

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko – technologická

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

ANTIOXIDANTY A UV STABILIZÁTORY VYBRANÝCH POLYMERŮ

Pavla Palhounová

Bakalářská práce

2018

University of Pardubice

Faculty of Chemical Technology

Institute of Chemistry and Technology of Macromolecular Materials

ANTIOXIDANTS AND LIGHT STABILIZERS

FOR SELECTED POLYMERS

Pavla Palhounová

Bachelor Thesis

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Pavla Palhounová**
Osobní číslo: **C15153**
Studijní program: **B2829 Anorganické a polymerní materiály**
Studijní obor: **Polymerní materiály a kompozity**
Název tématu: **Antioxidanty a UV stabilizátory vybraných polymerů**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Vypracujte literární rešerši na téma antioxidanty a UV stabilizátory používané pro termoplastické a reaktoplastické polymery. V literární rešerši uveďte přehled základních skupin antioxidantů, přehled základních skupin UV stabilizátorů a jejich mechanismy působení.
2. Uveďte stručný přehled vybraných polymerů (PE, PP, pryže na bázi přírodního kaučuku, PS a jeho kopolymery, měkčený PVC, PAN, PET, PC, PA, PUR, epoxidové pryskyřice, močovinoformaldehydové pryskyřice) a jejich konkrétní stabilizaci pro použití na povětrnosti.
3. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 "Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu".

Rozsah grafických prací:

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Miroslav Večeřa, CSc.

Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek


Datum zadání bakalářské práce: **2. prosince 2017**

Termín odevzdání bakalářské práce: **4. července 2018**



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 15. 5. 2018

Pavla Palhounová

Na tomto místě bych chtěla poděkovat Ing. Miroslavu Večeřovi, CSc. a Ing. Martinu Vojtkovi včetně celého kolektivu analytické laboratoře z firmy Gabriel Chemie Bohemia, s.r.o. za poskytnuté cenné rady a postřehy, které nemalou měrou přispěly k finální podobě této práce.

ANOTACE

Práce je věnována problematice stárnutí polymerů na povětrnosti, především pak jejich stabilizaci pomocí antioxidačních a UV stabilizujících činidel. Zabývá se základními skupinami antioxidantů a UV stabilizátorů, jakožto i vybranými polymery, které je nutné stabilizovat.

KLÍČOVÁ SLOVA

stárnutí na povětrnosti, stabilizace polymerů, antioxidanty, UV stabilizátory

ANNOTATION

The work deals with aging of polymers, mainly their stabilization using special additives like antioxidants and light stabilizers. It focuses on the basic categories of antioxidants and light stabilizers, as well as on selected polymers that need to be stabilized.

KEY WORDS

aging (weathering), stabilization of polymers, antioxidants, light stabilizers

TERMINOLOGIE

stárnutí na povětrnosti – souhrn všech dějů, které přispívají ke zhoršování vlastností polymerů vystavených vnějším podmínkám (světelné a tepelné záření, kyslík, voda)

antidegradant – stabilizátor chráníci polymer před degradací (před postupnou ztrátou mechanických vlastností)

antioxidant – stabilizátor chráníci polymer před termooxidací (před působením kyslíku při katalýze tepelným zářením)

UV stabilizátor – stabilizátor chráníci polymer před působením ultrafialového záření (před fotooxidačními degradačními mechanismy)

SEZNAM POUŽÍVANÝCH ZKRATEK

UV – ultrafialové záření

MFI – *melt flow index* (index toku taveniny)

MFR – *melt mass flow rate* (hmotnostní index toku taveniny)

MVR – *melt volume flow rate* (objemový index toku taveniny)

LTTS – *long term thermal stability* (dlouhodobá odolnost vůči zvýšeným teplotám)

HALS – *hindered amine light stabilizer* (stericky stíněný amin)

PP – polypropylen

LLDPE – *linear low-density* polyetylen (nízkotlaký lineární nízkohustotní polyetylen)

HDPE – *high-density* polyetylen (nízkotlaký vysokohustotní polyetylen)

LDPE – *low-density* polyetylen (vysokotlaký nízkohustotní polyetylen)

IPDI – isoformondiisokyanát

BR – *butadiene-rubber* (polybutadien)

SBR – *styrene-butadiene rubber* (styren-butadienový kaučuk)

NR – *natural rubber* (přírodní kaučuk)

IR – *isoprene rubber* (polyisopren)

PS – polystyren

EPS – zpěňovatelný polystyren

HIPS – *high impact* polystyren (houževnatý, rázuvzdorný polystyren)

ABS – terpolymer akrylonitril-butadien-styren

SAN – kopolymer styren-akrylonitril

PVC – polyvinylchlorid

PAN – polyakrylonitril

PET – polyethylentereftalát

PC – polykarbonát

PA – polyamidy

PU – polyuretany

EP – epoxidové pryskyřice

UF – močovinoformaldehydové pryskyřice

OBSAH

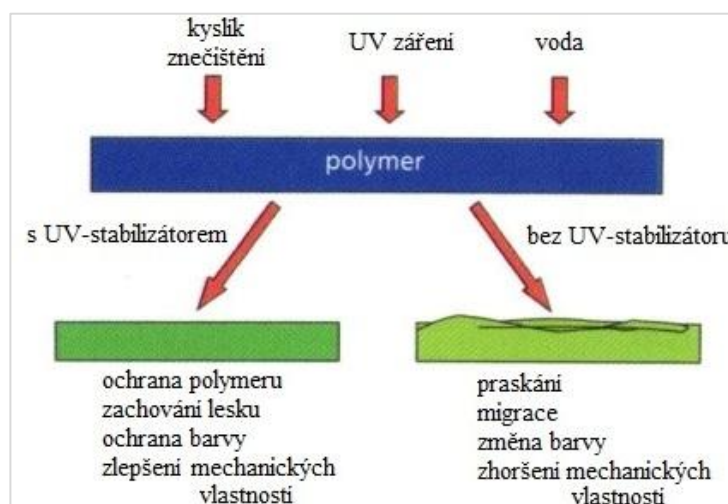
| | |
|--|----|
| 0. Úvod..... | 11 |
| 1. Antioxidanty | 14 |
| 1.1 Mechanismus oxidace..... | 14 |
| 1.2 Primární antioxidanty | 16 |
| 1.3 Sekundární antioxidanty | 19 |
| 2. UV stabilizátory..... | 21 |
| 2.1 UV absorbéry..... | 24 |
| 2.2 Quenchery..... | 25 |
| 2.3 HALS | 26 |
| 3. Významné polymery, které je nutné stabilizovat..... | 30 |
| 3.1 Polyolefiny..... | 33 |
| 3.2 Pryže na bázi přírodního kaučuku | 41 |
| 3.3 Polystyren a kopolymery | 44 |
| 3.4 Měkčený polyvinylchlorid..... | 54 |
| 3.5 Polyakrylonitril | 57 |
| 3.6 Polyetylentereftalát | 59 |
| 3.7 Polykarbonát | 61 |
| 3.8 Polyamidy | 63 |
| 3.9 Polyuretany | 65 |
| 3.10 Epoxidové pryskyřice | 67 |
| 3.11 Močovinoformaldehydové pryskyřice | 70 |
| 4. Závěr | 72 |
| 5. Použitá literatura | 73 |
| 6. Seznam ilustrací, grafů, tabulek a příloh | 78 |

0. Úvod

Výrobky z polymerních materiálů podléhají stárnutí, tedy nevratným změnám, které jsou způsobeny různými vlivy, mezi něž řadíme povětrnost, působení tepla nebo mechanické a elektrické působení prostředí, ve kterém se polymer v průběhu svého zpracování a konečného užití nachází. Působením těchto faktorů dochází ke zhoršení užitných vlastností polymeru, ať již štěpením nebo větvením řetězců, migrací nebo naopak difúzí nízkomolekulárních látek (aditiva, voda, plyny) či změnou krystalické struktury.

Stárnutí na povětrnosti zahrnuje mimo jiné působení kyslíku, ozonu, UV záření, tepla, vlhkosti a polutantů. Přestože se terminologicky rozlišují pojmy fotooxidace a termooxidace a jim příslušející antidegradanty, probíhají tyto děje obvykle současně a účinek používaných sloučenin se často překrývá. [1]

Obrázek 1 znázorňuje dopad působení atmosférických vlivů na polymer. U nestabilizovaného polymeru dochází k povrchovým a barevným změnám, migraci aditiv a zhoršení mechanických vlastností. Naopak stabilizovaný polymer i po dlouhé době vystavení povětrnosti vykazuje jen minimální změny zmiňovaných vlastností.



Obrázek 1: Dopad působení atmosférických vlivů na polymery. [2]
(upraveno)

Testování polymerů na povětrnosti probíhá dvojím způsobem – stárnutí přirozené (*open, natural weathering*) či zrychlené (*accelerated*). Zkoumání přirozeného stárnutí znamená, že se výrobek vystaví reálné (venkovní) povětrnosti a sledují se jeho změny s časem a působením počasí. Pro tento typ testování bylo vybráno několik konkrétních míst, která

slouží jako reprezentativní případy pro obdobné podnebí (Arizona – horko a sucho, Florida – horko a vlhko, Bandol v jižní Francii – teplo a vlhko). Nevýhodou je dlouhá doba trvání testu (výsledky jsou známy až za několik let). [2] Pro porovnatelný průběh přirozeného stárnutí byly zavedeny normy (DIN 53 386, ISO 4582, ISO 4607, ASTM D 1435). [3]

Urychlené stárnutí se provádí ve speciálních přístrojích, které však nemohou dostatečně simulovat reálné počasí ve všech zemích světa. [2] Zařízení se skládá z klimatizované komory a uprostřed ní svisle umístěného zdroje záření. V závislosti na typu programu se mohou střídát světelné režimy. Teplota a vlhkost se udržují konstantní. Používají se především zařízení s uhlíkovými nebo xenonovými obloukovými lampami nebo fluorescenčními lampami. [3] Xenonová lampa dokáže vyzařovat celé sluneční spektrum. Fluorescenční lampa imituje pouze škodlivé sluneční záření. [2] Existují mnohé standardizované postupy, podle kterých urychlené stárnutí probíhá, například ISO 4892 (vystavení laboratorním zdrojům záření), DIN 53 384 (dopad UV záření), DIN 53 387 (xenonové lampy), DIN 75 202 (pro Sdružení evropského automobilového průmyslu) [2] nebo ASTM G 26-88 (xenonové lampy). [3]

Komerčně dodávané přístroje jsou Xenotesty (Q-SUN panely), které imitují pouze sluneční záření, a zařízení, která kombinují vliv intenzity UV záření s vlhkostí (QUV panely, UVCON). [3]

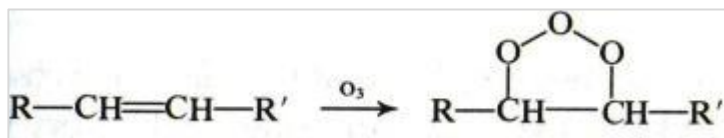
Na zemský povrch ve střední Evropě dopadne průměrně za rok 3,4 GJ energie na 1 m² (na UV záření připadá 0,18 GJ/m²). Na Floridě činí průměrný roční dopad záření 6,0 GJ/m² (UV záření odpovídá 0,31 GJ/m²). [2]

K testování stability polymerů vůči termooxidaci v průběhu zpracování se využívá stanovení distribuční křivky (různé způsoby pro různé typy molekulových hmotností), hmotnostního a objemového indexu toku taveniny (MFR, MVR) nebo měření viskozity. [3]

Pro testování dlouhodobé odolnosti vůči zvýšeným teplotám (LTTS) se využívají metody *oven-aging* (urychlené stárnutí „v peci“), termogravimetrická analýza, mechanické zkoušky (rázová houževnatost, tahové zkoušky), sleduje se změna barvy a struktury povrchu. [3]

Ozon, který se u zemského povrchu nachází v koncentracích $(2 - 4) \cdot 10^{-6} \%$, působí u nenasycených polymerů obdobným mechanismem jako kyslík; degradace je však rychlejší. Obrázek 2 ukazuje schéma reakce nenasyceného řetězce s ozonem za vzniku 1,2,3-trioxolanu.

Velmi náchylné k degradaci ozonem jsou kaučuky, které při současném mechanickém namáhání praskají (více viz kapitola 3.2). [1]



Obrázek 2: Reakce nenasyceného řetězce s ozonem za vzniku 1,2,3-trioxolanu. [1]

Dlouhodobě zvýšená teplota způsobuje migraci a následné vytěkávání nízkomolekulárních přísad z polymeru. Střídání teplot vyvolává rozměrové změny, které způsobují vnitřní pnutí v materiálu až vznik trhlinek nebo změnu krystalinity. Působí také jako katalyzátor při termooxidaci. [1]

Přítomnost **vody** má negativní dopad především na polymery s hydrolyzovatelnými funkčními skupinami v hlavním nebo i postranním řetězci. Rozrušení těchto vazeb způsobuje snížení molekulové hmotnosti a zhoršení mechanických vlastností. Pokud voda vnikne do materiálu, působí zde jako botnací nebo změkčovací činidlo. Také vymývá nízkomolekulární přísady a hydrofilní sloučeniny vzniklé například předchozí oxidací. [1]

Vliv na polymery vystavené povětrnosti mají i oxidy dusíku a síry. Mechanické nečistoty jako prach či písek mohou poškodit povrch výrobku (křídování, tj. odbourávání povrchových vrstev), ale na druhé straně i na něm ulpět a vytvořit ochrannou vrstvu chránící před působením záření. [1]

O vlivu kyslíku v kombinaci s vyššími teplotami (termooxidace) nebo současným působením ultrafialového záření (fotooxidace) a konkrétních skupinách používaných antidegradantů pojednávají kapitoly 1 a 2.

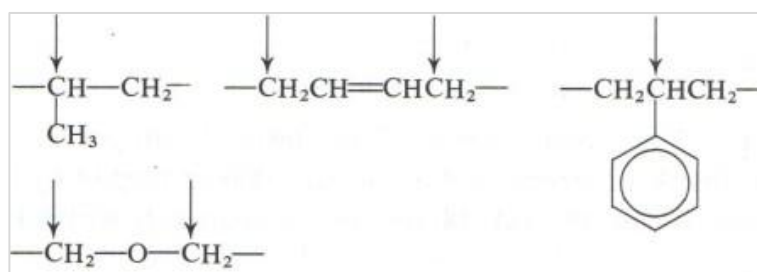
1. Antioxidanty

Antioxidanty jsou aditiva, která chrání polymer před působením vzdušného kyslíku a zabraňují tak oxidaci iniciované zvýšenou teplotou (termooxidací). K té může dojít v průběhu celého životního cyklu polymeru (během výroby, skladování, zpracování i užívání koncového výrobku). Oxidací se zhorší mechanické vlastnosti, dochází ke žloutnutí, ztrátě lesku, křídování. [2] V obecné rovině slouží antioxidanty jako inhibitory radikálových reakcí. [1]

1.1 Mechanismus oxidace

Oxidace je způsobena přítomností volných radikálů, které vznikají při vystavení tepelnému, světelnému nebo radiovému záření, případně mechanickým působením v průběhu zpracování. [1] Tyto radikály reagují se vzdušným kyslíkem za vzniku peroxoradikálů, které odštěpují z dalších řetězců vodíkové atomy a vytváří tak nestabilní hydroperoxy, jejichž štěpením vznikají další radikály. Tato řetězová reakce způsobuje zhoršení mechanických vlastností a tím až degradaci polymeru. [2]

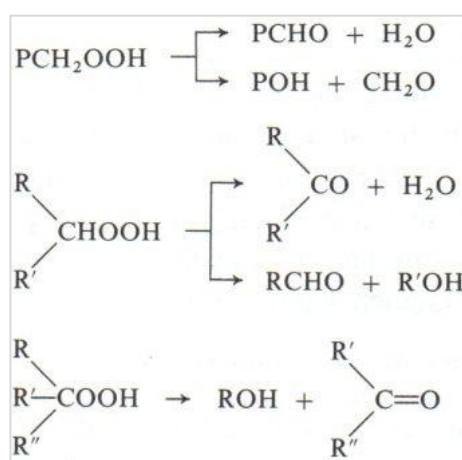
Oxidací vznikají v polymeru peroxidové, alkoholové, karbonylové nebo karboxylové funkční skupiny. Ke zvýšení rychlosti oxidace přispívají nejen zvýšené teploty a další typy záření, ale také přítomnost kovů a kovových iontů v polymeru (například ve formě pigmentů, plniv a dalších aditiv). Velký vliv na oxidovatelnost polymeru mají některé konkrétní funkční skupiny, které se v makromolekulách mohou vyskytovat [3], a přítomnost terciárních uhlíků nebo α uhlíků vzhledem k dvojné vazbě, heteroatomu nebo kruhu. Z těchto uhlíků peroxoradikály nejnanežji odtrhují vodík (a vzniklý makromolekulární radikál je současně nejlépe rezonančně stabilizován). [1]



Obrázek 3: Příklady funkčních skupin, na kterých probíhá oxidace řetězce. [1]

Poprvé byla oxidace vzdušným kyslíkem zjištěna u stárnutí přírodního kaučuku. Později byla reakce organických látek s kyslíkem nazvána autooxidací, protože mezi její charakteristické rysy patří autokatalýza a schopnost být inhibována určitými aditivami. [3]

V Příloze A na straně 83 je uvedeno obecné schéma autooxidace molekuly polymeru. V první fázi, nazývané iniciace, dojde v důsledku dodání energie ke vzniku volného radikálu. V propagační fázi reagují radikály s kyslíkem za vzniku hydroperoxidů obecného vzorce ROOH. Reakce kyslíku s volným polymerním radikálem má prakticky nulovou aktivační energii a probíhá rychlostí $10^7 - 10^9 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$. [3] Po překročení určité koncentrace hydroperoxidu se při vlnových délkách působícího záření kratších než 300 nm rozpad hydroperoxidů stane iniciační reakcí (reakce označená ve schématu jako *Roztržení řetězce na radikály*). Během terminační fáze dochází k zániku radikálů jejich vzájemnými reakcemi za vzniku alkoholů, aldehydů, etherů, ketonů a dalších. [1] Obrázek 4 ukazuje další možné produkty terminační fáze oxidace.



Obrázek 4: Příklady dalších terminačních reakcí. [1]

Antioxidanty se obvykle k polymeru přidávají před fází zpracování v množství do 2 hm % [3], podle [2] to jsou jen 0,05 až 0,5 % během zpracování. Aby se zabránilo jejich migraci z polymeru, mají používané sloučeniny molekulovou hmotnost minimálně 700 g/mol. Současně musí být tyto sloučeniny schopné difundovat taveninou k postiženým místům. Základní požadavky kladené na vlastnosti antioxidantů jsou jejich mísitelnost a rozpustnost v polymeru, nízká těkavost a nevyluhovatelnost. Na výrobky, které přicházejí do styku s potravinami, hračky nebo jsou používané v medicínských aplikacích, se vztahují další bezpečnostní požadavky. [3]

Většina antioxidantů je dostupná ve formě prášku, v některých případech je výhodnější použití v kapalné formě. Výběr antioxidantu pro konkrétní polymer se řídí podle jeho finální

aplikace (pro dlouhodobě tepelně namáhané výrobky, např. v automobilovém průmyslu, se používají výhradně primární antioxidanty). [2]

Antioxidanty se dělí na dvě základní skupiny: primární, které deaktivují nově vzniklé radikály, a sekundární, které rozkládají hydroperoxydy. [2]

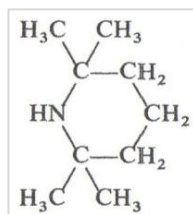
1.2 Primární antioxidanty

Primární antioxidanty začínají působit, jakmile dojde k porušení polymerního řetězce, a to tak, že deaktivují vznikající radikály dřív, než začnou reagovat s kyslíkem. [2] Dělí se na lapače volných radikálů a donory vodíkových iontů.

1.2.1 Lapače volných radikálů

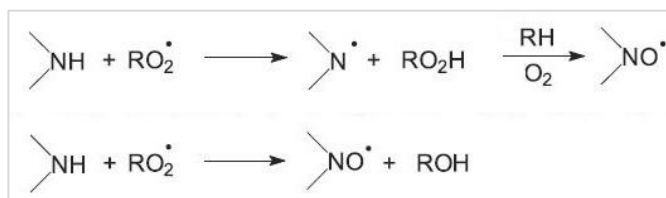
Lapače volných radikálů neboli „zametače“ či scavengery okamžitě reagují s radikály vzniklými během iniciační fáze a deaktivují je. Žádná z těchto sloučenin však nereaguje s volným radikálem natolik rychle, aby ho „pohltila“ dřív, než stihne zreagovat s kyslíkem. [3]

Stericky stíněné aminy (HALS) jsou deriváty 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu (Obrázek 5). [1]



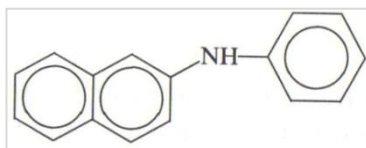
Obrázek 5: Struktura 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu. [1]

Obrázek 6 ukazuje dva z možných principů vzniku nitroxylového radikálu z aminové skupiny. V obou případech reaguje aminová skupina nejprve s peroxoradikálem. [4]



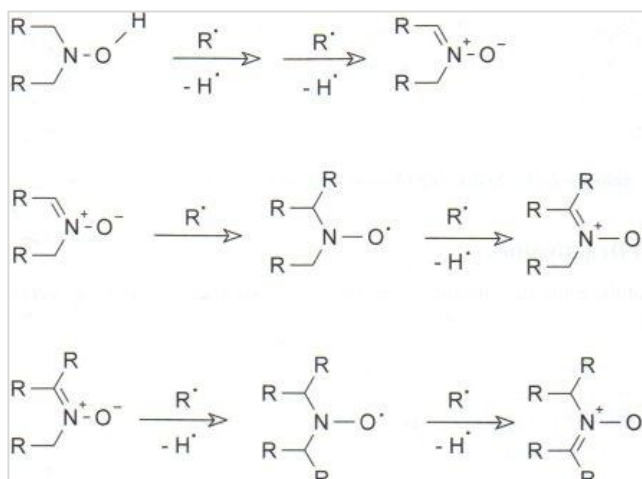
Obrázek 6: Základní princip působení HALS. [4]

Na reakcích nitroxylového radikálu s volnými radikály, peroxoradikály a acylperoxoradikály (viz Příloha B na straně 84) je založen princip fungování HALS. Tyto sloučeniny se používají také jako UV stabilizátory (více viz kapitola 2.3 na straně 26). [3]



Obrázek 7: Fenyl-2-naftylamin jako příklad HALS. [1]

Hydroxylaminy přispívají ke stabilizaci polymeru různými způsoby (Obrázek 8). Reaktivní skupinou je nitroxylový radikál N-O^\bullet vznikající z hydroperoxidu. Nitroxyl následně reaguje s polymerním radikálem za vzniku nitroxidu. [3]



Obrázek 8: Schéma působení hydroxylaminů. [3]

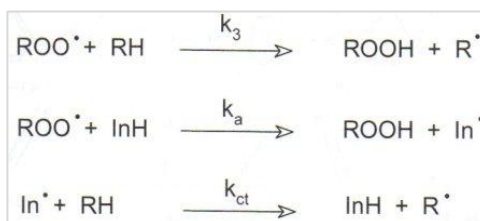
Deriváty benzofuranonu jsou výborné scavengery. Přestože se přidávají v malém množství, udržují stabilitu taveniny polymeru během zpracování. [3]

Modifikované fenoly jsou účinné scavengery. Využívají se především pro kopolymery styrenu, kde zabraňují přesmykům a degradaci v průběhu zpracování. [3]

1.2.2 Donory H-iontů

Donory vodíkových iontů jsou takové sloučeniny, které mají snadno přístupný atom vodíku, jenž je přednostně odštěpen peroxoradikálem místo toho, aby se peroxoradikál navázal na řetězec polymeru za vzniku hydroperoxidu. Rychlostní konstanta k_a druhé reakce je mnohem větší než k_3 první reakce (Obrázek 9). Současně k_{ct} třetí reakce je mnohem menší

než k_a , což znamená, že radikál vzniklý z molekuly donoru iontu se nepotřebuje stabilizovat odštěpením atomu vodíku z řetězce polymeru. [3]



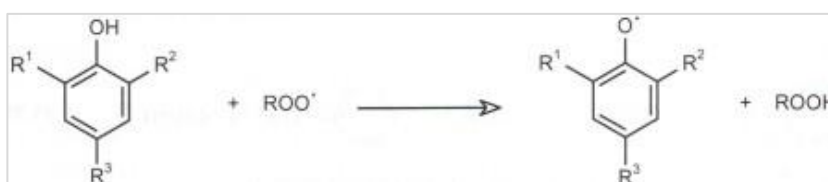
Obrázek 9: Reakce, ve kterých figurují donory H-iontů. [3]

Sekundární aromatické aminy a diaminy jsou výborné donory vodíkových iontů. Nicméně se od jejich používání upustilo, jelikož zabarvují konečný výrobek. Jejich použití je limitováno pouze na kaučuky plněné sazemí a některé polyuretany. Také není dovoleno jejich použití v sekundárních obalových materiálech pro potraviny. [3]



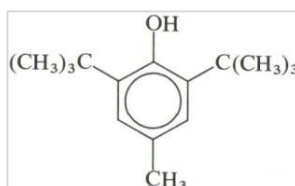
Obrázek 10: Reakce aromatického aminu s peroxoradikálem. [3]

Fenoly se řadí mezi nejpoužívanější stabilizátory pro oxidační reakce iniciované tepelným zářením. Pro UV zářením iniciovanou oxidaci se nepoužívají, protože ji nedokážou efektivně zastavit. [2] Klíčovou reakcí je tvorba hydroperoxidu odštěpením protonu z fenolu za vzniku fenoxylového radikálu (Obrázek 11).



Obrázek 11: Reakce stericky stíněného fenolu s peroxoradikálem.[3]

Stabilita tohoto radikálu závisí na typu substituentů v ortho-poloze na jádře. Oxidační produkty některých fenolů mohou zbarvovat polymer v důsledku tvorby chromoforních skupin. [3] Po určité době dochází ke zhoršení mechanických vlastností polymeru. [4]



Obrázek 12: 2,6-di-terc.butyl-4-methylfenol jako příklad stericky stíněného fenolu. [1]

1.3 Sekundární antioxidanty

Sekundární antioxidanty neboli rozkladače hydroperoxidů zabraňují degradaci polymeru tím, že rozkládají vznikající hydroperoxy [2] na nereaktivní, neradikálové a tepelně stabilní produkty. Hydroperoxidová skupina –OOH je redukována na alkoholovou (–OH), zatímco rozkladač je oxidován. Obvykle se používají ve směsích s fenoly (donory vodíku). [3]

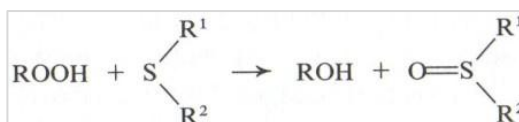
Fosfity a fosfony (sloučeniny trojmocného fosforu) se používají v průběhu zpracování taveniny polymeru. [2] Nejčastěji se dávkuje ve směsích se stericky stíněnými fenoly. Při samotné reakci s hydroperoxy jsou oxidovány na fosfáty (Obrázek 13). [3]



Obrázek 13: Reakce fosfitu s hydroperoxidem. [1]

Bohužel podléhají hydrolýze, což může způsobit korozi kovových součástí zpracovatelské aparatury. Fosfity s alkylovaným jádrem jsou z důvodu větší stability upřednostňovány před fosfity s alkylovými skupinami. [3] Mezi často používané sloučeniny se řadí estery kyseliny 3,3'-thiodipropionové (dilaurylthiodipropionát $\text{S}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25})_2$). [1]

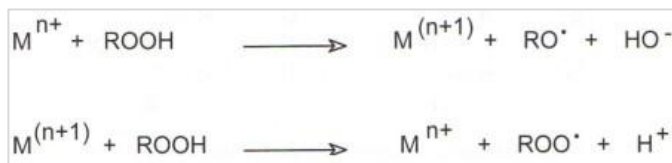
Z **organických sloučenin síry** jsou důležité thioethery (schéma reakce s hydroperoxidem je uvedeno na Obrázku 14) a estery 3,3-dithiopropionové kyseliny. Principem jejich působení je vznik sulfoxidu a jeho následná termolýza. V dalších fázích transformace vzniká kyselina sírová a oxidy síry. Všechny vznikající kyselé meziproducty mohou rozkládat hydroperoxy. [3] Na rozdíl od fosfitů se využívají spíše jako tepelné stabilizátory. [2]



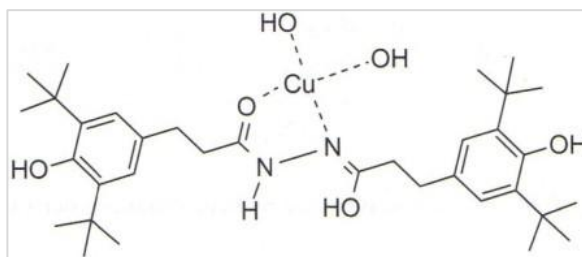
Obrázek 14: Schéma reakce thioetheru s hydroperoxidem. [1]

Použití **dezaktivátorů kovů** je důležité v případě, kdy se v polymeru mohou nacházet ionty kovů (obvykle železa, kobaltu, manganu, mědi, ceru nebo vanadu). Tyto ionty už ve stopovém množství zvyšují rychlost rozpadu hydroperoxidů (Obrázek 15), čímž dochází k urychlování oxidace. [1] Dezaktivátor vytváří s kovovým iontem stabilní komplex

(Obrázek 16); vázaný kov tak nemůže katalyzovat rozklad peroxidů za vzniku nových radikálů. [3]

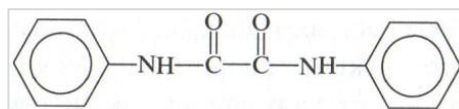


Obrázek 15: Rozklad hydroperoxidů iniciovaný kovovým iontem. [3]



Obrázek 16: Komplex dezaktivátoru kovu s měďnatým iontem. [3]

Nejčastěji užívanými sloučeninami jsou dibenzalhydrazony, diacylhydrazidy nebo oxamidy, obecně nazývané také inhibitory mědi (používají se především při inhibici mědi v elektrických kabelech) (Obrázek 17). Naopak ani zvýšené množství stericky stíněných fenolů nebo sekundárních aromatických aminů katalytické reakci nezabrání. [1] Zdroj [4] uvádí, že HALS mohou vázat přechodné kovy do komplexů a tím snížit množství rozložených hydroperoxidů.



