

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Diplomová práce

2020

Bc. Tomáš Němec

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Studium vlivu UV expozice na vybrané polymery s různou stabilizací

Bc. Tomáš Němec

Diplomová práce

2020

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2019/2020

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Tomáš Němec**
Osobní číslo: **C18467**
Studijní program: **N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Technologie výroby a zpracování polymerů**
Téma práce: **Studium vlivu UV expozice na vybrané polymery s různou stabilizací**
Zadávací katedra: **Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek**

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na téma degradace polymerů vůči působení povětrnostních vlivů na polymery při jejich venkovní expozici. Zaměřte se na vybrané polymery. Prostudujte rovněž aktuální možnosti stabilizace vybraných polymerů vůči zmíněným vlivům.
2. Připravte vzorky polymerů: Vysokohustotní Polyethylen, Homopolymer Polypropylenu, Polykarbonát, Polyakrylonitrilbutadienstyren, nestabilizované a stabilizované.
3. Polymery budou stabilizovány různými UV stabilizátory s různou koncentrací, tak aby odpovídala reálné stabilizaci pro místa s různou intenzitou slunečního svitu (sever, střed a jih Evropy).
4. Porovnejte účinnost UV stabilizátorů: Chimasorb 2020, Tinuvin 622 a Tinuvin 770.
5. Vzorky proměřte z hlediska mechanických a tepelných vlastností a sledujte průběh změn dostupnými analytickými metodami v průběhu expozice vůči UV záření v QUV panelu.
6. Na základě výsledků doporučte stabilizaci polymerů pro různá místa Evropy a výsledky konfrontujte s reálnými podmínkami.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Miroslav Večeřa, CSc.**
Ústav chemie a technologie makromolekulárních látek

Konzultanti diplomové práce: **Ing. Martin Vojtek**
Gabriel-Chemie Bohemia, s.r.o.
Ing. Václav Rohlík
Gabriel Chemie Bohemia s.r.o.

Datum zadání diplomové práce: **20. prosince 2019**

Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**

L.S.

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

Ing. David Veselý, Ph.D.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2020

Prohlašuji:

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

Byl jsem seznámen 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 20. 8. 2020

Bc. Tomáš Němec

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval vedoucímu práce, Ing. Miroslavu Večeřovi CSc., za vedení, cenné rady a konzultace při tvorbě této práce. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Luboši Prokůpkovi Dr. za pomoc a ochotu při měření na trhacím stroji, DMA a TMA. Velké poděkování patří Ing. Martinu Vojtkovi a Ing. Václavu Rohlíkovi ze společnosti Gabriel-Chemie Bohemia s.r.o., za cenné rady, poskytnutí a přípravu granulátu, měření barevnosti na spektrofotometru pro tuto práci. Dále bych rád poděkoval společnosti Radka spol s.r.o., konkrétně Petru Jiráskovi, za vystříknutí zkušebních těles. Dále bych chtěl rád poděkovat Ing. Vladimíru Špačkovi CSc. a společnosti Synpo a.s., za doexponování vzorků v QUV panelu a provedení měření pomocí DSC. Dále bych chtěl poděkovat Ing. Janu Honzíčkovi Ph.D. za změření FTIR spekter a paní laborantce Dagmar Pitthardové za pomoc při měření a zpříjemňování měření v laboratořích.

V neposlední bych chtěl poděkovat mé přítelkyni Karolíně, rodině, všem mým přátelům a kamarádům, za ohromnou podporu, pomoc a trpělivost při mém studiu na vysoké škole.

Anotace

Práce popisuje odolnost vybraných polymerů a účinnosti stabilizace vůči působení UV záření v různých časech expozice, kde čas expozice odpovídá určité oblasti na Světě. Teoretická část se věnuje popisu atmosférické degradace, jejího vlivu na polymerní materiály, mechanismům vlivu na polymerní materiály, a také vlivu UV stabilizace na odolnost vybraných polymerů.

Klíčová slova

Stárnutí polymerů, Povětrnost, UV záření, Degradace, Stabilizace

Title

Study of the effect of UV exposure on selected polymers with different stabilization

Annotation

This thesis describes the resistance of selected polymers and the effectiveness of stabilization against UV radiation at different times of exposure, where the time of exposure corresponds to a certain area in the world. The theoretical part is devoted to the description of atmospheric degradation, its influence on polymeric materials, mechanisms of influence on polymeric materials, and also the influence of UV stabilization on the resistance of selected polymers.

