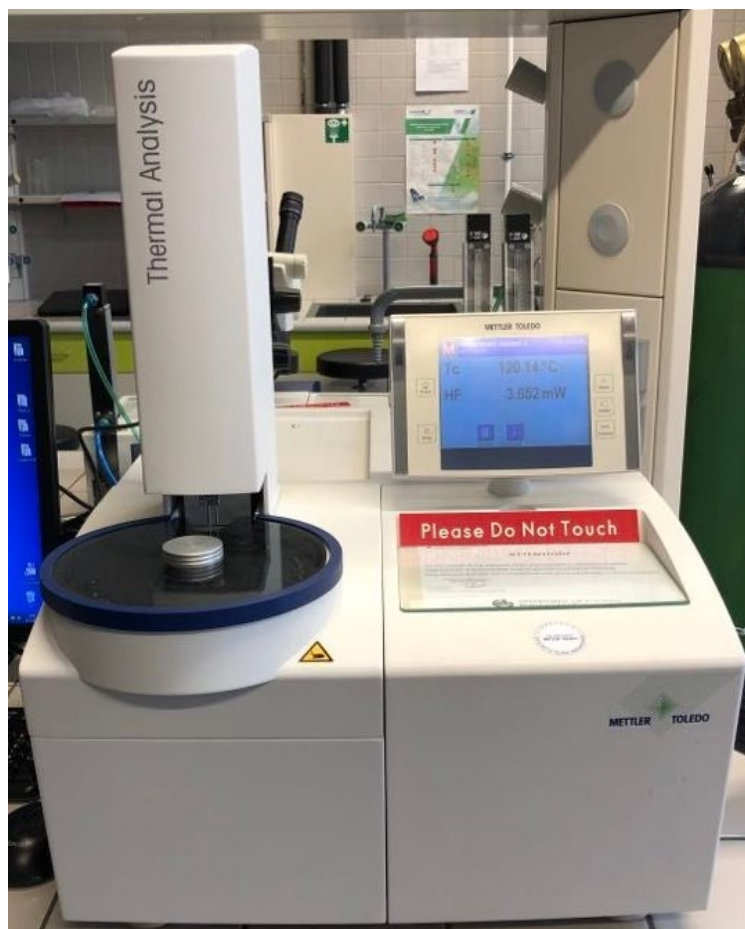
### 1.6.6 Měření metodou DSC

Měření probíhalo na kalorimetru DSC1 firmy Mettler Toledo (obr. 19). Přístroj může měřit v rozsahu teplot od  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pro měření vzorků byl vytvořen samostatný teplotní program s předem definovanou počáteční a koncovou teplotou a definovanou rychlostí ohřevu. Počáteční teplota byla nastavena na  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ , koncová na  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  a rychlost ohřevu byla  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Měření probíhalo v inertní atmosféře, jako plyn byl použit dusík. Díky inertnímu prostředí se zamezilo oxidativní degradaci zkoumaných vzorků a byl umožněn odvod plyných splodin, jenž mohou v průběhu zahřívání vzorku vznikat jako vedlejší produkty a narušovat tak měření. K vyhodnocení teplotních křivek jednotlivých vzorků byl použit software Stare Evaluation Mettler Toledo (v anglickém jazyce).



**Obr. 18** Měřící pozice kalorimetru pro umístění vzorků k DSC analýze

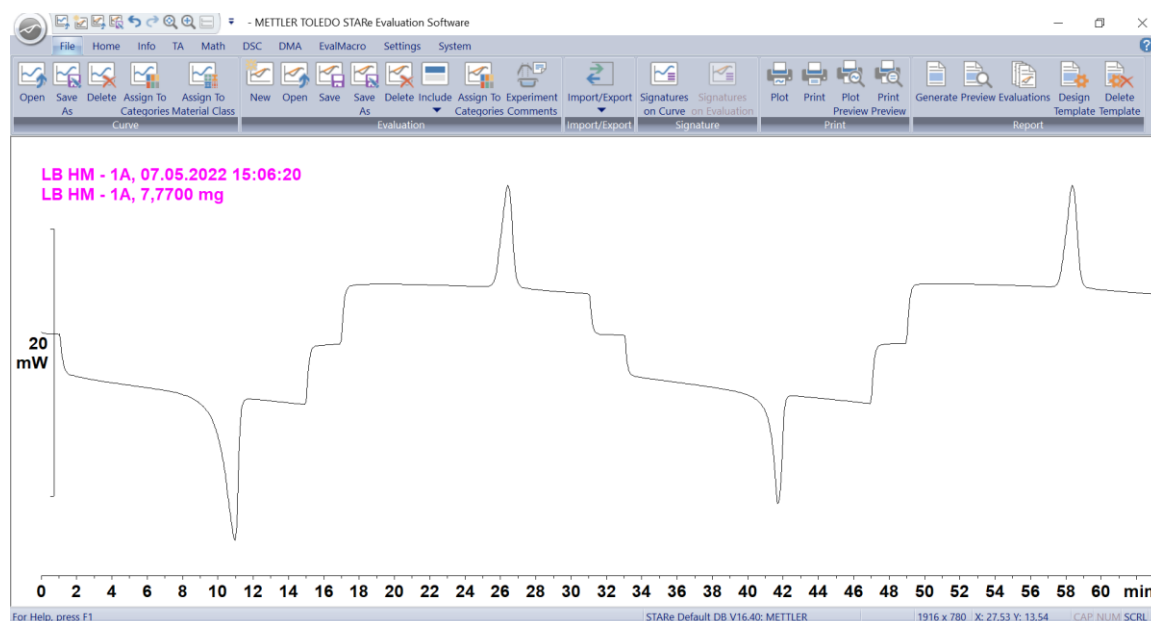




*Obr. 19 Kalorimetr DSC1 Mettler Toledo*

## Způsob zpracování dat

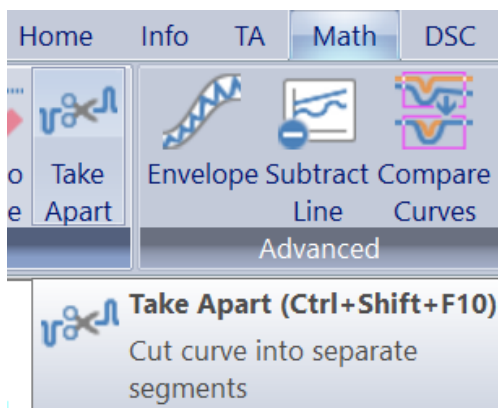
Nejprve importujeme do programu STARe DSC termogram (obr. 20).



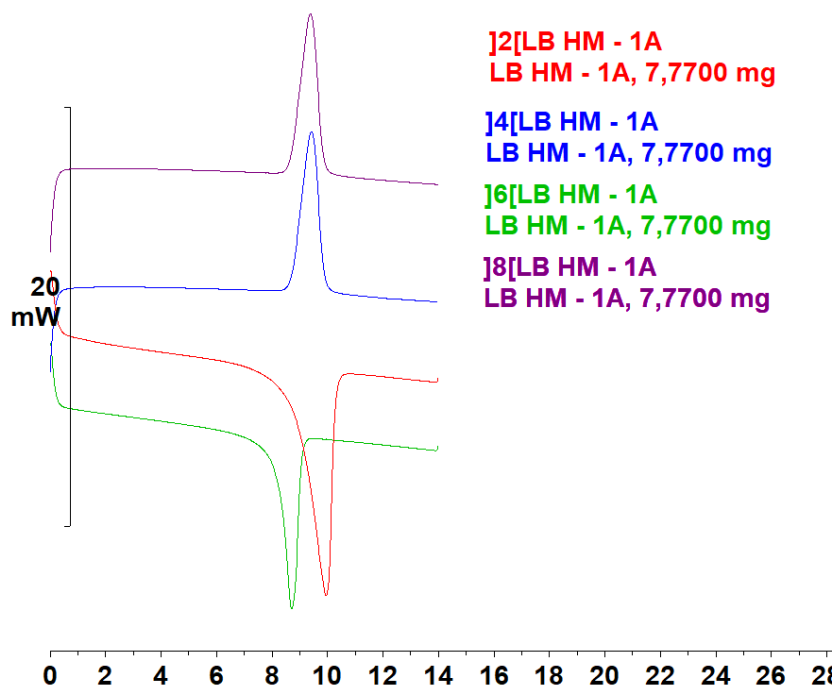
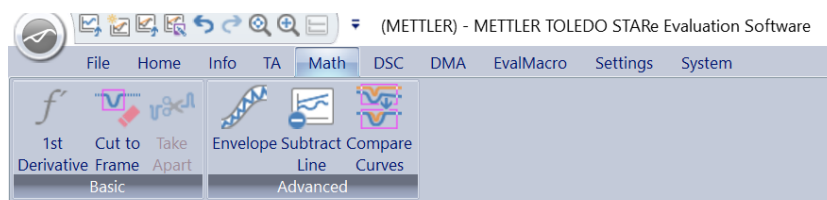
*Obr. 20 Příklad DSC termogramu vzorku PB 0300M*

Na ose x vidíme časový průběh [min], na ose y změnu tepelného toku vyjádřenou jako změnu entalpie  $\Delta H$ .

Pomocí funkce Take Apart v sekci Math (obr. 21) rozdělíme křivku na jednotlivé segmenty (obr. 22).