Obrázek 17: Dianilid kyseliny šťavelové jako příklad dezaktivátoru kovu.. [1]

Výjimkou při používání antioxidantů nejsou ani vícefunkční sloučeniny (stericky stíněné fenoly se sirnými substituenty) nebo synergické směsi těchto stabilizátorů (směs fenolů a sloučenin trojmocného fosforu). [3]

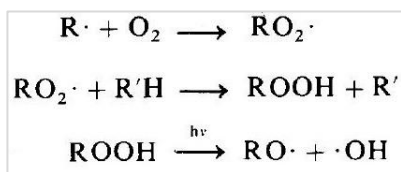
2. UV stabilizátory

Slunce vyzařuje spojité spektrum záření v rozmezí vlnových délek 0,7 – 3000 nm. Dlouhovlnné záření je pohlceno vodní párou a oxidem uhličitým, záření kratší než 175 nm je absorbováno kyslíkem ve výšce 100 km, záření o vlnových délkách v rozmezí 175 – 290 nm je pohlceno ozonem ve stratosféře. [3] Pro polymery je nejnebezpečnější záření o délkách v intervalu 290 – 400 nm, které tvoří 5 % celkového dopadajícího záření [1] (6,1 % dle zdroje [3]). Polymery nejsou ohrožovány jen přímým slunečním zářením („*solar radiation*“), ale i zářením rozptýleným na nečistotách nebo vodních kapkách v atmosféře („*sky radiation*“). [3]

Intenzita proniklého záření se mění s čistotou atmosféry (znečištěné ovzduší propustí k zemskému povrchu jen 50 % záření), nadmořskou výškou a i v průběhu roku a dne. Na základě kolísání množství dopadajícího záření byla vypracována energetická stupnice slunečního záření. V Příloze C na straně 85 je zobrazen graf energie dopadajícího záření vlnové délky 297,5 nm pro různé zeměpisné šířky v průběhu roku. Ke změnám ve vlastnostech polymeru dochází v závislosti na vlnové délce dopadajícího záření (jeho intenzitě, frekvenci), nikoli na délce (čase) vystavení. [1] Pro porovnání je v Příloze D na straně 86 vložen tentýž graf, ale pro vlnovou délku 312,5 nm.

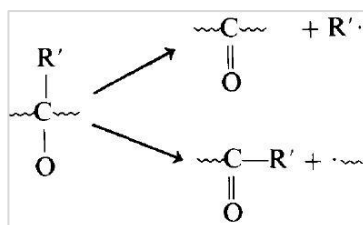
Absorpce ultrafialového záření vede k radikálovým fotochemickým reakcím, jejichž meziprodukty a produkty způsobují odbourávání polymeru. [1] Obvykle je zářením katalyzována reakce polymerního řetězce s kyslíkem, poté hovoříme o fotooxidaci. [3] Degradační produkty oxidace obsahují chromoforní skupiny (C=O, C=C) nebo oxo-skupiny (–OH, –OOH), které podporují absorpci dalšího záření. [1]

Pro polymery, které obsahují dobře odštěpitelné vodíkové atomy (polyolefiny, PVC, PET), platí následující schéma vzniku a zániku hydroxyradikálů (Obrázek 18):



Obrázek 18: Schéma vzniku a zániku hydroxyradikálů. [5]

Právě u alkoxyradikálu RO· vzniklého dle poslední rovnice probíhá štěpná reakce řetězce (*β-scission*) ve dvou naznačených možných variantách (Obrázek 19). [5]

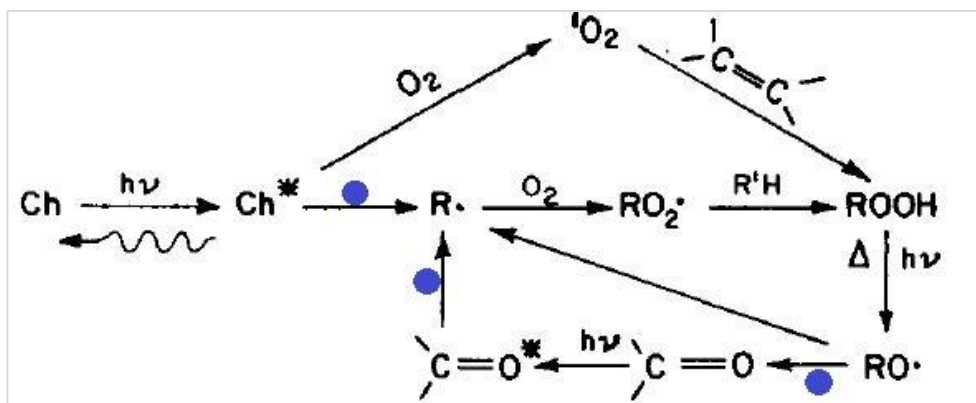


Obrázek 19: Obecný průběh štěpení řetězce. [5]

U látek, které velmi dobře absorbují UV záření, dochází k povrchovému odbourávání. [1] Do této skupiny patří polyestery, polykarbonáty nebo aramidy, jejichž vazby se při degradaci štěpí. Nejčastějšími používanými stabilizátory jsou UV absorbéry nebo opaleskující pigmenty. [5] U méně absorbujících látek proniká záření až do podpovrchových vrstev. [1] Sem se řadí polyolefiny nebo polyvinylchlorid, jejichž degradace je zapříčiněna chromoforními nečistotami s následnou oxidací řetězců. [5]

Absorpce záření je způsobena přítomností chromoforních funkčních skupin (C=O absorbuje 270 – 360 nm; izolované C=C 200 – 250 nm; aromatická jádra do 350 nm). Dodání energie zapříčiní excitaci molekuly do nestabilního stavu. Této nechtěně získané energie se molekula může zbavit přenosem energie při srážce na jinou molekulu, reemisi ve formě tepelného nebo viditelného záření (ohřátí, fluorescence, fosforescence), molekulárním přesmykem (za současného uvolnění tepelné energie) nebo Ramanovými vibracemi elektronů, atomů a molekul. Pokud se nezbaví přebytečné energie žádným z uvedených způsobů, dochází k zániku příslušné chemické vazby. Absorbované záření nemusí vyvolat reakci přímo v místě absorpce (energie může být vedena řetězcem, kde napadne slabší místa). Takto například dochází ke štěpení etherových vazeb C–O–C, přestože ony samy záření neabsorbují. [1]

Na obrázku 20 je zobrazeno schéma základních fotooxidačních procesů, které probíhají při degradaci polymeru – absorpce záření chromoforem Ch, jeho následná excitace na Ch*, v dalším kroku následuje buď napadení kyslíkem, nebo zánik příslušné vazby za vzniku radikálu, atd. (Reakce označené modrým kolečkem značí proces, který může způsobit rozštěpení řetězce.) [5]



Obrázek 20: Schéma fotooxidace obecné makromolekuly. [5]
modré tečky označují proces, při kterém může dojít k roztržení řetězce

Při výběru UV stabilizátoru se zvažují mnohé vlastnosti a požadavky na stabilizaci konkrétního polymeru (pevné nebo kapalné skupenství, neprášivost, snadné dávkování do zpracovatelského zařízení, tepelná stabilita, interakce s dalšími aditivami a pigmenty, těkavost, migrace a vyluhovatelnost, stabilita při kontaktu s vodou, toxikologické aspekty, dopad na zpracovatelský proces a na vlastnosti koncového výrobku). [2]

Zjednodušeně lze říct, že prakticky všechny polymery pro venkovní použití musí být stabilizovány. Pouze pro obalové materiály (výrobky s krátkým životním cyklem, jako jsou sáčky) se stabilizátory obvykle nepoužívají. [2]

Stabilizace polymerů proti působení ultrafialového záření je možná přidáním pigmentů nebo plniv, které záření odrážejí (nejlepší reflexi mají bílé pigmenty). Typickým příkladem je rutilová modifikace oxidu titaničitého TiO_2 (anatas se nepoužívá, protože funguje jako katalyzátor povrchové oxidace). [1] Také byla vyvinuta „subpigmentová“ forma TiO_2 . Částice jsou menší než 100 nm, čímž je minimalizován rozptyl viditelné části spektra. Současně je tato forma mnohem méně vyluhovatelná než organické absorbéry. [3]

Oxid zinečnatý ZnO je bílý pigment používající se pro pigmentaci barev v čistém prostředí; absorbuje vlnové délky záření v intervalu 240 – 760 nm. Oxid železitý Fe_2O_3 se používá pro aplikace ve znečištěném prostředí. [1]

Jiným možným způsobem, jak zabránit degradačním reakcím, je přidání látek, které naopak záření pohlcují. Aktivní saze se z důvodu absorpce i viditelného záření používají pouze pro tmavé výrobky. Velikost částic je 15 – 25 μm a doporučená koncentrace do 2 % hm (koncentrace větší než 5 % zhoršuje mechanické vlastnosti). Antioxidační účinek je způsoben přítomností skupin $\text{C}=\text{O}$ nebo $-\text{OH}$ na jejich povrchu. Kombinací se siriími antioxidanty se

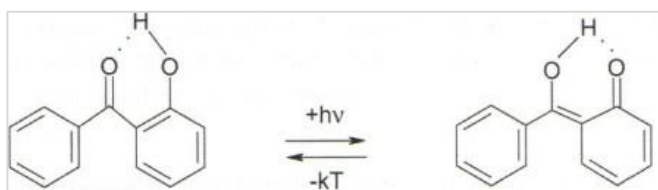
jejich efekt zlepšuje, naopak s fenolickými nebo aminovými sloučeninami je efekt antagonický. [1]

K nepigmentovaným výrobkům se přidávají organické sloučeniny (absorbéry UV záření). Neaplikují se na tenké filmy a folie, protože u nich nelze zaručit účinnou absolutní tloušťku vrstvy (pro stejnou účinnost absorbéru jako u kusového výrobku by byla potřeba mnohem vyšší koncentrace stabilizátoru). [1]

2.1 UV absorbéry

UV absorbéry fungují tak, že pohltí škodlivé vysoce energetické záření a přemění ho na neškodné záření s větší vlnovou délkou (například tepelné záření). Používané sloučeniny musí výborně absorbovat v UV oblasti spektra, ale samy být vůči záření odolné. Aby mohly absorbéry působit efektivně, musí mít výrobek dostatečnou tloušťku (zaručení tzv. účinné absorpční hloubky); proto je nelze používat pro filmy a folie. [2] Stačí je přidat v množství 0,1 – 1,0 hm. %. [5]

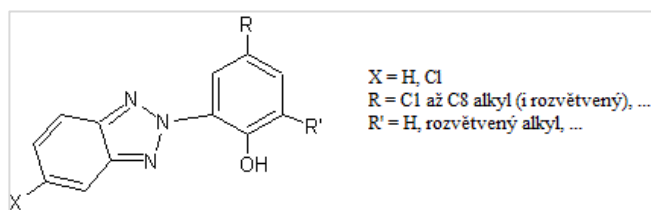
Hydroxybenzofenony patří mezi nejrozšířenější absorbéry. Samotný 2-hydroxybenzofenon absorbuje záření o vlnových délkách okolo 260 nm. Vhodné substituenty posouvají absorpční interval mezi 300 – 400 nm (deriváty 2,4-dihydroxybenzofenonu). Je potřeba volit substituenty s mírou, protože příliš mnoho substituentů vede k absorpci nad 400 nm, čímž bude docházet ke žloutnutí výrobku. Na obrázku 21 je naznačeno schéma přesmyku atomu vodíku po absorpci záření $h\nu$ u molekuly 2-hydroxybenzofenonu (zpětná reakce probíhá za uvolnění tepla kT). Pokud se 2-hydroxybenzofenon nachází ve vysoce polárním mediu, které zabráni tvorbě vnitřního vodíkového můstku, stává se molekula absorbéru fotocitlivou a ztrácí svůj účinek. [3]



Obrázek 21: Přesmyk vodíku u 2-hydroxybenzofenonu po absorpci záření. [3]

Hydroxyfenylbenzotriazoly jsou další velmi důležitou skupinou používaných absorbérů. Jedná se o deriváty 2(2'-hydroxyfenyl)benzotriazolu (Obrázek 22). Komerční výrobky mají označení UVA-1. Na základě některých studií jsou 2(2'-hydroxyfenyl)benzotriazoly výhradně

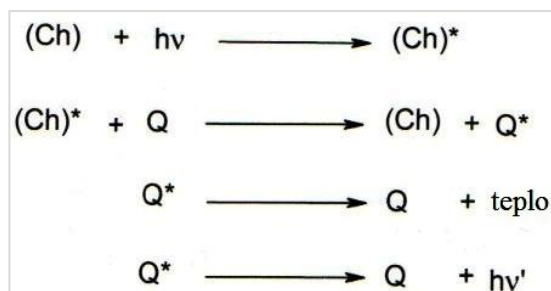
UV absorbéry, zatímco 2-hydroxybenzofenony poskytují dodatečnou stabilizaci přeměnou energie. [3]



Obrázek 22: Struktura 2(2'-hydroxyfenyl)benzotriazolu. [3]

2.2 Quenchery

Quenchery (zhášače excitovaného stavu [1]) přeměňují záření absorbované chromoforními skupinami na tepelné nebo viditelné, čímž zabraňují degradační reakci. Obrázek 23 ukazuje schéma působení quencherů. V první reakci dochází k absorpci záření chromoforní skupinou Ch a její excitaci na Ch*. Ve druhé reakci si quencher Q přebere nadbytečnou energii od chromoforu, čímž chromofor vrátí na původní energetickou hladinu a sám se excituje na Q*. Třetí reakce naznačuje, jak se excitovaný quencher zbaví přebytečné energie ve formě tepla nebo ve čtvrté reakci ve formě záření $h\nu'$ o jiné vlnové délce než záření původně absorbované (fluorescence, fosforescence). [3]

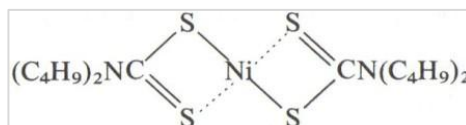


Obrázek 23: Schéma působení quencherů. [3]

První možností přenosu energie z chromoforu na quencher je Försterův mechanismus založený na interakci dvou dipólů, přičemž ty musí být od sebe vzdáleny maximálně 5 – 10 nm, aby byl zajištěn dostatečný překryv emisního spektra chromoforu a absorpčního spektra quencheru. [3]

Druhým způsobem přesunu energie je srážka těchto dvou molekul (jejich vzdálenost nesmí překročit 1,5 nm). Účinnost stabilizace závisí na koncentraci stabilizátoru a poločasu rozpadu excitovaného chromoforu. [3]

Quenchery mohou být použity pro stabilizaci tenkých vrstev (jejich účinnost spíše nezávisí na tloušťce absorpční vrstvy). Nejeftivnější jsou zeleně zbarvené organokovové sloučeniny založené na bázi niklu, od jejichž používání se upouští kvůli nižší tepelné odolnosti [1] a především z ekologických důvodů. [2]



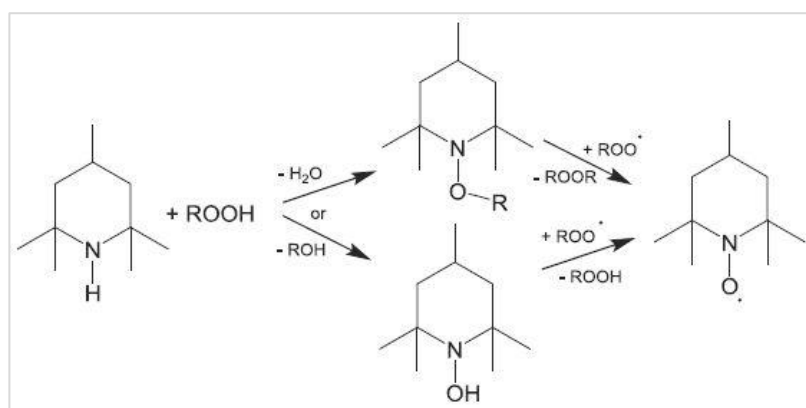
Obrázek 24: Dibutyldithiokarbamat niklu. [1]

2.3 HALS

Stericky stíněné aminy byly již zmíněny v kapitole 1. Antioxidanty (podkapitola 1.2.1). Principem jejich fungování je reakce s radikály (fungují jako radikálové pasti [2]) vznikajícími oxidací molekuly polymeru [3], případně deaktivace hydroperoxidů [6] (dle zdroje [4] není deaktivace hydroperoxidů hlavním stabilizačním mechanismem působení HALS). Nepohlcují záření (nedochází k zbarvování výrobku). Samotná ochranná reakce se spouští až v okamžiku, kdy již došlo k částečnému poškození polymeru. [2]

Jedním z možných principů vzniku nitroxidu je reakce s makroperoxidem, při které aminová skupina zreaguje na alkoxyamin za odštěpení vody nebo na hydroxyamin za odštěpení alkoholu. Reakcí obou meziproductů s peroxoradikálem vzniká makroperoxid a nitroxid (Obrázek 25). [4] Další dva alternativní způsoby vzniku jsou uvedeny na Obrázku 6 na straně 16.

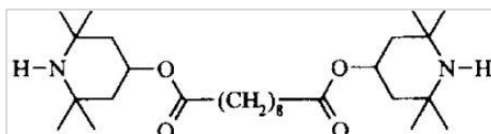
Reakce působení nitroxylového radikálu jsou uvedeny v Příloze B na straně 84.



Obrázek 25: Vznik nitroxylového radikálu z HALS. [4]
(meziproducty jsou alkoxyamin a hydroxyamin)

Účinnost HALS nezávisí na tloušťce absorpční vrstvy, proto je lze aplikovat i na tenké filmy a folie. Používání těchto sloučenin je omezeno při vystavení výrobku kyselým deštěm, zemědělským chemikáliím a při současném použití halogenovaných retardátorů hoření [2], protože minerální kyseliny způsobují jejich protonaci, čímž je deaktivují [3] (kyselina mravenčí jako výjimka nemá na fungování HALS žádný účinek [4]).

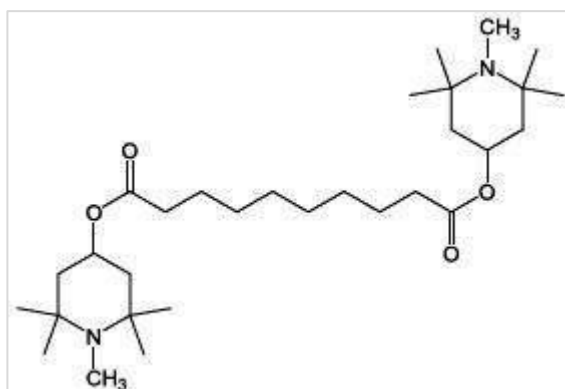
V roce 1974 byla připravena první sloučenina stericky stíněného aminu nazvaná HALS-1 (Obrázek 26). [6]



Obrázek 26: Schéma molekuly HALS-1. [6]

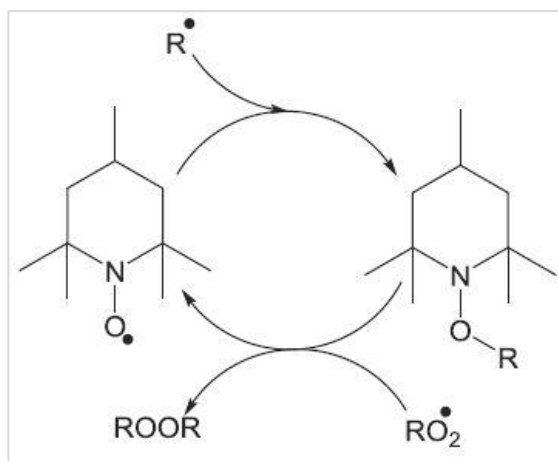
To odstartovalo prudký vývoj produkce polyolefinů, k jejichž stabilizaci se HALS především používají. Později se ukázalo, že HALS-1 nedostačuje pro stabilizaci některých dalších aplikací (například vláken), proto bylo potřeba hledat nové vhodné sloučeniny. V osmdesátých letech byly syntetizovány oligomerní HALS-2 nebo HALS-3. [6]

Na obrázku 27 je uvedeno schéma molekuly HALS-4. Rozdíl mezi již uvedenými sloučeninami a touto je ten, že HALS 1 – 3 jsou sekundární aminy (obsahují 2 skupiny N–H), zatímco HALS-4 je N-metylovaný terciární amin (obsahuje 2 skupiny N–CH₃). Přeměna HALS-4 na nitroxid je proto komplikovanější. Předpokládá se, že nejprve dojde k oxidaci terciárního aminu na sekundární, který už reaguje podle uvedených schémat. [4]



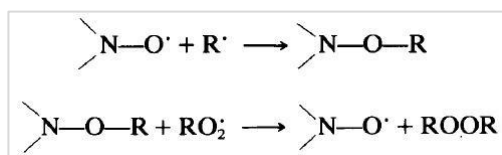
Obrázek 27: Schéma molekuly HALS-4. [4]

Účinnost HALS je nepopíratelně vysoká, což je pravděpodobně způsobeno cyklickým obnovováním nitroxidu. Jednou z možných variant tohoto procesu je Denisovův cyklus (Obrázek 28), podle kterého se nitroxid regeneruje reakcí peroxoradikálu s aminoetherem. [4]



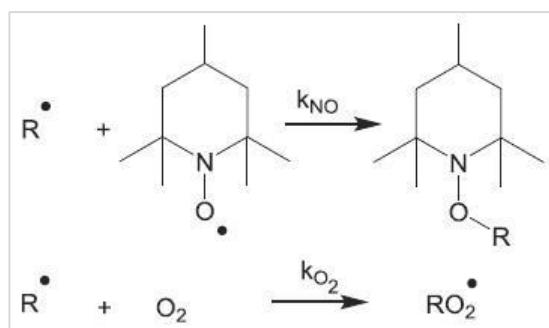
Obrázek 28: Schéma Denisovova cyklu. [4]

Dle zdroje [7] probíhá v Denisovově cyklu reakce nitroxidu s alkyldradikálem. Vzniklý alkoxyamin reaguje v dalším kroku s peroxoradikálem, čímž dojde k obnovení nitroxidu a vzniku peroxidu (Obrázek 29).



Obrázek 29: Reakce probíhající v Denisovově cyklu. [7]

Během regenerace reaguje nitroxid s alkylovým radikálem. Bylo zjištěno, že existuje kompetitivní reakce, a to reakce alkylového radikálu s kyslíkem (Obrázek 30). Poměr rychlostních konstant uvedených reakcí je $k_{\text{NO}} : k_{\text{O}_2} = 0,1 - 0,25$. [4]



Obrázek 30: Kompetitivní reakce alkylu s nitroxidem a alkylu s kyslíkem. [4]

Na základě experimentálních měření bylo prokázáno, že pro efektivitu stabilizátoru je zapotřebí jeho rozpustnost, minimální difúze a dobrá stejnoměrnost rozptýlení v matrici. Těmito závěry byl popřen dřívější předpoklad, že by měl stabilizátor polymerem snadno

difundovat. Jako nejlepší pro stabilizaci se proto jeví fotocitlivé nízkomolekulární HALS a HALS navázané přímo na polymer. Použití oligomerních nebo polymerních HALS bylo proto spíše omezeno. [6]

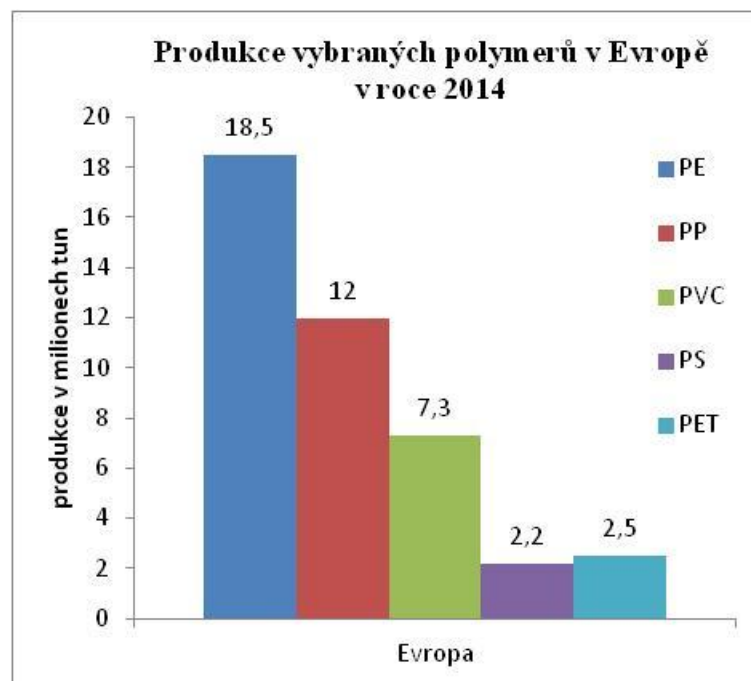
Zdroj [8] upřednostňuje chemicky navázat nízkomolekulární HALS přímo na povrch polymerního výrobku (vlastnosti byly testovány na tenkých filmech PE a PP).

3. Významné polymery, které je nutné stabilizovat

Existuje několik skupin polymerů, které jsou na povětrnosti velmi dobře odolné i bez přídavku stabilizačních činidel. Řadí se mezi ně především polymery fluorované (polytetrafluoretylen, polyvinylfluorid), které jsou současně i mimořádně tepelně a chemicky odolné, dále polymethylmetakrylát nebo pryže z akrylátových kaučuků. Fenolformaldehydové a melaminoformaldehydové pryskyřice, případně pryže ze silikonového kaučuku jsou na povětrnosti dobře odolné. Další skupiny polymerů jsou odolné už méně a je potřeba je stabilizovat. [1]

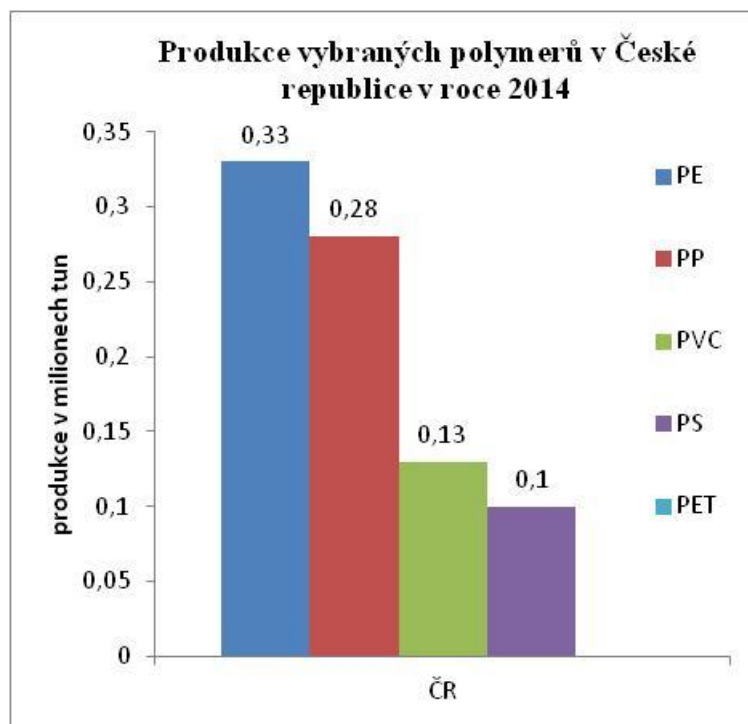
O vybraných polymerech patřících do těchto skupin bude podrobněji pojednáno v následujících kapitolách.