Key words

Polymer aging, weathering, UV irradiation, Degradation, Stabilization

Obsah

ÚVOD	18
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	19
1.1 Charakteristika polymerů	19
1.1.1 Struktura Polymerů.....	19
1.1.2 Skupenské a fyzikální stavy polymerů	20
1.1.3 Molekulová hmotnost	20
1.1.4 Teplota skelného přechodu T_g	22
1.2 Vybrané polymery	23
1.2.1 Polypropylen (PP).....	24
1.2.2 Polyethylen (PE).....	25
1.2.3 Akrylonitril-butadien-styren (ABS)	26
1.2.4 Polykarbonát (PC)	27
1.3 Povětrnost a její vliv na vybrané polymery	28
1.3.1 Sluneční záření	28
1.3.2 UV záření.....	30
1.3.3 Ozáření.....	30
1.3.4 Odolnost polymerních materiálů vůči UV záření.....	31
1.3.5 Fotodegradace.....	32
1.3.6 Degradace vybraných polymerů	33
1.3.7 Kyslík.....	37
1.3.8 Teplo.....	37
1.3.9 Vlhkost.....	37
1.4 Stabilizace polymerů vůči světelnému záření	37
1.4.1 Stéricky stíněné aminy (HALS – hindered amine light stabilizers)	
38	
1.5 Metody analýzy polymeru.....	40

1.5.1	DMA	40
1.5.2	TMA	41
1.5.3	DSC	41
1.5.4	IČ	42
1.5.5	Zkouška v tahu a v ohybu.....	44
1.5.6	Zkouška tvrdosti dle Brinella	44
1.5.7	Kolorimetrie.....	45
2.	Praktická část.....	48
2.1	Zadání praktické části.....	48
2.2	Úvod	48
2.3	Použité polymery.....	49
2.4	Metody analýzy vlastností vybraných polymerů.....	50
2.4.1	Mechanické zkoušky	50
2.5	Měření T_g , T_m a T_f	52
2.5.1	DMA.....	52
2.5.2	TMA	53
2.5.3	DSC	54
2.6	FTIR	54
2.7	Kolorimetrie	54
2.8	QUV Panel	56
3.	Výsledky.....	57
3.1	Výsledky LDPE.....	57
3.1.1	Tahová zkouška LDPE.....	57
3.1.2	Zkouška v ohybu LDPE	58
3.1.3	Hodnoty T_g a T_m pro LDPE	59
3.1.4	Měření tvrdosti LDPE dle Brinella	60
3.1.5	FTIR LDPE	61

3.1.6 Změna Barevnosti LDPE	62
3.2 PP	63
3.2.1 Tahová zkouška PP	63
3.2.2 Zkouška v ohybu PP	64
3.2.3 Hodnoty T_g a T_m pro PP	65
3.2.4 Měření tvrdosti PP dle Brinella	66
3.2.5 FTIR PP	67
3.2.6 Změna barevnosti PP	68
3.3 Výsledky ABS	68
3.3.1 Tahová zkouška ABS	68
3.3.2 Zkouška v ohybu ABS	69
3.3.3 Hodnoty T_g a T_f pro ABS	70
3.3.4 Měření tvrdosti ABS dle Brinella	71
3.3.5 FTIR ABS	72
3.3.6 Změna barevnosti ABS	73
3.4 Výsledky PC	73
3.4.1. Tahová zkouška PC	73
3.4.2 Zkouška v ohybu PC	74
3.4.3 Hodnoty T_g a T_f pro stabilizovaný a nestabilizovaný PC	75
3.4.4 Tvrdost PC dle Brinella	76
3.4.5 FTIR PC	77
3.4.6 Změna barevnosti PC	78
4 Diskuse výsledků	79
5 Závěr	89
6 Použitá Literatura	91
7 Přílohy	98