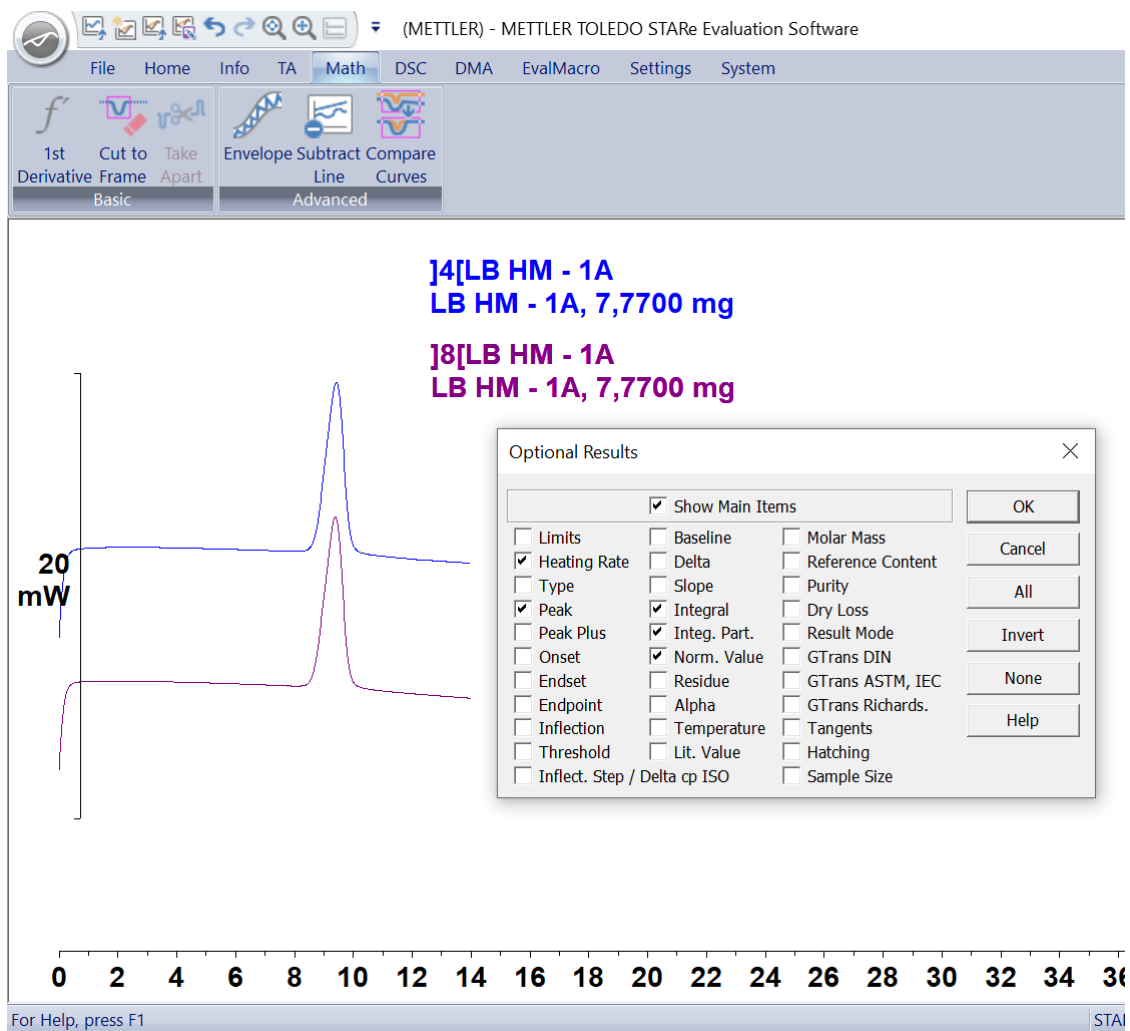


**Obr. 21** Nastavení funkce Take Apart



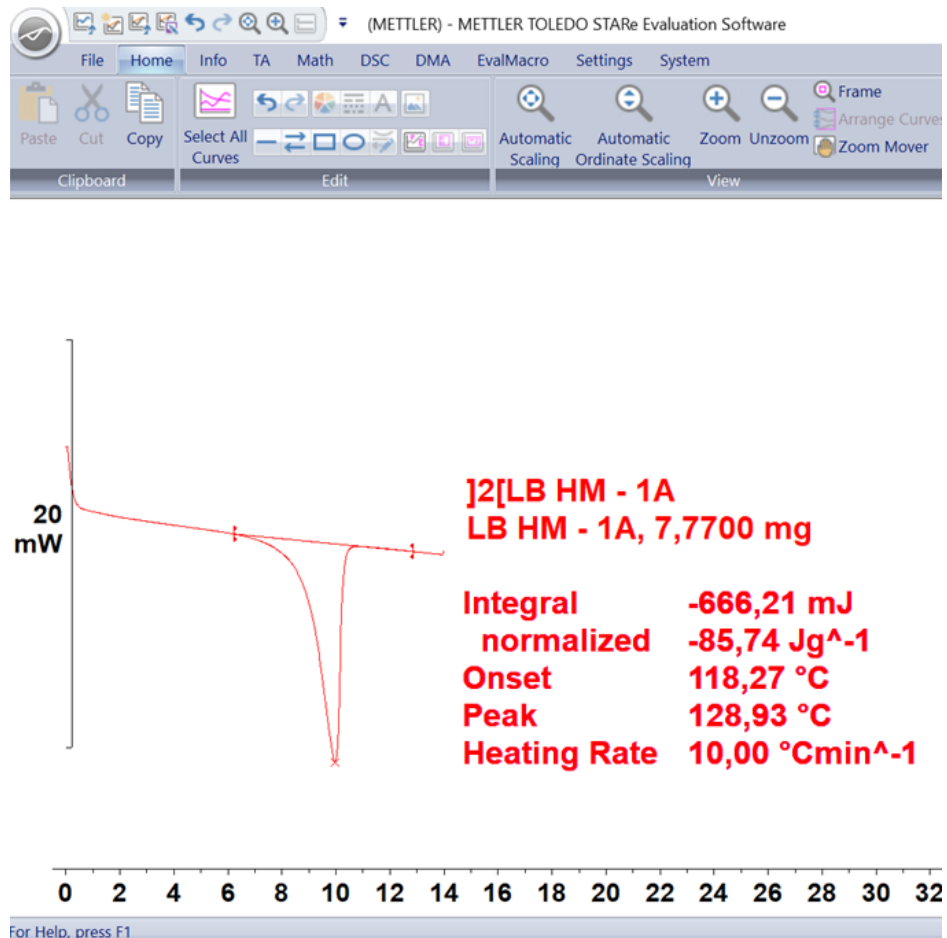
**Obr. 22** Rozdělení DSC termogramu na jednotlivé segmenty

Jednotlivé segmenty pak vyhodnotíme zvlášť následujícím způsobem: Přes pravé tlačítko myši nastavíme v sekci Optional Results hodnoty, které chceme po integraci použít pro další vyhodnocení (obr. 23).



*Obr. 23 Nastavení parametrů integrace*

Pak o značímé pík (případně píky, pokud jsou jejich maxima nad sebou a mají velmi podobný průběh), který chceme integrovat a přes funkci Integration vyhodnotíme polochu píku, jeho maximum a spotřebované nebo uvolněné teplo (obr. 24).



**Obr. 24** Příklade vyhodnocení křivky prvního tání polymeru PB 0300M

### 1.6.1 Vzorky pro spektrometrické měření

Vzorky pro spektrometrické měření se nijak neupravovaly, použity byly výseky oboustranných lopatek. Spektrometrické měření (obr. 25) probíhalo na spektrometru Nicolet AVATAR (obr. 26), k vyhodnocení byl použit software Omnic a také volně dostupný software EssentialFTIR v1.50.282. Zvolená měřicí metoda byla ATR (T5AM).



*Obr. 25 Ukázka měření vzorku*



*Obr. 26 Spektrometr Nicolet AVATAR*

Před měřením jsem změřila pozadí (background) a teprve pak následovalo samotné měření vzorků. Pozadí software Omnic odečítal automaticky.

Při vyhodnocení degradačních změn jsem se u obou polymerů soustředila na změny v oblasti  $1800 - 1600 \text{ cm}^{-1}$ , kde jsem očekávala změny v důsledku vzniku karbonylových sloučenin.

Semikvantitativní analýza pro porovnání poměrů karbonylových skupin mezi jednotlivými vzorky byla provedena integrační metodou – integrace plochy pod křivkou.

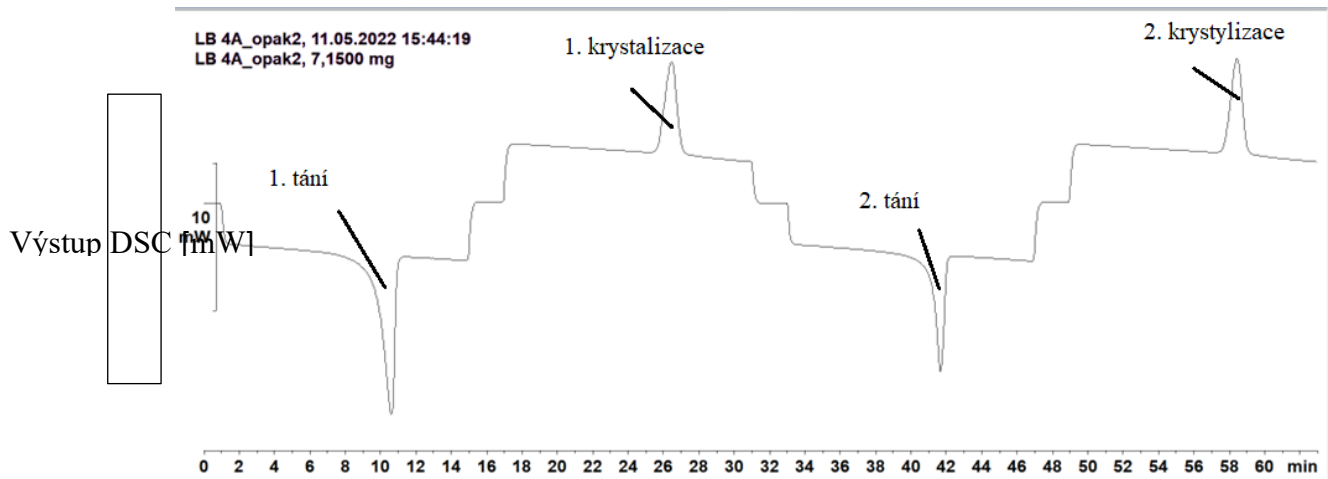
## VÝSLEDKY A DISKUZE

### 1.7 Teploty tání a krystalizace

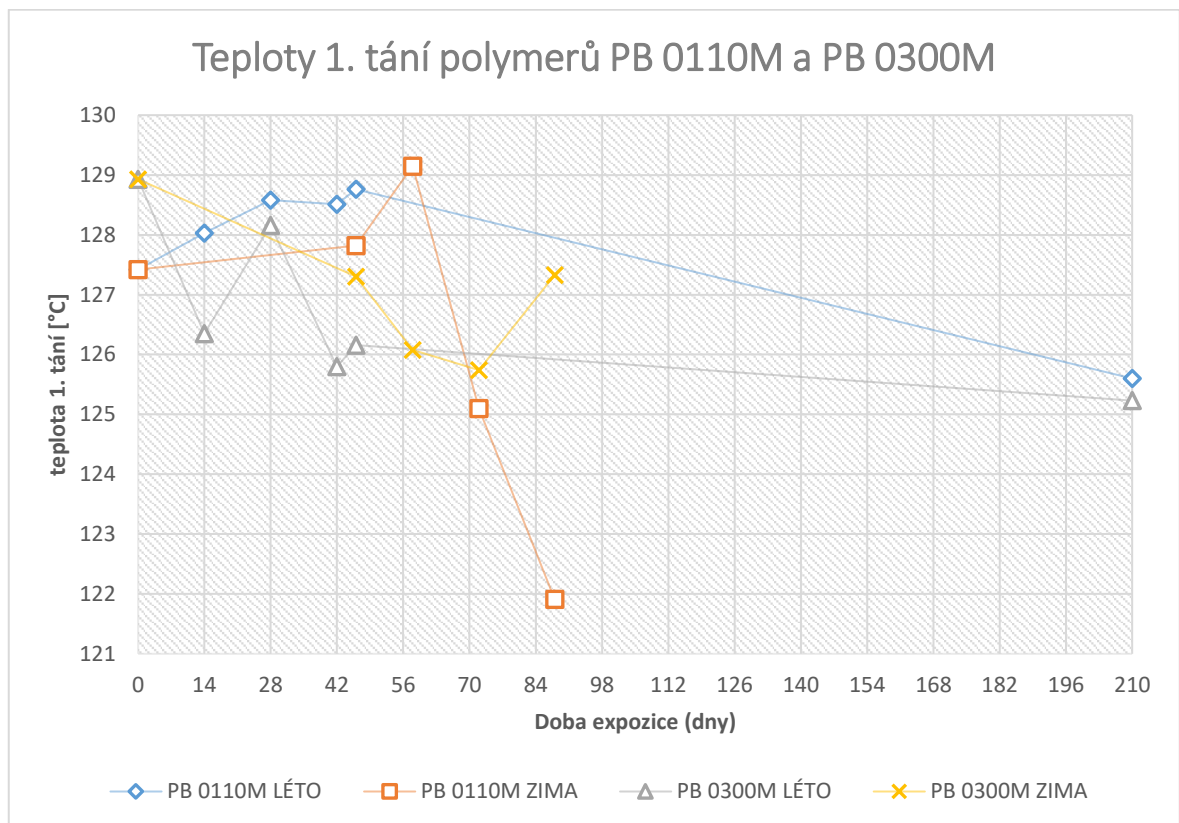
Výsledky teplot tání vzorků degradovaných při povětrnostním stárnutí v létě i v zimě jsou uvedeny v tabulce 5 a graficky znázorněny na obrázcích 28 a 29. Nultý vzorek byl pro letní i zimní vzorky tentýž, proto ho uvádím v tabulkách jen jednou. Průběh DSC křivky a ukázka odečtu hodnot jednotlivých píků je na obr. č. 27.

Tab. 5 Teploty tání polymerů PB 0110M a PB 0300M

Doba expozice [dny]	PB 0110M		PB 0300M	
	$t_{\text{tání1}}$ [°C]	$t_{\text{tání2}}$ [°C]	$t_{\text{tání 1}}$ [°C]	$t_{\text{tání 2}}$ [°C]
<b>NULTÝ VZOREK</b>				
<b>0</b>	127,4	115,3	128,9	116,5
<b>LETNÍ OBDOBÍ</b>				
<b>14</b>	128,0	115,4	126,4	116,4
<b>28</b>	128,6	116,5	128,2	116,4
<b>42</b>	128,5	114,6	125,8	116,3
<b>46</b>	128,8	114,4	126,2	116,0
<b>210</b>	125, 6	106, 6	125, 2	107, 6
<b>ZIMNÍ OBDOBÍ</b>				
<b>46</b>	127,8	115,2	127,3	116,5
<b>58</b>	129,2	114,7	126,1	116,3
<b>72</b>	125,1	115,8	125,7	116,3
<b>88</b>	121,9	115,1	127,3	116,2



**Obr 27** Typický záznam DSC termogramu



**Obr. 28** Grafické zobrazení teplot 1. tání degradovaných homopolymerů PB 0110M a PB 0300M

Teploty prvního tání vzorků obou polymerů degradovaných v letním období se pohybují v teplotním rozmezí 125-129°C, z čehož usuzují na přítomnost fáze I. U prvního tání polymeru PB 0110M je vidět nárůst teploty v prvních šesti týdnech (do 46. dne) po vystavení ozáření oproti neozářenému vzorku. V zimním období je také vidět nárůst teploty a to až do 58. dne, poté teplota strmě klesá. Lze usuzovat, že příčinou je štěpení řetězce, což zpočátku pozitivně ovlivňuje kinetiku krystalizace a vznikají krátkodobě

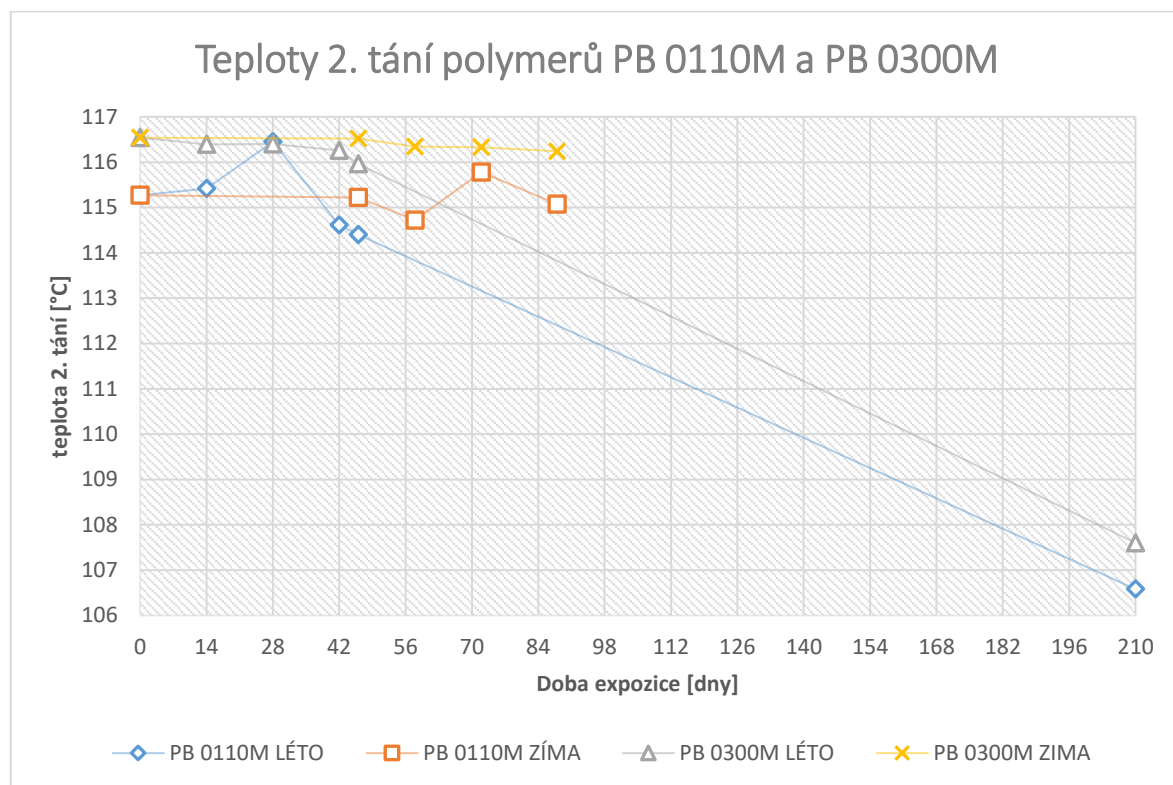


termodynamicky stabilnější struktury, které mají teplotu tání vyšší než neozářený vzorek. S rostoucí dobou expozice vnějším vlivům se pak teplota tání snižuje a při expozici 210 dní evidujeme nejnižší teplotu tání celé letní série, tedy usuzujeme na nejméně stabilní strukturu polymeru.