V roce 2014 byla celková světová produkce polymerů 311 milionů tun, v Evropě pak 59 milionů tun. Z čehož na výrobě termoplastů se Čína podílela z 26 %, Evropa z 20 %. Následující grafy zobrazují objem produkce pěti elementárních polymerů v Evropě a ČR v roce 2014. [9a]



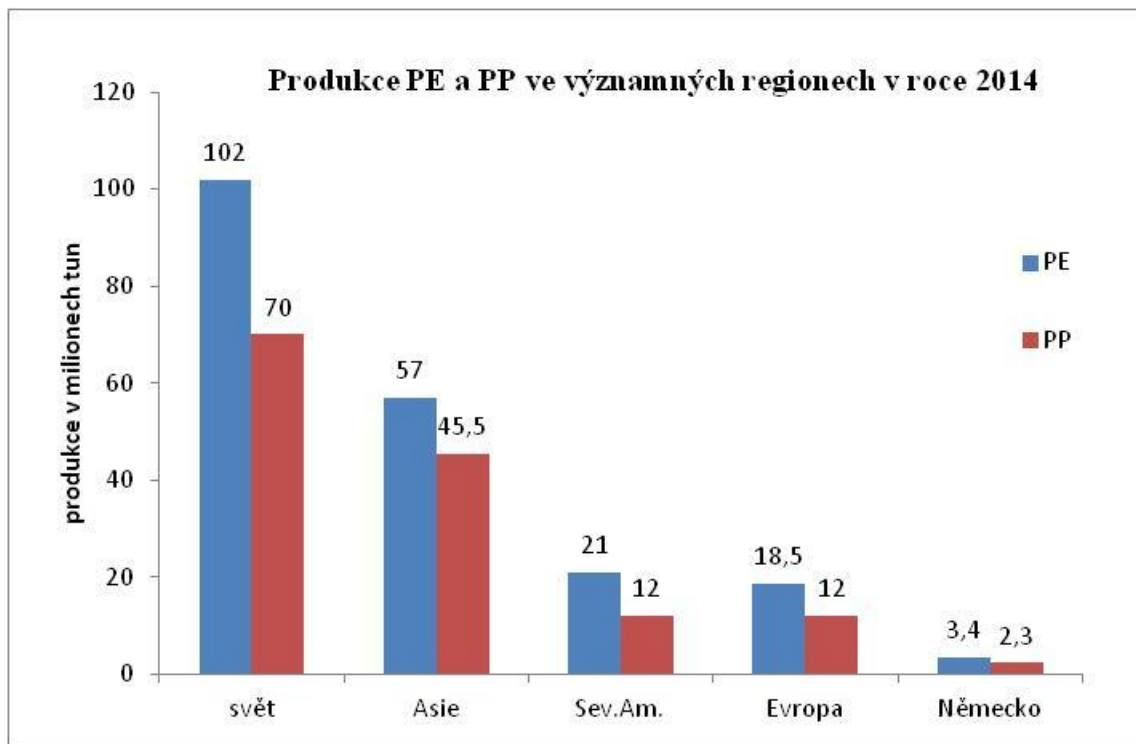
Graf 1: Produkce PE, PP, PVC, PS a PET v Evropě v roce 2014. [9a]

Z Grafu 2 je patrné, že v České republice se polyetylentereftalát již nevyrábí. [9a]



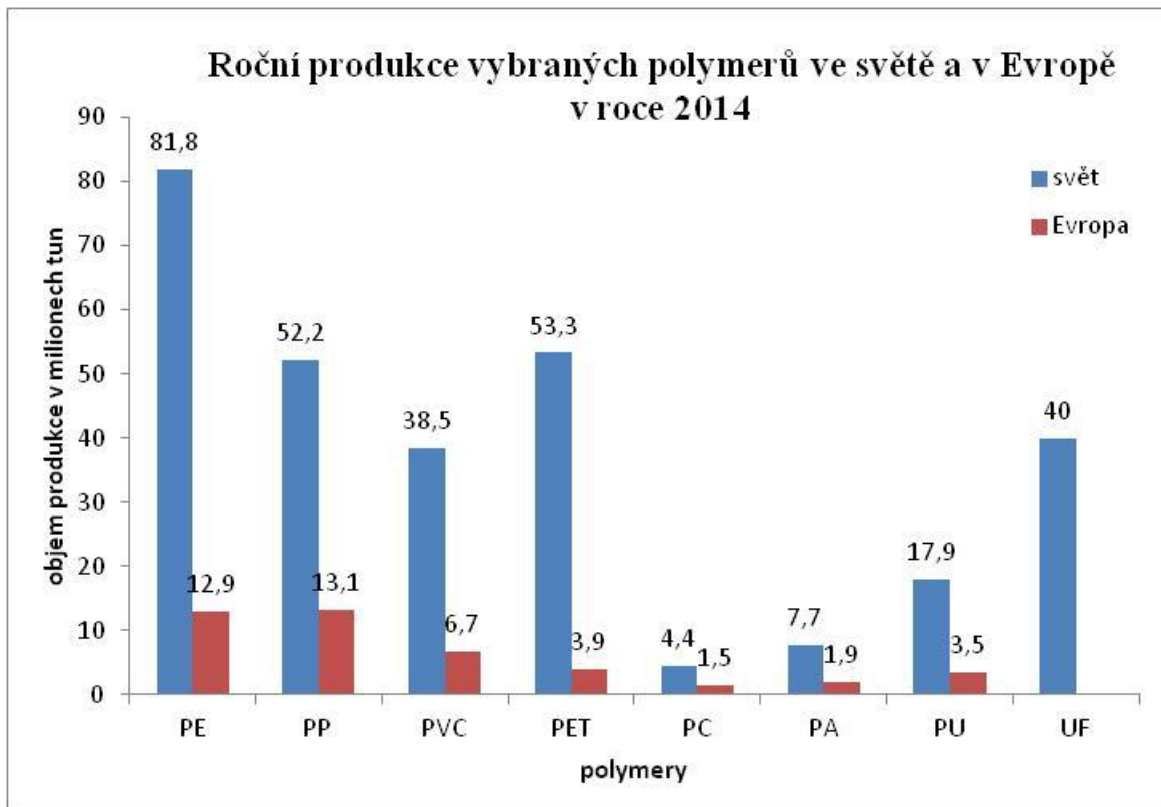
Graf 2: Produkce PE, PP, PVC, PS a PET v České republice v roce 2014. [9a]

Graf 3 ukazuje produkci PE a PP ve významných regionech v roce 2014.



Graf 3: Produkce PE a PP ve světě, Asii, Severní Americe, Evropě a Německu v roce 2014. [9a]

Graf 4 udává přehled výroby dalších skupin polymerů v roce 2014. Pro výrobu kaučuků, styrenových plastů, polyakrylonitrilu, epoxidových pryskyřic a evropskou produkci močovinoformaldehydových pryskyřic nebyla v použitém zdroji uvedena data, proto nejsou tyto polymery v grafu zahrnuty.



Graf 4: Produkce vybraných polymerů ve světě a v Evropě v roce 2014. [9b]

3.1 Polyolefiny

Stabilizace polyolefinů proti působení kyslíku se provádí za účelem jejich ochrany při zpracování a prodloužení životnosti koncového výrobku. V obecné rovině musí být použitý antioxidant bezbarvý a nevytvářet oxidační produkty, které by mohly zbarvit polymer. [3]

Nejčastěji se používají stericky stíněné fenoly (jako donory vodíkových iontů). Jejich účinnost závisí na počtu fenolických skupin a substituci v polohách 2 a 6. Fenoly samy o sobě nejsou vůči oxidaci stabilní (reagují za vzniku chinonů, které zbarvují polymer). Pro vlákna je použití těchto sloučenin zcela vyloučeno (nahrazují se benzofuranony nebo hydroxylaminy). U ostatních typů produktů se stericky stíněné fenoly používají v kombinaci s fosfity nebo fosfonity, které zaručují jednak ochranu fenolů před oxidací, jednak výrazně zlepšují antioxidační mechanismus použité směsi (synergický efekt). Při použití takovýchto směsí vždy záleží na poměru jednotlivých složek a celkové koncentraci. [3]

Pro dlouhodobou stabilizaci při vystavení výrobku vyšším teplotám (*long term thermal stability LTTS*) se do směsí se stericky stíněnými fenoly spíše než fosfity (které LTTS neovlivní) používají sírné sloučeniny (rozkladače hydroperoxidů). Nejčastěji v poměru 1:2 nebo 1:3 – v tomto poměru sírné sloučeniny nejlépe zamezují zbarvení výrobku oxidačními produkty fenolů. Náhračkou fenolů mohou být stericky stíněné aminy (HALS), které vykazují dobrou tepelnou odolnost a odolnost proti UV záření. [3] Zdroj [10] upozorňuje, že některé tyto sloučeniny působí efektivně, jen pokud je polymer v tuhém stavu; HALS 1 až HALS 4 nezajistí dostatečnou stabilitu taveniny polymeru. [10]

Při použití jakéhokoli stabilizátoru vždy záleží na molární hmotnosti (fenoly s molární hmotností menší než 500 g/mol vždy vytěkají). Při posuzování účinnosti nelze data získaná z měření při vysokých teplotních režimech nikdy extrapolovat na nízkoteplotní režimy, protože by mohlo dojít k chybě při odhadu životnosti. [3]

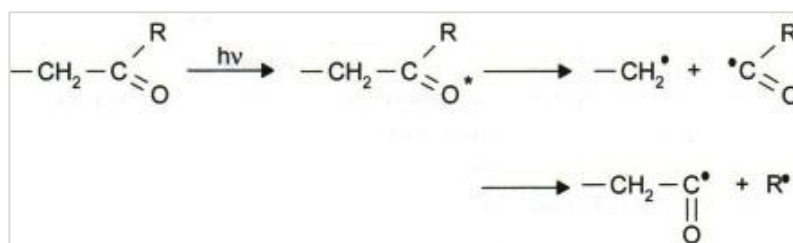
Vždy je třeba mít na paměti i přítomnost jiných aditiv v polymeru (pigmenty, plniva atd.) nebo případné stopy znečištění. Například přídavek sazí (dle velikosti částic, jejich struktury a povrchu) prokazatelně snižuje odolnost vůči LTTS. [3]

Fotooxidace u polyolefinů je způsobena přítomností zbytků katalyzátorů z výroby (jak HDPE, LLDPE, tak PP se vyrábějí polyinserty [1]), hydroperoxidových a karbonylových skupin vzniklých při zpracování a skladování výrobku. Zbytky katalyzátorů katalyzují rozpad hydroperoxidů, uvedené funkční skupiny absorbují UV záření o vlnové délce větší než

290 nm, což všechno dohromady podporuje fotooxidační reakce a degradaci polymerních řetězců. [3]

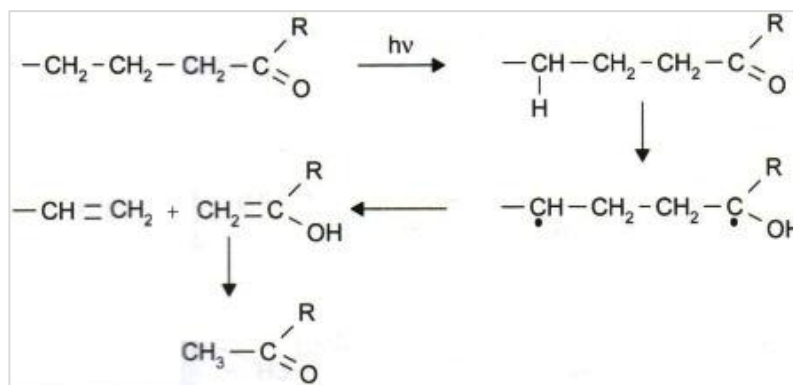
Prakticky 75 % všech vyráběných UV stabilizátorů se používá pro polyolefiny. [3]

Na obrázku 31 je uvedeno schéma reakce karbonylové skupiny s fotonem, nazývané Norrish I. Vzniklý radikál se roztrhne na dva radikály, které už dál navzájem nereagují; produkty této reakce jsou radikály. [3]



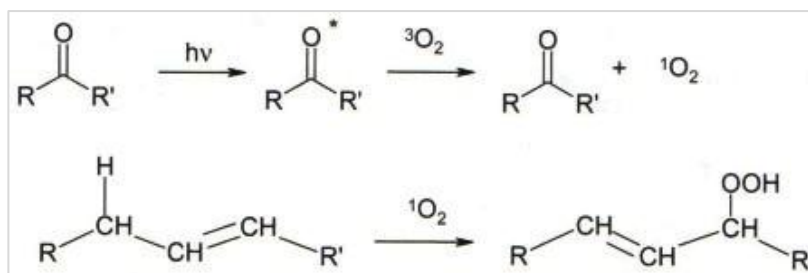
Obrázek 31: Reakce typu Norrish I. [3]

Obrázek 32 znázorňuje mechanismus odlišného principu reakce karbonylové skupiny s fotonem, zvané Norrish II. Po absorpci kvanta záření dojde k přesmyku vodíku. Vzniklý biradikál se stabilizuje roztržením řetězce mezi β a γ uhlíkem. Produkty (α - β nenasycený řetězec a α - β nenasycený keton, který se přemýkne na β -alkohol) nemají radikálovou povahu. Jsou to neúčinné fotoiniciátory. [3]



Obrázek 32: Reakce typu Norrish II. [3]

Dalším činitelem, který má vliv na stabilitu polyolefinů, je singletový kyslík $^1\text{O}_2$, který vzniká při přesunu energie z excitované karbonylové skupiny na kyslík ve svém základním stavu (Obrázek 33, první reakce). Singletový kyslík zůstává v polymeru dostatečně dlouho na to, aby zreagoval s nenasycenými místy za vzniku hydroperoxidů (viz druhá reakce Obrázek 33). [3]

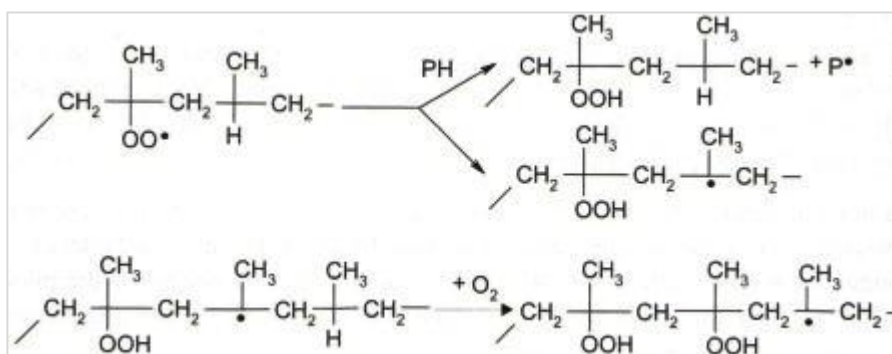


Obrázek 33: Vznik singletového kyslíku a jeho následné reakce. [3]

Oxidaci polyolefinů mohou iniciovat i plyny přítomné ve vzduchu (ozon, oxid dusičitý, oxid siřičitý), a to v závislosti na měnící se koncentraci v průběhu roku. V Příloze E na straně 87 je znázorněno, jak zmíněné látky mohou zapříčinit oxidaci. Ze sumární reakce je patrné, že vždy vzniká peroxoradikál, alkoxyradikál a voda. Iniciační reakce obvykle probíhají v povrchových vrstvách. Avšak reakce označené ve schématu E jako propagační reakce probíhají obvykle v celém objemu polymeru. Pro šíření oxidace je nejdůležitější pochod, kdy peroxoradikál odtrhne vodík ze zatím nedotčeného řetězce za vzniku radikálu. Postup oxidace je závislý nejen na tom, jak snadno půjdou vodíkové ionty z řetězců odštěpit (viz 3. reakce schématu v Příloze A na straně 83), ale také na rozpustnosti a difúzním koeficientu prostupu kyslíku (rozdíl mezi semikrystalickými a amorfními polymery). Oxidace probíhá snáz v amorfním polymeru (výjimku tvoří isotaktický poly-4-metyl-pent-1-en a poly-but-1-en). [3]

3.1.1 Polypropylen

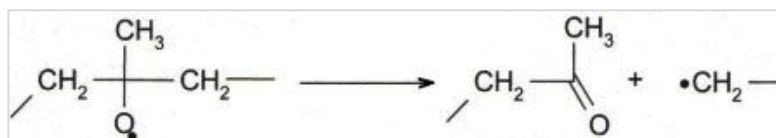
V průběhu oxidace polypropylenu se v důsledku přítomnosti chromoforních skupin velmi rychle vytvářejí hydroperoxidové funkční skupiny (izolované i ve větších seskupeních) (Obrázek 34). [3]



Obrázek 34: Vznik hydroperoxidů u polypropylenu. [3]

Postup degradace je ovlivněn přítomností stabilizátorů, které hydroperoxy rozkládají.

Nejvýznamnější degradační reakcí je roztržení řetězce na β uhlíku (β -scission) (Obrázek 35).



Obrázek 35: β -scission u polypropylenu. [3]

V Příloze F na straně 88 je uvedeno obecné schéma oxidace polypropylenu (v první reakci vzniká hydroperoxid), ve kterém jsou barevně znázorněna místa, na kterých a jakým způsobem se váže kyslík (karbonylové a alkoholové skupiny nebo etherové můstky, dále se řetězce mohou vzájemně větvit).

U kopolymerů PP a PE roste množství vznikajících hydroperoxidů s rostoucím množstvím polypropylenu ve směsi. [3]

Polypropylen je velmi citlivý vůči UV záření. U nestabilizovaných výrobků dochází brzy ke ztrátě lesku, popraskání povrchu, křídování a zhoršení mechanických vlastností. Odolnost vůči degradaci závisí také na tloušťce výrobku, stupni krystalinity, přítomnosti dalších aditiv (plniva, pigmenty, jiné stabilizátory). Nejčastěji používanými UV stabilizátory jsou 2(2'-hydroxyfenyl)benzotriazoly, 2-hydroxy-4-alkoxybenzofenony a HALS, které z ekologických důvodů nahradily dříve používané nikelnaté organosloučeniny. [3]

Pro stabilizaci PP pásek byly nejúčinnějšími shledány HALS, které při $2/5$ koncentraci poskytují čtyřikrát lepší stabilizaci než nikelnaté sloučeniny a ještě lepší účinek než některé další stabilizátory (viz Příloha G straně 89). Kombinace (zvaná HALS-5) nízkomolekulárního (HALS-1) a vysokomolekulárního (HALS-3) stericky stíněného aminu poskytuje překvapivý synergický efekt. Spojuje v sobě nejlepší vlastnosti – stabilitu vůči UV záření i tepelnému záření. Avšak kombinace stabilizátorů z různých skupin (např. HALS a pigment) výrazně lepší efekt neposkytuje. Také platí, že stabilita vůči světlu je úměrná tloušťce filmu. [3]

U PP vláken se kombinace nízkomolekulárního a vysokomolekulární HALS spíše nedoporučuje (nízkomolekulární aminy mohou vytékat při zpracování vláken za vyšších teplot). Lepší je použití směsi dvou polymerních aminů. [3]

Při stabilizaci kusových výrobků (*thick section* nebo *bulk material*) je potřeba brát v úvahu především zachování mechanických vlastností a vzhled výrobku. Na základě Lambertova-Beerova zákona o absorpenci se předpokládá, že s rostoucí tloušťkou vrstvy roste účinnost absorbéru (pokud se zaměříme na vlastnosti, které přímo souvisejí s tloušťkou absorpční vrstvy). Tloušťka nemá vliv na stabilizaci povrchových vrstev (může ho mít pouze nepřímým

způsobem, a to pokud budou stabilizátory schopné difundovat polymerem na povrch). Pro tyto výrobky se preferuje použití směsi HALS v kombinaci s UV absorbéry. Pro plněný polypropylen, používaný například v zahradním nábytku, je nejdůležitější čistota plniv (vzhledem ke kovovým iontům) a jejich nereaktivnost vůči stabilizátorům (adsorpce polárního stabilizátoru na povrch plniva). [3]

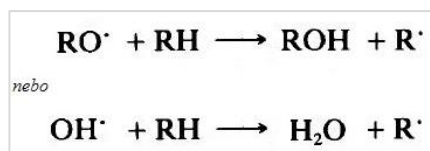
Použití sekundárních a N-metylovaných HALS společně se sirnými aditivami vyvolá nejprve tvorbu kyselých produktů oxidací těchto sirných sloučenin, které následně vytvoří z HALS sůl, jež má omezené stabilizační účinky. [3]

3.1.2 Polyetylen

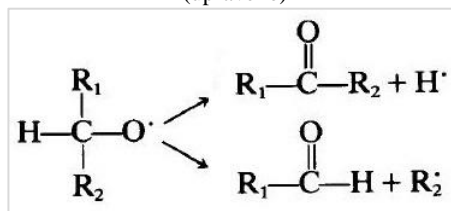
Polyetylen je na fotooxidaci méně citlivý než polypropylen, ale degraduje také. Záleží však na jeho typu. LLDPE (*linear low-density* polyetylen) se při expozici kyslíku nejvíce přibližuje chování polypropylenu (v porovnání s ostatními typy polyetyleny obsahuje nejvíce terciárních uhlíků). [3] HDPE (*high-density* polyetylen) obsahuje zbytky organokovových katalyzátorů (Ziegler-Nattových nebo Phillipsových) (vyrábí se polyinsercí). LDPE (*low-density* polyetylen) je vyráběn kontinuálně v trubkových reaktorech nebo vsádkově v míchaných autoklávech. [1] Stabilizace polyetyleny je tedy závislá jak na úpravě finálního produktu (film, vlákno, kusový výrobek), tak na typu polyetyleny a způsobu výroby toho konkrétního typu. [3]

Mezi produkty oxidace polyetyleny patří vinylované alkeny, kyseliny, ketony, γ -laktony nebo estery. Na rozdíl od polypropylenu vzniká více vinylových skupin a kyselin, zatímco esterových skupin je méně. Aldehydy nebyly mezi produkty identifikovány buď proto, že nevznikají vůbec, nebo se velmi rychle oxidují na kyseliny. Největší rozdíl mezi PE a PP je ten, že u polyetyleny se při fotooxidaci nehromadí hydroperoxydy. Bylo zjištěno, že množství hydroperoxidů vzniklých termální oxidací se při vystavení ultrafialovému záření velmi rychle snižuje. [3] Zároveň se hydroperoxydy v PE rozkládají bez vzniku radikálů. [7]

U polyetyleny může kromě klasické reakce alkoxy- nebo hydroxyradikálu s vodíkem (Obrázek 36) (také viz třetí a čtvrtá propagační reakce v Příloze A na straně 83) probíhat i štěpení řetězce (*β -scission*) za vzniku buď ketonu a vodíkového radikálu $H\cdot$, nebo aldehydu a alkylového radikálu $R_2\cdot$ (Obrázek 37). [7]

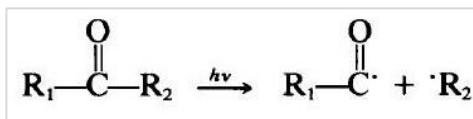


Obrázek 36: Reakce alkoxy/hydroxy radikálu s vodíkem. [7]
(upraveno)

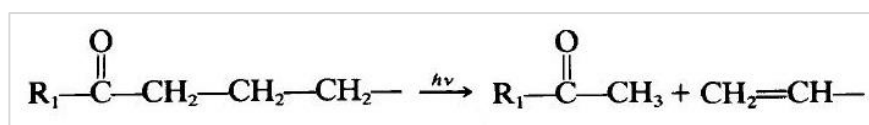


Obrázek 37: Roztržení alkoxyradikálu za vzniku ketonu nebo aldehydu. [7]

Vzniklý keton může dále reagovat fotolyticky podle schématu Norrish I za vzniku acyl- a alkylradikálu (reakcí dojde k homolytickému roztržení řetězce) (Obrázek 38) nebo podle Norrish II za vzniku metylketonu a 1,2-nenasyceného zbytku (heterolytické štěpení řetězce s přesmykem vodíku) (Obrázek 39). [7]



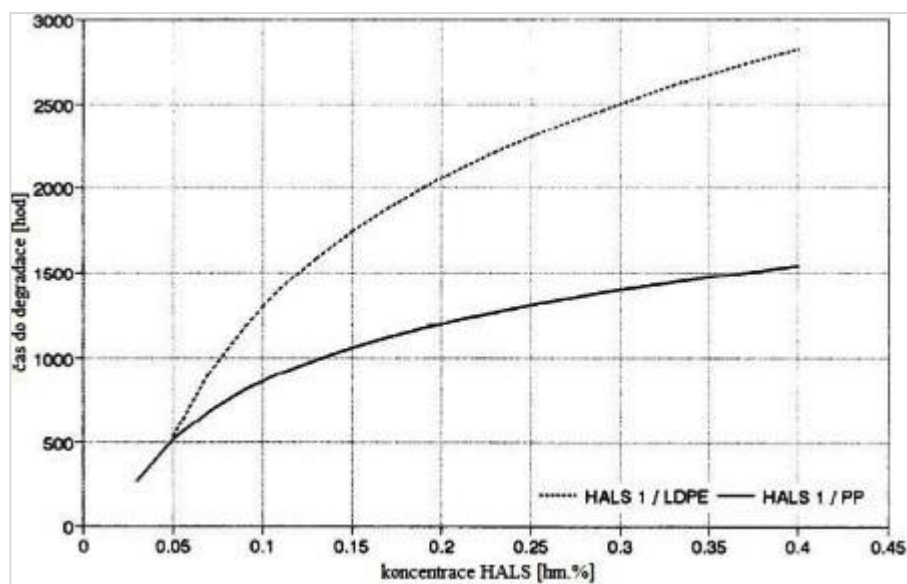
Obrázek 38: Norrish I u polyetylenů. [7]



Obrázek 39: Norrish II u polyetylenů. [7]
(upraveno)

U polyetylenů se používají stabilizátory obdobným způsobem jako u polypropylenu a platí zde v obecné rovině i již uvedené zákonitosti. [3] Podle zdroje [7] prodlouží přidavek HALS k polyetylenovému filmu o tloušťce 200 μm jeho životnost z 3 měsíců až na 5 let.

Dle [11] lze závislost počátku degradace na hmotnostním procentu stabilizátoru HALS-1 pro PP (plná čára Graf 5) aproximovat lineární závislostí, zatímco pro LDPE (přerušovaná čára tamtéž) je čas do počátku degradace úměrný druhou odmocninou vzhledem ke koncentraci stabilizátoru.

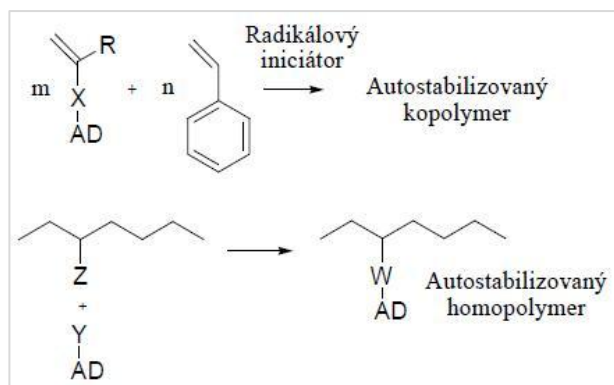


Graf 5: Teoretický model závislosti počátku degradace na koncentraci HALS-1. [11]

V rámci projektu FR – TI 2/338 „Stabilizátory chemicky vázané na polymery“ realizovaného v letech 2010 – 2013 ve spolupráci firem SYNPO, a.s., Gabriel Chemie Bohemia s.r.o., Model Plast s.r.o., Ústavu makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i. a Ústavu chemie a technologie makromolekulárních látek Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice byly testovány účinky kovalentně navázaných antidegradantů na stabilizaci polyetylenů a houževnatého polystyrenu (HIPS) (viz 3.3.2). [12]

Projekt se odvíjel od skutečnosti, že nízkomolekulární stabilizátory migrují matricí a jsou z polymerů vymývány nebo se vypařují (čímž klesá jejich koncentrace a účinnost). Zvyšováním jejich molekulové hmotnosti lze extrahování zamezit, což ale nejde donekonečna. [13] Další z možností, jak zamezit vytěkávání, je nízkomolekulární antidegradant polymerizovat, případně vytvořit jeho kopolymer s jiným monomerem (používá se pro zabudování antioxidantů, UV absorbérů, lapačů radikálů). Použité sloučeniny by měly obsahovat norbornenovou, maleimidovou nebo vinylovou strukturu. Také je možné antidegradant připojit vhodnou vazbou přes reaktivní skupiny na jiný předem připravený polymer [14] (roubování polymeru – antidegradant je připojen na konec „krátkých visících řetízků“ neboli spacerů). [13] S výhodou se používají polymeranalogické reakce (adice na vinylové skupiny). [14]

Na obrázku 40 jsou znázorněny dva základní postupy při přípravě makromolekulárních antidegradantů. První reakce je radikálová kopolymerace a druhá reakce značí polymeranalogickou reakci. [14]



Obrázek 40: Srovnání postupů přípravy makromolekulárních antidegradantů. [14]
 (R= H, CH₃; X= vhodná funkční skupina nebo spacer; AD= antidegradant, Y+Z reagují za vzniku W)

Reaktivní skupiny na povrchu polymeru lze vytvořit plazmováním, ostřelováním fotony UV záření, laserem, elektronovým nebo iontovým paprskem, případně reakcí se silnými kyselinami nebo bázemi. [15] Plazma je vysoce ionizovaný plyn o určité teplotě a stupni ionizace. Nízkotlaká plazmová technologie vytvoří plazmovým výbojem aktivní funkční skupiny na povrchu polymeru. [16] Její použití je opakovatelné, víceúčelové, jednotné a neškodí životnímu prostředí. Takto upravené polymery mají vyšší povrchovou energii, tudíž je lze například lépe potiskovat. V závislosti na použitém plynu (argon, kyslík, fluor, oxid uhličitý, vodní pára) lze získat různé funkční skupiny (kyslíkové plazma vede ke vzniku C–O, C=O, O–C=O a dalších obdobných skupin, které zvyšují hydrofilitu povrchu). Plazmování probíhá pouze do hloubky 5 – 50 nm. [15]

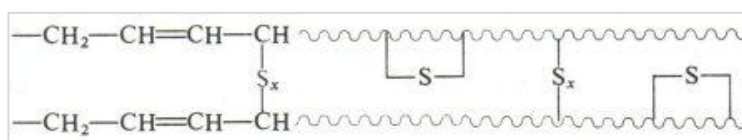
Plazmovaný polyetylen (obchodní název LUWAX) pro uvedený projekt obsahoval povrchově vázané –OH skupiny. Nejprve byl na takto upravený PE navázán isofofondiisokyanát nebo methakrochlchlorid. Na funkční skupiny těchto spacerů byl další reakcí připojen UV stabilizátor. Systémy byly následně charakterizovány elementární analýzou, kapilární plynovou chromatografií, termogravimetrickou analýzou a diferenční skenovací kalorimetrií. [16]

Závěrem projektu bylo, že polymerně vázané stabilizátory zvyšují odolnost proti záření (to je dokumentováno posunem DTA křivky, zvýšením molekulové hmotnosti a zvýšením obsahu dusíku v polymeru). [14]

Přínosem projektu bylo podání patentů (evropský č. 2816063 pro PE, české č. 305 144 pro PE a č. 304 909 pro HIPS) a užitných vzorů (č. 29 537).