Seznam obrázků

Obrázek 1 - Typy kopolymerů [4]	19
Obrázek 2 – Vliv molekulové hmotnosti a polymeračního stupně na vlastnosti [9]	21
Obrázek 3 - Závislost modulu pružnosti na teplotě [10]	22
Obrázek 4 - Produkce polymerů dle průmyslového sektorů v roce 2015 [12].....	23
Obrázek 5 – Strukturní vzorec PP [13].....	24
Obrázek 6 - Strukturní vzorec PE [16]	25
Obrázek 7 - Strukturní vzorec ABS [17]	26
Obrázek 8 - Strukturní vzorec PC [20]	27
Obrázek 9 - Elektromagnetické spektrum [25].....	29
Obrázek 10 - Spektrum slunečního záření [26]	29
Obrázek 11 - Mapa s hodnotami v kLy pro různé oblasti na světě [33].....	31
Obrázek 12 - Mechanismus degradace PP [32]	33
Obrázek 13 - Mechanismus degradace PE [34].....	34
Obrázek 14 - Degradace PC mechanismem Foto-Fries [35]	35
Obrázek 15 – Degradace PC mechanismem Fotooxidace [35]	36
Obrázek 16 - Mechanismus degradace ABS, (a) v polybutadienové fázi, (b) v styren-akrylátové fázi [38]	37
Obrázek 17 – Strukturní vzorec 2,2,6,6-tetramethylpiperidin [40]	38
Obrázek 18 - Reakční schéma účinku HALS [39]	39
Obrázek 19 – Cyklické odstraňování volných radikálů [39]	40
Obrázek 20 - Ukázka vyhodnocení Tg z TMA křivky [44]	41
Obrázek 21 - Křivka DSC s popisem [42].....	42
Obrázek 22 - Princip ATR metody [47]	43
Obrázek 23 - Schéma vtlačení kuličky do tělíska [52]	45
Obrázek 24 - Reflexní spektrum pro červený objekt [55]	46
Obrázek 25 - a) popisuje 3D CIELAB prostor kde souřadnice L* je světlost, b) popisuje 2D CIELAB barevný prostor, kde C* je chroma (pestrost) a h* vyjadřuje odstín [56]	47
Obrázek 26 - Přístroj MTS-4/M pro měření zkoušek v tahu a v ohybu	51
Obrázek 27 - Tvrdoměr NEMESIS 9000	52
Obrázek 28 - DMA	53
Obrázek 29 - TMA.....	53

Obrázek 30 - DSC Q2000 [57]	54
Obrázek 31 - Spektrofotometr DataColor 600 [58]	55
Obrázek 32 - QUV panel [59].....	56
Obrázek 33 - FTIR spektra LDPE	61
Obrázek 34 – FTIR spektra PP	67
Obrázek 35 - FTIR spektra ABS.....	72
Obrázek 36 – FTIR spektra PC.....	77
Obrázek 37 - Graf znázorňující změnu modulu pružnosti nestabilizovaného a stabilizovaného LDPE při zkoušce v tahu, při době expozice 0, 687, 1000 hodin....	98
Obrázek 38 - Graf znázorňující změnu hodnot tvrdosti nestabilizovaného a stabilizovaného LDPE, při době expozice 0, 687, 1000 hodin	98
Obrázek 39 - Změna barvy nestabilizovaných vzorků LDPE vlivem doby expozice, kde: 1) Neexponován, 2) Exponován 687 h, 3) Exponován 1000 h	99
Obrázek 40 - Změny vzhledu LDPE po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 687 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponován 687 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponován 687 h, 5) Stabilizovaný 0,1 % Chimassorb exponován 687 h, 6) Stabilizovaný 0,2 % Chimassorb exponován 687 h.....	99
Obrázek 41 - Změny vzhledu LDPE po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 1000 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Chimassorb exponován 1000 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Chimassorb exponován 1000 h, 5) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponován 1000 h, 6) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponován 1000 h	100
Obrázek 42 - Graf znázorňující změnu modulu pružnosti nestabilizovaného a stabilizovaného PP při zkoušce v tahu, při době expozice 0, 687, 1000 hodin	100
Obrázek 43 - Graf znázorňující změnu hodnot tvrdosti nestabilizovaného a stabilizovaného PP, při době expozice 0, 687, 1000 hodin.....	101
Obrázek 44 - Změna barvy nestabilizovaných vzorků PP vlivem doby expozice, kde: 1) Neexponován, 2) Exponován 687 h, 3) Exponován 1000 h	101
Obrázek 45 - Změny vzhledu PP po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 687 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponován 687 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponován 687 h, 5) Stabilizovaný 0,1 % Chimassorb exponován 687 h, 6) Stabilizovaný 0,2 % Chimassorb exponován 687 h.....	102