Teploty prvního tání polymeru PB 0300M v letním i zimním období mají klesající trend. Nedochozí k dočasnému zvýšení teploty tání v horizontu několika týdnů, jako je tomu v případě PB 0110M. Štěpení řetězců ve struktuře polymerů jde ruku v ruce s pronikáním nečistot do struktury materiálu. To vede k méně stabilním krystalickým strukturám, což se projeví jako klesající teploty tání. Nicméně na letních vzorcích PB 0300M je vidět zvýšení teploty tání při 28. dni degradace oproti 14. dni. Stejně je to ve 46. dni, kdy je teplota tání vyšší než ve 42. dni.

Z grafu teplot prvního tání je vidět, že u polymeru PB 0300M dochází dříve než u PB 0110M k degradaci vnitřní struktury vlivem záření.

Po roztavení fáze I je přítomna kineticky stabilnější fáze II, která samovolně pak přechází zase zpátky na termodynamicky stabilní fázi I. Abychom mohli evidovat teplotu tání fáze II, je nutné provést po prvním tání krystalizaci a druhé tání (obr. 25).



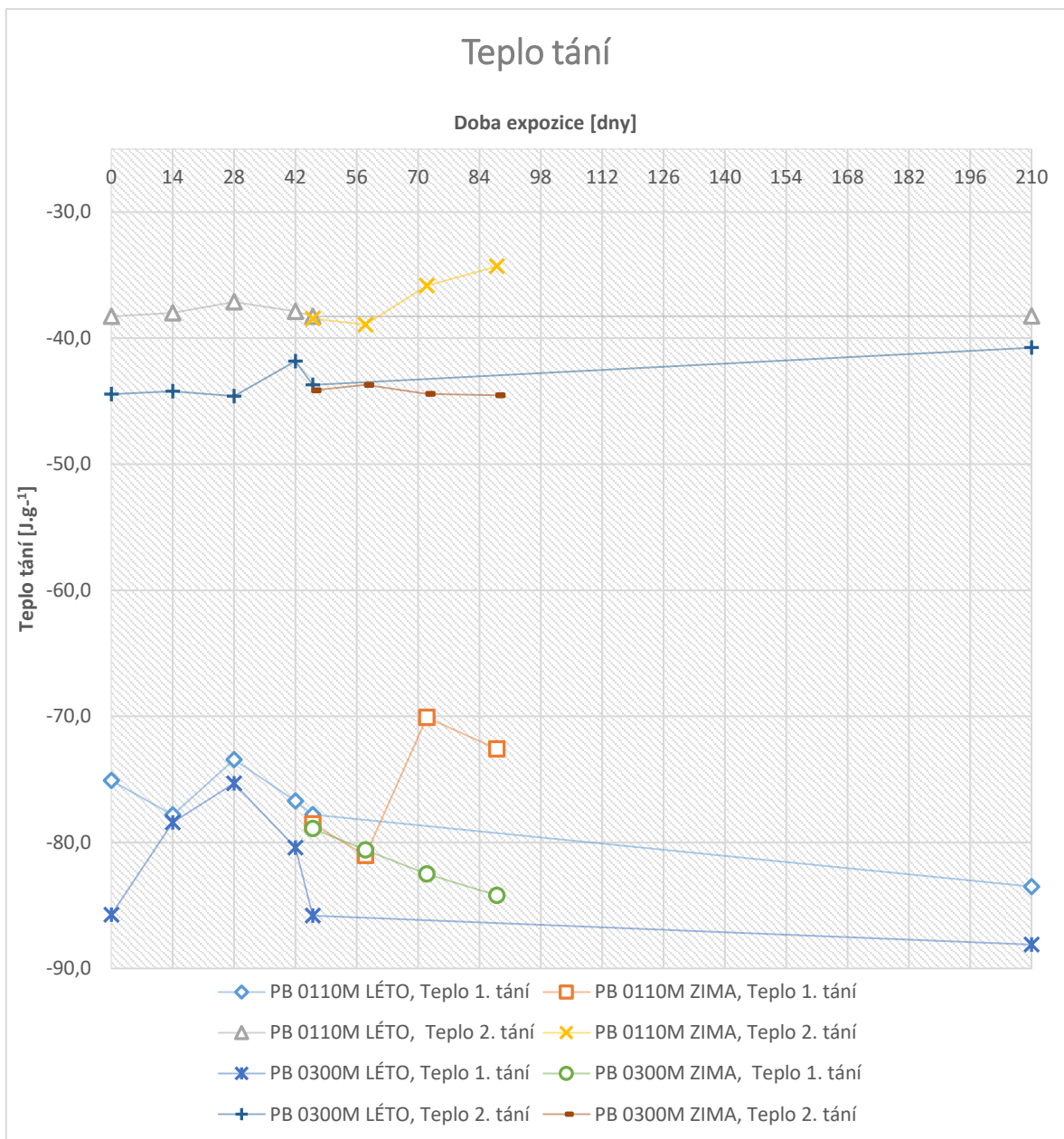
**Obr. 29** Grafické zobrazení teplot 2. tání degradovaných homopolymerů PB 0110M a PB 0300M

U druhého tání se teploty degradovaných polymerů v zimním i v letním období pohybují v rozmezí 114,5 °C do 117 °C. K výraznému poklesu dochází u letních vzorků vystavených povětrnostním podmínkám 210 dní; teploty klesly přibližně o 10 °C na 106,6 °C u PB 0110M a 107,6 °C u PB 0300M. U prvního tání takový pokles teplot vzorků degradovaných v letním období nevidíme, všechny teploty jsou nad 125 °C. Z výrazného poklesu teploty usuzují na degradaci polymeru (oxidační reakce) zejména vlivem slunečního záření, což má za následek snížení molekulové hmotnosti, v důsledku čehož dochází k oslabení polymeru, což se projeví poklesem teploty tání.

Integrací píků DSC termogramu byly získány změny tepla tání a krystalizační tepla. Jejich hodnoty uvádí tabulky 6 a 8. Graficky jsou znázorněny na obrázcích 30 a 31.

Tab 6 *Tepla tání polymerů PB 0110M a PB 0300M v závislosti na době expozice*

Doba expozice [dny]	PB 0110M		PB 0300M	
	Teplo 1. tání [J.g <sup>-1</sup> ]	Teplo 2. tání [J.g <sup>-1</sup> ]	Teplo 1. tání [J.g <sup>-1</sup> ]	Teplo 2. tání [J.g <sup>-1</sup> ]
<b>NULTÝ VZOREK</b>				
<b>0</b>	-75,1	-38,3	-85,7	-44,5
<b>LETNÍ VZORKY</b>				
<b>14</b>	-77,8	-38,0	-78,4	-44,2
<b>28</b>	-73,4	-37,1	-75,3	-44,6
<b>42</b>	-76,7	-37,9	-80,4	-41,8
<b>46</b>	-77,8	-38,3	-85,8	-43,7
<b>210</b>	-83,5	-38,3	-88,1	-40,8
<b>ZIMNÍ VZORKY</b>				
<b>46</b>	-78,5	-38,5	-78,9	-44,1
<b>58</b>	-81,0	-38,9	-80,6	-43,7
<b>72</b>	-70,1	-35,8	-82,5	-44,4
<b>88</b>	-72,6	-34,3	-84,2	-44,5

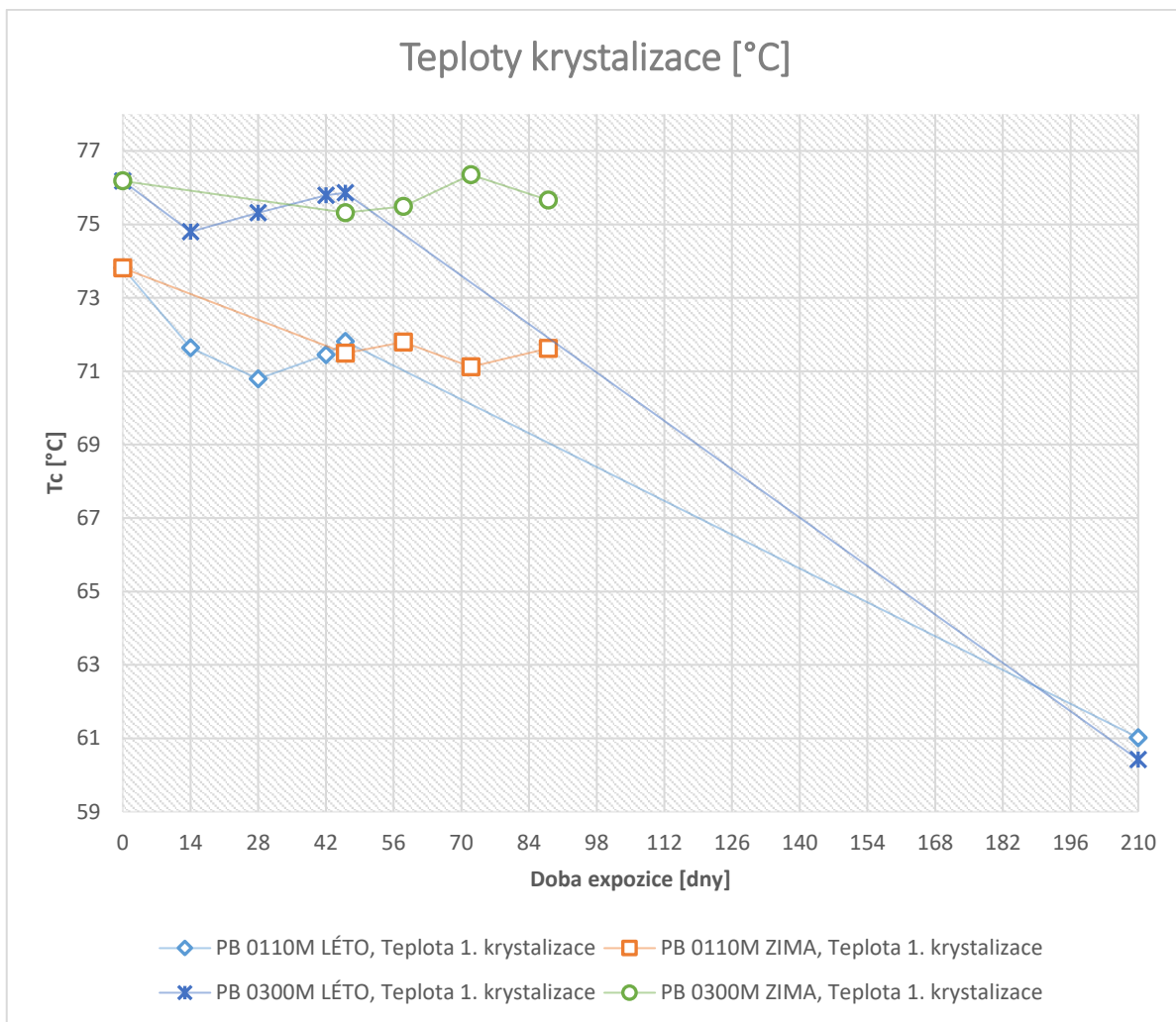


**Obr. 30** Grafické znázornění průběhu vývoje tepla tání

Teploty první krystalizace pro oba dva degradované polymery jsou shrnuty v tabulce 7 a graficky znázorněny na obr. 31. Teploty druhé krystalizace neuvádím záměrně, jelikož se od těch prvních liší pouze v desetínách.