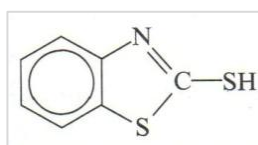
3.2 Pryže na bázi přírodního kaučuku

Elastomery mají na rozdíl od ostatních polymerů zvláštní molekulovou strukturu, která je příčinou jejich pružnosti. Působením slabých sil je lze vratně deformovat (protáhnout). Kaučuk je elastomer, který může být zesíťován. Zesíťením (vulkanizací) kaučuku se získají nepropustné a nerozpustné, pevné, elastické pryže odolné vůči oděru a stárnutí. Řídké sesíťení způsobené vlivem vulkanizačních činidel zabraňuje vzájemnému pohybu makromolekul. Pro vulkanizaci je důležitý odštěpitelný vodík na α -uhlíku v pozici vůči dvojné vazbě (na rozdíl od oxidace, viz strana 14, kde je přítomnost α -vodíků nežádoucí). [1]



Obrázek 41: Struktura běžného vulkanizovaného kaučuku (měkká pryž). [1]

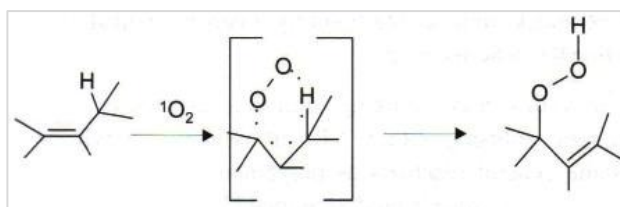
Dle stupně vulkanizace se dělí pryž na měkkou (2 % síťujících činidel), polotvrdou (10 – 20 %) a tvrdou neboli ebonit (40 % – ta už je považována za plast). Mezi vulkanizační činidla patří síra (při teplotě 140 – 160 °C, reakce je velmi pomalá), lépe v kombinaci s aktivátory nebo urychlovači (sloučeniny na bázi thiazolů, guanidinů, dithiokarbamidů). Pro síťení etylen-propylenového nebo silikonového kaučuku se používají peroxidy. [1]



Obrázek 42: 2-merkaptobenzothiazol jako příklad urychlovače. [1]

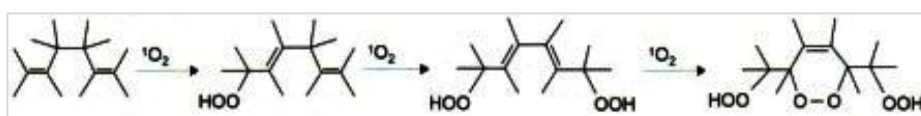
Při tepelném mechanickém namáhání nebo v kombinaci s oxidujícími podmínkami dochází u polymerů s dvojnými vazbami ke gelovatění a síťování. [3]

Fotooxidace elastomerů probíhá obecně podle schématu uvedeného v Příloze A na straně 83. Za iniciační reakci se považuje reakce singletového kyslíku s nenasycenou vazbou (jak v pevné fázi, tak v roztoku elastomeru). Přesný mechanismus není zcela znám, předpokládá se, že singletový kyslík vytvoří přechodný stav, ze kterého vzejde hydroperoxid s posunutou dvojnou vazbou (Obrázek 43). [3]



Obrázek 43: Reakce singletového kyslíku s dvojnou vazbou. [3]

Vznik cyklických peroxidů se připisuje opakovanému působení singletového kyslíku na nenasycené místo (Obrázek 44). [3]



Obrázek 44: Vznik cyklických peroxidů (upraveno). [1]

Jako UV stabilizátory v elastomerech slouží pigmenty (především saze). Organické stabilizátory se používají jen pro barevné, nepigmentované nebo speciální elastomery. [3]

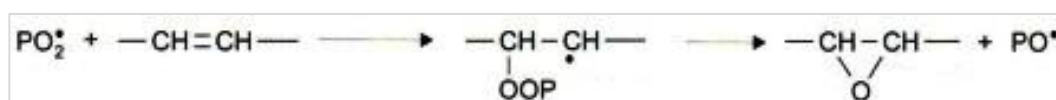
Nenasycené kaučuky jsou za současného mechanického namáhání citlivé na působení ozonu (bylo zmíněno již v kapitole 0. Úvod, kde je na obrázku 2 naznačeno schéma vzniku 1,2,3-trioxolanu). V příloze H na straně 90 je uvedeno komplexní schéma následných reakcí, které navazují na obrázek 2.

3.2.1 Polybutadien

Syntetický stereoregulární polybutadien se vyrábí roztokovou polymerací na Ziegler-Nattových katalyzátorech (obsahuje vysoký podíl 1,4-butadienových jednotek). [1]

Použitý antioxidant ovlivňuje nárůst viskozity. Doporučuje se použití fenolu ve směsi s fosfitem; nejlepších výsledků se dosahuje při použití fenolických antioxidantů s vhodnými thio-skupinami (působí současně jako rozkladače hydroperoxidů). [3]

Fotooxidací BR vznikají hydroperoxy, alkoholy, karboxylové kyseliny, estery, ketony (nasycené i α,β -nenasycené), což lze vysvětlit obecným schématem vzniku a rozkladu hydroperoxidů (Příloha A na straně 83). Obrázek 45 ukazuje reakci s peroxoradikálem za vzniku epoxidu. [3]



Obrázek 45: Reakce s peroxoradikálem za vzniku epoxidu. [3]

S časem oxidace polybutadienu stagnuje, protože reakcí s kyslíkem dochází k povrchovému síťování (síť zabrání průniku dalšího kyslíku dovnitř polymeru). [3]

3.2.2 Styren-butadienový kaučuk

Styren-butadienový kaučuk („syntetický kaučuk“) se vyrábí od 30. let jako náhražka přírodního kaučuku emulzní polymerací 70 – 78 % butadienu a 22 – 30 % styrenu technologií teplého (při 50°C) nebo studeného kaučuku (při 5°C) (produkt vždy obsahuje 24 % kaučuku).

Lze vyrábět i roztokový (aniontový) SBR za použití alkyllithiových katalyzátorů. [1]

Pro termální stabilizaci se používají směsi fenolů s thio-substituenty nebo s fosfity. [3]

Fotooxidací SBR vznikají hydroperoxydy, alkoholy a karbonylové sloučeniny; zpočátku síťování převládá nad štěpením molekul. I pro SBR platí schéma reakce se singletovým kyslíkem (viz Obrázky 43 a 44). [3]

3.2.3 Polyisopren

Přírodní kaučuk (NR) je prakticky ze 100 % tvořen cis 1,4-polyisoprenem. Jak polyisopren (IR), tak NR tahem při pracovní teplotě krystalizují (zvyšuje se pevnost a nemusí se proto přidávat saze jako u SBR, BR). [1]

V důsledku přítomnosti isoprenových jednotek dochází ke štěpení řetězců. Termální stabilita se zlepšuje přidávkem primárních antioxidantů (fenoly). Při fotooxidaci polyisoprenu se objevují podobné produkty jako u polybutadienu. Terciární vodík způsobuje (podobně jako u polypropylenu) štěpení řetězce ještě před síťováním. [3]

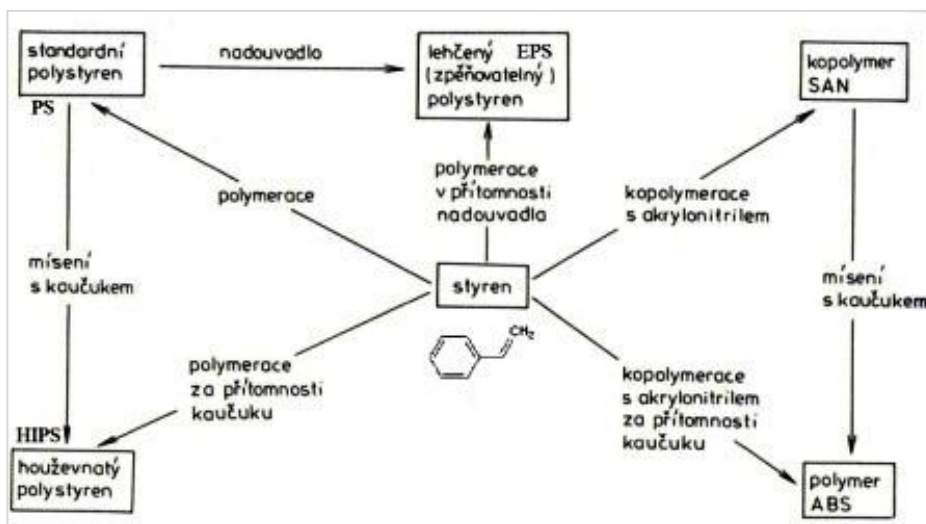
3.2.4 Akrylonitril-butadienový kaučuk

Akrylonitril-butadienový kaučuk se vyrábí radikálovou kopolymerací butadienu nejčastěji s 28 – 33 % akrylonitrilu. [1]

Pro dlouhodobou termální stabilizaci se používají směsi fenolů s thio-substituenty. [3]

3.3 Polystyren a kopolymery

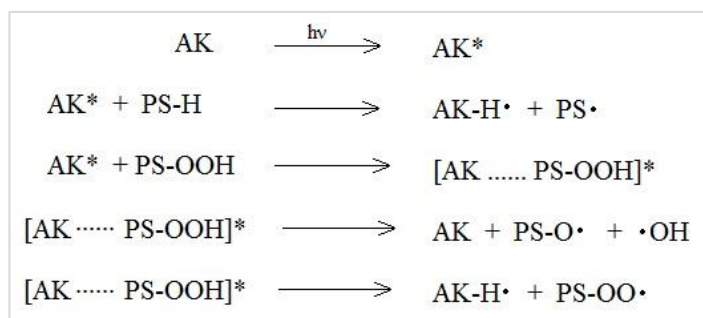
Existuje několik základních druhů polystyrenových plastů. Jejich souhrnný přehled je uveden na obrázku 46.



Obrázek 46: Rozdělení styrenových plastů. [1]
(upraveno)

Fotooxidace u polystyrenových plastů není způsobena dvojnými vazbami v jádrech (absorbují záření kratší než 300 nm). Za fotocitlivé se považují peroxoskupiny, které v polymeru vznikly při jeho výrobě (kopolymerací styrenu s kyslíkem). Další oxidační produkty vznikají při zpracování za vysokých teplot. Bylo dokázáno, že vliv singletového kyslíku je zanedbatelný. [3]

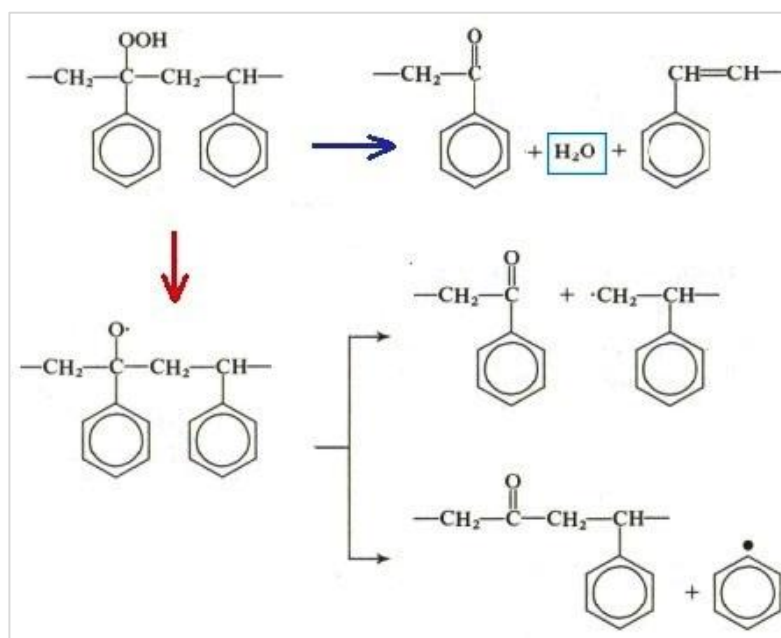
Jednoznačnými iniciátory oxidace jsou aromatické ketony (acetofenony). Na obrázku 47 je ukázáno schéma působení aromatických ketonů AK na polystyren PS-H. Nejprve musí být keton excitován (první reakce) a následně odtrhne od polystyrenu vodík (druhá reakce); zbylý radikál PS• je atakován kyslíkem. Se vzniklým hydroperoxidem vytvoří keton excitovaný komplex, který se rozpadá dle čtvrté nebo páté reakce (ve zdroji bylo diskutováno, že spíše podle páté). [3]



Obrázek 47: Schéma reakcí způsobených přítomností aromatického ketonu v polystyrenu. [3]
(upraveno)

Druhá reakce v uvedeném schématu je nejdůležitější iniciační reakcí v přítomnosti karbonylových skupin v polystyrenu. [3]

Mechanismus oxidace probíhá principiálně stejně jako na schématu v Příloze A (strana 83). Rozkladem hydroperoxidů se získají alkoholy, ketony nebo voda (nejdůležitější oxidační produkty). U PS filmů byl zjištěn i vznik karboxylových kyselin. Na obrázku 48 je modrou šipkou označen rozpad řetězce s terciárním hydroperoxidem za odštěpení molekuly vody, červenou šipkou jsou označeny další možné varianty štěpení řetězce při rozpadu hydroperoxidů. [3]



Obrázek 48: Rozpad hydroperoxidů za současného roztržení řetězce polymeru. [1] (upraveno)

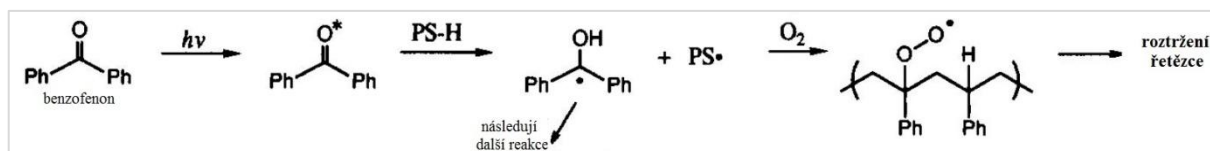
3.3.1 Standardní polystyren

Styren pomalu polymeruje sám od sebe už za normální teploty, proto se do něj při jeho delším skladování nebo přepravě přidávají inhibitory (4-terc.butylpyrokatechol). Polymerace je urychlena přidávkem iniciátoru, světlem nebo mírně zvýšenou teplotou. Průmyslově se PS vyrábí především radikálově (metodou blokové a suspenzní polymerace). [1]

Klasický krystalický PS je vůči působení kyslíku relativně odolný, v mnoha aplikacích není proto nutný přídavek antioxidantů. Avšak v nízkých koncentracích antioxidanty zamezují úbytku molekulové hmotnosti a změnám v její distribuci v průběhu zpracování. [3] Dalším důvodem, proč by se antioxidanty nemusely přidávat, je, že maximální teplota použitelnosti PS je přibližně 75°C (nemůže být dlouhodobě vystaven zvýšeným teplotám, jelikož by začal degradovat z důvodu nízké teploty tání – ataktický amorfni PS má $T_m = 90 - 130^\circ\text{C}$). [1]

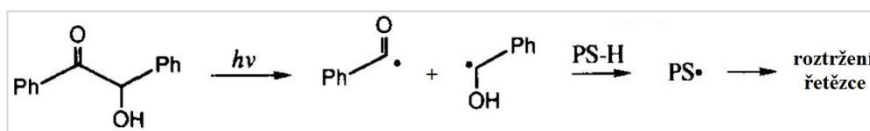
Standardní polystyren je tvrdý, ale velmi křehký. Pro nestabilizovaný PS se nedoporučuje venkovní použití, protože podléhá fotooxidaci (křehne a žlutne). [1] V polymeru se objevují acetofenonové funkční skupiny, které iniciují fotodegradaci. Bylo dokázáno, že přídavek fenolických stabilizátorů zmenšuje míru žloutnutí. Nikelnaté stabilizátory a β -karoten reagují se singletovým kyslíkem ^1O na principu zhášečů excitovaného stavu (quencherů). V přítomnosti Ni-sloučenin se prokazatelně méně tvoří karbonylové sloučeniny. Velmi dobrý stabilizační účinek mají směsi UV absorbérů a benzotriazolů (2(2'-hydroxyfenyl)-benzotriazol), přičemž benzotriazoly jsou účinnější než principiálně stejně fungující hydroxybenzofenony. [3]

Samotný nesubstituovaný benzofenon má na polystyren naprosto odlišný účinek. Na obrázku 49 je uveden průběh degradace PS v přítomnosti benzofenonu (BPh). BPh je nejprve excitován absorpcí kvanta záření, načež následně odtrhne terciární vodík z řetězce PS. Ten reakcí s kyslíkem přejde z alkylového na peroxoradikál; nakonec se molekula rozštěpí. [18]



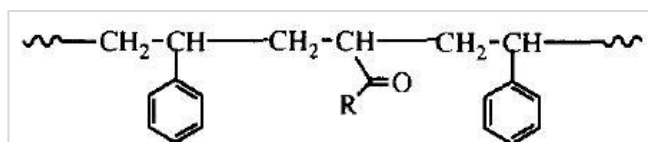
Obrázek 49: Reakce benzofenonu s polystyrenem (PS-H). [18]
(upraveno, Ph označuje benzenové jádro)

Podobný účinek má i přítomnost benzoinu, který se ale po absorpci záření nejprve sám rozštěpí na dva radikály a až následně atakuje molekulu PS se stejným výsledkem jako u benzofenonu (Obrázek 50). [18]



Obrázek 50: Rozštěpení benzoinu zářením a následná reakce s polystyrenem (PS-H). [18]
(upraveno, Ph označuje benzenové jádro)

Tohoto principu se využívá v případě, kdy je potřeba polystyrenové výrobky na nějakou dobu fotostabilizovat s tou podmínkou, že sám stabilizátor následně zapříčiní rozpad polymeru (tento jev se studoval v souvislosti se zlepšením biodegradability). Dalším způsobem, mimo přídavku aromatického ketonu, je vyrobit kopolymer styrenu s monomery obsahujícími ve své struktuře fotocitlivé funkční skupiny, které se takto zavedou přímo jako součást hlavního řetězce makromolekuly nebo jako boční skupiny (vinyl ketony) (Obrázek 51). [18]



Obrázek 51: Kopolymer styrenu a vinylketonu. [19]
(upraveno)

Výborný světelně stabilizační účinek na polystyren má také směs UV absorbéru a HALS (místo fenolů). [3]

Studiem chování PS filmů bylo zjištěno, že po dosažení určité hraniční koncentrace oxidačních produktů nedochází k jejich další tvorbě (jejich množství v polymeru zůstává konstantní). Byly vysloveny dvě hypotézy – 1. systém se dostane do rovnovážného stavu (rychlost tvorby funkčních skupin je stejná jako rychlost jejich zániku přeměnou na vodu a oxid uhličitý), 2. degradovaná povrchová vrstva způsobí stabilizaci autoinhibicí. Citovanou prací byla potvrzena druhá varianta. Bylo zjištěno, že po dosažení určité koncentrace karbonylových skupin (stanoveno na základě měření jejich absorbance) byla tato hodnota nadále konstantní, stejně jako se už dále nezvyšovalo množství absorbovaného kyslíku. Z těchto důvodů předpoklad autoinhibice vysvětluje konstantní složení degradačních produktů při vysokých dávkách záření (testováno pro vlnovou délku 254 nm). [20]

Napěněný polystyren se vyrábí klasickou polymerací styrenu (převážně suspenzní metodou [3]), ale v přítomnosti těkavých uhlovodíků (nadouvadla), které musí být rozpustné pouze v monomeru. Desky (např. zateplovací) se vyrábějí tak, že k tavenině PS obohaceného o nukleační činidla (hydrogenuhlíčan sodný s kyselinou citronovou) se ve šneku vstříkne nadouvadlo (fluorovaný uhlovodík). [1]

3.3.2 Houževnatý polystyren (HIPS)

Houževnatý (rázuvzdorný) polystyren je kopolymer butadienu a styrenu. [3] Při výrobě se polybutadien rozpustí ve styrenu a monomer se následně nechá zpolymerovat. Vznikne heterogenní roubovaný kopolymer s trojrozměrnou gelovou fází obsahující kaučukové domény (rozptýlené částice kaučuku), které zabraňují šíření křehkého lomu a dle velikosti ovlivňují lesk. HIPS je oproti standardnímu polystyrenu houževnatější; jeho další mechanické vlastnosti závisí na obsahu kaučuku. [1]

Během výroby je potřeba stabilizovat polystyren fenolickými antioxidanty, protože dvojně vazby v kaučuku snižují odolnost vůči stárnutí [1], způsobují žloutnutí a ztrátu mechanických vlastností. [3]

Podle způsobu iniciace polymerace se doporučuje použití konkrétních typů antioxidantů. Při termální iniciaci je možno přidat jakýkoli antioxidant kdykoli v průběhu polymerace. Byla-li reakce iniciována peroxidy, používají se pouze fenolické sloučeniny (lze je přidat před i v průběhu). Fosfity a fosfonity se přidávají až po dokončení polymerace, protože významně ovlivňují její kinetiku, ale ještě před zpracováním taveniny polymeru. [3] V Tabulce 1 jsou shrnuty výhody a nevýhody přidavku antioxidantů během jednotlivých fází polymerace HIPS.

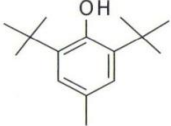
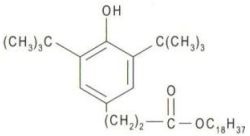
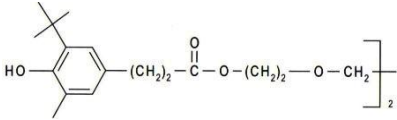
Tabulka 1: Výhody a nevýhody přidavku antioxidantů do různých fází výroby HIPS. [3] (upraveno)

| Přidání antioxidantu (AO) | Výhody | Nevýhody |
|---------------------------|---|--|
| po polymeraci | - nemá vliv na kinetiku | - nehomogenní dispergace AO (nutno použít masterbatch s vysokou koncentrací AO) - během předohřevu a v odplyňovači není kaučuk chráněn před oxidací - bledší barva |
| při rozpouštění kaučuku | - nejlevnější a nejpřímější způsob přidání - ochrana kaučuku od samého začátku polymerace - lepší vybarvení | - možná interakce AO s iniciátorem |
| po inverzi fází | - homogenní rozdispergování AO - ochrana kaučuku při předohřevu a v odplyňovači - bez vlivu na parametry polymerace | - příprava roztoku masterbatche AO - potřeba přesný dávkovací systém |
| před předohřevem | - ochrana polymeru během vysokoteplotních operací - bez vlivu na parametry polymerace | - během polymerace je polymer bez stabilizace - zavedení monomeru těsně před fází jeho odstraňování |

V konečné fázi polymerace (při odstraňování nezreagovaného styrenu v odplyňovači) je důležitá stabilita použitého antioxidantu (při vysokých teplotách může vytékat). [3]

V Tabulce 2 jsou shrnuty výhody a nevýhody použití různých typů primárních antioxidantů pro HIPS.

Tabulka 2: Výhody a nevýhody použití konkrétních primárních antioxidantů pro HIPS. [3]
(upraveno, obrázky pochází z téhož zdroje)

| Antioxidant | Výhody | Nevýhody |
|---|--|---|
| AO-2 <i>dibutylhydroxytoluen</i> <i>(dibutylkresol)</i>  | <ul style="list-style-type: none"> - dobré celkové vlastnosti | <ul style="list-style-type: none"> - nelze přidat v průběhu procesu - silně ovlivňuje kinetiku katalyzované polymerace - těkavý - oxiduje se na chinony (způsobují žloutnutí) |
| AO-3 <i>n-oktadecyl (3-[3,5-di-tert. butyl-4-hydroxyfenyl] propionát)</i>  | <ul style="list-style-type: none"> - velmi dobré vlastnosti - minimální vliv na kinetiku (možnost přidávat ho rovnou ke styrenu) - za standardních podmínek v odplyňovači netěkavý - velmi dobře rozpustný ve styrenu | <ul style="list-style-type: none"> - při extrémních podmínkách v odplyňovači dochází k částečné ztrátě |
| AO-10 <i>triethylen glykol bis(3-tert. butyl-4-hydroxy-5-methylfenyl)propionát</i>  | <ul style="list-style-type: none"> - nejlepší vlastnosti (obzvlášť při stárnutí za vysokých teplot) - minimální vliv na kinetiku (možnost přidávat ho rovnou ke styrenu) - stejný účinek jako AO-3 při poloviční koncentraci - lépe difunduje než AO-3 | <ul style="list-style-type: none"> - při nízké teplotě je méně rozpustný ve styrenu než AO-3 |

Zvýšená fotodegradace HIPS na vzduchu je důsledkem fotolýzy hydroperoxidů přítomných v butadienu. Bez přístupu kyslíku a zamezení tvorby hydroperoxidů je fotolýza způsobena přeskupováním butadienové fáze. [21] Projeví se nejprve na povrchu výrobku, poté se výrazně zhorší mechanické vlastnosti. Zatím nebyly nalezeny dostatečně vhodné UV stabilizátory, ale je možné použít HALS ve směsi s benzotriazololy nebo antidegradant navázat přímo na polymer vazbou. [3] Bylo také prokázáno, že vliv singletového kyslíku je zanedbatelný, zatímco ozon prokazatelně zvyšuje množství peroxidických skupin. [21]

Studiu antidegradantů kovalentně vázaných na polymery se věnoval Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek Fakulty chemicko-technologické Univerzity Pardubice ve spolupráci s firmami SYNPO, a.s., Gabriel Chemie Bohemia s.r.o., Model Plast s.r.o. a Ústavem makromolekulární chemie AV ČR, v.v.i. v již zmíněném projektu FR – TI 2/338 „Stabilizátory chemicky vázané na polymery“ realizovaného v letech 2010 – 2013 (viz kapitola 3.1.2 Polyetylen). [12]

Testovaný houževnatý polystyren (označení HIPS DOKI) a blokový kopolymer styrenu s butadienem (CALPREN) byly nejprve třikrát přesráženy v metanolu, aby se odstranily nízkomolekulární stabilizátory, aditiva, inhibitory a nečistoty. [14] Na přečištěné vzorky se nechal v první fázi navázat hydroxyetylmakrylát (případně hydroxyetylakrylát). V dalším kroku se na hydroxyskupiny akrylátů navázal isoforondiisokyanát. Nakonec se, podobně jako u polyetyleny, na isokyanátové skupiny IPDI adoval UV stabilizátor. Z takto stabilizovaných polymerů se připravily filmy pro testování urychleného stárnutí v QUV panelu a Q-SUN panelu. Ze srovnání vyplynulo, že kovalentně vázané stabilizátory působí vůči fotodegradaci účinněji než aditivně přidané. Připravené systémy byly charakterizovány pomocí gelové permeační chromatografie (důkaz nárůstu molekulové hmotnosti v důsledku navázání stabilizátoru na polymer), kapilární plynové chromatografie, byla stanovena teplota skelného přechodu metodou diferenční skenovací kalorimetrie, dynamické mechanické analýzy, termogravimetrické analýzy. [16]

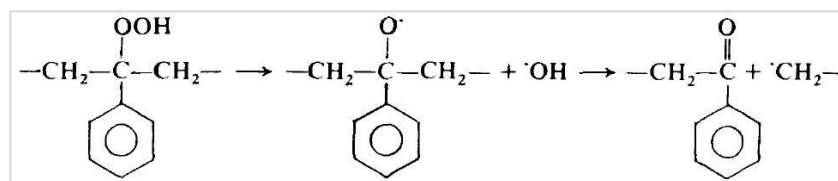
Přínosem projektu bylo podání patentů (evropský č. 2816063 pro PE, české č. 305 144 pro PE a č. 304 909 pro HIPS) a užitečných vzorů (č. 29 537).

3.3.3 Kopolymer styren-akrylonitril (SAN)

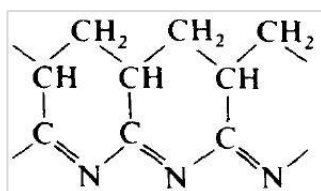
SAN je kopolymer styrenu s 22 – 27 % akrylonitrilu. Oproti klasickému polystyrenu vykazuje vyšší tvrdost, pevnost v tahu a ohybu a až o $\frac{1}{3}$ vyšší rázovou houževnatost. Vyrábí se kontinuální blokovou polymerací do neúplné konverze (v přítomnosti rozpouštědla). [1]

Degradace je způsobena převážně kyanidovými skupinami akrylonitrilu ($-\text{C}\equiv\text{N}$), které jsou příčinou žloutnutí v průběhu zpracování i skladování (za zvýšených teplot). [3]

Fotooxidace PS je silně závislá na teplotních podmínkách jeho zpracování. Proto i zpracování SAN při vyšších teplotách (konkrétně při 160°C) vyvolává termální oxidaci styrenových jednotek (pokles molekulové hmotnosti v důsledku štěpení řetězců při zachování polydisperzity, viz Obrázek 52), zatímco akrylonitrilové jednotky se částečně zacyklují (žloutnutí až mírný nádech okrové barvy). Žloutnutí tedy není důsledkem oxidačních procesů, ale vzniku konjugovaných cyklických struktur (Obrázek 53). [22]

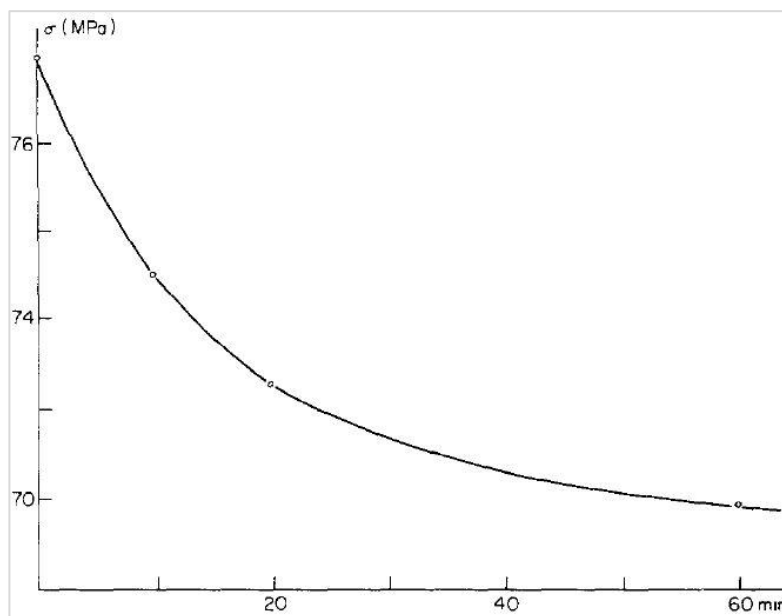


Obrázek 52: Průběh oxidace styrenových jednotek zakončený rozštěpením řetězce. [22]



Obrázek 53: Cyklické struktury akrylonitrilových jednotek způsobující žloutnutí. [22]

Termální oxidace SAN vždy vyústí v pokles pevnosti v tahu σ (Graf 6).