Obrázek 46 - Změny vzhledu PP po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 1000 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Chimassorb exponován 1000 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Chimassorb exponován 1000 h, 5) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponován 1000 h, 6) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponován 1000 h	103
Obrázek 47 - Graf znázorňující změnu modulu pružnosti nestabilizovaného a stabilizovaného ABS při zkoušce v tahu, při době expozice 0, 687, 1000 hodin	104
Obrázek 48 - Graf znázorňující změnu hodnot tvrdosti nestabilizovaného a stabilizovaného ABS, při době expozice 0, 687, 1000 hodin	104
Obrázek 49 - Změna barvy nestabilizovaných vzorků ABS vlivem doby expozice, kde: 1) Neexponován, 2) Exponován 687 h, 3) Exponován 1000 h	105
Obrázek 50 - Změny vzhledu ABS po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 687 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponován 687 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponován 687 h	105
Obrázek 51 - Graf znázorňující změnu modulu pružnosti nestabilizovaného a stabilizovaného PC při zkoušce v tahu, při době expozice 0, 687, 1000 hodin.....	106
Obrázek 52 - Změny vzhledu ABS po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 1000 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponován 1000 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponován 1000 h	106
Obrázek 53 - Změna barvy nestabilizovaných vzorků PC vlivem doby expozice, kde: 1) Neexponován, 2) Exponován 687 h, 3) Exponován 1000 h	107
Obrázek 54 - Graf znázorňující změnu hodnot tvrdosti nestabilizovaného a stabilizovaného PC, při době expozice 0, 687, 1000 hodin	107
Obrázek 56 - Změny vzhledu PC po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 1000 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponován 1000 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponován 1000 h....	108
Obrázek 55 - Změny vzhledu PC po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 687 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponován 687 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponován 687 h	108

Seznam tabulek

Tabulka 1 - Fyzikální vlastnosti PP	24
Tabulka 2 - Vlastnosti PE [1,2,3,13]	26
Tabulka 3 - Vlastnosti ABS [2,18,19]	27
Tabulka 4 - Vlastnosti PC [2,3,23]	28
Tabulka 5 - Vlnové délky způsobující největší degradaci ve vybraných polymerech (*zaleží na čistotě, přípravě, složení a zpracování polymeru) [3,21].....	32
Tabulka 6 - Tahové vlastnosti nestabilizovaného a stabilizovaného LDPE v různých časech expozice.....	57
Tabulka 7 - Zkouška v ohybu nestabilizovaného a stabilizovaného LDPE v různých časech expozice.....	58
Tabulka 8 - Hodnoty T_g pro LDPE změřené pomocí DMA, konkrétně E' a E''	59
Tabulka 9 - Hodnota T_m změřená pomocí DSC a TMA	60
Tabulka 10 - Změna tvrdosti stabilizovaného a nestabilizovaného LDPE v závislosti na době expozice	60
Tabulka 11 - Hodnoty barevnosti LDPE	62
Tabulka 12 - Tahové vlastnosti nestabilizovaného a stabilizovaného PP v různých časech expozice.....	63
Tabulka 13 - Zkouška v ohybu nestabilizovaného a stabilizovaného PP v různých časech expozice.....	64
Tabulka 14 - Hodnoty T_g pro PP změřené pomocí DMA, konkrétně E' a E''	65
Tabulka 15 - Hodnota T_m změřená pomocí DSC a TMA	66
Tabulka 16 - Změna tvrdosti stabilizovaného a nestabilizovaného PP v závislosti na době expozice.....	66
Tabulka 17 - Hodnoty barevnosti PP	68
Tabulka 18 - Tahové vlastnosti nestabilizovaného a stabilizovaného ABS v různých časech expozice.....	68

Tabulka 19 - Zkouška v ohybu nestabilizovaného a stabilizovaného ABS v různých časech expozice.....	69
Tabulka 20 - Hodnoty T_g změřené pomocí DMA, konkrétně E' , E'' a $Tan \delta$	70
Tabulka 21 - Hodnota T_g změřená pomocí DSC	70
Tabulka 22 - Hodnoty T_f změřená pomocí DSC.....	70
Tabulka 23 - Změna tvrdosti stabilizovaného a nestabilizovaného PP v závislosti na době expozice.....	71

Seznam zkratek

T_g – Teplota skelného přechodu

T_m – Teplota tání

T_f – Teplota tečení

P – Polymerační stupeň

E – Modul pružnosti

PP – Polypropylen

PE – Polyethylen

ABS – Akrylonitril-butadien-Styren

PC – Polykarbonát

HALS – stéricky bráněné aminy (Hindered amine light stabilizers)