*Tab. 7 Teploty první krystalizace degradovaných polymerů*

<b>Doba expozice [dny]</b>	<b>PB 0110M</b>	<b>PB 0300M</b>
	<b>t<sub>c</sub> 1 [°C]</b>	<b>t<sub>c</sub> 1 [°C]</b>
<b>NULTÝ VZOREK</b>		
<b>0</b>	73,8	76,2
<b>LETNÍ OBDOBÍ</b>		
<b>14</b>	71,6	74,8
<b>28</b>	70,8	75,3
<b>42</b>	71,5	75,8
<b>46</b>	71,8	75,9
<b>210</b>	61,0	60,4
<b>ZIMNÍ OBDOBÍ</b>		
<b>46</b>	71,5	75,3
<b>58</b>	71,8	75,5
<b>72</b>	71,1	76,4
<b>88</b>	71,6	75,7



**Obr. 31** Grafické znázornění teplot krystalizace homopolymerů PB

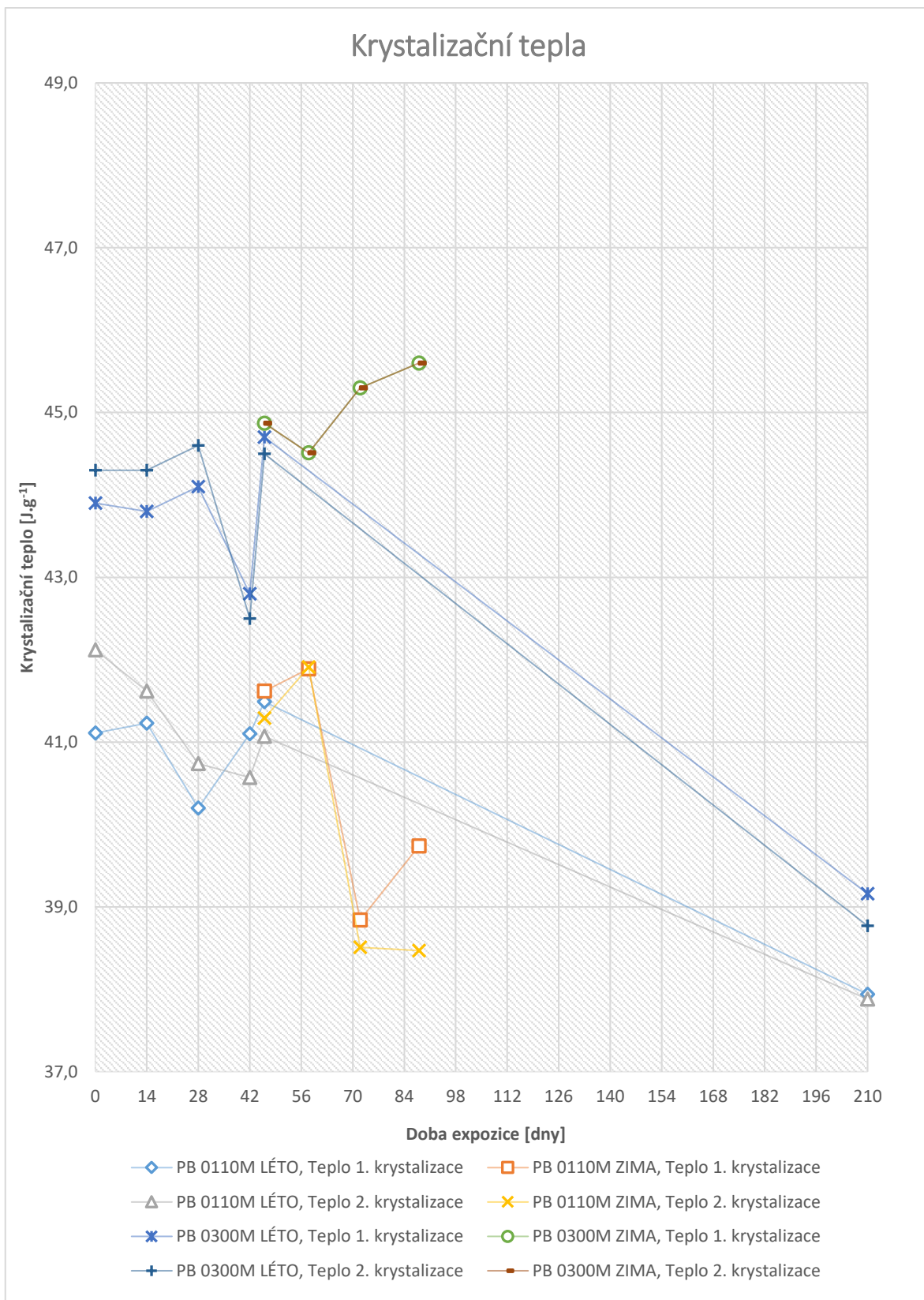
### 0110M a PB 0300M

U vzorků PB 0300M vidíme v letní sadě nejdříve po dvou týdnech pokles teploty krystalizace, ale následně mají krystalizační teploty vzrůstající tendenci. Výrazný pokles je pak až při 210. dni. K nárůstu krystalizačních teplot dochází v důsledku absorpce slunečního záření (zejména UV složka), což vede k fotodegradacním změnám projevující se chain scission efektem. V důsledku štěpení polymerního řetězce dojde ke zvýšení molekulární mobility, což má za následek zvýšení rychlosti krystalizace a dokud převládá tento efekt, tak se krystalizační teploty zvyšují.

Pokles teploty krystalizace pak souvisí s inkorporací heterogenit do struktury polymeru. Z grafického znázornění krystalizačních teplot vidíme, že při 210. dni došlo k poklesu krystalizační teploty o 9,8°C oproti nultému vzorku (nebyl vystaven degradačním změnám), předpokládáme tedy výrazný nárůst heterogenit v polymerních řetězcích.

**Tab 8** Krystalizační tepla polymerů PB 0110M a PB 0300M v závislosti na době expozice

Doba expozice [dny]	PB 0110M		PB 0300M	
	Teplo 1. krystalizace [J.g <sup>-1</sup> ]	Teplo 2. krystalizace [J.g <sup>-1</sup> ]	Teplo 1. krystalizace [J.g <sup>-1</sup> ]	Teplo 2. krystalizace [J.g <sup>-1</sup> ]
<b>NULTÝ VZOREK</b>				
<b>0</b>	41,1	42,1	43,9	44,3
<b>LETNÍ VZORKY</b>				
<b>14</b>	41,2	41,6	43,8	44,3
<b>28</b>	40,2	40,7	44,1	44,6
<b>42</b>	41,1	40,6	42,8	42,5
<b>46</b>	41,5	41,1	44,7	44,5
<b>210</b>	37,9	37,9	39,2	38,8
<b>ZIMNÍ VZORKY</b>				
<b>46</b>	41,6	41,3	44,9	44,6
<b>58</b>	41,9	41,9	44,5	45,0
<b>72</b>	38,8	38,5	45,3	45,9
<b>88</b>	39,7	38,5	45,6	45,8



**Obr. 32** Grafické zobrazení průběhu vývoje krystalizačního tepla

U polymeru PB 0300M vidíme nárůst krystalizačního tepla úměrně době expozice (obr. 32). Vlivem fotooxidačních změn dochází ke vzniku nepravidelných struktur v polymerních

řetězcích, což se projeví nárůstem krystalizačního tepla. Výjimku tvoří krystalizační teplo u vzorku měřeného 42. den v létě, kdy došlo k mírnému poklesu krystalizačního tepla v porovnání s nultým vzorkem (o  $1,1^{\circ}\text{C}$  při první krystalizaci a o  $1,8^{\circ}\text{C}$  při druhé krystalizaci). Nicméně 46. den již vykazuje opět tepelný nárůst.

U vzorků PB 0110M není patrný žádný trend krystalizačního tepla.



## 1.8 Tahová zkouška

Z deformačních křivek byly odečteny hodnoty pro výpočet charakteristik materiálu: tahové napětí  $\sigma$  [MPa] a poměrné prodloužení  $\varepsilon$  [-]. U vzorků vystavených povětrnostním podmínkám jsme tahové vlastnosti neměřili, jelikož byly tak křehké, že se v ruce rozpadaly. Lze tedy říci, že vzorky vystavené degradaci po dobu 210 dní měly nejhorší tahové vlastnosti.

### Tahové napětí, $\sigma_{max}$ [MPa]

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{A} \quad (20)$$

$\sigma_{max}$ ... tahové napětí při působení maximální možné síly

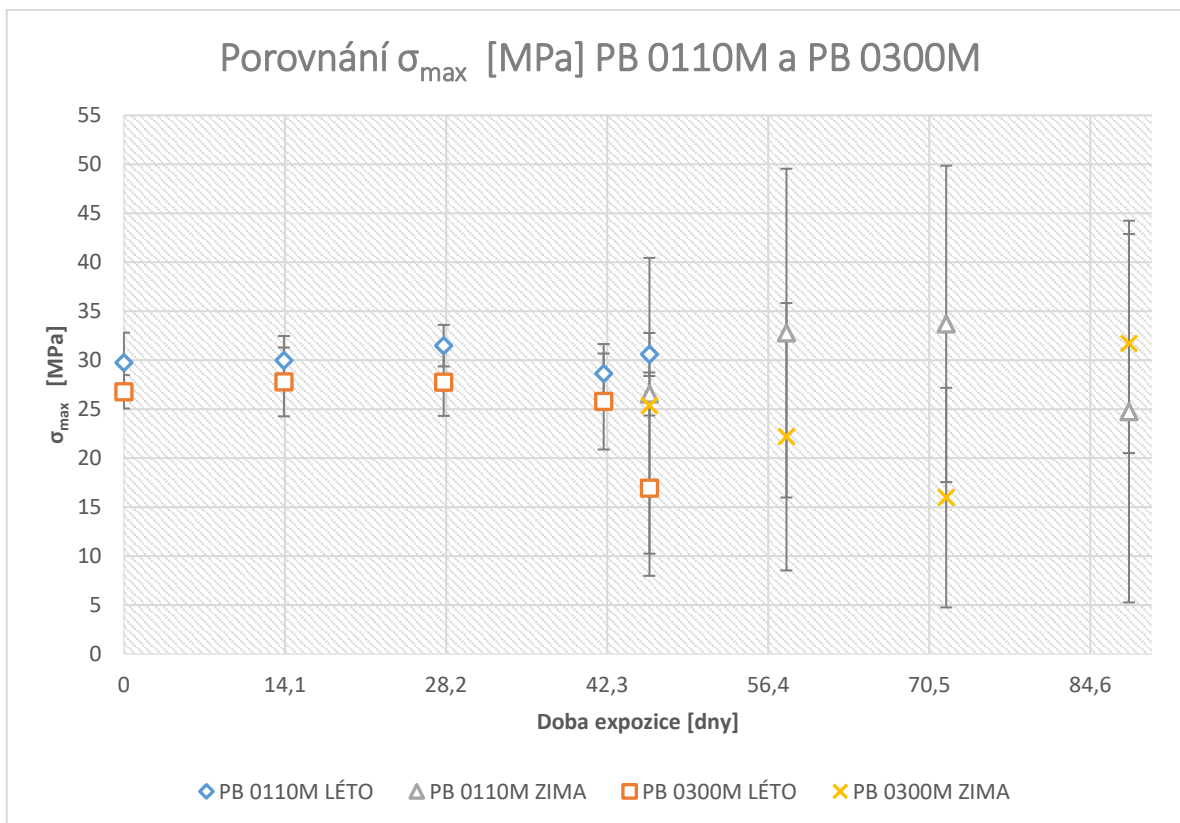
$F_{max}$ ... maximální vnější síla působící na těleso, aniž by došlo k porušení vzorku

A... plocha na kterou působí vnější síla

Průměrné hodnoty maximálních tahových napětí jsou uvedeny v tabulce 9.

Tab. 9 Průměrné hodnoty maximálního tahového napětí polymerů

Doba degradace [dny]	$\sigma_{max}$ [MPa]		S	
	PB 0110M	PB 0300M	PB 0110M	PB 0300M
<b>NULTÝ VZOREK</b>				
0	29,7	26,8	±3,1	±1,7
<b>LETNÍ OBDOBÍ</b>				
14	30,0	27,8	±2,5	±3,5
28	31,5	27,8	± 2,1	±3,4
42	28,6	25,8	± 3,0	±5,0
46	30,6	16,9	± 2,2	±8,9
<b>ZIMNÍ OBDOBÍ</b>				
46	26,6	25,3	±15,7	±15,1
58	32,8	22,2	±17,0	±13,7
72	33,7	16,0	±16,2	±11,2
88	24,8	31,7	±19,5	±11,2

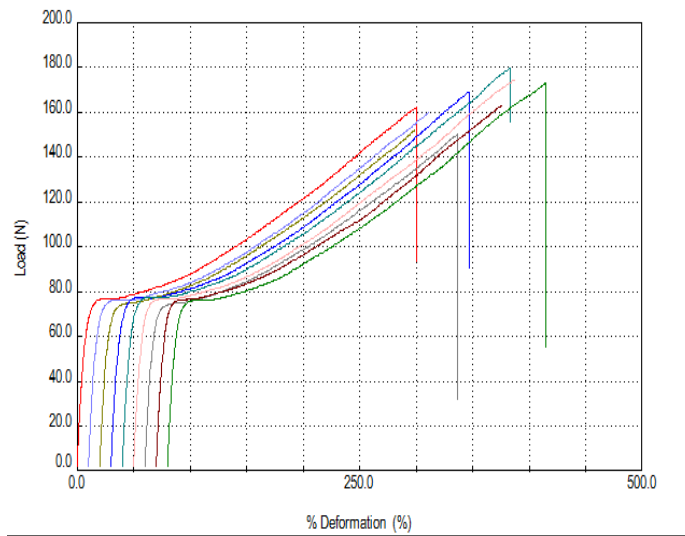


**Obr. 33** Grafické zobrazení tahového napětí při působení maximální tahové síly  $F_{\max}$ .

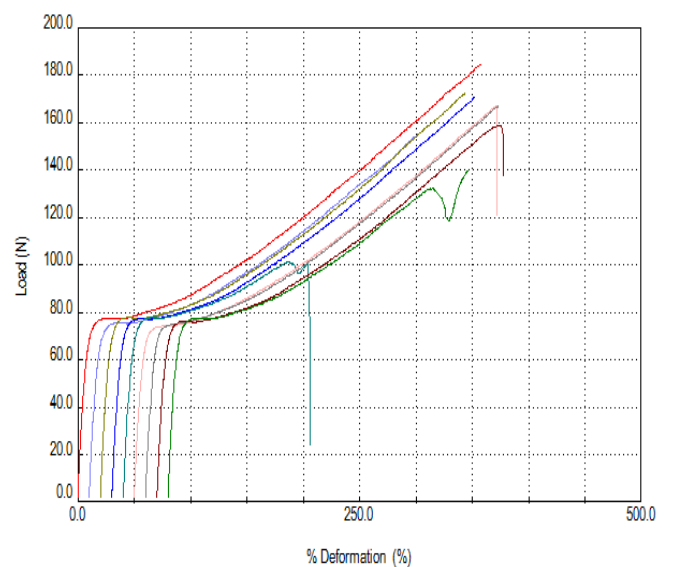
Tahové napětí letních vzorků polymeru PB 0110M i PB 0300M se drží přibližně na stejných hodnotách, není patrný žádný výrazný pokles nebo nárůst. U vzorků zimního období nelze určit žádný společný trend. Polymer PB 0110M má větší odolnost v tahu než polymer PB 0300M. U letních i zimních vzorků jsou hodnoty  $\sigma_{\max}$  vyšší.