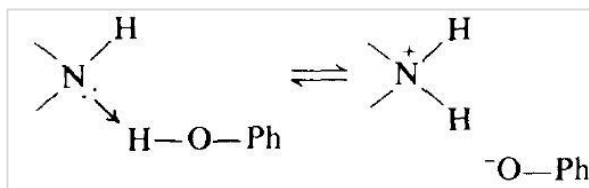


Graf 6: Pokles pevnosti tahu σ [MPa] s časem [min] při zpracování při 160°C. [22]

V průběhu oxidace je nejvíc zatížena povrchová vrstva (jejímž odstraněním lze částečně vykompenzovat ztrátu pevnosti v tahu a navrátit ji do přibližně původních hodnot). Pevnost v tahu také viditelně rychleji poklesá v případě, že byl vzorek již před tím vystaven účinku kyslíku. V porovnání se samotným polystyrenem má SAN před zpracováním čtyřikrát menší odolnost vůči oxidaci (přestože počáteční hodnota σ pro SAN je 81 MPa, σ pro PS 34 MPa). To může být způsobeno cyklickými strukturami akrylonitrilových jednotek, které se už v SAN vyskytují. [22]

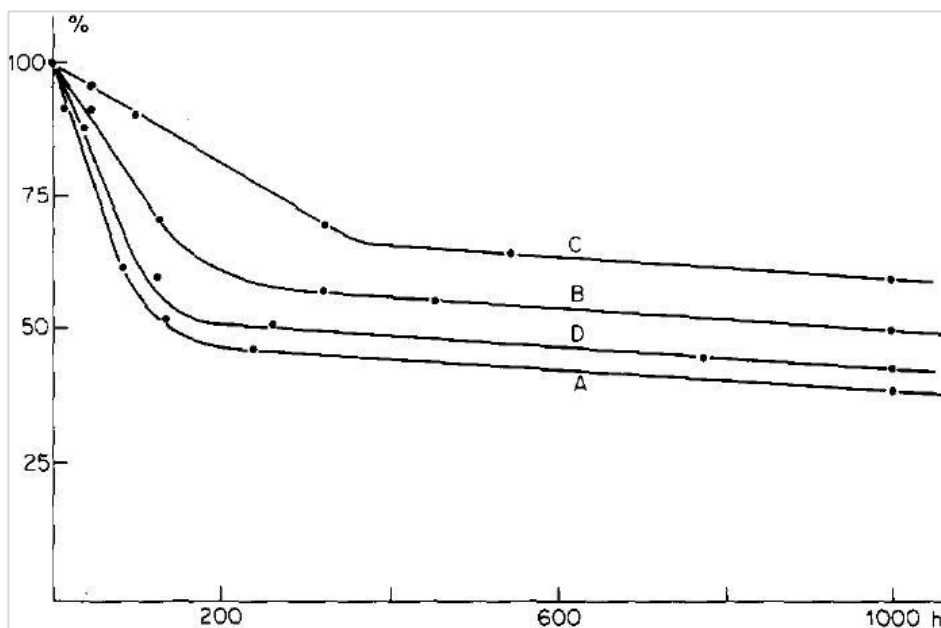
Použití fenolických antioxidantů má větší vliv na pevnost v tahu (lze také vysvětlit cyklickými strukturami, které zapříčiňují pokles σ ; na druhé straně dipólové interakce mezi nitrily ji zvyšují). Použití HALS nemá vliv na termální oxidaci SAN. Je však potřeba dát si pozor na směsi HALS a fenolů, protože dochází k ustavení acidobazické rovnováhy (HALS se naprotonuje a ztrácí svůj účinek, viz Obrázek 54). Směsné stabilizátory HALS a fenolů

působí antagonicky (jejich účinek se navzájem ruší). V polystyrenu takové chování zjištěno nebylo. Fenolické antioxidanty se proto pro SAN nedoporučují. [22]



Obrázek 54: Acidobazická rovnováha mezi HALS a fenolem. [22]

Graf 7 ukazuje pokles pevnosti v tahu při použití různých druhů antioxidantů. Křivka A je bez přídavku stabilizátoru, B přídavek 0,5 % fenolu, C přídavek 0,5 % HALS, D přídavek směsi 0,25 % fenolu a 0,25 % HALS. Je patrné, že nejlepší stabilizační účinek mají samotné stericky stíněné aminy, zatímco použitím směsi s fenoly jejich účinnost výrazně poklesne. [22]



Graf 7: Pokles pevnosti v tahu [%] s časem [h] při použití různých druhů antioxidantů. [22]

3.3.4 Terpolymer akrylonitril-butadien-styren (ABS)

Při výrobě ABS se nejprve zvlášť připraví butadien, který je následně dispergován v kopolymeru styren-akrylonitril. Dispergace se dosáhne buď mechanicky mísením butadien-akrylonitrilového kaučuku se SAN, nebo naroubováním části styrenu a akrylonitrilu na BR a následným se smísením se SAN. Výsledný terpolymer má složení 10 – 30 % akrylonitrilu,

15 – 50 % butadienu, 45 – 70 % styrenu. Jedná se vlastně o SAN modifikovaný butadienem (ve formě rozptýlených malých částic). [1]

K ABS se přidává větší množství antioxidantů než u ostatních styrenových plastů (až 1 %) [1], nejlepší jsou fenolické sloučeniny v kombinaci se sirnými sloučeninami, někdy ještě ve směsi s fosfity. [3]

V důsledku přítomnosti dvojných vazeb v butadienu je ABS málo odolný vůči fotooxidaci a povětrnosti. Alternativou pro zvýšení stability je použit kaučuk s menším množstvím nenasyčených míst (etylen-propylen-dienový kaučuk EPDM). Obecně je potřeba přidat více UV stabilizátorů a absorbérů a dostatek černého pigmentu. [1]

Degradace se projeví nejprve na povrchu výrobku jeho hnědým zbarvením. Rychlé zhoršení mechanických vlastností je ovlivňováno kritickou degradovanou hloubkou (přibližně 80 μm). Po jejím dosažení se objevují prasklinky, které způsobují výrazný pokles mechanických vlastností. V butadienové fázi je oxidace způsobena atrakcí α -vodíku za vzniku hydroxylů, karbonylů, případně makroperoxidů, může dojít až k síťovacím reakcím. Tyto nehomogenity způsobují vnitřní pnutí a následkem nárůstu Youngova modulu také křehnutí. Sesítnění zvyšuje hustotu, teplotu skelného přechodu, snižuje pohyblivost řetězců a volný objem. [23]

Chování styren-akrylonitrilových oblastí souvisí s teplotou. Pod teplotou skelného přechodu SAN, $T_g = 113^\circ\text{C}$, nastává fyzikální stárnutí, molekuly se srovnávají, aby vytvořily skelný stav s co nejmenším volným objemem. Fyzické stárnutí se neomezuje jen na povrchové vrstvy a nezávisí na množství difundovaného kyslíku. Při teplotách okolo T_g je pozorována termooxidace. Změny v této části polymeru jsou zanedbatelné oproti změnám, které nastávají v butadienové fázi. [23]

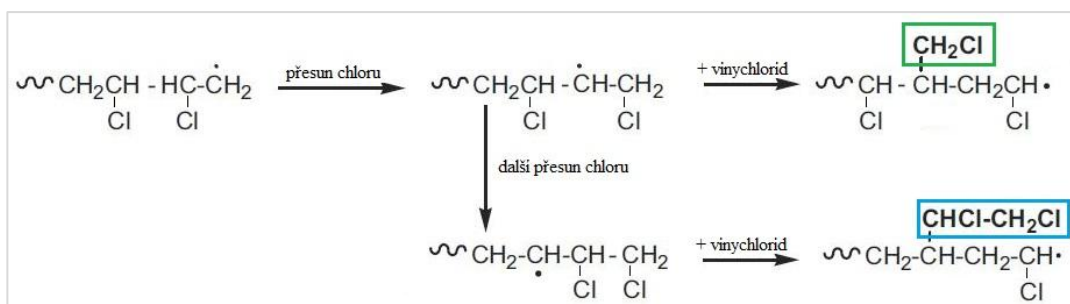
Stejně jako u HIPS zatím nebyly klasifikovány konkrétní nejlepší kombinace UV stabilizátorů, ale lze použít stabilizátory navázané vazbou přímo na polymer nebo směs HALS a benzotriazolů, přičemž HALS fungují spíše v povrchových vrstvách a benzotriazoly (jako UV absorbéry) hlouběji v polymeru. [3]

S rostoucí koncentrací akrylonitrilu v SAN roste koncentrace HALS v butadienové fázi. Fáze SAN ale není o aminy ochuzena, protože jednak tvoří polymer z 80 hm%, jednak se předpokládá, že nitrilové skupiny $-\text{C}\equiv\text{N}$ a aminové vodíky v HALS ($\text{H}-\text{N}\langle$) jsou spojeny vodíkovými můstky. [3]

3.4 Měkčený polyvinylchlorid

Polyvinylchlorid se vyrábí ve formě bílého prášku radikálovou nebo aniontovou polymerací vinylchloridu technikou suspenzní, emulzní nebo blokové polymerace. Vzniklý polymer má nízký stupeň krystalinity (3 – 10 %), je ataktický s možným obsahem až 55 % syndiotaktických částí. Teplota skelného přechodu PVC je přibližně 80°C, nad 100°C se polymer začne rozkládat za uvolňování chlorovodíku. Při zpracování PVC se musí používat stabilizátory, které brání odštěpování chlorovodíku, dále antioxidanty a UV stabilizátory. K neměkčenému PVC je nutné přidávat maziva z důvodu zlepšení reologických vlastností taveniny. Změkčovadla snižují teplotu skelného přechodu a výrazně zlepšují zpracovatelnost. Dělí se na primární (zejména estery kyseliny ftalové, adipové nebo sebakové) a sekundární (estery kyseliny olejové a ricinolejové, epoxidovaný sojový olej). Přidávají se v množství 30 – 70 hm %, k želatinaci dochází při teplotě kolem 170°C. [1]

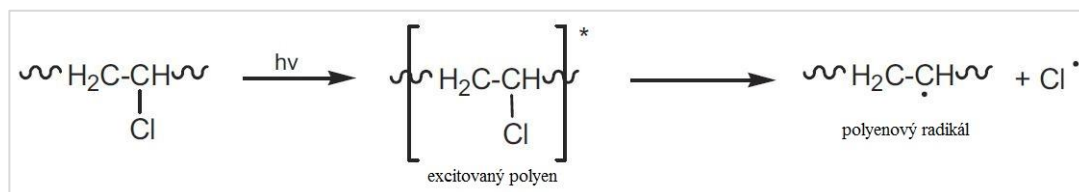
Stabilita vůči zvýšeným teplotám je ovlivněna takticitou a strukturálními defekty (negativně působí chlor na allylovém uhlíku, terciární chlor nebo terciární vodík, funkční skupiny obsahující kyslík, dvojně vazby na koncích řetězců, výskyt uspořádání hlava k hlavě místo hlava k patě). Degradace se může projevit vznikem krátkého (chlormethyl, 1,2-dichlorethyl substituenty) nebo dlouhého větvení (v nadbytku vinylchloridu). Vybrané produkty krátkého větvení jsou uvedeny na obrázku 55 (chlormethyl je znázorněn zeleně, 1,2-dichlorethyl modře). [24]



Obrázek 55: Vybrané produkty krátkého větvení PVC. [24]
(upraveno)

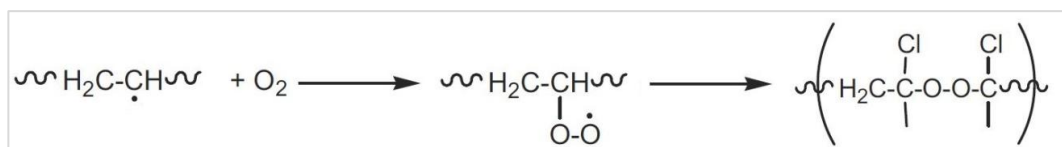
PVC, který neobsahuje žádné přísady, absorbuje záření pouze do vlnové délky 220 nm. S rostoucí zpracovatelskou teplotou roste množství dvojných vazeb, karbonylových [3] a dalších kyslík obsahujících skupin, které zvyšují jeho citlivost na vlnové délky 250 – 310 nm. [24] V průběhu fotooxidace PVC dochází ke křehnutí (z důvodu štěpení molekul a síťování) [3], popraskání povrchu, odbarvování (od žluté, přes hnědou až do černé), změně průhlednosti a eliminaci chlorovodíku (dehydrochlorace). Vznikají polyeny, hydroxily,

karbonyly a peroxidické funkční skupiny. Předpokládá se, že primárně absorbujícími chromofory jsou karbonyly a hydroperoxy. Brzy však jejich iniciační úlohou přebírají vznikající polyeny (Obrázek 56). [24]



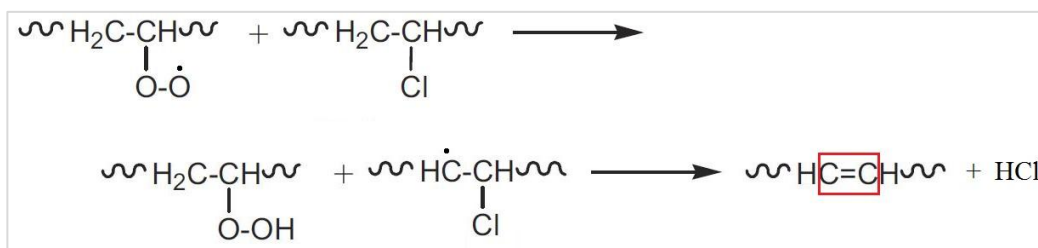
Obrázek 56: Vznik polyenového radikálu. (upraveno) [24]

Polyenový radikál, který neobsahuje α -chlor, je snadno napadnutelný kyslíkem za vzniku peroxoradikálu, přičemž vzájemnou reakcí dvou peroxoradikálů vznikne peroxidický můstek (Obrázek 57). [24]



Obrázek 57: Vznik peroxoradikálu a následně peroxidického můstku. (upraveno) [24]

Peroxoradikál může napadnout řetězec PVC za vzniku hydroperoxidu a PVC-radikálu, který se poté stabilizuje eliminací chlorovodíku za vzniku dvojné vazby (červeně orámováno) (Obrázek 58). Rychlost dehydrochlorace může být znatelně ovlivněna přítomností kyslíku. [24]

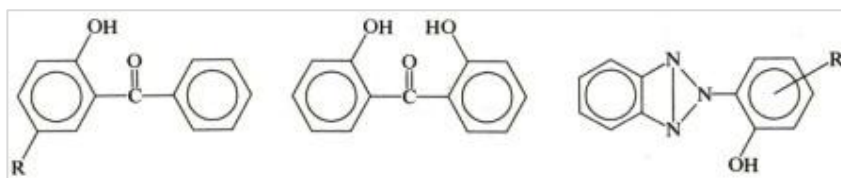


Obrázek 58: Dehydrochlorace polyvinylchloridu. (upraveno) [24]

V příloze I na straně 91 je uvedeno souhrnné schéma fotooxidace polyvinylchloridu.

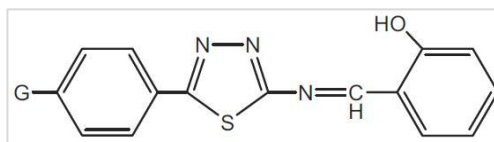
Nadbytku energie v excitovaném stavu se molekula může zbavit emisí jiného druhu záření (s větší vlnovou délkou), přesunout ji na jinou molekulu nebo rozštěpit nejslabší vazbu, kterou je vazba C-Cl. [3] Je samozřejmé, že nedegraduje pouze polymer, ale také jeho přísady, pokud jsou na tyto vlivy citlivé. [24]

Použití světelných stabilizátorů závisí na použitých tepelných stabilizátorech a/nebo jejich kombinaci s vhodnými pigmenty (například oxid titaničitý TiO_2 se dávkuje až do 12 hm %, přesto oxidace postupuje velmi rychle). Nejčastěji se používají substituované deriváty 2-hydroxybenzofenonu, 2,2-dihydroxybenzofenonu nebo hydroxyfenylbenzotriazoly (Obrázek 59). Výborného stabilizačního efektu také dosahují HALS v kombinaci s UV absorbéry. [3]



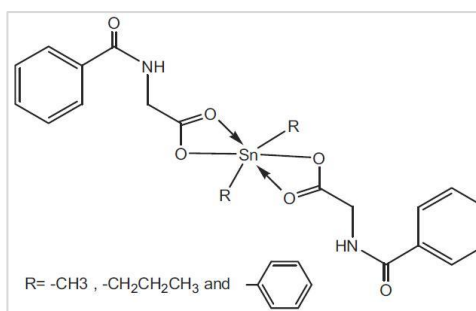
Obrázek 59: UV stabilizátory pro PVC (2-hydroxybenzofenon, 2,2-dihydroxybenzofenon, hydroxyfenylbenzotriazol). [1]

Schiffovy báze fungují jako dlouhodobé stabilizátory současně mechanismem scavengerů i UV absorbérů. Jejich struktura je odvozena od 1,3,4-thiodiazolu (Obrázek 60), který přeměňuje absorbované záření na teplo. V místě označeném G může být navázán chlor, jod, brom, vodík nebo nitroskupina. Molekula obsahuje síru a dusík, které mají odlišnou (a nezanedbatelnou) elektronegativitu, jež způsobuje přitažlivost mezi stabilizátorem a molekulou PVC. [24]



Obrázek 60: Struktura Schiffovy báze založená na 1,3,4-thiodiazolu. [24]

Organokovové cheláty fungují jako rozkladače peroxidů a zhašče excitovaného stavu (quencher). Diorganocínitité komplexy (Obrázek 61) reagují s HCl i radikály, rozkládají hydroperoxydy, absorbují UV záření. Používají se i komplexy trojmocného chromu, železa, dvojmocného zinku a mědi. [24]



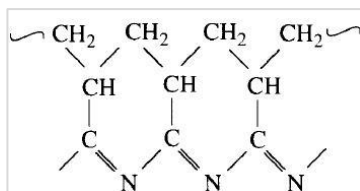
Obrázek 61: Příklad diorganocínititého komplexu. [24]

3.5 Polyakrylonitril

Polyakrylonitril se vyrábí radikálovou polymerací v roztoku, jako rozpouštědlo se používá dimethylformamid (akrylonitril je rozpustný ve vodě). α -vodík tvoří s dusíkem na sousedním řetězci vodíkový můstek, proto má PAN výborné mechanické vlastnosti a je rozpustný jen v rozpouštědlech, která narušují vodíkové můstky (dimethylformamid, kyselina dusičná atd.). Jelikož jeho teplota měknutí je blízká teplotě rozkladu, je polymer netavitelný. Lze ho proto zvláknovat pouze z roztoku, ne z taveniny. Pro textilní průmysl se používá jako kopolymer (např. s methylakrylátem) – modakrylová vlákna (homopolymer PAN má nízkou afinitu k barvivům). PAN vlákna vynikají výbornou stabilitou na povětrnosti, vůči záření a vyšším teplotám (do 250°C [25]), snadno se perou, jsou odolné proti mikroorganismům a plísním, lze je dlouhodobě opakovaně namáhat v ohybu. [1]

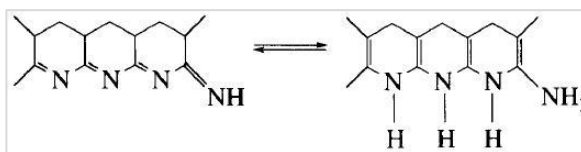
Při 2 000°C se z PAN vyrábí uhlíková vlákna (mající strukturu grafitu). [1]

Za vysokých teplot (150 – 350°C) se polymer cyklizuje za odštěpení amoniaku a kyanovodíku (vzniká tzv. polyimin, viz Obrázek 62). [25]



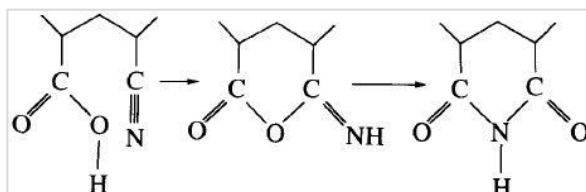
Obrázek 62: Struktura cyklizovaného PAN – polyimin. [25]

Polyimin podléhá tautomerní rovnováze za tvorby iminenaminu (Obrázek 63).



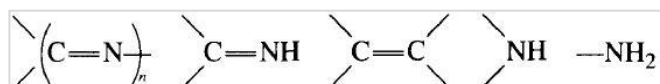
Obrázek 63: Tautomerní rovnováha iminu na iminenaminu. [25]

Polyiminové struktury mohou vzniknout i autoiniciací nebo reakcí s bází či kyselinou. V kyselém prostředí dochází k tvorbě δ -laktonů s iminovou skupinou, které se následně přeskupí za vzniku cyklického imidu (Obrázek 64). [25]



Obrázek 64: Přesmyk δ -laktonu na imid. [25]

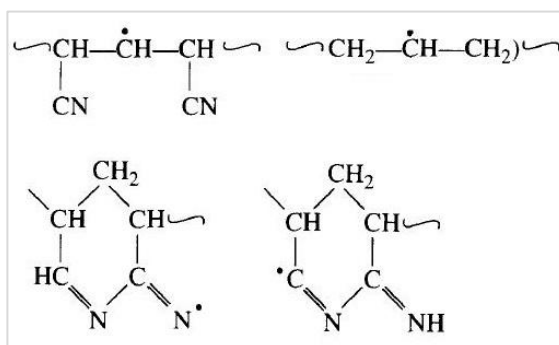
V tepelně degradovaném polyakrylonitrilu se mohou nacházet mnohé nově vzniklé funkční skupiny – alken, sekundární nebo primární amin (výběr některých je na obrázku 65).



Obrázek 65: Vybrané funkční skupiny vzniklé termooxidací PAN. [25]

V průběhu termooxidace dochází k zabarvování polymeru vznikajícími pyridiny, naftyridiny, azomethiny nebo polyiminy. [25]

Při fotooxidaci polyakrylonitrilu vznikají sekundární a polyiminové radikály uvedené na obrázku 66. Také byla zjištěna přítomnost akrylonitrilu, vodíku, metanu, oxidu uhelnatého, oxidu uhličitého, vody a stopové množství kyanovodíku. [25]



Obrázek 66: Sekundární (nahore) a polyiminové (dole) radikály vzniklé fotooxidací PAN. [25] (upraveno)

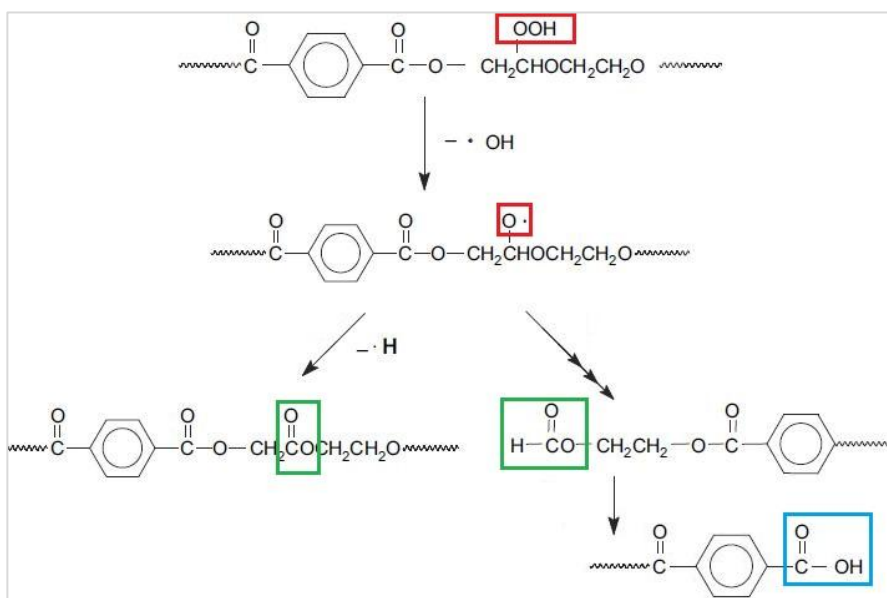
Z testů provedených zdrojem [25] vyplynulo, že termolýzou vznikají polyiminy, fotooxidací oxidační produkty a termooxidací jak polyiminy, tak oxidační produkty. Nebyly však detekovány hydroperoxydy (to znamená, že jejich koncentrace musela být vzhledem k použité metodě testování nižší než 0,001 mol/kg). Ze vzniklých karboxylů v γ pozici vůči nitrilu vzniká již zmíněný δ -lakton s imidovou skupinou, který se přetváří na cyklický imid (viz Obrázek 64). [25]

Relativní koncentrace produktů degradace polyakrylonitrilu závisí na teplotě a vlnové délce působícího záření. Nejdůležitější reakcí je reakce karboxylu s nitrilem, která předchází další oxidaci. PAN je odolný vůči fotooxidaci, avšak při použití v kopolymerech (SAN – kapitola 3.3.3) je potřeba vyvarovat se kyselých funkčních skupin, které způsobují oxidaci. [25]

3.6 Polyetylentereftalát

Polyetylentereftalát je nejvýznamnější polymer ze skupiny lineárních termoplastických polyesterů. Vyrábí se polykondenzací etylenglykolu a dimylesteru kyseliny tereftalové. Prvním krokem je příprava bis(2-hydroxyetyl)tereftalátu, který následně podléhá polyesterifikaci v přítomnosti acidobazického katalyzátoru (octan zinečnatý v množství 0,01 – 0,04 %). Prudkým ochlazením taveniny vzniká krystalický PET. Je velmi navlhavý (přítomnost více než 0,01 % vody způsobuje při vysokoteplotním zpracování degradaci polymeru). Přítomnost kyslíku při zpracování taveniny způsobuje žloutnutí a úbytek molekulové hmotnosti. [1] Nejvíce PET se spotřebuje na výrobu vláken (67 %), v menší míře na lahve (24 %), technické plasty (9 %) nebo folie. [26]

Během termooxidace vznikají nízkomolekulární cyklické i lineární produkty (oligomery s koncovými karboxylovými skupinami), s časem roste podíl krystalické fáze. Kyslík atakuje methylenové vodíky (v α -pozici k etherovým kyslíkům) v diethylenglykolu přítomném v PET za vzniku hydroperoxidů a alkoxyradikálů (červeně orámované), které jsou příčinou tvorby chromoforních skupin (zeleně orámované). Byla dokázána i přítomnost acetaldehydu a karboxylů (modře orámované) (Obrázek 67). [26]

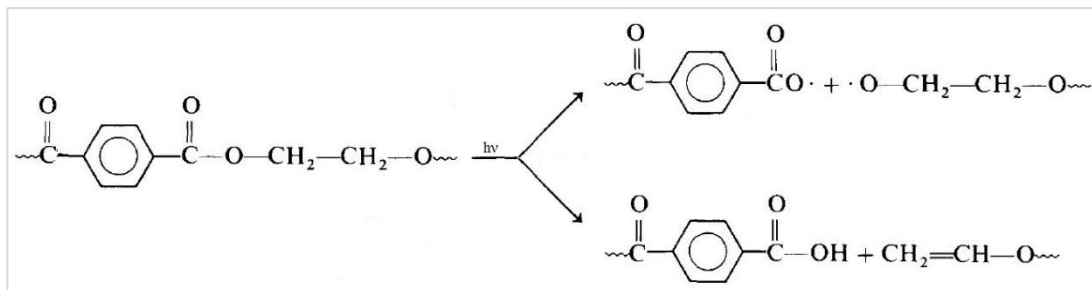


Obrázek 67: Termooxidace diethylenglykolu přítomného v PET. [26] (upraveno)

PET se obvykle zpracovává bez přídavku antioxidantů (nicméně bylo zjištěno, že některé fosfáty mohou zlepšit stabilitu taveniny). [3]

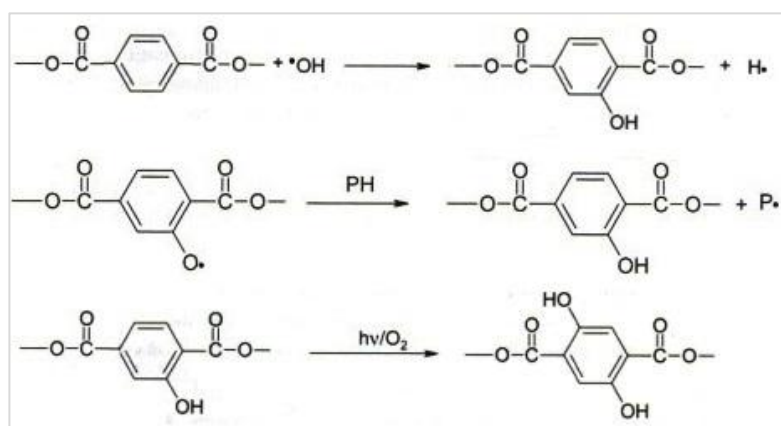
Absorpce UV záření u PET začíná v důsledku přítomnosti benzenových jader při vlnové délce 360 nm (nejvýraznější vliv má záření o vlnové délce do 300 nm). [3] PET se řadí do skupiny

„vlastních“ absorbérů (tj. absorbuje velké množství záření), proto je důsledkem degradace roztržení řetězce. [5] Při fotooxidaci (ať probíhá na vzduchu nebo ve vakuu) vzniká oxid uhelnatý, oxid uhličitý a karboxylové kyseliny. Spíše než větvení se projevuje roztržení řetězce [3], které probíhá podle schématu Norrish I nebo Norrish II (v tomto pořadí na obrázku 68). Dochází tak k poklesu molekulové hmotnosti a zkřehnutí. [5]



Obrázek 68: Norrish I a Norrish II u PET. [5]

Hydroperoxydy se mohou tvořit jak na jádře, tak na alifatické části řetězce. Žloutnutí PET je způsobeno mono- a dihydroxyderiváty (Obrázek 69). [3]

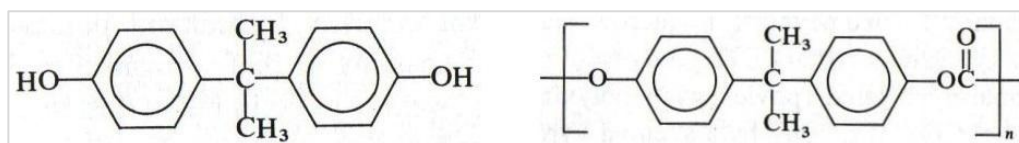


Obrázek 69: Vznik mono- a dihydroxyperoxidů v PET. [3] (upraveno)

Při vystavení slunečnímu záření PET vlákna ztrácejí pevnost v tahu a elasticitu. U filmů dochází k popraskání povrchu, odbarvování až zkřehnutí (za současného poklesu pevnosti v tahu). Pro stabilizaci při venkovním použití se používají UV absorbéry (benzotriazoly) [3] nebo neprůhledné pigmenty [5]. HALS se pro stabilizaci PET spíše nepoužívají, protože mohou katalyzovat hydrolýzu esterových vazeb. [3]

3.7 Polykarbonát

Polykarbonáty jsou polyestery odvozené od kyseliny uhličité; základní stavební jednotkou může být například 2,2-bis(4-hydroxyfenyl)propan (bisfenol A, dian) (Obrázek 70) či difenylkarbonát (Obrázek 71). PC se vyrábí reakcí disodné soli dianu s fosgenem nebo reesterifikací s difenylkarbonátem. [1]



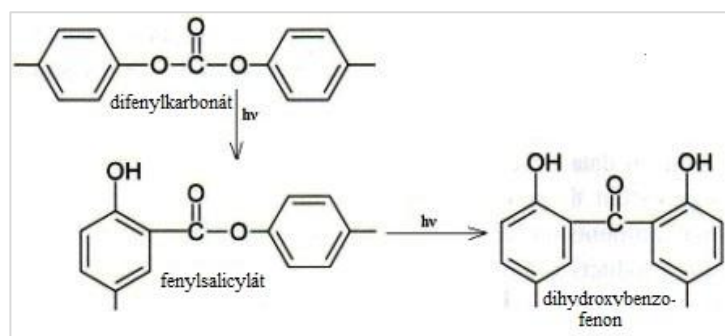
Obrázek 70: Struktura bisfenolu A a polykarbonátu. (upraveno) [1]

V tavenině reaguje PC s vlhkostí, která podporuje degradaci. Jedná se o transparentní polymer s vysokým indexem lomu ($n_D^{20} = 1,587$), odolností vůči UV záření i oxidaci (do 120°C) a výbornými mechanickými vlastnostmi. [1]

V důsledku autooxidace v průběhu zpracování se polykarbonáty zbarvují (stabilita vůči žloutnutí závisí na počtu volných jader), čemuž lze zabránit přidávkem fosfitů v kombinaci s akceptory kyselin. Nejlepšího účinku při dlouhodobé termální stabilizaci (LTTS) dosahuje směs fenolického antioxidantu s fosfitem. [3]

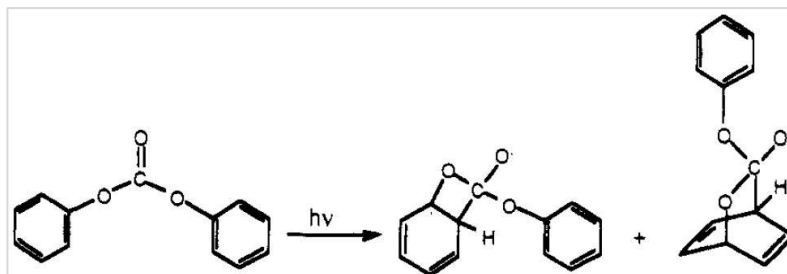
I přes dobrou stabilitu vůči UV záření však u PC při dlouhodobém venkovním použití dochází k degradaci povrchu (maximálně do hloubky 250 μm), což ovlivňuje mechanické vlastnosti a způsobuje žloutnutí. Nejčastěji se pro stabilizaci používají 2(2'-hydroxyfenyl)-benzotriazoly, které nejen chrání před žloutnutím, ale také udržují pevnost v tahu. HALS se pro stabilizaci PC nepoužívají, jelikož urychlují hydrolýzu esterových vazeb. [3]

Krátkovlnnou fotolýzou vzniká z difenylkarbonátu (jako z obecné základní strukturální jednotky PC – modelové sloučeniny [27]) fenylsalicylát, který se pohlcením fotonu přeměňuje na dihydroxybenzofenon (tyto sloučeniny pohlcují viditelné záření, což způsobuje žloutnutí PC). [3] Zjednodušené schéma tohoto procesu je uvedeno na obrázku 71.