LDPE – Nízkohustotní polyethylen

MDPE – Polyethylen o střední hustotě

LLDPE – Lineární nízkohustotní polyethylen

UHMWPE – Polyethylen o vysoké molekulové hmotnosti

SAN – Styren-akrylonitril

DMA – Dynamicko-mechanická analýza

TMA – Termo-mechanická analýza

DSC – Diferenční skenovací kalorimetrie

IČ – Infračervené

FTIR – Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

E – modul pružnosti

E' – Elastický modul pružnosti

E'' – Ztrátový modul pružnosti

w – hmotnostní zlomek

E – Energie

h – Plancková konstanta

c – Rychlost světla ve vakuu

λ – vlnová délka

kLy – Kilolangley

HB – Tvrdost dle Brinnela

D – Průměr

d – Průměr kuličky

ΔE^* - Celková změna barevnosti

ÚVOD

Rozvoj syntetických polymerů ve 20. století byl na velikém vzestupu, což přineslo velké množství nových materiálů. Díky jejich různorodosti, ve vlastnostech a vzhledu, bylo a je možné polymerní materiály používat v různých odvětvích, jako je automobilový průmysl, barvy, laky, lepidla, ve stavebnictví, ve zdravotnictví, obalový materiál a také jako předměty denní potřeby. Po celá staletí i tisíciletí byla trvanlivost výrobku závislá na příslušných vlastnostech přírodních materiálů, jako je dřevo, kov, sklo a tak dále. Pro výběr vhodného materiálu pro danou aplikaci hrála velikou roli řada faktorů. Nejvíce však dostupnost příslušného materiálu, umění jej zpracovávat, vlastnosti a také jeho odolnost vůči povětrnostním vlivům.

Odolnost vůči povětrnostním vlivům a následná stabilizace je velice podstatnou součástí výběru polymeru pro danou aplikaci. V současné době je této problematice věnována velická pozornost.

Tato práce se zabývá odolností vybraných termoplastů vůči působení UV záření a následnou stabilizací UV stabilizátory pro vybrané oblasti na světě. V teoretické části byly popsány vlivy a mechanismy degradace polymerů, a metody použité pro zkoumání vlivu degradace.

1 TEORETICKÁ ČÁST

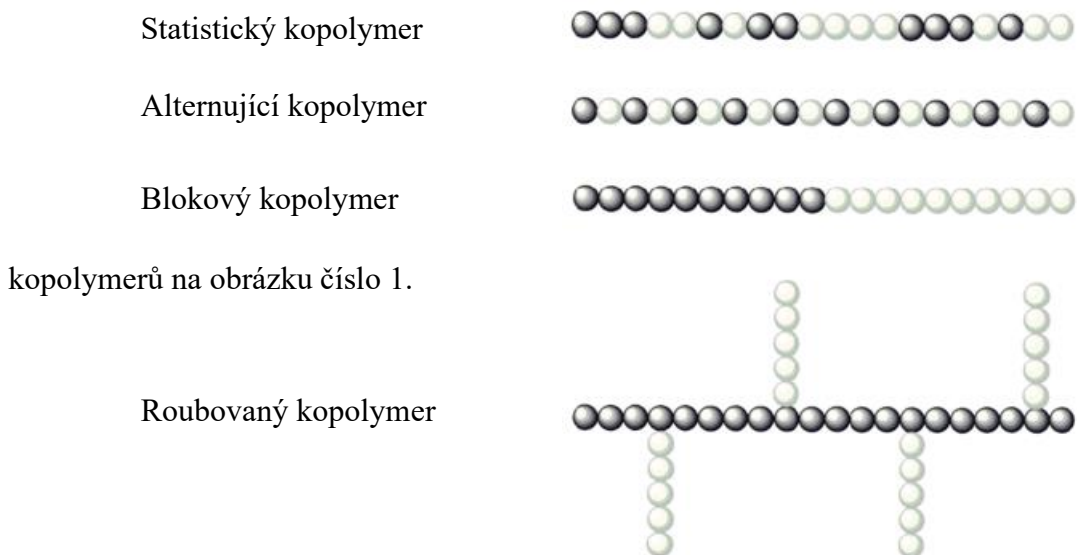
1.1 Charakteristika polymerů

Polymer je sestaven z makromolekul pomocí různých mechanismů, jako je radikálová polymerace, polykondenzace a polyadice. Jsou to látky s velkou relativní molekulovou hmotností (tisíce až miliony). Díky veliké relativní molekulové hmotnosti mají jiné vlastnosti než nízkomolekulární látky. [1]