Zimní vzorky obou polymerů vykazují řádově vyšší směrodatnou odchylku než vzorky letního období.

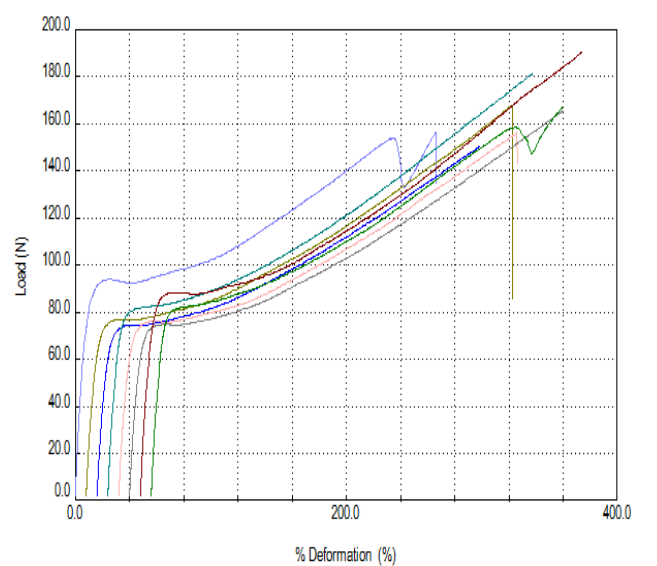
Příklady průběhu tahové zkoušky v zimním období jsou pro ukázkou zobrazeny na obrázcích 34 – 37. Příklady průběhu tahové zkoušky v letním období jsou zobrazeny na obr. 38 – 41.



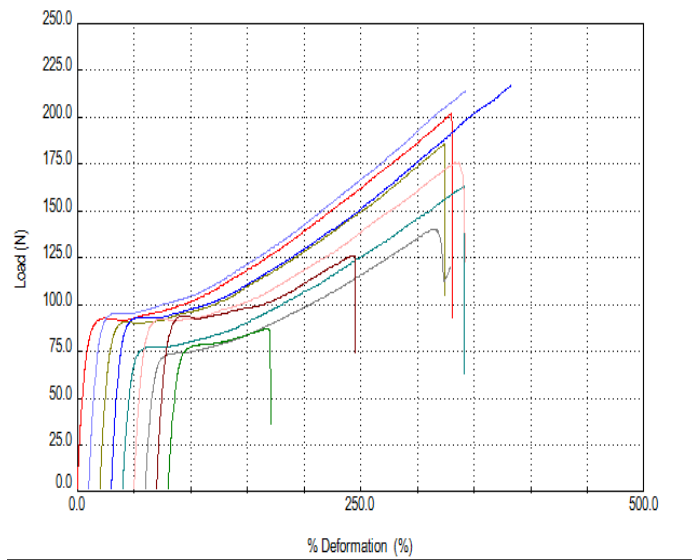
**Obr. 34** Průběh tahové křivky PB0110M – zima 46 dní



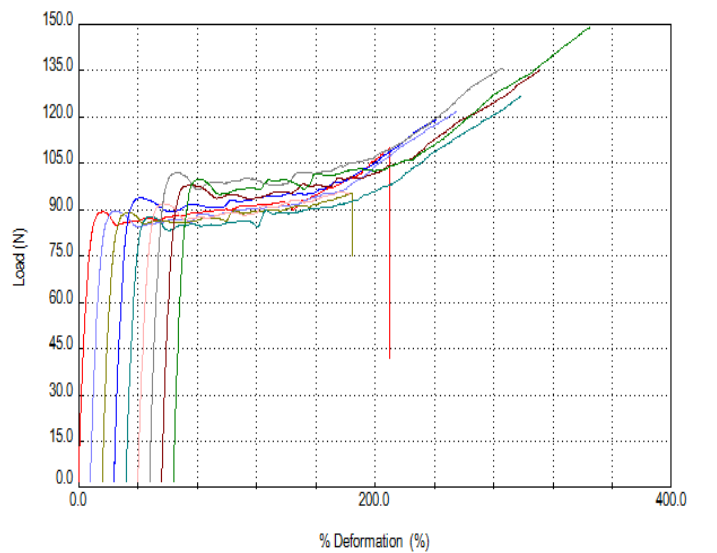
**Obr. 35** Průběh tahové křivky PB 0110M – zima 58 dní



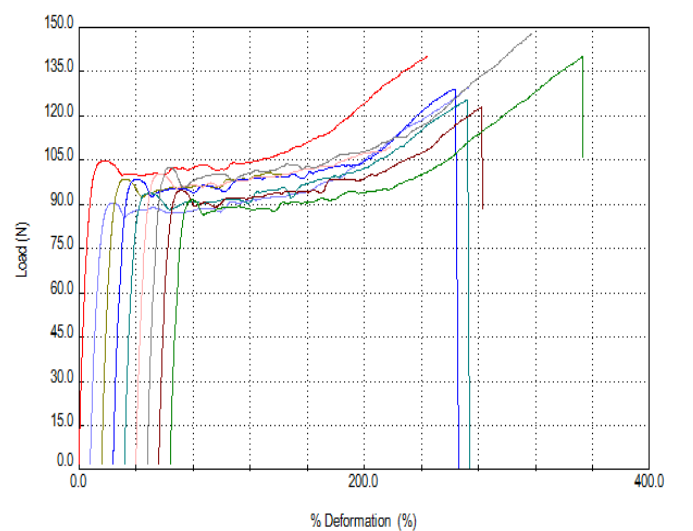
**Obr. 36** Průběh tahové křivky PB0110M – zima 72 dní



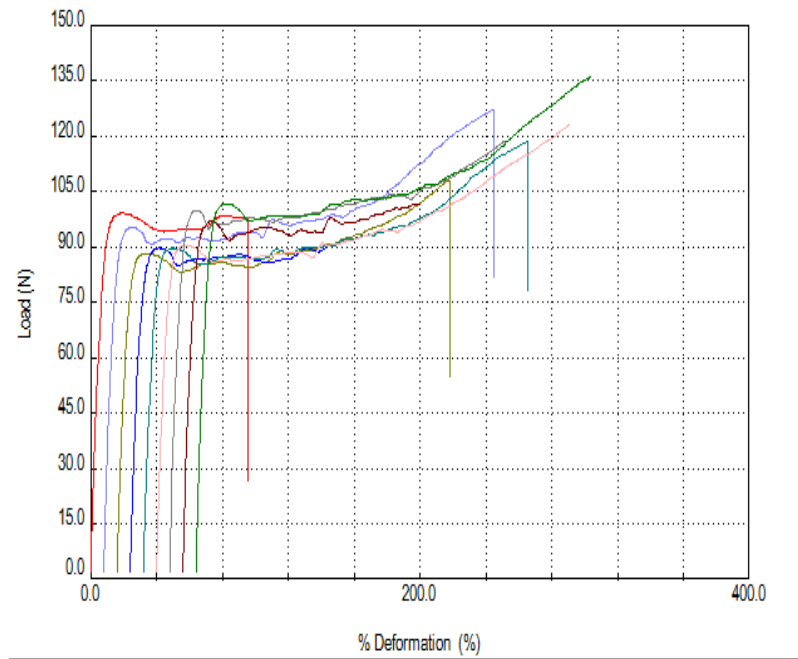
**Obr. 37** Průběh tahové křivky PB 0110M – zima 88 dní



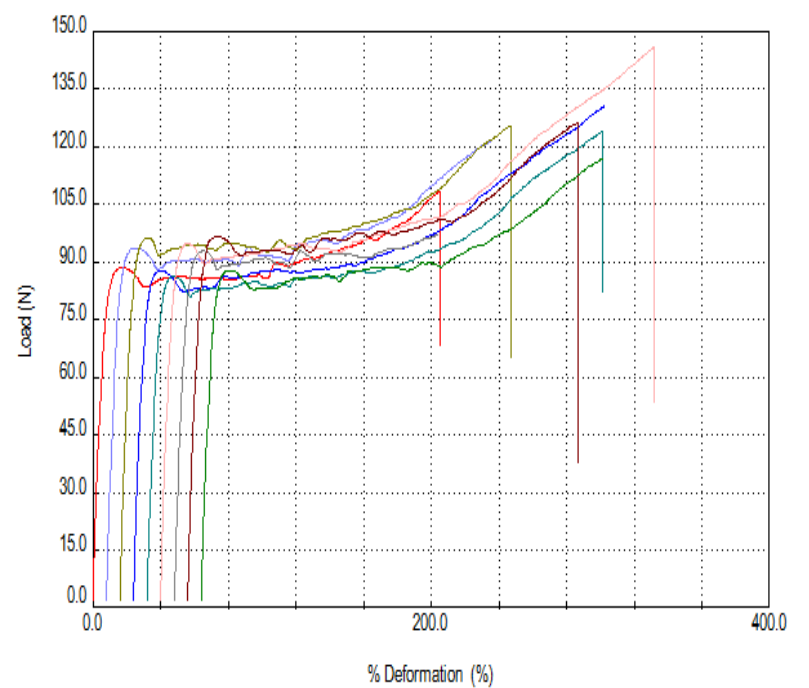
**Obr. 38** Průběh tahové křivky PB 0300M – léto 14 dní



**Obr. 39** Průběh tahové křivky PB 0300M – léto 28 dní



**Obr. 40** Průběh tahové křivky PB 0300M – léto 42 dní



**Obr. 41** Průběh tahové křivky PB 0300M – léto 46 dní

### Poměrné prodloužení, $\varepsilon$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} \quad (21)$$

$\varepsilon$ ... poměrné prodloužení

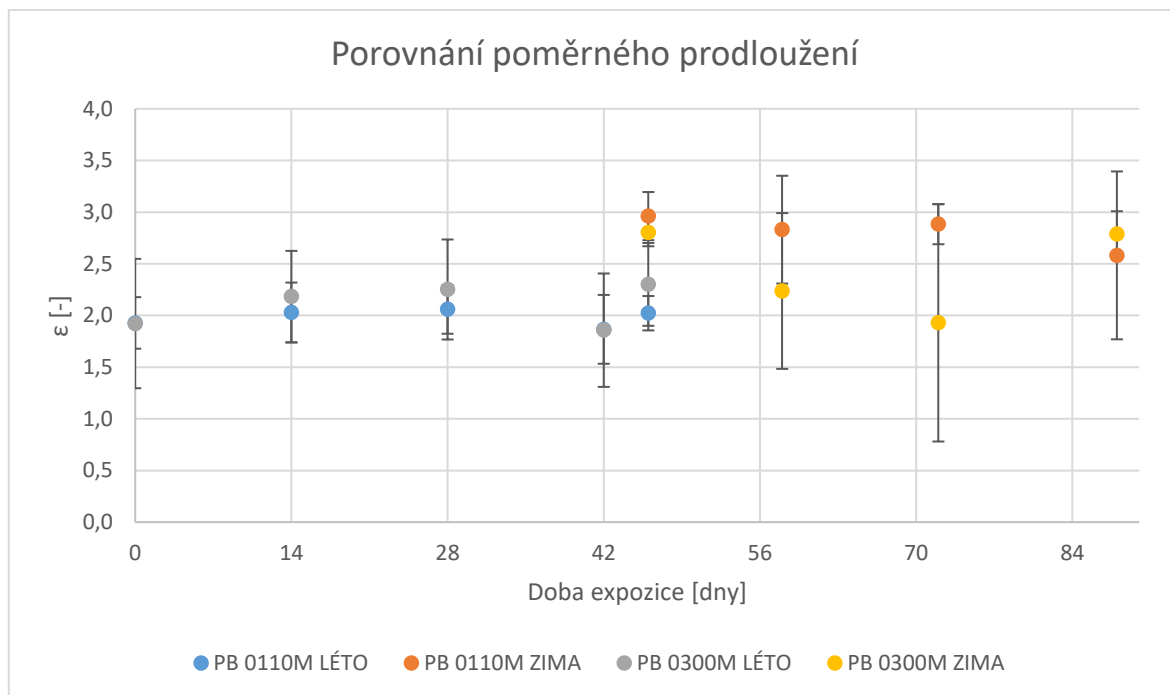
$L_0$ ...počáteční měrná délka zkušebního tělesa v mm

$\Delta L_0$ ...zvětšení délky zkušebního tělesa

Průměrné hodnoty poměrného prodloužení jsou uvedeny v tabulce 8.