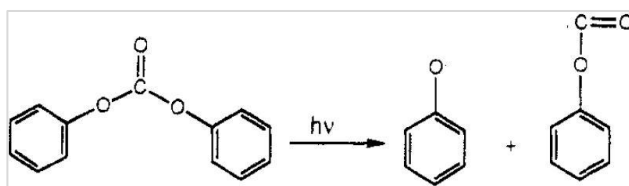


Obrázek 71: Zjednodušené schéma reakce difenylkarbonátu s fotonem. (upraveno) [3]

Oxodegradace v UV může u polykarbonátu probíhat dvěma mechanismy. Buď dojde pouze k přeskupení řetězců za vzniku tzv. *foto-Fries* struktur (Obrázek 72), nebo k roztržení řetězce v místě excitovaného karbonylu za vzniku acylu a fenoxylradikálu (Obrázek 73). Produkty fotooxidace jsou u obou mechanismů stejné (Příloha J na straně 92). [27]



Obrázek 72: Vznik foto-Fries struktur z difenylkarbonátu. [27]



Obrázek 73: Roztržení molekuly difenylkarbonátu. [27]

Hlavními produkty fotooxidace difenylkarbonátu jsou fenoly a fenylsalicyláty, ze kterých vznikají 2,2'-dihydroxybenzofenony, případně z pravděpodobného meziprojektu 4,4'-dihydroxybenzofenony (který ale nemůže vzniknout při oxidaci dianu). [27] Všechny tyto sloučeniny jsou uvedeny ve schématu v Příloze J (strana 92).

Při fotooxidaci polykarbonátu se na základě chování difenylkarbonátu jako modelové sloučeniny předpokládá vznik fenylsalicylových, potažmo dihydroxybenzofenonových struktur na koncích řetězců. [27]

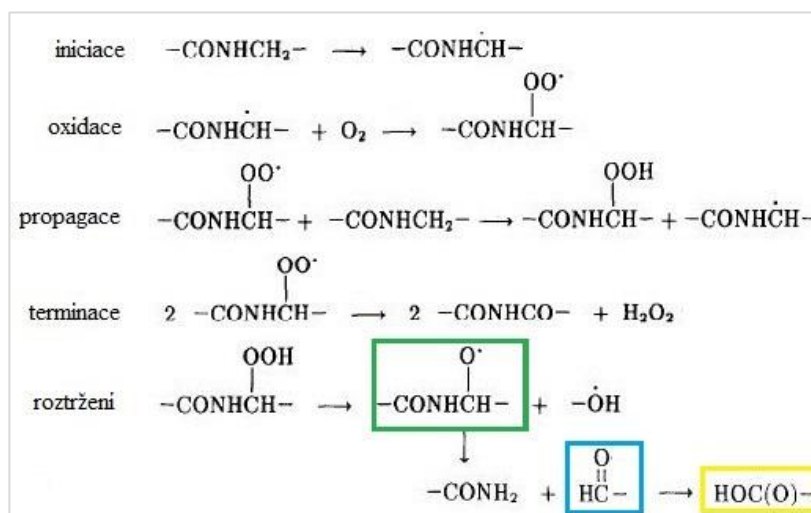
Stabilizace tenkých vrstev PC je obtížná, protože nedosahují dostatečné efektivní hloubky pro účinnou funkci absorbéru. [3]

3.8 Polyamidy

Základní funkční skupinou charakterizující polyamidy je amidová vazba $-\text{CO}-\text{NH}-$, která vzniká polymerací cyklických laktámů (PA 6), polykondenzací dikarboxylových kyselin a diaminů (PA 66) nebo dichloridů aromatických kyselin a diaminů (aramidy), polykondenzací ω -aminokarboxylových kyselin (PA 11). Množství amidových vazeb ovlivňuje tvorbu vodíkových můstků a tím i další vlastnosti (teplotu skelného přechodu, teplotu tání, krystalickou strukturu, vysokou tvrdost, houževnatost, odolnost proti oděru). PA mají i výborné elektrické vlastnosti, protože poměrně hodně nasakují vodu (dle poměru množství amidových a metylenových skupin), proto se u nich nekumuluje elektrostatický náboj. Vlhkost má však nezanedbatelný vliv na mechanické zpracování podobně jako u PS.

[1]

V průběhu oxidace polyamidů probíhají reakce uvedené na obrázku 74. Jedná se o iniciaci (vznik prvotního radikálu absorpcí fotonu), oxidaci tohoto radikálu kyslíkem, dále propagaci a terminaci (při které vzniká i peroxid vodíku H_2O_2). V průběhu větvení vzniká alkoxylový radikál (označen zeleně), který se rozpadá za vzniku amidu a aldehydu (modře), jenž se okamžitě oxiduje na kyselinu (žlutě). [28]



Obrázek 74: Schéma reakcí probíhajících při oxidaci PA. [28]
(upraveno)

3.8.1 Alifatické polyamidy

Oxidace alifatických PA závisí na hustotě amorfní fáze a krystalinitě. Obvykle se tyto PA stabilizují přidávkem měďnatých solí (do koncentrace 50 ppm) v kombinaci s jodidy nebo bromidy (a jsou nejlepší volbou při dlouhodobém vystavení PA teplotám nad 150°C). HALS způsobují žloutnutí. Na rozdíl od nich fenolické antioxidanty polymer stabilizují; měly by se

přidávat ještě před koncem polykondenzace. V kombinaci s fosfity výhodně stabilizují polymer při teplotách dlouhodobě nižších než 150°C. [3] Shrnutí vlastností používaných antioxidantů je uvedeno v Tabulce 3.

Tabulka 3: Porovnání antioxidačních stabilizátorů používaných pro lineární PA. [3]

(upraveno)

| Stabilizátor | Výhody | Nevýhody |
|------------------------------------|---|--|
| směs $\text{Cu}^{2+} / \text{I}^-$ | <ul style="list-style-type: none"> - efektivní při nízkých koncentracích - přispívá k LTTS při teplotách nad 150°C | <ul style="list-style-type: none"> - špatná difúze systémem - vymývání při kontaktu s vodou nebo rozpouštědly - může způsobovat žloutnutí |
| HALS | <ul style="list-style-type: none"> - přispívají k LTTS | <ul style="list-style-type: none"> - vysoké koncentrace - žloutnutí |
| fenoly | <ul style="list-style-type: none"> - přispívají k LTTS - zachovávají barvu - můžou se přidat v průběhu kondenzace - v kopolymerech nereagují s ostatními polymery | |

Absorpce UV záření u alifatických polyamidů je způsobena přítomnými nečistotami. [3] Hydroperoxydy (obvykle v α -pozici k dusíku [3]) mají velmi nízkou stabilitu (rozkládají se prakticky v okamžiku vzniku). Nemohou proto dosáhnout kritické koncentrace (např. u PA 6 je při 120°C maximální dosažitelná koncentrace hydroperoxidů 7 mmol/l, u téhož polymeru při 140°C je to 20 mmol/l). [29] Neinicují tudíž oxidační reakce, místo toho je vazba k řetězci rozštěpena za vzniku imidu a vody. Hlavními produkty oxidace jsou imidy, aldehydy, hydroperoxydy, karboxylové kyseliny, voda nebo oxid uhelnatý. K roztržení řetězce může dojít hydrolyzou imidových skupin nebo přímou fotolýzou zářením do 340 nm. [3]

3.8.2 Aromatické polyamidy

Do skupiny aromatických polyamidů patří poly(1,3-fenylen isoftalamid) (obchodním názvem *Nomex*) nebo poly(1,4-fenylen tereftalamid) (obch. názvem *Kevlar*). [30]

Přídavek antioxidantů k aromatickým PA není z důvodu jejich dobré tepelné stability nutný (použití HALS a fenolů je neefektivní). [3]

Aromatické polyamidy velmi silně absorbují záření o vlnových délkách 290 – 400 nm. Bez přístupu kyslíku dochází k výraznějšímu žloutnutí a síťovacím reakcím. [3]

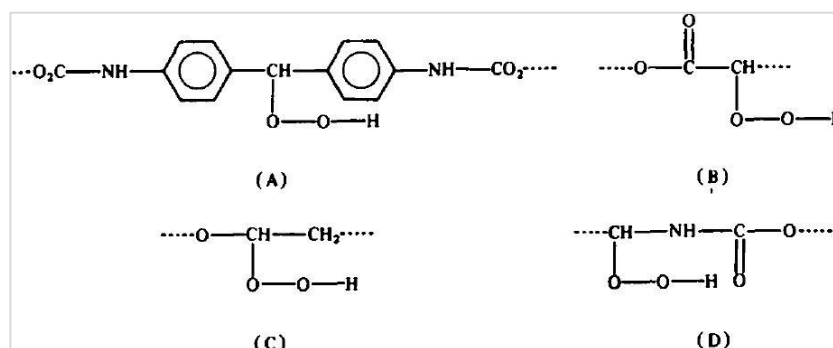
3.9 Polyuretany

Polyuretany (estery kyseliny karbamové), charakterizované uretanovou vazbou $-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-$, vznikají reakcí polyisokyanátů s polyalkoholy (které lze připravit ve formě alifatických polyesterů – polyadipát, polykaprolakton; nebo polyetherů – polytetrahydrofuran, polypropylenoxid). [3] Různými kombinacemi výchozích sloučenin lze získat produkty s pestrými vlastnostmi. Vzhledem k faktu, že isokyanáty velmi ochotně reagují s různými aktivními vodíkovými atomy, můžeme v polyuretanech najít mnoho dalších funkčních skupin. [1] Jejich přehled je pro názornost uveden v Příloze K na straně 93.

Přibližně 50 % vyráběných polyuretanů se spotřebuje na lehké pěny, 30 % na tvrdé pěny, ze zbytku se vyrábí lepidla, pojiva pro nátěrové hmoty nebo licí pryskyřice. [1]

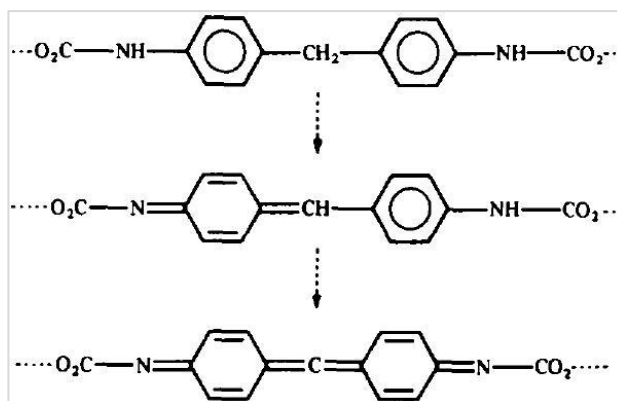
Stabilita vůči působení kyslíku se odvíjí především od struktury použitého alkoholu. V průběhu výroby PU se uvolňuje velké množství tepla (reakce isokyanátu s alkoholem je silně exotermní), které katalyzuje přeměnu metylenových skupin vicinálních ke kyslíku na peroxidické (vzniklý polymer má pak nádech do žluta až hněda, při teplotách nad 170°C se může dokonce sám vznítit). [3]

Fotodegradace PU vyrobených z aromatických diisokyanátů (např. MDI – 4,4'-difenylmetan-diisokyanát) je pozorována i při vlnových délkách záření 335 – 410 nm a je silně ovlivněna zbytky katalyzátorů (organocínitité sloučeniny) a jiných nečistot. Absorpce záření uretanovou skupinou vede k jejímu roztržení (mezi $\text{N}-\text{C}$ a $\text{C}-\text{O}$ v pozicích α vzhledem ke karbonylu). [3] Ke vzniku radikálů dochází na všech vodík nesoucích uhlících v α -pozicích vůči benzenovým jádrům (struktura A), esterovým (B) nebo etherovým (C) skupinám a karbamátům (D). [32] Různé typy vzniklých hydroperoxidů jsou uvedeny na obrázku 75.



Obrázek 75: Vznik různých typů hydroperoxidů v PU. [32]

Žloutnutí je způsobeno aminoskupinami [3] nebo chinonimidy (Obrázek 76) vznikajícími při světelně iniciované oxidaci [32] a objevuje se i bez přítomnosti kyslíku. [3]



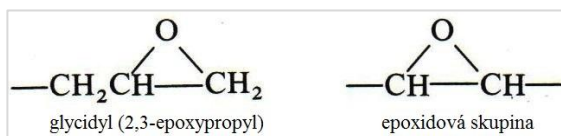
Obrázek 76: Schéma vzniku mono- a dichinonimidů v aromatických polyuretanech. [32]

U PU z alifatických diisokyanátů (např. HDI – 1,6-hexametylendiisokyanát) dochází ke žloutnutí v menší míře, protože v nich nejsou přítomné funkční skupiny, jež by absorbovaly záření nad 400 nm. [3]

Jako stabilizátory fotodegradace lze u polyuretanů použít různé druhy pigmentů, přičemž nejlepších účinků dosahuje bílý oxid zinečnatý ZnO (především v intervalu 240 – 380 nm). Mezi další používané sloučeniny patří 1,4-dihydroxybenzofenony (jako UV absorbéry), (*o*-hydroxyfenyl)benzotriazoly, organonikelnaté cheláty (jako quencher) nebo HALS (jako scavengery i absorbéry). [32]

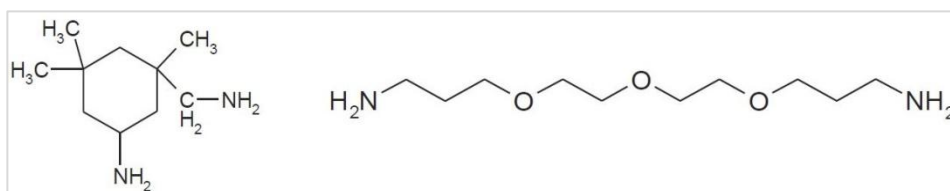
3.10 Epoxidové pryskyřice

Epoxidové pryskyřice jsou sloučeniny obsahující v molekule oxiranové (epoxidové) skupiny, které jsou velmi reaktivní a slouží k síťování těchto pryskyřic. Dělí se na dvě základní skupiny: pryskyřice glycidilového typu (základní surovinou je epichlorhydrin) a epoxidového typu (základní surovinou jsou nenasycené sloučeniny, které byly epoxidovány). [1] Základní strukturální jednotky jsou uvedeny na obrázku 77.



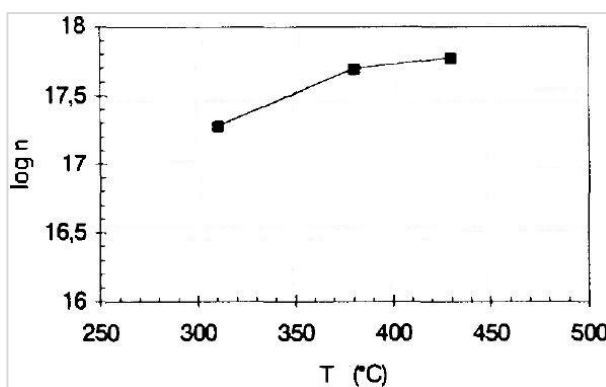
Obrázek 77: Dvě možné základní strukturální jednotky epoxidových pryskyřic. [1]

Vytvrzené (sesíťované) pryskyřice jsou termosety s výbornými mechanickými (pevnost v tahu 3 MPa) a elektrickými vlastnostmi. Jako tvrdidla se používají cykloalifatické (např. IPDA isoforondiamin) nebo lineární alifatické (např. TTDA trioxa-tridekandiamin) diaminy. [33] Vytvrzené EP se využívají se jako lamináty, lakařské pryskyřice, lepidla, zalévací a lisovací hmoty. [1]



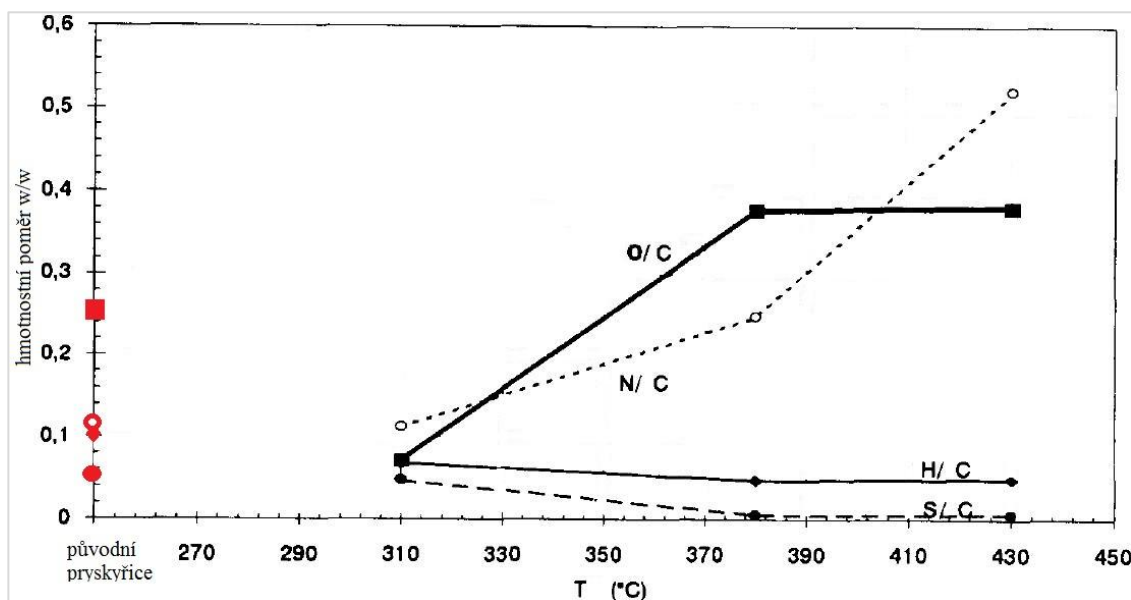
Obrázek 78: Struktura IPDA a TTDA. [33]

Při vysokých teplotách se u vytvrzených EP zvyšuje koncentrace volných radikálů [34] v důsledku rozkladu hydroperoxidů [33] až do 380°C. Do 430°C je jejich koncentrace přibližně stabilní, tudíž dochází současně ke štěpení řetězců. [34] Graf 8 znázorňuje nárůst koncentrace radikálů v závislosti na rostoucí teplotě.

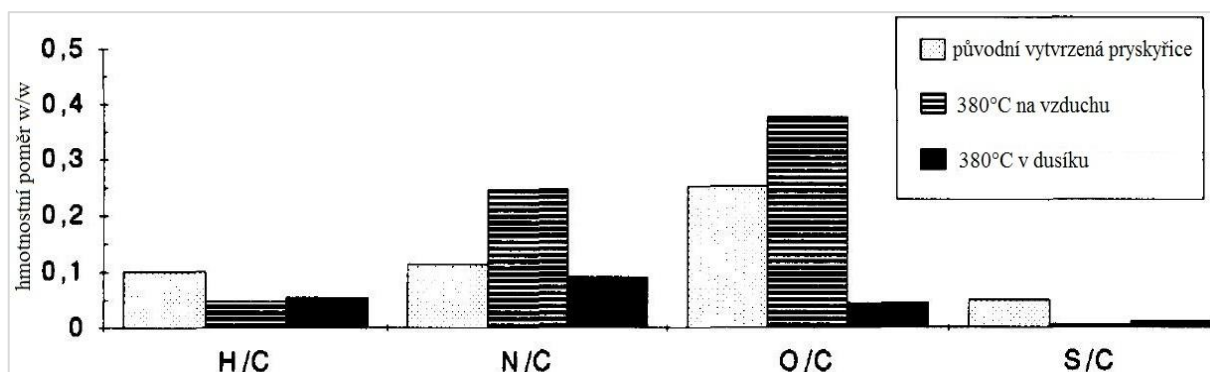


Graf 8: Koncentrace radikálů (n) jako logaritmická funkce rostoucí teploty. [34]

Do 310°C je mechanismus degradace vytvrzené EP totožný pro běžnou (O₂) i inertní (N₂) atmosféru. Po překročení této teploty začne vznikat oxid siřičitý SO₂ (to bylo dokázáno elementární analýzou). [34] Graf 9 zobrazuje prvkové složení pryskyřice v závislosti na rostoucí teplotě. Graf 10 pak ukazuje prvkové složení pryskyřice původní a studované při 380°C pod různými atmosférami.



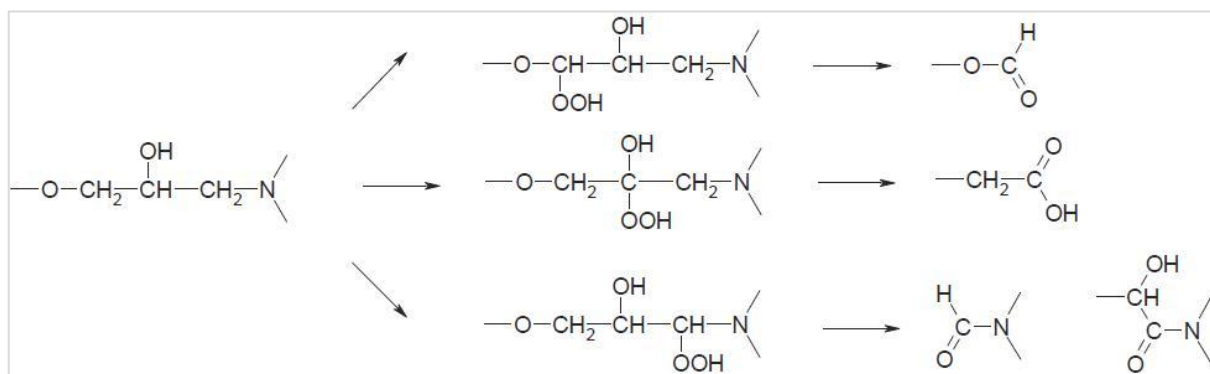
Graf 9: Hmotnostní poměry výskytu prvků v EP jako funkce rostoucí teploty. [34]
 Hodnoty původní pryskyřice jsou zvýrazněny červeně. (upraveno)



Graf 10: Elementární analýza složení EP původní a při 380°C pod různými atmosférami. [34]
 (upraveno)

Bylo dokázáno, že produkty termooxidace udržují EP termostabilní až do teploty 460°C. [34] Termooxidační chování se také odvíjí od použitého tvrdidla (cykloalifatické nebo lineární). Systémy s cykloalifatickým tvrdidlem (IPDA) se oxidují rychleji a dochází u nich ve větší míře k roztržení řetězců, zatímco u lineárních alifatických tvrdidel (TTDA) převládá síťování, přestože koncentrace reaktivních míst (CH₂ skupin v α-pozicích k dusíku) je v obou

systemech téměř shodná. Důvodem je přítomnost terciárních vodíků u IPDA, které způsobují jeho snazší reakci s radikály. [33]



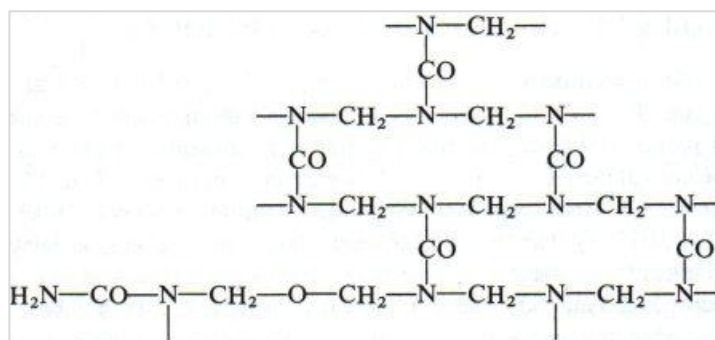
Obrázek 79: Tvorba oxidačních produktů ve vytvrzené EP. [33]

Působení slunečního záření vyvolává u EP síťování, roztržení řetězců (probíhající dle mechanismu Norrish I a Norrish II), žloutnutí a popraskání povrchu, může negativně ovlivnit i mechanické a elektrické vlastnosti. Žloutnutí je zapříčiněno fotooxidací fenoxylových strukturních jednotek a aromatických aminoskupin. [3] Schéma fotooxidace epoxidových pryskyřic je uvedeno v příloze L na straně 94.

Pro stabilizaci kusových výrobků se používají benzofenony a benzotriazoly. Pro tenké vrstvy se tyto stabilizátory nehodí, protože by musely být dávkovány ve vysokých koncentracích. Osvědčil se však epoxidovaný 2-hydroxybenzofenon, který se vyskytuje pouze v povrchové vrstvě, ale dostatečně chrání celý EP film. [3]

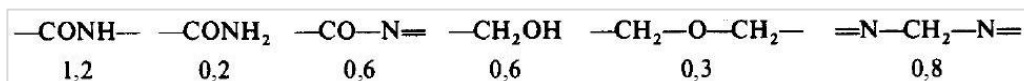
3.11 Močovinoformaldehydové pryskyřice

Močovinoformaldehydové pryskyřice se řadí do skupiny aminoplastů. Vyrábějí se reakcí močoviny s formaldehydem. Jednoduché schéma vytvrzené UF pryskyřice je uvedeno na obrázku 80. UF pryskyřice se používají především jako pojiva pro dřevěné výrobky (86 %), v menší míře jako lisovací hmoty, lakařské a slévárenské pryskyřice nebo pěny. [1]



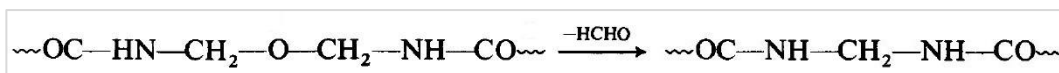
Obrázek 80: Struktura vytvrzené UF pryskyřice. [1]

Na obrázku 81 je uvedeno složení vzorové močovinoformaldehydové pryskyřice (v molech na 100 g vzorku).