1.1.1 Struktura Polymerů

Makromolekuly jsou vystavěny z určitých nízkomolekulárních látek nazývajících se monomer. Z toho také vznikl název *polymer* (poly – mnoho, mer – částice). [1,2,3]

Je-li makromolekula vybudována pomocí pouze jednoho typu meru, je označována jako homopolymer, když je vybudována ze dvou typů meru, tak se označuje jako kopolymer a když ze tří, tak terpolymer. Vizually můžeme vidět typy



Obrázek 1 - Typy kopolymerů [4]

1.1.2 Skupenské a fyzikální stavy polymerů

Polymery se vyskytují pouze v kapalném a tuhém stavu – plynný není možný. I když se vyskytují pouze ve dvou skupenských stavech, tak s mohou vyskytovat ve více fyzikálních stavech. V těchto stavech má polymer odlišné deformační chování a fyzikální vlastnosti. Fyzikálními stavy jsou:

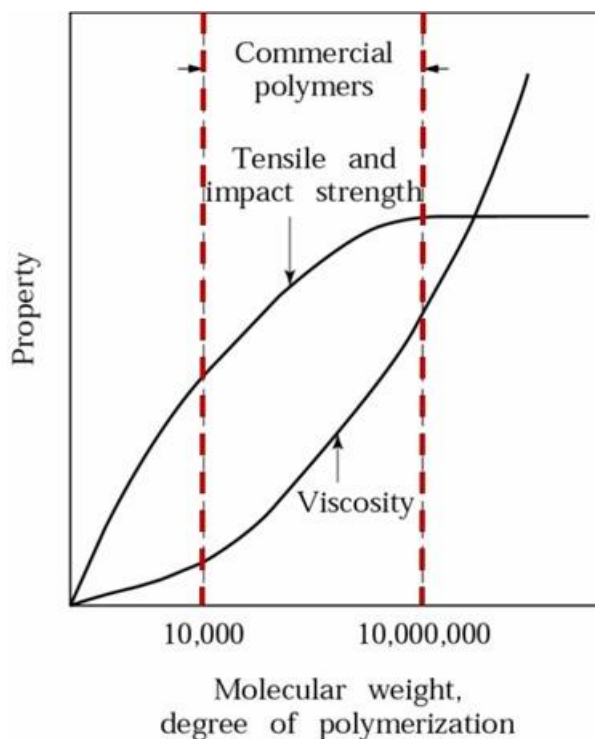
- Tuhý krystalický
- Tuhý amorfní – sklovitý
- Kaučukovitý
- Plastický

To že existují výše uvedené stavy je závislé na tepelném pohybu makromolekul a jejich segmentů. O fyzikálním stavu polymeru při běžných podmínkách rozhoduje molekulová hmotnost, struktura polymeru a chemické složení. Krystalické a amorfní polymery mají několik charakteristických rozdílů. Amorfní polymery nemají ostrý bod tání, ale mají teplotu skelného přechodu T_g , která je pro ně charakteristická a je to teplota, kdy se polymer mění z křehkého a tvrdého na měkký a poddajný. Síla potřebná pro tok amorfního polymeru klesá pozvolna při dosažení teploty skelného přechodu, jelikož se řetězce rozvolňují pomalu a trvá, než po sobě začnou klouzat. V semikrystalických polymerech síla potřebná pro tok klesá, jakmile se dosáhne teploty tání T_m , která je pro tyto polymer charakteristická. Díky těmto snazším tokovým vlastnostem, mají výhodu pro vstřikování do částí formy, kde jsou tenké stěny. Dále mají semikrystalické polymery obecně vyšší chemickou odolnost, větší stabilitu při vyšších teplotách a lepší odolnost proti trvalé deformaci. Pro amorfní polymery je typická rázová houževnatost. Nakonec stejně rozhoduje aplikace výrobku, zda bude vybrán amorfní nebo semikrystalický polymer.

1.1.3 Molekulová hmotnost

Mnoho vlastností polymerů jsou závislé na velikosti makromolekul neboli molekulové hmotnosti. Určité mechanické vlastnosti polymeru jsou úzce spjaty s polymeračním stupněm P , který udává z kolika strukturních jednotek je makromolekula vystavěna.