*Tab. 10 Průměrné hodnoty poměrného prodloužení*

Doba degradace [dny]	$\varepsilon$		S	
	PB 0110M	PB 0300M	PB 0110M	PB 0300M
<b>NULTÝ VZOREK</b>				
0	1,9	1,9	±0,2	±0,6
<b>LETNÍ OBDOBÍ</b>				
14	2	2,2	±0,3	±0,4
28	2,1	2,3	±0,2	±0,5
42	1,9	1,9	±0,3	±0,5
46	2	2,3	±0,2	0,4
<b>ZIMNÍ OBDOBÍ</b>				
46	3	2,8	±0,2	±0,1
58	2,8	2,2	±0,5	±0,8
72	2,9	1,9	±0,2	±1,1
88	2,6	2,8	±0,8	±0,2



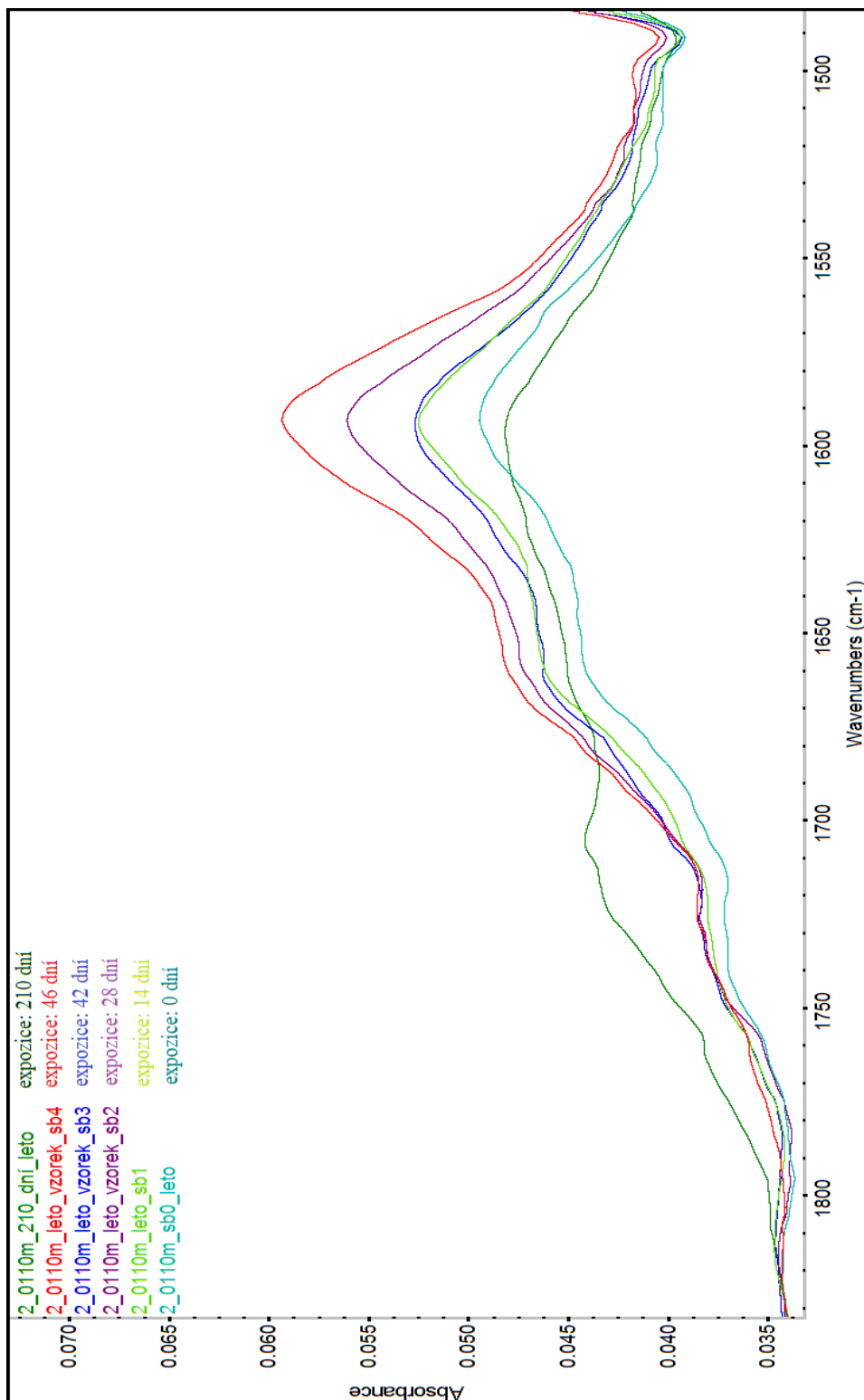
**Obr. 42** Grafické zobrazení poměrného prodloužení degradovaných polymerů.

Polymery PB 0110M i PB 0300M mají hodnoty poměrného prodloužení letních vzorků přibližně stejné, PB 0300M je má nepatrně vyšší (v řádu desetin). U zimních vzorků se hodnoty  $\epsilon$  PB 0110M pohybují od 2,5 – 3, hodnoty PB 0300M jsou v rozmezí 1,9 – 2,8. Není pozorován žádný společný trend. Lze pouze konstatovat, že směrodatné odchylky zimních vzorků jsou výrazně vyšší než u letních.

## 1.9 Spektrometrické měření

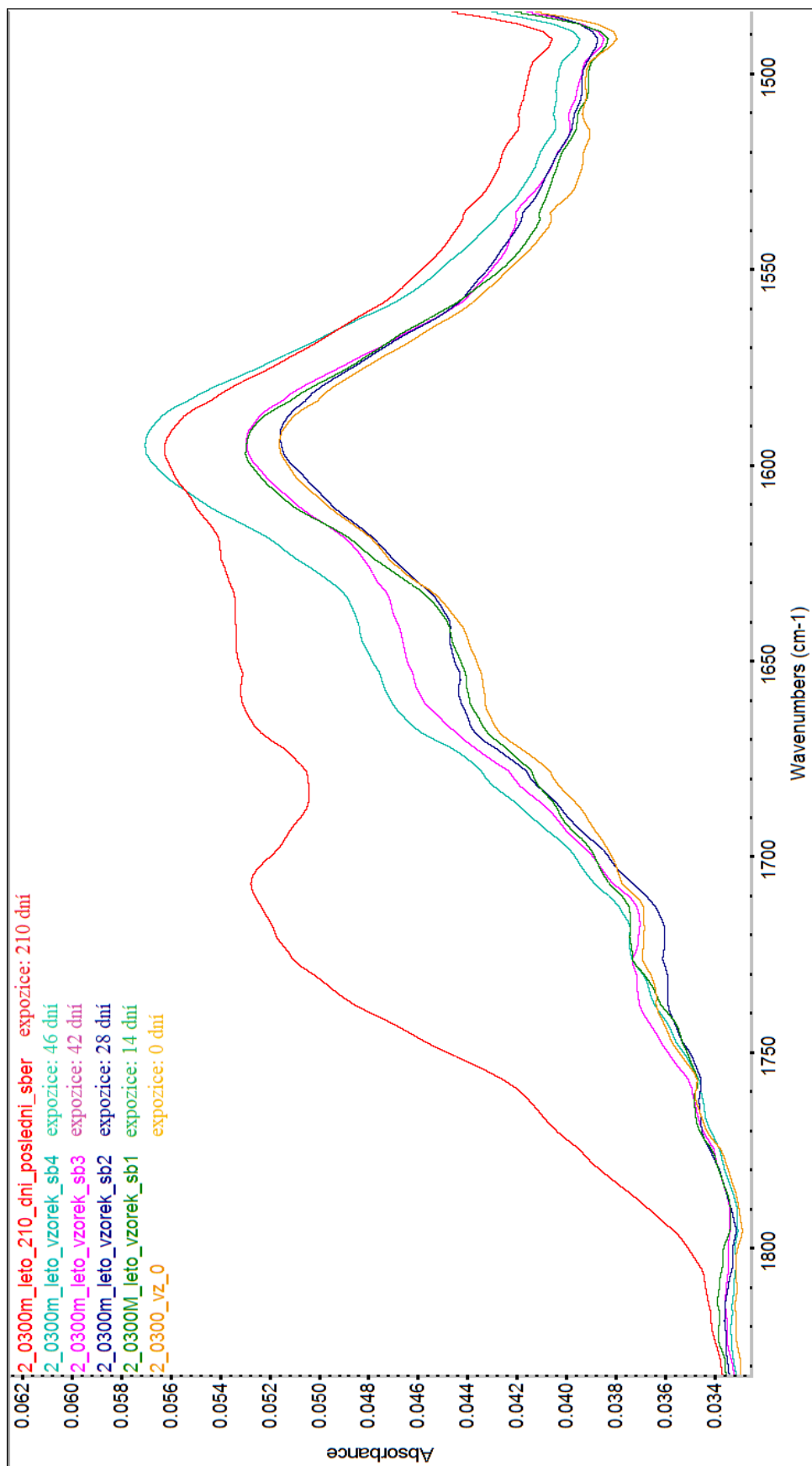
U vzorků jsem se soustředila na sledování změn v karbonylovoé oblasti  $1600 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ .

Výřezy ze spekter vzorků degradovaných v letním období jsou na obrázcích 43 a 44.



Obr. 43 Výřez ze spekter degradovaného polymeru PB 0110M v letním období





Obr. 44 Výřez ze spekter degradovaného polymeru PB 0300M v letním období

Hodnoty plochy pod křivkou vzorků degradovaných v letním období pro polymer PB 0110M byly získány integrací píků v rozsahu 1768 – 1506  $\text{cm}^{-1}$ . Pro polymer PB 0300M byla integrace píků v rozsahu 1792 – 1512  $\text{cm}^{-1}$ . Výsledky vyhodnocení uvádí tabulka 11.

Tab. 11 *Hodnoty ploch píků v karbonylové oblasti pro degradované polymery PB 0110M a PB 0300M*

Doba expozice – letní období (dny)	Plocha	
	PB 0110M	PB 0300M
0	1,5	1,6
14	1,6	1,6
28	1,9	1,6
42	1,6	1,8
46	2,0	2,0
210	1,3	2,9

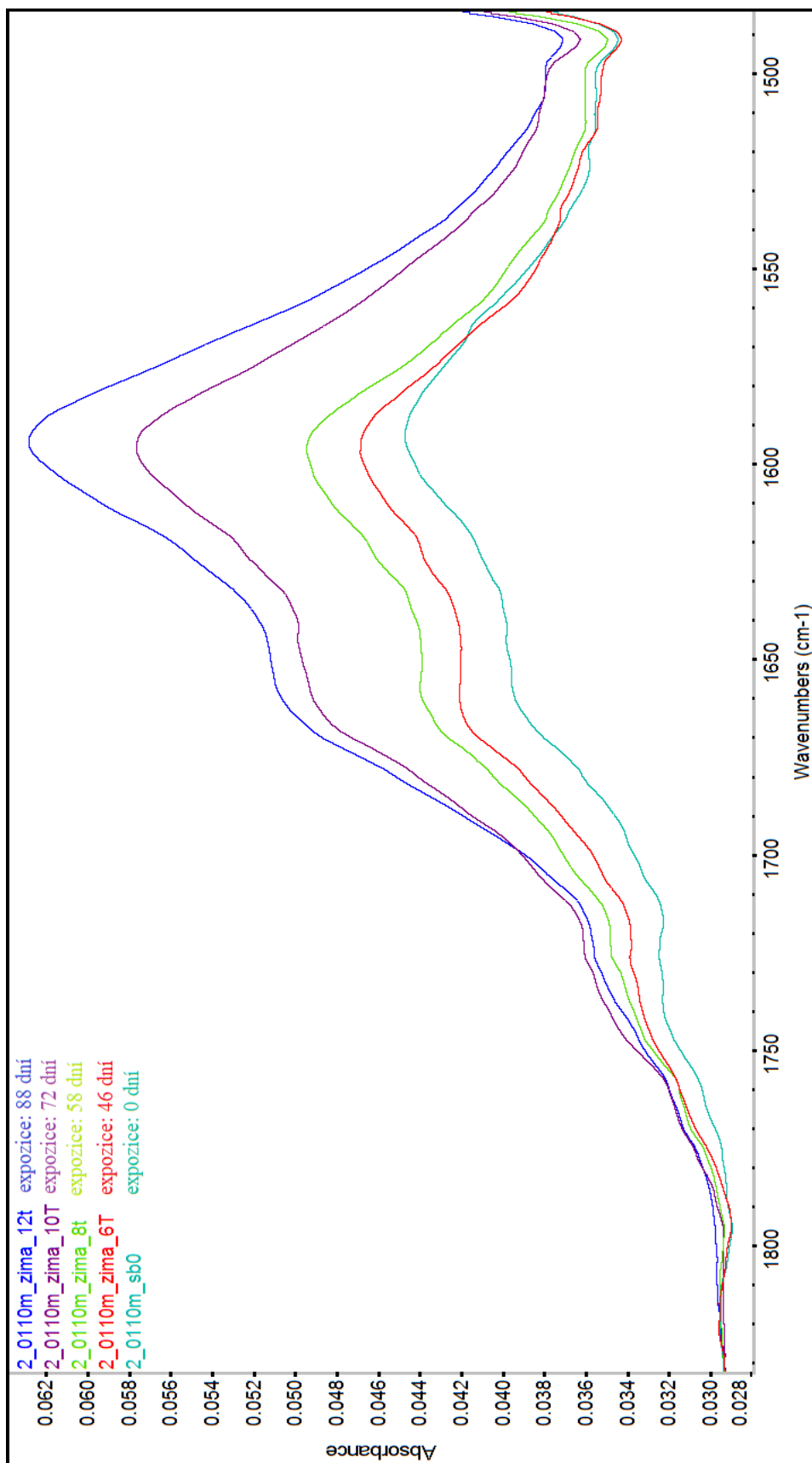
Předpoklad byl, že s rostoucí dobou expozice poroste absorbance vzorků v karbonylové oblasti z důvodu zvyšujícího se počtu karbonylových skupin a dvojných vazeb v polymeru vznikajících v důsledku degradačních procesů.