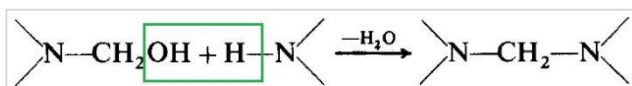
Obrázek 81: Vzorové složení UF pryskyřice. [35]

Termální degradace UF pryskyřic probíhá v rozmezí teplot 100 – 500°C ve čtyřech základních krocích. Do 125°C je úbytek hmotnosti pouze 5 %, dochází k odpaření vody a formaldehydu a přeměně metylen-etherových můstků na metylenové (Obrázek 82). [35]

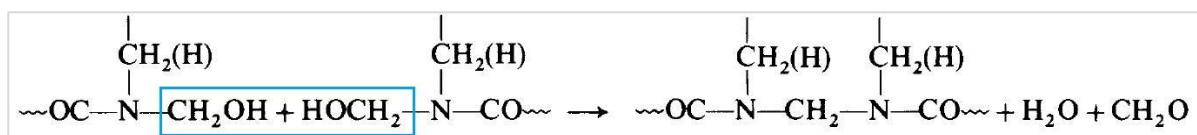


Obrázek 82: Tepelná degradace UF za uvolnění formaldehydu. [35]

Při zahřívání na 165°C dochází k síťování za uvolnění vody a sekundárního aminu (Obrázek 83) nebo vzniku derivátu močoviny s terciárním dusíkem. Sesíťování může také probíhat mezi metylolovými skupinami (modře orámované) za uvolnění vody a formaldehydu (Obrázek 84). [35]



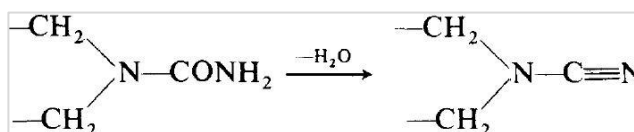
Obrázek 83: Tepelně iniciované síťování UF za eliminace vody. [35]



Obrázek 84: Kondenzace metylolových skupin. [35]

V tomtož kroku může současně docházet k uvolňování oxidu uhličitého parciální hydrolyzou sekundárních a terciárních amidových skupin vodou vzniklou již uvedeným způsobem. Amoniak nebyl mezi degradačními produkty detekován proto, že primární aminy nepodléhají hydrolyze z důvodu své nízké koncentrace v pryskyřici. [35]

Eliminací vody z močovinnové funkční skupiny vznikají substituované kyanamidy (Obrázek 85). Ať se nachází ve své nitrilové nebo isonitrilové formě, je to další prvek, který v pryskyřici zvyšuje absorpci UV záření. [35]



Obrázek 85: Eliminace vody z močoviny za vzniku substituovaného kyanamidu. [35]

Dalším zahříváním (do 260°C) se uvolňuje amoniak, trimethylamin, metan a oxid uhelnatý v důsledku roztržení vazby N–C a současně dochází k cyklizaci za vzniku termicky stabilních produktů. Hmotnost vzorku se snižuje o dalších 36 %. Při zahřívání nad 300°C se cyklické struktury zcela rozpadají. Celkový pokles hmotnosti v důsledku vzniku těkavých produktů je až 85 %. [35]

4. Závěr

Jak již bylo řečeno v úvodu, výrobky z polymerních materiálů podléhají stárnutí (nevratným změnám, které jsou způsobeny různými vlivy, mezi něž řadíme povětrnost, působení tepla nebo mechanické a elektrické působení prostředí, ve kterém se polymer v průběhu svého zpracování a konečného užití nachází). Působením těchto faktorů dochází ke zhoršení užitných vlastností polymeru, ať již štěpením nebo větvením řetězců, migrací nebo difúzí nízkomolekulárních látek či změnou krystalické struktury.

Jen málokteré polymery jsou stabilní vůči současnému působení kyslíku a UV záření nebo vysokých teplot. Probíhající foto- a termooxidace způsobují nevratné změny v mechanických vlastnostech, což výrazně ovlivňuje užité vlastnosti. Abychom si bez obav mohli koupit auto, za okno postavit květináč s muškáty nebo na dvorek plastový zahradní nábytek, aniž bychom se museli obávat důsledků degradace použitých polymerů, je nutné tyto polymery vhodným způsobem stabilizovat.

V této rešeršní práci jsem v prvních dvou kapitolách uvedla přehled základních typů antioxidantů a světelných stabilizátorů, které se v současné době nejvíce používají. Ve třetí nejrozsáhlejší části jsem se detailněji věnovala stabilizaci vybraných celosvětově významných polymerů. Uvedla jsem principy degradačních mechanismů a zmínila i konkrétní postupy a sloučeniny používané k jejich stabilizaci.

5. Použitá literatura

- [1] MLEZIVA, J., J. ŠŇUPÁREK. *Polymery – výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Brno: Sobotáles, 2006. ISBN 80-85920-72-7.
- [2] MASTERBATCH VERBAND. *Farb- und Additive-Masterbatches in der Praxis*. Frankfurt am Main: Verband der Mineralfarbenindustrie e.V., © 2006.
- [3] ZWEIFEL, H., MAIER, R. D., M. SCHILLER. *Plastics Additives Handbook*. Munich: Hanser Publications, 2009. ISBN 978-1-56990-430-5.
- [4] GIJSMAN, P. A Review on the Mechanism of Action and Applicability of Hindered Amine Stabilizers. *Polymer Degradation and Stability* **145**, 2–10. Elsevier Science Publishers 2017.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/S0141391017301350/1-s2.0-S0141391017301350-main.pdf?_tid=735bf7c3-9661-4ed0-a6f4-fd72172d6702&acdnat=1521886787_6cc2407d2635e5d09d862fd463bd613e
- [5] WILES, D.M., D.J. CARLSSON. *Photostabilisation Mechanisms in Polymers: A Review*. *Polymer Degradation and Stability* **3**, 61–72. Elsevier Science Publishers 1980.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/0141391080900087/1-s2.0-0141391080900087-main.pdf?_tid=37eb34df-1c37-4e50-87c1-4ebdbd31a1e7&acdnat=1521886980_83491ef8454aae9baaf81470326f2854
- [6] MALÍK, J., LIGNER, G., L. ÁVÁR. Polymer bound HALS – expectations and possibilities. *Polymer Degradation and Stability* **60**, 205–213. Elsevier Science Publishers 1998.
dostupné online z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391097000827>
- [7] GIJSMAN, P., HENNEKENES, J., D. TUMMERS. The Mechanism of Action of Hindered Amine Light Stabilizers. *Polymer Degradation and Stability* **39**, 225–233. Elsevier Science Publishers 1993.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/0141391093900995/1-s2.0-0141391093900995-main.pdf?_tid=ed6c14b4-9b7c-46b5-a1f6-f9fc16580c3c&acdnat=1521887070_67007f9ce21cc85bcc54636ed1312ccd
- [8] DESAI, S.M., PANDEY J.K., R.P. SINGH. A Novel Photoadditive for Polyolefin Stabilisation: Hindered Amine Light Stabilizer. *Macromolecular Symposia* **169**, 121–128. WILEY-VCH Verlag GmbH. Weinheim. 2001.
dostupné online z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/1521-3900%28200105%29169%3A1%3C121%3A%3AAID-MASY121%3E3.0.CO%3B2-H>
- [9a] VÖRÖS, F. Kam kráčí evropský plastikářský průmysl – výroba plastů. *Technický týdeník*. Copyright © Business Media CZ, s.r.o. 2. 5. 2016
dostupné online z: https://www.technickytydenik.cz/rubriky/archiv/kam-kraci-evropsky-plastikarsky-prumysl-vyroba-plastu_35206.html

- [9b] University of York. Centre for Industry Education Collaboration, York, UK.
Copyright © 2016.
dostupné online z: <http://www.essentialchemicalindustry.org/polymers/polymers-an-overview.html>
- [10] GUGUMUS, F. Advances in the Stabilisation of Polyolefins. *Polymer Degradation and Stability* **24**, 289–302. Elsevier Science Publishers 1989.
dostupné online z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0141391089900396>
- [11] MALÍK, J., TUAN, D.Q., E. ŠPIRK. Lifetime Prediction for HALS-stabilized LDPE and PP. *Polymer Degradation and Stability* **47**, 1–8. Elsevier Science Publishers 1994.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/014139109400098S/1-s2.0-014139109400098S-main.pdf?_tid=d900d51b-06fa-41d4-8e7d-972a77bb284a&acdnat=1521887271_4ac70e91dfe3cc50071aed2f3a1e3480
- [12] SYNPO, a.s. Závěrečná zpráva o řešení projektu v programu TIP ev.č. projektu FR-TI 2/338. Stabilizátory chemicky vázané na polymery. Pardubice ® 2014.
- [13] PODEŠVA, J., J. KOVÁŘOVÁ. Možnosti přípravy makromolekulárních antidigradantů pro polymery. *Chemické listy* 104, 1034–1039. ÚMCH AV ČR. 2010.
- [14] NÁDVORNÍKOVÁ, Z., ZÁRYBNICKÁ, L., M. VEČEŘA. UV stabilizátory chemicky vázané na polymery. Pardubice, 2013. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek.
- [15] LEE, K.T., GODDARD, J.M., J.H. HOTCHKISS. Plasma Modification of Polyolefin Surfaces. *Packaging Technology and Science* **22**, 139–150. J. Wiley & Sons, Ltd. 2009.
dostupné online z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pts.829>
- [16] ZÁRYBNICKÁ, L. Antidegradanty kovalentně vázané na polystyren a polyetylen. Pardubice, 2013. Diplomová práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko-technologická, Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek.
- [17] ANACHKOV, M.P., RAKOVSKY, S.K., D.M. SHOPOV. Study of the Ozone Degradation of Polybutadiene, Polyisoprene and Polychloroprene in Solution. *Polymer Degradation and Stability* **10**, 25–42. Elsevier Science Publishers 1985.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/0141391085900187/1-s2.0-0141391085900187-main.pdf?_tid=6592f5d2-718a-40ea-aaec-dd8909fdcf2e&acdnat=1522684180_bc4af76fb268c0c13f0406212406a89d
- [18] SIKKEMA, K., CROSS, G.S., HANNER, M.J., D.B. PRIDDY. Photo-degradable polystyrene Part I: Enhancing the photo-degradability of PS by the addition of photosenzitizers. *Polymer Degradation and Stability* **38**, 113–118. Elsevier Science Publishers 1992.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/014139109290003N/1-s2.0-014139109290003N-main.pdf?_tid=d2a87f1d-3ced-4761-bfcc-aed2de75cfe6&acdnat=1522684314_456193c1d39107ffe37b8776ac8b22e2

- [19] SIKKEMA, K., HANNER, M.J., BRENNAN, D.J., SMITH, P.B., D.B. PRIDDY.
Photo-degradable polystyrene Part II: Styrene-co-vinyl ketones. *Polymer Degradation and Stability* **38**, 119–124. Elsevier Science Publishers 1992.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/0141391092900040/1-s2.0-0141391092900040-main.pdf?_tid=f4e5522c-a17e-4eb7-9ed6-1a92c7a5028f&acdnt=1522684378_0cbe5e4164f1b07e5fc9c49e65739a21
- [20] LUCAS, P.C., R.S. PORTER. Autoinhibition in Polystyrene Photo-oxidation. *Polymer Degradation and Stability* **26**, 203–208. Elsevier Science Publishers 1989.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/0141391089900736/1-s2.0-0141391089900736-main.pdf?_tid=a99a2678-8f9c-456a-8246-dd64cc8838ce&acdnt=1522684490_c6dc1ce1f33c1e3034d52f38a2bab6a2
- [21] GHAFAR, A., SCOTT, A., G. SCOTT. Initiation Processes in Photodegradation of High Impact Polystyrene–II. *European Polymer Journal* **13**, 83–88. Pergamon Press 1977.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/0014305777901422/1-s2.0-0014305777901422-main.pdf?_tid=c1a377a2-4889-4a4f-9bf2-f34f5c1596d1&acdnt=1522684600_7ee1d955f368f8e67fb24a4437eb183a
- [22] GEUSKENS, G., P. BASTIN. Photo-oxidation of Polymers: Part VI–Influence of Thermal Oxidation on the Photo-oxidative Stability of a Styrene-Acrylonitrile Copolymer. *Polymer Degradation and Stability* **4**, 111–121. Elsevier Science Publishers 1982.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/0141391082900337/1-s2.0-0141391082900337-main.pdf?_tid=72b3d066-2479-4b2c-a1eb-bc7ad469f07b&acdnt=1522685004_704f75749e01699ddaeeed17e5dc20dba
- [23] TIGANIS, B.E., BURN, L.S., DAVIS, P., A.J. HILL. Thermal degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene (ABS) blends. *Polymer Degradation and Stability* **76**, 425–434. Elsevier Science Publishers 2002.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/S0141391002000459/1-s2.0-S0141391002000459-main.pdf?_tid=de94bb54-ea71-4fcb-9138-06ca16cdfb2a&acdnt=1522685133_0d323b4cf9eeb7c86f302c92953035ef
- [24] YOUSIF, E., A. HASAN. Photostabilization of poly(vinyl chloride) – Still on the run (Review Article). *Journal of Taibah University for Science* **9**, 421–448. Elsevier Science Publishers 2015.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/S1658365514000880/1-s2.0-S1658365514000880-main.pdf?_tid=320ebbd2-ca90-4ee8-a01b-98f71179dba1&acdnt=1522685284_44dea3182ffd2e82a50681f5575b17e7
- [25] MAILHOT, B., J.-L. GARDETTE. Mechanism of thermolysis, thermooxidation and photooxidation of polyacrylonitrile. *Polymer Degradation and Stability* **44**, 223–235. Elsevier Science Publishers 1994.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/0141391094901678/1-s2.0-0141391094901678-main.pdf?_tid=00353a9a-cfca-470f-9531-265f4dc406f8&acdnt=1523290890_5741e7558aaa50dc6db93959fde8bb48

- [26] ROMAO, W. et al. Poly(ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms. *Polymer Degradation and Stability* **94**, 1849–1859. Elsevier Science Publishers 2009.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/S0141391009001943/1-s2.0-S0141391009001943-main.pdf?_tid=beb4b7af-a636-40e4-919b-c2494a586fe1&acdnat=1523709932_90f87ae2ed2741dc29679c6459b6860a
- [27] PANKASEM, S., KUCZYNSKI, J., J.K. THOMAS. Photochemistry and Photodegradation of Polycarbonate. *Macromolecules* **27**, 3773–3781. American Chemical Society 1994.
dostupné online z: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ma00092a016>
- [28] LÁNSKÁ, B. Stabilization of polyamides–I. The efficiency of antioxidants in PA 6. *Polymer Degradation and Stability* **53**, 89–98. Elsevier Science Publishers 1996.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/0141391096000742/1-s2.0-0141391096000742-main.pdf?_tid=1dbf1d62-01b1-4264-9006-86cbe7fa0997&acdnat=1523290979_ea06b456a2fc4da32648db046ef80f75
- [29] RICHAUD, E. et al. Review: Auto-oxidation of aliphatic polyamides. *Polymer Degradation and Stability* **98**, 1929–1939. Elsevier Science Publishers 2013.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/S0141391013001237/1-s2.0-S0141391013001237-main.pdf?_tid=3870a52a-a8b5-4211-8a08-b2d46da68dbf&acdnat=1523710136_c2316f3bd772cc4fa630ceb114960462
- [30] BROADBELT, L.J., DZIENNIK, S., M.T. KLEIN. Thermal stability and degradation of aromatic polyamides. 1. Pyrolysis and hydrolysis pathways, kinetics and mechanisms of N-phenylbenzamide. *Polymer Degradation and Stability* **44**, 137–146. Elsevier Science Publishers 1994.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/0141391094901570/1-s2.0-0141391094901570-main.pdf?_tid=67770250-1d03-4793-8d0d-e539af807754&acdnat=1523710258_66000feeb0ae6d69cbf019ce701386b5
- [31] ŠŇUPÁREK, J. Makromolekulární chemie. Skripta. Univerzita Pardubice. Fakulta chemicko-technologická. Pardubice 2014.
- [32] THAPLIYAL, B.P., R.CHANDRA. Advances in photodegradation and stabilization of polyurethanes. *Prog.Polym.Sci.* **15**, 735–750. Pergamon Press 1990.
dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/007967009090010X/1-s2.0-007967009090010X-main.pdf?_tid=d2449f99-2acc-48a7-b6c2-9bdaf95b7248&acdnat=1523291054_d56d719971b2ba7ddb0a7c2e7cfc633e
- [33] ERNAULT, E., RICHAUD, E., B. FAYOLLE. Thermal oxidation of epoxies: Influence of diamine hardener. *Polymer Degradation and Stability* **134**, 76–86. Elsevier Science Publishers 2016.
dostupné online z https://ac.els-cdn.com/S014139101630297X/1-s2.0-S014139101630297X-main.pdf?_tid=021b2b1e-e02b-40af-b696-510bf98aab14&acdnat=1523710451_108aa49abf428c0594384d36f669ef23

[34] ROSE, N. et al. Thermal oxidative degradation of an epoxy resin. *Polymer Degradation and Stability* **42**, 307–316. Elsevier Science Publishers 1993.

dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/0141391093902269/1-s2.0-0141391093902269-main.pdf?_tid=e1a8182f-7bd3-441a-aa57-85ac30753fb8&acdnat=1523710812_11e071a3d654967e8b91d8f1ed5451e1

[35] CAMINO, G., OPERTI, L., L. TROSSARELLI. Mechanism of Thermal Degradation of Urea-Folmaldehyde Polycondensates. *Polymer Degradation and Stability* **5**, 161–172. Elsevier Science Publishers 1983.

dostupné online z: https://ac.els-cdn.com/0141391083900071/1-s2.0-0141391083900071-main.pdf?_tid=ba95b0cf-1712-4ae9-a95b-4ed506abb2e8&acdnat=1523710886_ab2aa4dab9c0ad53765605591d14c6b4

6. Seznam ilustrací, grafů, tabulek a příloh

SEZNAM ILUSTRACÍ

| | |
|---|----|
| Obrázek 1: Dopad působení atmosférických vlivů na polymery. [2] | 11 |
| Obrázek 2: Reakce nenasyčeného řetězce s ozonem za vzniku 1,2,3-trioxolanu. [1] | 13 |
| Obrázek 3: Příklady funkčních skupin, na kterých probíhá oxidace řetězce. [1] | 14 |
| Obrázek 4: Příklady dalších terminačních reakcí. [1] | 15 |
| Obrázek 5: Struktura 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu. [1] | 16 |
| Obrázek 6: Základní princip působení HALS. [4] | 16 |
| Obrázek 7: Fenyl-2-naftylamin jako příklad HALS. [1] | 17 |
| Obrázek 8: Schéma působení hydroxylaminů. [3] | 17 |
| Obrázek 9: Reakce, ve kterých figurují donory H-íontů. [3] | 18 |
| Obrázek 10: Reakce aromatického aminu s peroxoradikálem. [3] | 18 |
| Obrázek 11: Reakce stericky stíněného fenolu s peroxoradikálem. [3] | 18 |
| Obrázek 12: 2,6-di-terc.butyl-4-methylfenol jako příklad stericky stíněného fenolu. [1] | 18 |
| Obrázek 13: Reakce fosfitu s hydroperoxidem. [1] | 19 |
| Obrázek 14: Schéma reakce thioetheru s hydroperoxidem. [1] | 19 |
| Obrázek 15: Rozklad hydroperoxidů iniciovaný kovovým iontem. [3] | 20 |
| Obrázek 16: Komplex deaktivátoru kovu s měďnatým iontem. [3] | 20 |
| Obrázek 17: Dianilid kyseliny šťavelové jako příklad deaktivátoru kovu. [1] | 20 |
| Obrázek 18: Schéma vzniku a zániku hydroxyradikálů. [5] | 21 |
| Obrázek 19: Obecný průběh štěpení řetězce. [5] | 22 |
| Obrázek 20: Schéma fotooxidace obecné makromolekuly. [5] | 23 |
| Obrázek 21: Přesmyk vodíku u 2-hydroxybenzofenonu po absorpci záření. [3] | 24 |
| Obrázek 22: Struktura 2(2'-hydroxyfenyl)benzotriolu. [3] | 25 |
| Obrázek 23: Schéma působení quencherů. [3] | 25 |
| Obrázek 24: Dibutyldithiokarbamat niklu. [1] | 26 |
| Obrázek 25: Vznik nitroxylového radikálu z HALS. [4] | 26 |
| Obrázek 26: Schéma molekuly HALS-1. [6] | 27 |
| Obrázek 27: Schéma molekuly HALS-4. [4] | 27 |
| Obrázek 28: Schéma Denisovova cyklu. [4] | 28 |
| Obrázek 29: Reakce probíhající v Denisovově cyklu. [7] | 28 |
| Obrázek 30: Kompetitivní reakce alkyly s nitroxidem a alkyly s kyslíkem. [4] | 28 |
| Obrázek 31: Reakce typu Norrish I. [3] | 34 |

| | |
|---|----|
| Obrázek 32: Reakce typu Norrish II. [3] | 34 |
| Obrázek 33: Vznik singletového kyslíku a jeho následné reakce. [3] | 35 |
| Obrázek 34: Vznik hydroperoxidů u polypropylenu. [3]..... | 35 |
| Obrázek 35: β -scission u polypropylenu. [3]..... | 36 |
| Obrázek 36: Reakce alkoxy/hydroxy radikálu s vodíkem. [7] | 38 |
| Obrázek 37: Roztržení alkoxyradikálu za vzniku ketonu nebo aldehydu. [7] | 38 |
| Obrázek 38: Norrish I u polyetylenu. [7]..... | 38 |
| Obrázek 39: Norrish II u polyetylenu. [7] | 38 |
| Obrázek 40: Srovnání postupů přípravy makromolekulárních antidegradantů. [14] | 40 |
| Obrázek 41: Struktura běžného vulkanizovaného kaučuku (měkká pryž). [1]..... | 41 |
| Obrázek 42: 2-merkaptobenzothiazol jako příklad urychlovače. [1]..... | 41 |
| Obrázek 43: Reakce singletového kyslíku s dvojnou vazbou. [3] | 42 |
| Obrázek 44: Vznik cyklických peroxidů (upraveno). [1] | 42 |
| Obrázek 45: Reakce s peroxoradikálem za vzniku epoxidu. [3] | 42 |
| Obrázek 46: Rozdělení styrenových plastů. [1]..... | 44 |
| Obrázek 47: Schéma reakcí způsobených přítomností aromatického ketonu v polystyrenu. [3] | 44 |
| Obrázek 48: Rozpad hydroperoxidů za současného roztržení řetězce polymeru. [1]..... | 45 |
| Obrázek 49: Reakce benzofenonu s polystyrenem (PS–H). [18] | 46 |
| Obrázek 50: Rozštěpení benzoinu zářením a následná reakce s polystyrenem (PS–H). [18] .. | 46 |
| Obrázek 51: Kopolymer styrenu a vinylketonu. [19] | 47 |
| Obrázek 52: Průběh oxidace styrenových jednotek zakončený rozštěpením řetězce. [22] | 50 |
| Obrázek 53: Cyklické struktury akrylonitrilových jednotek způsobující žloutnutí. [22] | 51 |
| Obrázek 54: Acidobazická rovnováha mezi HALS a fenolem. [22] | 52 |
| Obrázek 55: Vybrané produkty krátkého větvení PVC. [24] | 54 |
| Obrázek 56: Vznik polyenového radikálu. (upraveno) [24] | 55 |
| Obrázek 57: Vznik peroxoradikálu a následně peroxidického můstku. (upraveno) [24] | 55 |
| Obrázek 58: Dehydrochlorace polyvinylchloridu. (upraveno) [24] | 55 |
| Obrázek 59: UV stabilizátory pro PVC (2-hydroxybenzofenon, 2,2-dihydroxybenzofenon, hydroxyfenylbenzotriazol). [1] | 56 |
| Obrázek 60: Struktura Schiffovy báze založená na 1,3,4-thiodiazolu. [24] | 56 |
| Obrázek 61: Příklad diorganocíníčitého komplexu. [24]..... | 56 |
| Obrázek 62: Struktura cyklizovaného PAN – polyimin. [25] | 57 |

| | |
|--|----|
| Obrázek 63: Tautomerní rovnováha iminu na iminenamin. [25] | 57 |
| Obrázek 64: Přesmyk δ -laktonu na imid. [25]..... | 57 |
| Obrázek 65: Vybrané funkční skupiny vzniklé termooxidací PAN. [25]..... | 58 |
| Obrázek 66: Sekundární (nahore) a polyiminové (dole) radikály vzniklé fotooxidací PAN. [25]..... | 58 |
| Obrázek 67: Termooxidace diethylenglykolu přítomného v PET. [26] | 59 |
| Obrázek 68: Norrish I a Norrish II u PET. [5]..... | 60 |
| Obrázek 69: Vznik mono- a dihydroxyperoxidů v PET. [3] | 60 |
| Obrázek 70: Struktura bisfenolu A a polykarbonátu. (upraveno) [1]..... | 61 |
| Obrázek 71: Zjednodušené schéma reakce difenylkarbonátu s fotonem. (upraveno) [3]..... | 61 |
| Obrázek 72: Vznik foto-Fries struktur z difenylkarbonátu. [27] | 62 |
| Obrázek 73: Roztržení molekuly difenylkarbonátu. [27] | 62 |
| Obrázek 74: Schéma reakcí probíhajících při oxidaci PA. [28] | 63 |
| Obrázek 75: Vznik různých typů hydroperoxidů v PU. [32]..... | 65 |
| Obrázek 76: Schéma vzniku mono- a dichinonimidů v aromatických polyuretanech. [32]..... | 66 |
| Obrázek 77: Dvě možné základní strukturní jednotky epoxidových pryskyřic. [1]..... | 67 |
| Obrázek 78: Struktura IPDA a TTDA. [33] | 67 |
| Obrázek 79: Tvorba oxidačních produktů ve vytvrzené EP. [33] | 69 |
| Obrázek 80: Struktura vytvrzené UF pryskyřice. [1] | 70 |
| Obrázek 81: Vzorové složení UF pryskyřice. [35]..... | 70 |
| Obrázek 82: Tepelná degradace UF za uvolnění formaldehydu. [35]..... | 70 |
| Obrázek 83: Tepelně iniciované síťování UF za eliminace vody. [35] | 70 |
| Obrázek 84: Kondenzace metylolových skupin. [35]..... | 71 |
| Obrázek 85: Eliminace vody z močoviny za vzniku substituovaného kyanamidu. [35]..... | 71 |

SEZNAM GRAFŮ

| | |
|---|----|
| Graf 1: Produkce PE, PP, PVC, PS a PET v Evropě v roce 2014. [9a]..... | 30 |
| Graf 2: Produkce PE, PP, PVC, PS a PET v České republice v roce 2014. [9a]..... | 31 |
| Graf 3: Produkce PE a PP ve světě, Asii, Severní Americe, Evropě a Německu v roce 2014. [9a]..... | 31 |
| Graf 4: Produkce vybraných polymerů ve světě a v Evropě v roce 2014. [9b]..... | 32 |
| Graf 5: Teoretický model závislosti počátku degradace na koncentraci HALS-1. [11]..... | 39 |
| Graf 6: Pokles pevnosti tahu σ [MPa] s časem [min] při zpracování při 160°C. [22]..... | 51 |
| Graf 7: Pokles pevnosti v tahu [%] s časem [h] při použití různých druhů antioxidantů. [22] | 52 |
| Graf 8: Koncentrace radikálů (n) jako logaritmická funkce rostoucí teploty. [34] | 67 |
| Graf 9: Hmotnostní poměry výskytu prvků v EP jako funkce rostoucí teploty. [34]..... | 68 |
| Graf 10: Elementární analýza složení EP původní a při 380°C pod různými atmosférami. [34] | 68 |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| Tabulka 1: Výhody a nevýhody přidavku antioxidantů do různých fází výroby HIPS. [3] | 48 |
| Tabulka 2: Výhody a nevýhody použití konkrétních primárních antioxidantů pro HIPS. [3] | 49 |
| Tabulka 3: Porovnání antioxidačních stabilizátorů používaných pro lineární PA. [3]..... | 64 |

SEZNAM PŘÍLOH

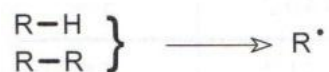
| | |
|---|----|
| Příloha A: Obecné schéma autooxidace. [3]..... | 83 |
| Příloha B: Reakce nitroxylového radikálu. [3] | 84 |
| Příloha C: Graf energie dopadajícího záření vlnové délky 297,5 nm pro různé zeměpisné šířky v průběhu roku. [3] | 85 |
| Příloha D: Graf energie dopadajícího záření vlnové délky 312,5 nm pro různé zeměpisné šířky v průběhu roku. [3] | 86 |
| Příloha E: Iniciační reakce fotooxidace způsobená plyny. [3] | 87 |
| Příloha F: Schéma oxidace polypropylenu. [1] | 88 |
| Příloha G: Účinnost vybraných stabilizátorů vzhledem ke zbývající pevnosti v tahu u pásek z polypropylenu. [3]..... | 89 |
| Příloha H: Reakce nenasycené vazby s ozonem a schéma následných reakcí. [17]..... | 90 |
| Příloha I: Souhrnné schéma fotooxidace polyvinylchloridu. [24] | 91 |
| Příloha J: Porovnání mechanismů oxidace polykarbonátu. [27] | 92 |
| Příloha K: Reakce isokyanátové funkční skupiny. [31] | 93 |
| Příloha L: Schéma fotooxidace epoxidových pryskyřic. [3] | 94 |

Příloha A: Obecné schéma autooxidace. [3]

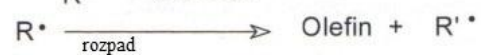
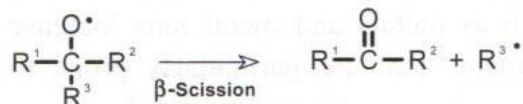
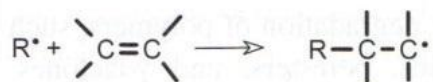
R označuje molekulu polymeru

(upraveno)

Iniciace:



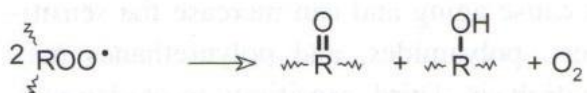
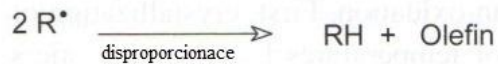
Propagace:



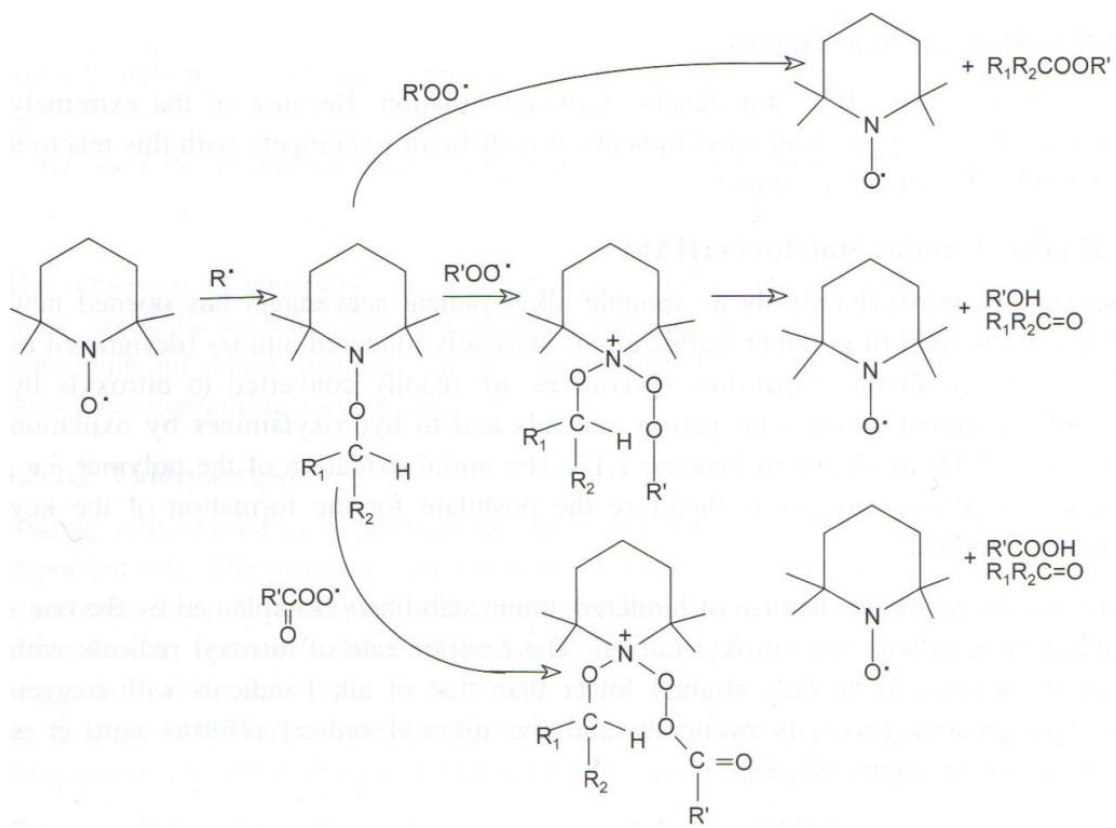
Roztržení řetězce na dva radikály



Terminace:

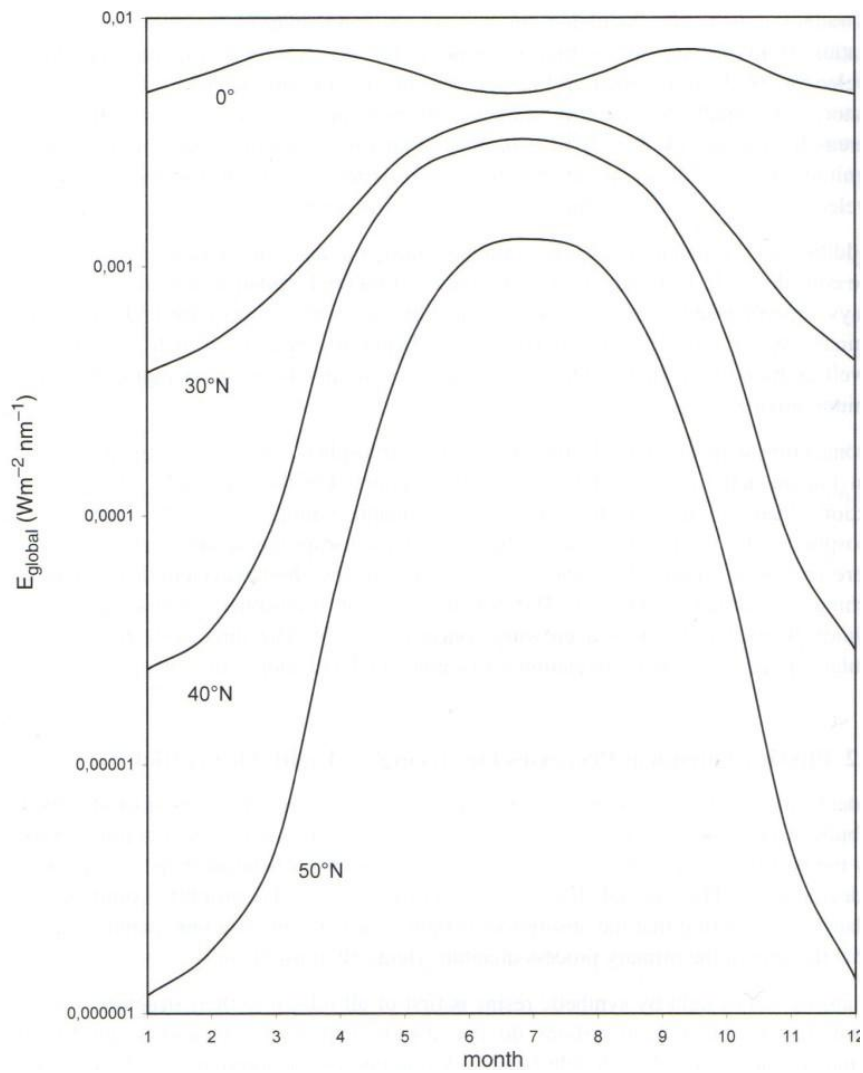


Příloha B: Reakce nitroxylového radikálu. [3]



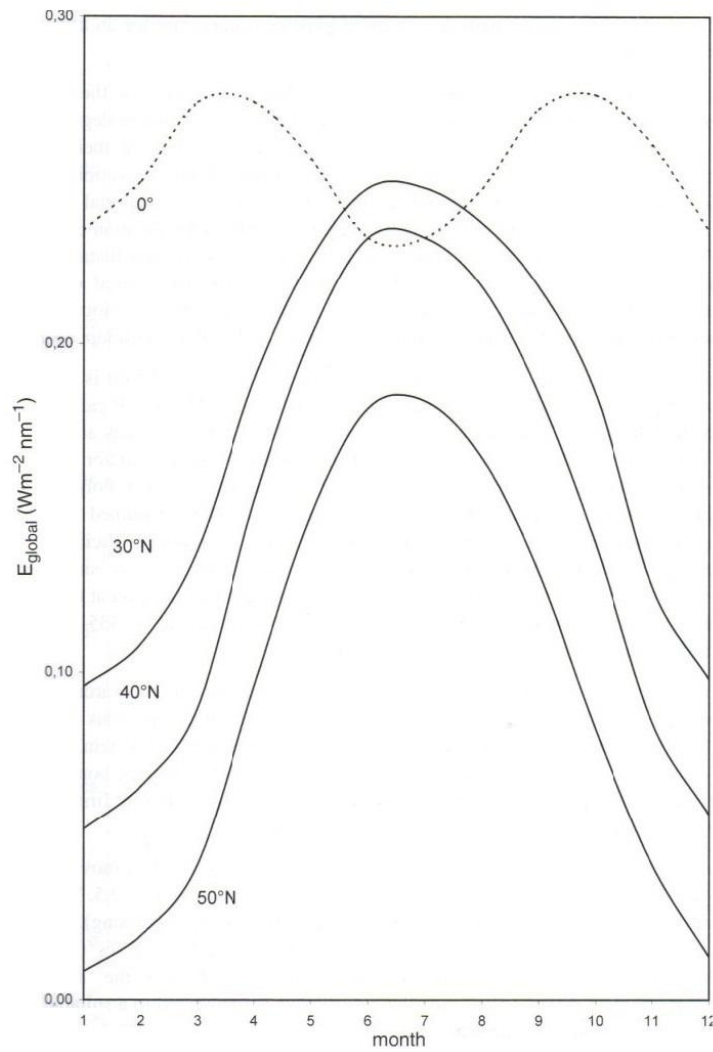
Příloha C: Graf energie dopadajícího záření vlnové délky 297,5 nm pro různé zeměpisné šířky v průběhu roku. [3]

vysvětlivky: 0°N rovník; 30°N severní Afrika, Florida; 40°N Španělsko, jini Itálie; 50°N střední Evropa



Příloha D: Graf energie dopadajícího záření vlnové délky 312,5 nm pro různé zeměpisné šířky v průběhu roku. [3]

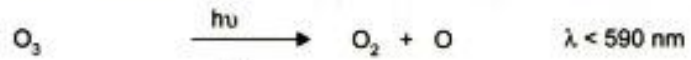
vysvětlivky: 0°N rovník; 30°N severní Afrika, Florida; 40°N Španělsko, jižní Itálie; 50°N střední Evropa



Příloha E: Iniciační reakce fotooxidace způsobená plyny. [3]

(upraveno)

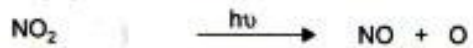
Primární fotolytické reakce



Iniciace oxidace polymeru



Propagační reakce



Celková reakce

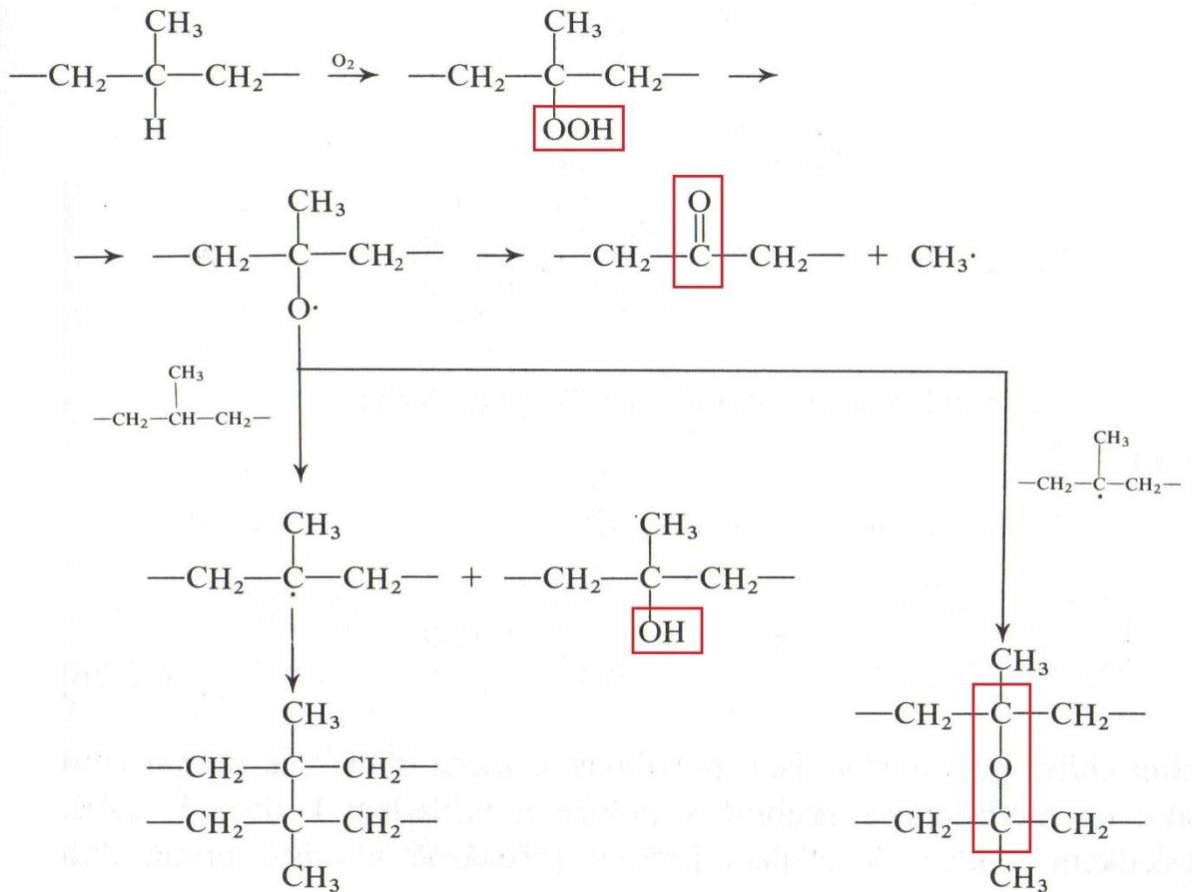


Příloha F: Schéma oxidace polypropylenu. [1]

(upraveno)

první reakce znázorňuje vznik hydroperoxidu (atak kyslíku na terciární uhlík)

červeně jsou orámovány funkční skupiny s navázaným kyslíkem (hydroperoxid, karbonyl, hydroxyl, etherový můstek)



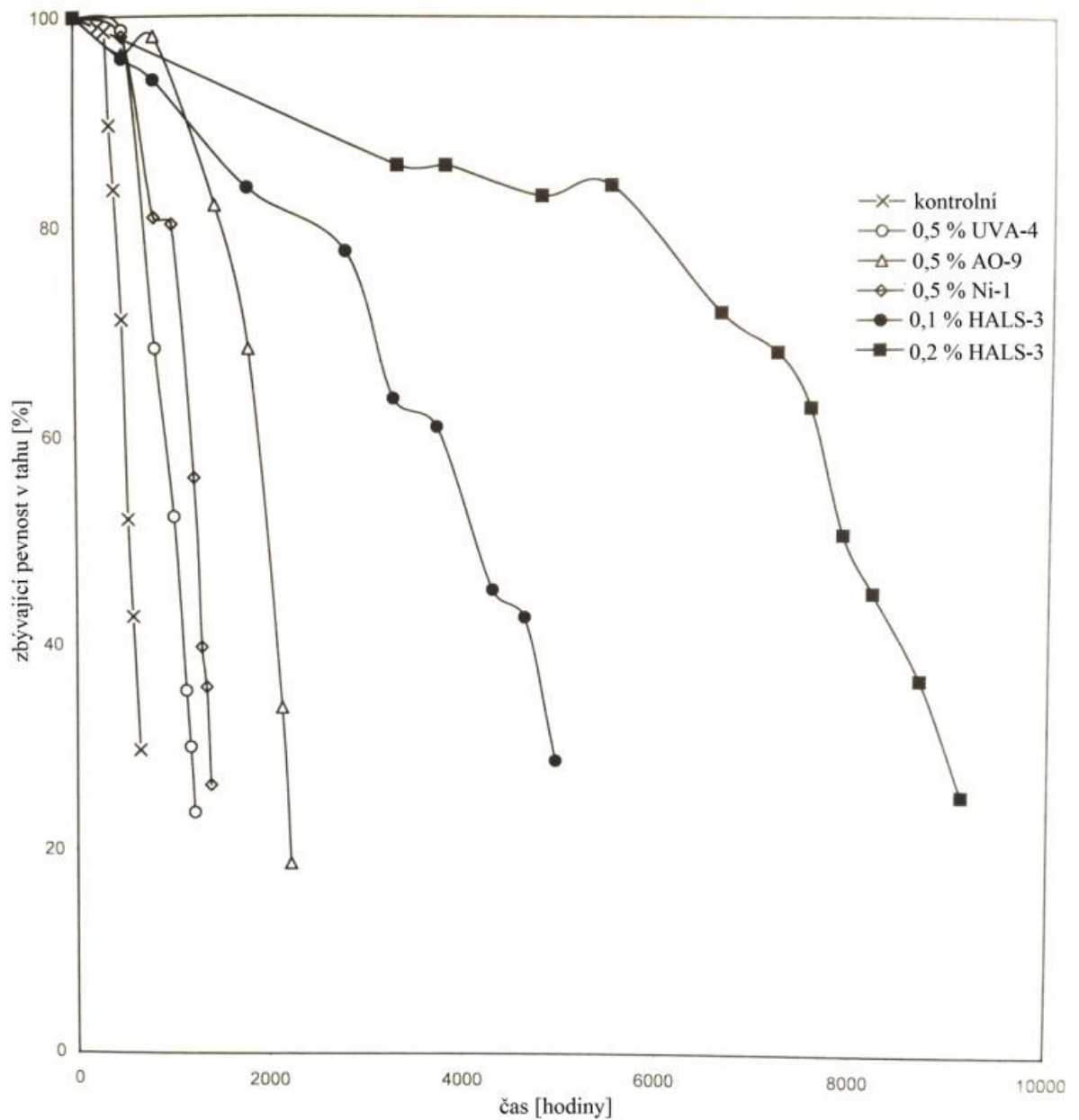
Příloha G: Účinnost vybraných stabilizátorů vzhledem ke zbývající pevnosti v tahu u pásek z polypropylenu. [3]

(upraveno)

parametry pokusu: PP páska o tloušťce 50 μm (jednotlivé použité stabilizátory jsou vypsány v legendě)

testováno v Xenotest 1200

kontrolní vzorek byl stabilizován 0,1 % stearátem vápenatým + 0,05 % AO-18 + 0,05 % PS-2



Příloha H: Reakce nenasyčené vazby s ozonem a schéma následných reakcí. [17]

(upraveno)

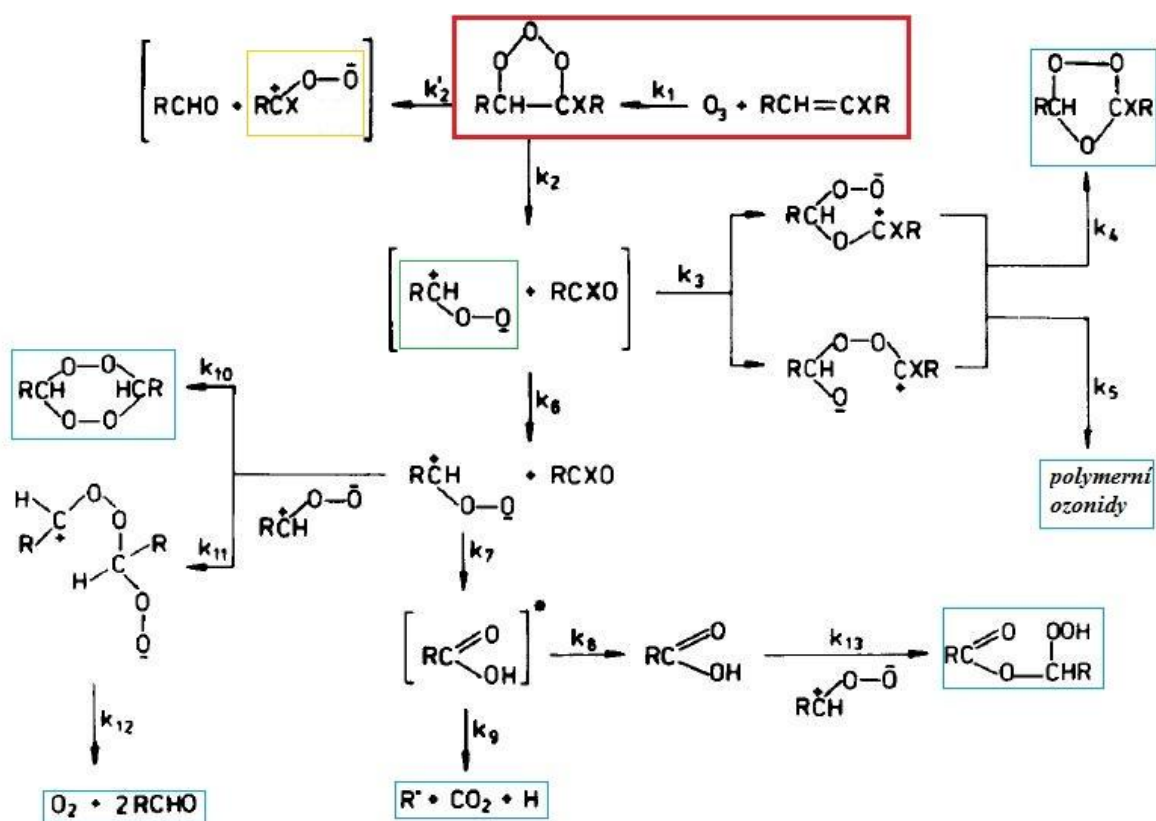
červeně je označena základní reakce (viz Obrázek 2 na straně 13)

modře jsou orámovány významné produkty

zeleně je označen zwitteriont (jeho izomerizace na kyselinu je považována za příčinu degradace makromolekuly)

žlutě je označen jiný typ vznikajícího zwitteriontu

X = H, Cl, CH₃



Příloha I: Souhrnné schéma fotooxidace polyvinylchloridu. [24]

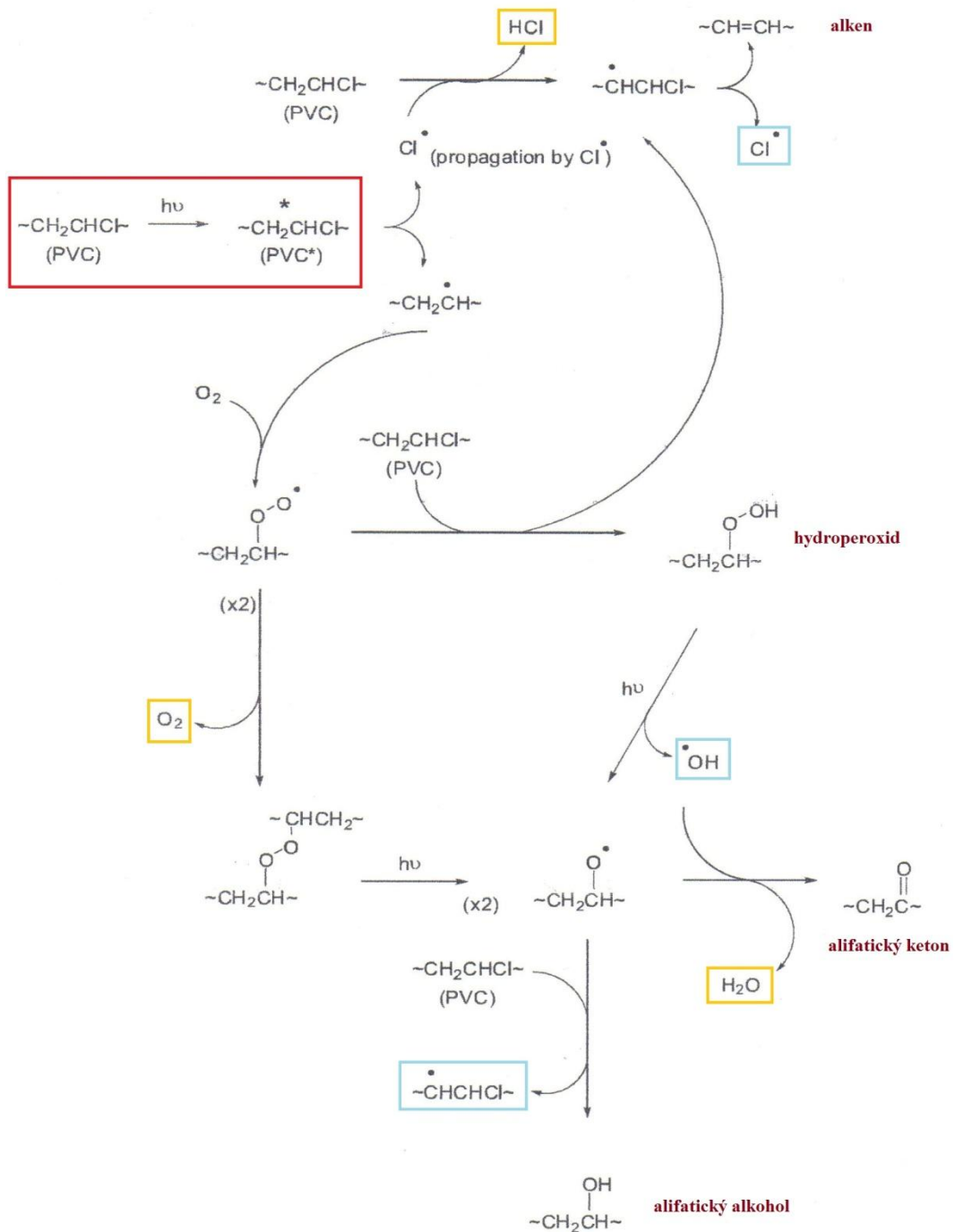
(upraveno)

červeně je označena iniciační reakce

hnědě jsou označeny produkty fotooxidace (vzniklé funkční skupiny – dvojná vazba, hydroperoxid, keton, alkohol)

modře jsou označeny radikálové produkty fotooxidace ($\text{Cl}\cdot$, $\cdot\text{OH}$, ...)

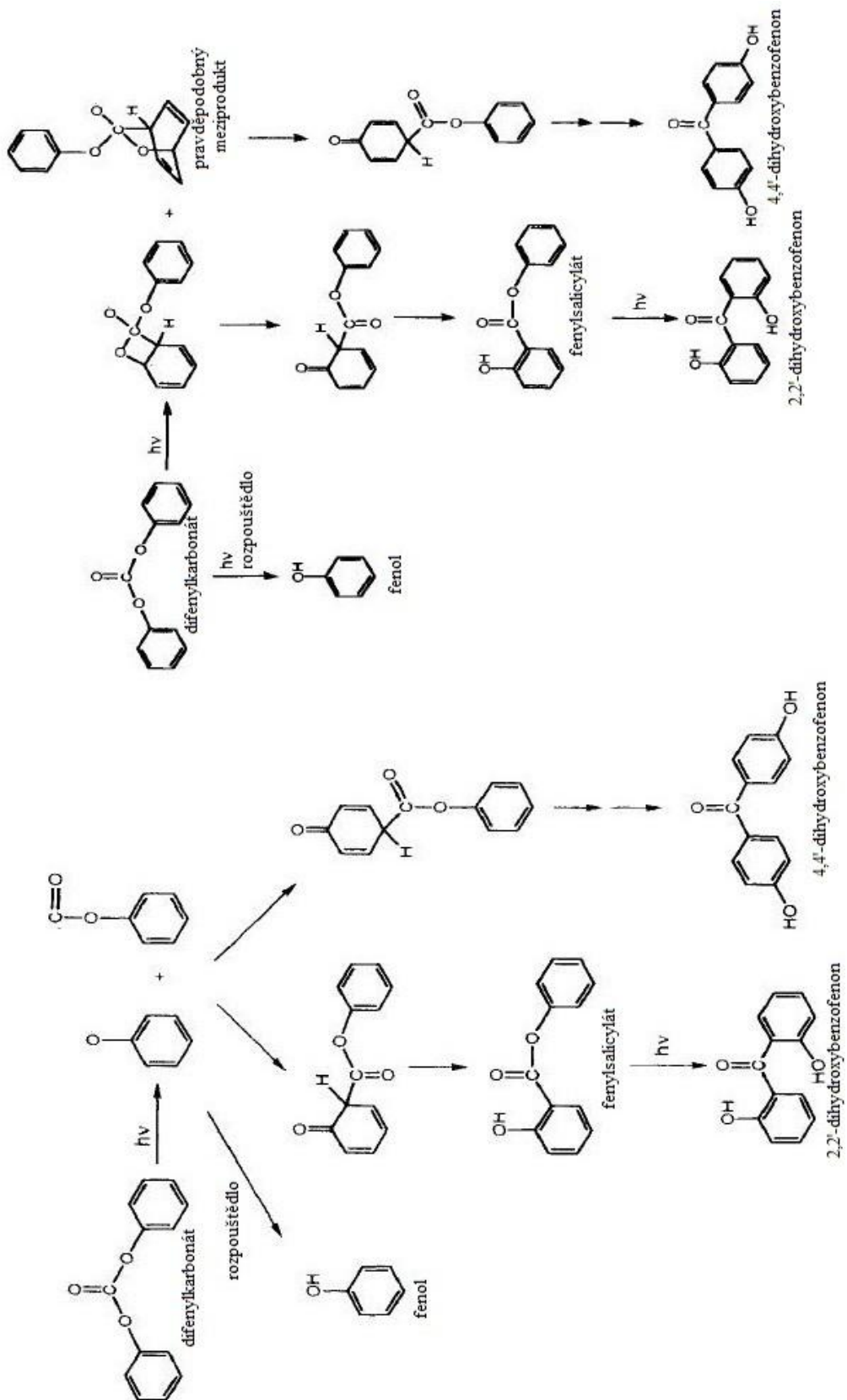
žlutě jsou označeny nízkomolekulární produkty (HCl , O_2 , H_2O)



Příloha J: Porovnání mechanismů oxidace polykarbonátu. [27]

(upraveno)

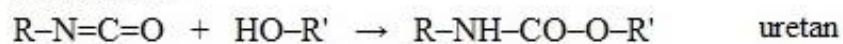
klasická oxidace vlevo, foto-Fries přeskupení vpravo



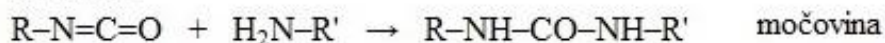
Příloha K: Reakce isokyanátové funkční skupiny. [31]

(upraveno)

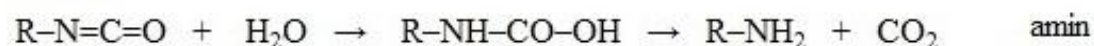
s alkoholem



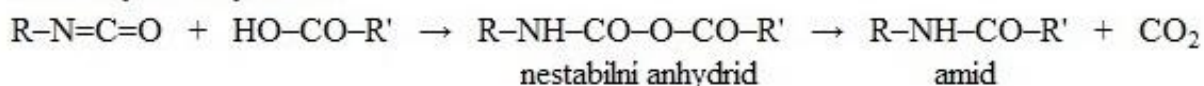
s aminem



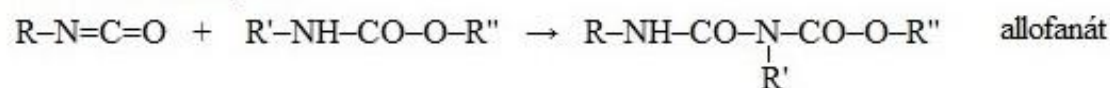
s vodou



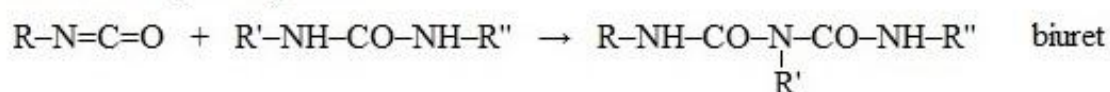
s karboxylovou kyselinou



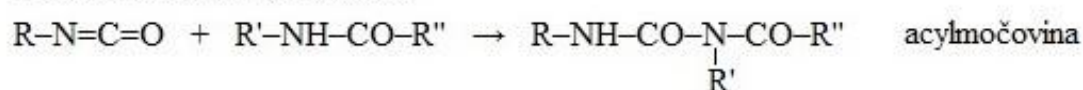
s uretanovou skupinou



s močovinovými skupinami



s amidy karboxylových kyselin



Příloha L: Schéma fotooxidace epoxidových pryskyřic. [3]

(upraveno)