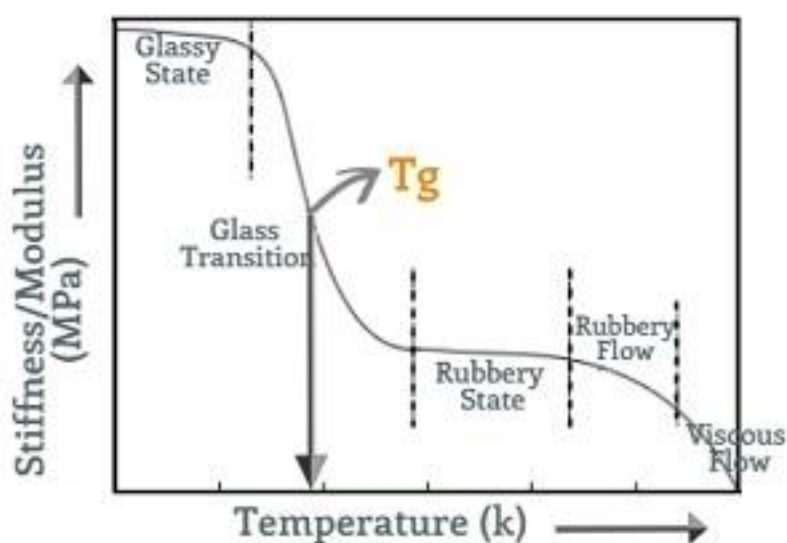
Čím větší je P, tím se zlepšují mechanické vlastnosti, ale roste viskozita. Vysoká viskozita velmi negativně ovlivňuje tokové vlastnosti daného polymeru. Tokové vlastnosti polymeru jsou podstatné pro zpracování, například pro vstřikování nebo extruzi. Při výběru polymeru pro určitou aplikaci, se dělá kompromis mezi dobrou zpracovatelností a mechanickými vlastnostmi. [6]



Obrázek 2 – Vliv molekulové hmotnosti a polymeračního stupně na vlastnosti [9]

1.1.4 Teplota skelného přechodu T_g

Teplota skelného se označuje T_g (Glass transition temperature), je to velmi důležitá, možná nejdůležitější materiálová charakteristika pro polymerní materiály. [8] Důležitost této hodnoty spočívá v tom, že se podle ní řídí výsledná aplikace materiálu. Pod T_g jsou polymery tuhé, křehké a modul pružnosti E dosahuje vysokých hodnot. Nad T_g přechází polymer ze stavu sklovitého, do stavu kaučukovitého a modul pružnosti E poklesne o 3 až 4 řády. Přejchod do kaučukovitého stavu je způsoben zvýšenou pohyblivostí segmentů v makromolekule a materiál se stává houževnatějším. Změna nenastává pouze u modulu pružnosti E , ale i u tepelných a



Obrázek 3 - Závislost modulu pružnosti na teplotě [10]

optických vlastností. [4,5]

Pohyblivost segmentů makromolekulárního řetězce závisí na chemických vazbách a mezimolekulárních silách (Van der Walsovi síly, vodíkové můstky). Když jsou řetězce vzájemně silněji vázány, tak je pohyblivost segmentů řetězce snížena a výsledné T_g má vyšší hodnotu. Hodnota T_g je zvyšována objemnými postranními skupinami, krystaly a také se zvyšujícím se polymeračním stupněm. Naopak je hodnota T_g snižována pomocí změkčovadel, zbytků monomerů (zabrání