Polymer PB 0300M se choval dle očekávání – absorbance měla rostoucí trend. Na spektru vidím hlavní pík, který má maximum na 1590  $\text{cm}^{-1}$ . Pak je patrný náznak druhého s maximem na 1670  $\text{cm}^{-1}$  a třetího na 1730  $\text{cm}^{-1}$ . V oblasti 1750 – 1800 je naznačen čtvrtý pík. Spektrum naměřené při expozici 210 dní již má pík s maximem na 1670  $\text{cm}^{-1}$  skoro stejně intenzivní jako je pík s maximem na 1600  $\text{cm}^{-1}$ . Stejně tak je patrný výrazný nárůst píku s maximem na 1730  $\text{cm}^{-1}$ .

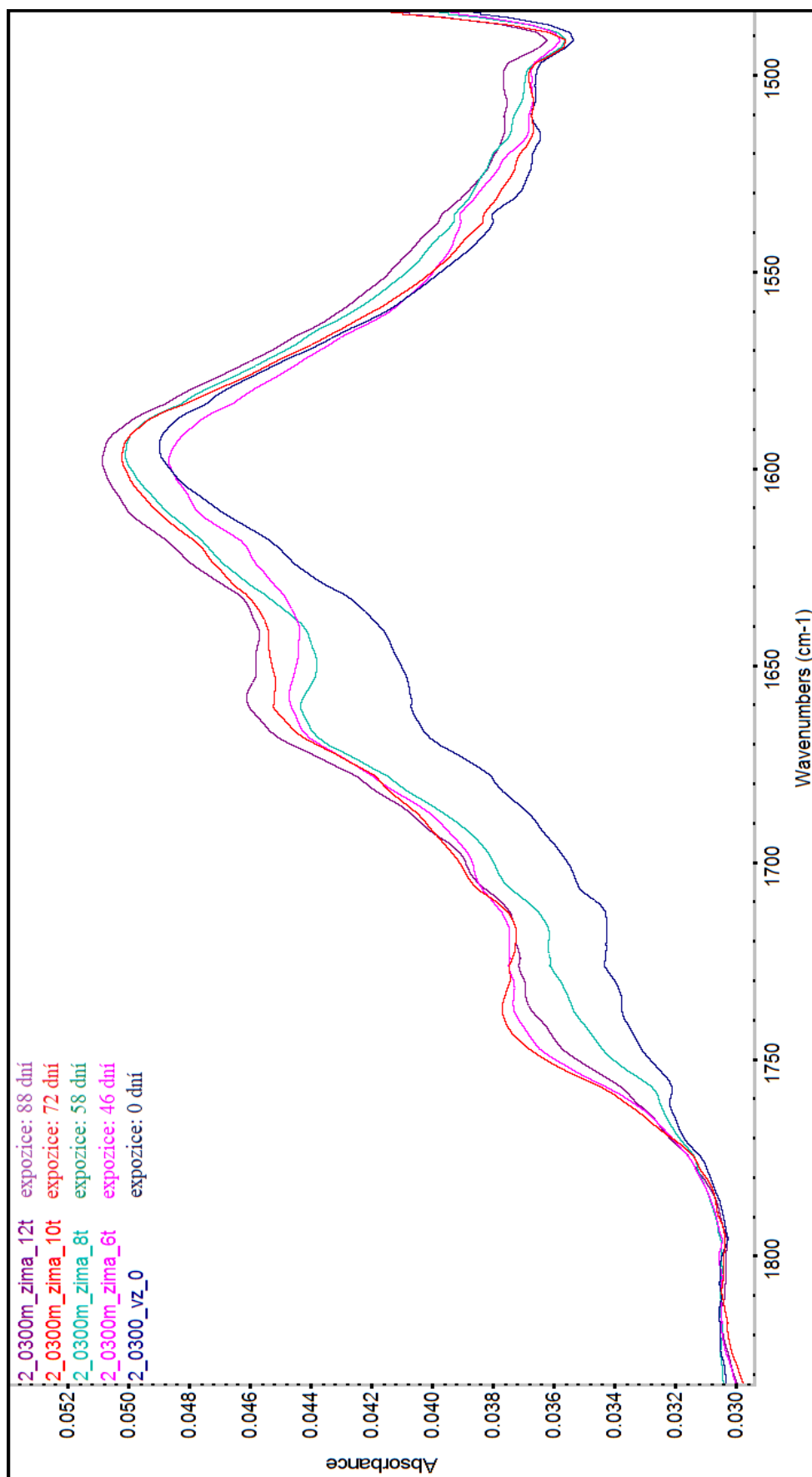
U polymeru PB 0110M vidíme také hlavní pík, který má maximum na 1590  $\text{cm}^{-1}$ , pak vidím náznak druhého, který má maximum na 1670  $\text{cm}^{-1}$  a třetího s maximem na 1725  $\text{cm}^{-1}$ . U polymeru 0110M je mírný pokles absorbance při 42. dni – absorbance dosahuje hodnot vzorku degradovaného 14 dní, rozdíl je v řádu tisícín. Výrazný rozdíl oproti polymeru 300M je u vzorku vystaveném povětrnostním podmínkám 210 dní. Hodnota absorbance hlavního píku s maximem 1590  $\text{cm}^{-1}$  je nejmenší ze všech vzorků, dokonce menší než má nedegradovaný vzorek. Nicméně v oblasti kolem 1670  $\text{cm}^{-1}$  došlo k nárůstu absorbance a

také se výrazně zvětšila absorbance v oblasti  $1700 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ . Od 210. dne mohlo dojít k přeměně sloučenin absorbujících v oblasti  $1500 - 1700 \text{ cm}^{-1}$  na sloučeniny absorbující v oblasti od  $1680 - 1800 \text{ cm}^{-1}$ .

Na obrázcích 45 a 46 jsou výřezy ze spekter vzorků degradovaných v zimním období.



Obr. 45 Výřez ze spekter degradovaného polymeru PB 0110M v zimním období



Obr. 46 Výřez ze spekter degradovaného polymeru PB 0300M v zimním období

Hodnoty plochy pod křivkou vzorků degradovaných v zimním období pro polymer PB 0110M byly získány integrací píků v rozsahu 1760-1486  $\text{cm}^{-1}$ . Pro polymer PB 0300M byl rozsah měření 1729-1512  $\text{cm}^{-1}$ . Výsledky uvádí tabulka 12.

Tab. 12 *Hodnoty ploch píků v karbonylové oblasti pro degradované polymery PB 0110M a PB 0300M*

Doba expozice – zimní období (dny)	Plocha	
	PB 0110M	PB 0300M
0	1,5	1,3
46	1,6	1,4
58	1,6	1,5
72	2,6	1,5
88	2,9	1,6

Naměřené hodnoty plochy vykazují vzrůstající tendenci. U polymeru PB 0300M tento trend není tak výrazný jako u PB 0110M, nicméně v obou dvou případech se s rostoucí dobou expozice zvětšuje absorbance v karbonylové oblasti. Lze tedy usuzovat na vzrůstající koncentraci karbonylových sloučenin ve struktuře polymeru v důsledku chain scission a crosslinking.

Detailní popis spektra PB 0300M v zimním období odpovídá popisu PB 0300M v letním období s výjimkou píku pro 210 dní (tato degradace nebyla v zimě měřena). Totéž platí pro spektrum PB 0110M.

## ZÁVĚR

Studium degradačních procesů a jejich vliv na strukturu a vlastnosti polymerního materiálu je podstatné zejména s ohledem na praktické využití. Je – li polymer vystaven vnějším podmínkám dochází k jeho degradaci, což se projevuje zhoršením materiálových vlastností. Teoretická část diplomové práce byla zaměřena na typy degradačních procesů ovlivňující kvalitu materiálu a jejich mechanismy. Detailněji byla rozepsána fotodegradace s důrazem na mechanismus degradačních reakcí a byl zmíněn i synergický efekt termodegradačních a fotooxidačních reakcí. Dále byla rešerše zaměřena konkrétně na studovaný polybuten-1 a jeho stárnutí s ohledem na strukturu.

V experimentální části byly stěžejní analytické metody DSC a spektrometrie. Byl potvrzen degradační vliv povětrnostních podmínek na polymerní struktury.

Při porovnání obou polymerů byl jako stabilnější vyhodnocen polymer PB 0110M.

## SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. TOCHÁČEK, Jiří a Zlata VRÁTNÍČKOVÁ. Polymer life-time prediction: The role of temperature in UV accelerated ageing of polypropylene and its copolymers. *Polymer Testing*. 2014, **36**, 82-87.
2. ALLARA, D. L. Aging of Polymers. *Environmental Health Perspectives*. 1975, **11**, 29-33.
3. WHITE, J. R. Polymer ageing: physics, chemistry or engineering? Time to reflect. *Comptes Rendus Chimie*. 2006, **9**(11-12), 1396-1408. ISSN 1631-0748.
4. BENÍČEK, Lubomír. *THE INTERRELATIONS BETWEEN SUPERMOLECULAR STRUCTURE, PROPERTIES AND DEGRADABILITY OF ISOTACTIC POLY(1-BUTENE)*. Zlín, 2009. Dizertační práce. Univerzita Tomáše Bati. Vedoucí práce Doc. Ing. Martin Obadal, PhD.
5. WEISS, Jiří. *Fyzikální stárnutí polypropylénu*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké Učení Technické v Brně. Vedoucí práce RNDr. Jiří Tocháček, CSc.
6. FIEBIG, J., M. GAHLEITNER, Ch. PAULIK a J. WOLFSCHWENGER. Ageing of polypropylene: processes and consequences. *Polymer Testing*. 1999, **18**(4), 257-266.
7. HUTCHINSON, J. M. a U. KRIESTEN. Physical aging and enthalpy relaxation in polypropylene. *Journal of Non-crystalline Solids*. 1994, **172-174**(Part 1), 592-596. ISSN 0022-3093.
8. RABEK, Jan F. *Polymer photodegradation: Mechanisms and experimental methods*. Anglie: Chapman and Hall, 1995. ISBN 978-94-011-1274-1.
9. BENÍČEK, Lubomír, Lenka CHVÁTALOVÁ, Martin OBADAL, Roman ČERMÁK, Vincent VERNEY a Sophie COMMEREUC. Photodegradation of isotactic poly(1-butene): Multiscale characterization. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2011, vol. 96, iss. 10, s. 1740-1744.
10. ČERNOCH, O. *Vliv klimatických podmínek na vlastnosti vybraných polymerů*. Zlín, 2018. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická
11. SHAIKH, Arzoo S. a Chiragkumar J. GOHIL. Photochemical reaction: A lightning phenomena. *International Journal of Pharmaceutical Chemistry and Analysis*. 2016, **3**(3), 104 - 109. Dostupné z: doi:10.5958/2394-2797.2016.00016.2
12. MALANOWSKI, Przemyslaw, Saskia HUIJSER, Francesca SCALTRO, Rolf A.T.M. VAN BENTHEM, Leendert G.J. VAN DER VEN, Jozua LAVEN a Gijbertus DE WITH. Molecular mechanism of photolysis and photooxidation of poly(neopentyl isophthalate). *Polymer*. 2009, **6**(50), 1358-1368. ISSN 0032-3861.



13. URBÁSEK, Tomáš. *Simulace přirozeného stárnutí polymerů versus skutečnost*. Zlín, 2019. Bakalářská práce. Univerzita Tomáše Bati. Vedoucí práce Lubomír Beníček.
14. ČUNKO, R., M. GAMBIROŽA-JUKIĆ a E. PEZELJ. The Influence of Light on the Thermal Decomposition of Polypropylene Fibers. *Journal of Applied Polymer Science*. 1999, **71**(13), 2237-2244.
15. LI, Suming. Hydrolytic degradation characteristics of aliphatic polyesters derived from lactic and glycolic acids. *Journal of Biomedical Materials Research*. 1999, **48**(3), 342-353.
16. DUCHÁČEK, Vratislav a Zdeněk HRDLIČKA. *Gumárenské suroviny a jejich zpracování*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2009. ISBN 978-80-7080-713-2.
17. ABEDI, S. a N. SHARIFI - SANJANI. Preparation of high isotactic polybutene-1. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, **78**, 2533-2539. Dostupné z: doi:[https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001227\)78:14<2533::AID-APP140>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001227)78:14<2533::AID-APP140>3.0.CO;2-U)
18. SAUTER, Domonique W., Mostafa TAOUFIK a Christophe BOISSON. Polyolefins, a Success Story. *Polymers*. 2017, **9**(6), 185. Dostupné z: doi:10.3390/polym9060185
19. EWEN, John A. Mechanisms of stereochemical control in propylene polymerizations with soluble Group 4B metallocene/methylalumoxane catalysts. *Journal of the American Chemical Society*. 1984, **106**(21), 6355-6364.
20. ZHU, Fangming, Qigu HUANG a Shangan LIN. Syntheses of Multi-stereoblock Polybutene-1 Using Novel Monocyclopentadienyltitanium and Modified Methylaluminoxane Catalysts. *Journal of Polymer Science*. 1999, **37**, 4497-4501.
21. SHAPIRO, Pamela J., Emilio BUNEL, William P. SCHAEFER a John E. BERCAW. Scandium complex  $\{[(\eta\text{-}5\text{-C}_5\text{Me}_4)\text{Me}_2\text{Si}(\eta\text{-}1\text{-NCMe}_3)](\text{PMe}_3)\text{ScH}\}_2$ : a unique example of a single-component  $\alpha$ -olefin polymerization catalyst. *Organometallics*. **9**(3), 867-869.
22. PELEŠKA, Jan. *KINETIKA KOORDINAČNÍ POLYMERACE 1-OLEFINŮ KATALYZOVANÉ DIIMINOVÝMI KOMPLEXY NIKLU*. Brno, 2012. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně. Vedoucí práce Jaroslav Cihlář.
23. KUČERA, Miloslav. *Vznik makromolekul II*. Brno: VUTIUM, 2003. ISBN 80-214-2126-6.
24. MA, Ya-Ping, Ning ZHANG, Wei-Ping ZHENG, Ai-Hua HE a Chen-Guang LIU. Structure and Properties of Isotactic Polypropylene/Polybutene-1 In-reactor Alloys. *Chinese Journal of Polymer Science*. 2020, **38**, 1382-1391. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1007/s10118-020-2468-9>

25. MAZÁČOVÁ, Veronika. *Možnost aplikace metody DSC*. Praha, 2017. Bakalářská práce. České vysoké učení technické v Praze. Vedoucí práce Elena Čižmárová
26. COMMEREUC, S., D. VAILLANT, J. L. PHILIPPART, J. LACOSTE, J. LEMAIRE a D. J. CARLSSON. Photo and thermal decomposition of iPP hydroperoxides. *Polymer Degradation and Stability*. 1997, **57**(2), 175-182. ISSN 0141-3910.
27. YANG, Xudong a Xin DING. Prediction of outdoor weathering performance of polypropylene filaments by accelerated weathering tests. *Geotextiles and Geomembranes*. 2006, **24**, 103-109. Dostupné z: doi:10.1016/j.geotexmem.2005.11.002
28. RYBNÍKÁŘ, František, Zdeněk DITRYCH, Zdeněk KLÁCEL a Oldřich ORDELT. *Analýza a zkoušení plastických hmot*. Vyd. 1. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1965, 418 s. Řada chemické literatury.
29. CREWDSON, Michael. *OUTDOOR WEATHERING MUST VERIFY ACCELERATED TESTING* [online]. 2008, , 1 - 13 [cit. 2021-03-22]. Dostupné z: q-lab.com
30. *www.environmental-expert.com* [online]. [cit. 2021-11-28]. Dostupné z: <https://www.environmental-expert.com/services/florida-arizona-outdoor-exposure-testing-338694>
31. *www.atlas-mts.com* [online]. [cit. 2021-11-28]. Dostupné z: <https://www.atlas-mts.com/products/weathering-test-services/natural-weathering/static-weathering-testing>
32. HULJAK, Pavel. *ŽIVOTNOST POLYETYLÉNOVÝCH PÁSKŮ ZE SÍŤOVINY PRO SVINOVACÍ LISY*. Brno, 2017. Diplomová práce. Vysoké učení technické. Vedoucí práce Radka Bálková.
33. NELSON, Wayne B. *Accelerated Testing Statistical Models, Test Plans and Data Analysis: Statistical Models, Test Plans and Data Analysis*. 2. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc., Publication, 2004. ISBN 0-471-69736-2.
34. HUKINS, D.W.L., A. MAHOMED a S.N. KUKUREKA. Accelerated aging for testing polymeric biomaterials and medical devices. *Medical Engineering and Physics*. 2008, **30**(10), 1270-1274. ISSN 1350-4533.
35. TOCHÁČEK, Jiří a Zlata VRÁTNÍČKOVÁ. Polymer life-time prediction: The role of temperature in UV accelerated ageing of polypropylene and its copolymers. *Polymer testing*. 2014, **36**, 82-87. ISSN 0142-9418.
36. CROLL, S. G. Reciprocity in weathering exposure and the kinetics of property degradation. *Progress in Organic Coatings*. 2019, **127**, 140-150. ISSN 0300-9440.
37. ASTM G 113. *Standard Terminology Relating to Natural and Artificial Weathering Tests of Nonmetallic Materials*. United States, 2016.

38. *fchi.vscht.cz* [online]. 2016 [cit. 2021-11-30]. Dostupné z: <https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>
39. KOPECKÝ, Jan. *Určení kinetických parametrů reakcí pomocí DSC měření*. Brno, 2018. Diplomová práce. Vysoké učení technické. Vedoucí práce Vít Jan.
40. BĚHÁLEK, Luboš. DSC jako nástroj pro ověřování kvality plastů. *MM PRŮMYSLOVÉ SPEKTRUM: Monotematická příloha / Plasty*. 2015, **3**, 90.
41. KODRE, K.V., S.R. ATTARDE, P.R. YENDHE, R.Y. PATIL a V.U. BARGE. Differential Scanning Calorimetry: A Review. *Research and Reviews: Journal of Pharmaceutical Analysis*. 2014, **3**(3), 11-22.
42. BĚHÁLEK, Luboš. *Polymery* [online]. 15. 2015 [cit. 2021-11-27]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/03.html>
43. HORSKÁ, Pavlína. *OPTIMALIZACE POVRCHOVÝCH ÚPRAV POLYMERŮ PRO MIKROSKOPICKÁ POZOROVÁNÍ*. Brno, 2011. Diplomová práce. Vysoké učení technické. Vedoucí práce Radka Bálková.
44. LEDNICKÝ, František. *Mikroskopie a morfologie polymerů.: Díl 2 Morfologie polymerů*. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-489-0.
45. LI, Lingyu, Christopher Y. LI a Chaoying NI. Polymer crystallization-driven, periodic patterning on carbon nanotubes. *Journal of the American Chemical Society*. 2006, **128**(5), 1692 - 9. Dostupné z: doi:10.1021/ja056923h. PMID: 16448143
46. MAŠKOVÁ, Gabriela. *Krystalizace PLA kompozitů s přírodními vlákny*. Liberec, 2013. Bakalářská práce. Technická univerzita v Liberci. Vedoucí práce Luboš Běhálek.
47. NORTON, D.R. a A. KELLER. The spherulitic and lamellar morphology of melt-crystallized isotactic polypropylene. *Polymer*. 1985, **26**(5), 704 - 716. ISSN 0032-3861. Dostupné také z: [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(85\)90108-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(85)90108-9)
48. MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů: struktura a vlastnosti polymerních materiálů : celostátní vysokoškolská učebnice pro studenty vysokých škol chemicko-technologických*. 1. vyd. Praha ; Bratislava: SNTL ; Alfa, 1987, 306 s.
49. Veterometr Q-Sun a detail komory se vzorky. *Pol.vscht.cz* [online]. [cit. 2021-11-29]. Dostupné z: <https://pol.vscht.cz/vyzkum/vybaveni/degradace>

## SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
UV	Ultrafialové záření
PVC	Polyvinylchlorid
HCl	Chlorovodík
CO	Oxid uhelnatý
CO <sub>2</sub>	Oxid uhličitý
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peroxid vodíku
nm	Nanometr
PMMA	Polymethylmetakrylát
PVA	Polyvinylalkohol
3D	Trojrozměrné zobrazení
EPDM	Ethylenpropylendienový kaučuk
EVA	Ethylenvinylacetát
UV-A	Oblast vlnovch délek 320 – 400 nm
UV-B	Oblast vlnových délek 290 – 320 nm
$\lambda$	Vlnová délka
VIS	Oblast viditelného záření 390 – 800 nm
IČ	Oblast infračerveného záření 780 nm – 1mm
PP	Polypropylen
PE	Polyethylen
ATR	Zeslabený úplný odraz

## SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Chemická struktura monomeru butenu-1 a polybutenu-1.....	21
Obrázek 2 Rozmístění vzorků určených k testování povětrnostních vlivů.....	26
Obrázek 3 Ukázka testování pod sklem.....	26
Obrázek 4 Ukázka vzorku umístěného v černém boxu.....	27
Obrázek 5 Veterometr Q-Sun (vlevo) a komora se vzorky (vpravo).....	28
Obrázek 6 Schéma termogramu, kde na ose x je teplota, na ose y tepelný tok a $T_g$ označuje teplotu skelného přechodu, $T_c$ je teplota krystalizace a $T_m$ je teplota tání zkoumaného polymeru.....	35
Obrázek 7 Schéma kalorimetru s kompenzací příkonu.....	36
Obrázek 8 Schéma kalorimetru DSC tepelného toku.....	36
Obrázek 9 Částečné uspořádní klubek v amorfním stavu.....	37
Obrázek 10 Schématické znázornění destičkovité lamely.....	38
Obrázek 11 Schéma struktury shish – kebab.....	39
Obrázek 12 Schéma schish – kebab a) znázorněno obecně b) se zvýrazněnými funkčními skupinami.....	39
Obrázek 13 Schéma sférolitu.....	40
Obrázek 14 Kulovité sférolity tvořící po přiblížení mnohostěny (vlevo), dendritické sférolity (vpravo).....	40
Obrázek 15 Znázornění změny Gibbsovy energie jako funkce velikosti zárodku.....	42
Obrázek 16 Výsek ve tvaru oboustranné lopatky.....	45
Obrázek 17 Detail tahové zkoušky.....	46
Obrázek 18 Měřicí pozice kalorimetru pro umístění vzorků k DSC analýze.....	47
Obrázek 19 Kalorimetr DSC1 Mettler Toledo.....	48
Obrázek 20 Příklad DSC termogramu vzorku PB 0300M.....	48
Obrázek 21 Nastavení funkce Take Apart.....	49
Obrázek 22 Rozdělení DSC termogramu na jednotlivé segmenty.....	49

Obrázek 23 Nastavení parametrů intergace.....	50
Obrázek 24 Příklade vyhodnocení křivky prvního tání polymeru PB 0300M.....	51
Obrázek 25 Ukázka měření vzorku .....	53
Obrázek 26 Spektrometr Nicolet AVATAR.....	53
Obrázek 27 Typický záznam DSC termogramu.....	56
Obrázek 28 Grafické zobrazení teplot 1. tání polymerů PB 0110M a PB 0300M.....	56
Obrázek 29 Grafické zobrazení teplot 2. tání polymerů PB 0110M a PB 0300M.....	57
Obrázek 30 Grafické znázornění průběhu vývoje tepla tání .....	59
Obrázek 31 Grafické znázornění krystalizačních teplot PB 0110M a PB 0300M.....	61
Obrázek 32 Grafické zobrazení průběhu vývoje krystalizačního tepla.....	63
Obrázek 33 Grafické zobrazení tahového napětí při působení tahové síly $F_{max}$ .....	66
Obrázek 34 Průběh tahové křivky PB 0110M – zima 46 dní.....	67
Obrázek 35 Průběh tahové křivky PB 0110M – zima 58 dní.....	67
Obrázek 36 Průběh tahové křivky PB 0110M – zima 72 dní.....	67
Obrázek 37 Průběh tahové křivky PB 0110M – zima 88 dní.....	68
Obrázek 38 Průběh tahové křivky PB 0300M – léto 14 dní.....	68
Obrázek 39 Průběh tahové křivky PB 0300M – léto 28 dní.....	68
Obrázek 40 Průběh tahové křivky PB 0300M – léto 42 dní.....	69
Obrázek 41 Průběh tahové křivky PB 0300M – léto 46 dní .....	69
Obrázek 42 Grafické zobrazení poměrného prodloužení degradovaných polymerů. ... ..	71
Obrázek 43 Výřez ze spekter degradovaného polymeru PB 0110M v letním období.....	72
Obrázek 44 Výřez ze spekter degradovaného polymeru PB 0300M v letním období.....	73
Obrázek 45 Výřez ze spekter degradovaného polymeru PB 0110M v zimním období.....	76
Obrázek 46 Výřez ze spekter degradovaného polymeru PB 0300M v zimním období.....	77

## SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Srovnání faktorů ovlivňující stárnutí polymerů.....	31
Tabulka 2 Srovnání zrychleného a přirozeného stárnutí.....	32
Tabulka 3 Vlastnosti homopolymeru PB 0110M.....	44
Tabulka 4 Srovnání faktorů ovlivňující stárnutí polymerů.....	45
Tabulka 5 Teploty tání polymerů PB 0110M a PB 0300M.....	54
Tabulka 6 Tepla tání polymerů PB 0110M a PB 0300M v závislosti na době expozice.....	57
Tabulka 7 Teploty první krystalizace degradovaných polymerů.....	59
Tabulka 8 Krystalizační tepla polymerů PB 0110M a PB 0300M v závislosti na době expozice.....	61
Tabulka 9 Průměrné hodnoty maximálního tahového napětí polymerů.....	64
Tabulka 10 Průměrné hodnoty poměrného prodloužení.....	69
Tabulka 11 Hodnoty ploch píků v karbonylové oblasti pro degradované polymery PB 0110M a PB 0300M.....	73
Tabulka 12 Hodnoty ploch píků v karbonylové oblasti pro degradované polymery PB 0110M a PB 0300M.....	77