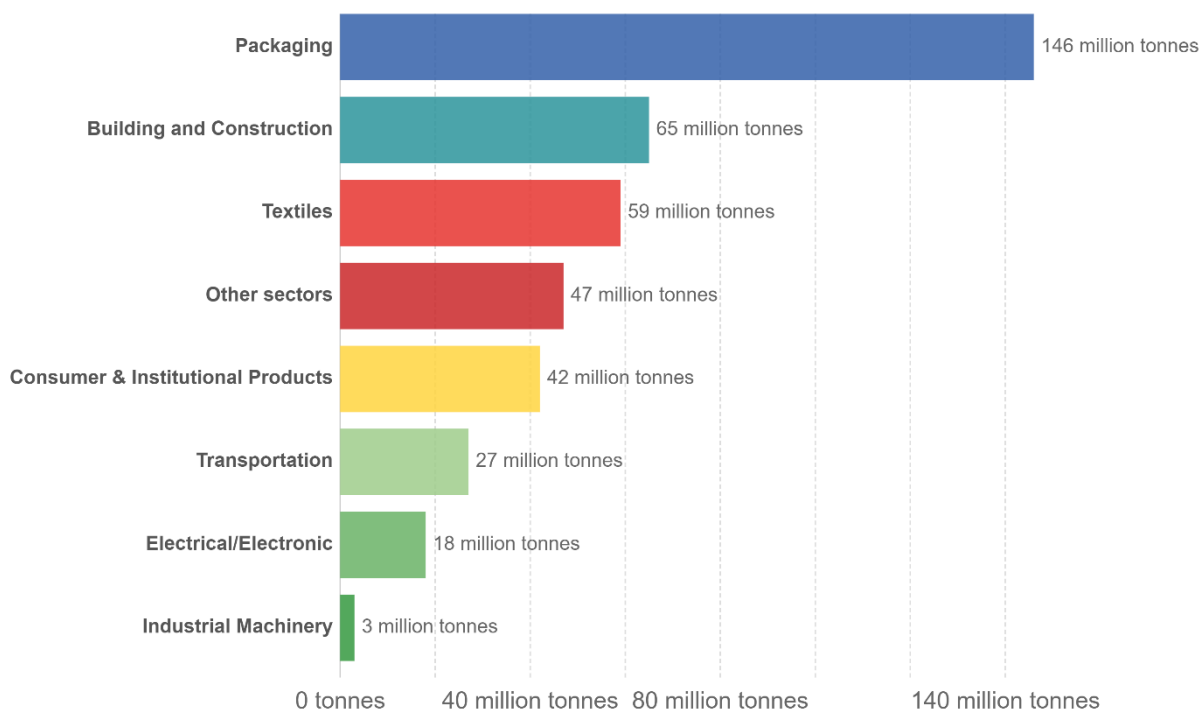
mezimolekulárním interakcím) a také kopolymerací, kde se kopolymerací dvou typů monomerů s různými T_g získá kopolymer o výsledné hodnotě T_g . Výsledná hodnota T_g kopolymeru se dá spočítat nejjednodušeji spočítat pomocí *Foxovi rovnice* (1):

$$1/T_g = w_1/T_{g1} + w_2/T_{g2} + w_3/T_{g3} + \dots \quad (1)$$

T_{g1} , T_{g2} a T_{g3} odpovídají teplotám skelného přechodu pro typy jednotlivých monomerů a w_1 , w_2 a w_3 jsou hmotnostní zlomky monomerů v kopolymeru. [1,2,3]

1.2 Vybrané polymery

Polymery a výrobky z nich hrají nepostradatelnou roli v různých průmyslových odvětvích, jako je obalový průmysl, materiály pro stavebnictví, spotřební produkty, textilní průmysl, nábytek, elektrické komponenty, lékařské pomůcky a jiné další. [11]



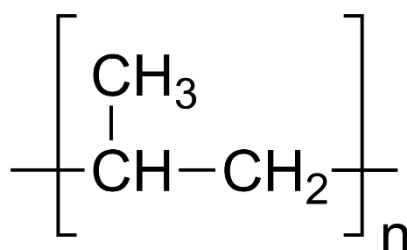
Obrázek 4 - Produkce polymerů dle průmyslového sektorů v roce 2015 [12]

Jak lze vidět, nejvíce jsou polymerní materiály produkovány v obalovém průmyslu, kde stále více nahrazují tradiční materiály jako je sklo, protože jsou lehké, pružné a snadno použitelné. Proto byly pro pozorování vybrané polymery, které jsou

nejčastěji využívány v obalovém průmyslu a je to polypropylen (PP) s polyethylenem (PE). Dále byl vybrán polykarbonát (PC) a akrylonitril-butadien-styren (ABS). [11]

1.2.1 Polypropylen (PP)

Polypropylen se dá připravit radikálovou nebo kationtovou polymerací propylenu, kde vznikne pouze ataktický polymer s nízkou molekulovou hmotností, který se podobá parafínu nebo takzvanému bílému blátu. PP prošel fenomenálním růstem výroby v druhé polovině 20. století. Bylo to způsobeno objevem v roce 1954 Giulie Nattem, který si všiml, že v přítomnosti Zieglerova typu katalyzátoru, dojde ke vzniku izotaktického PP, který má vysokou molekulovou hmotnost a je vysoce krystalický. Dnes se PP vyrábí nízkotlakým způsobem, kde ve finálním produktu je minimální zastoupení izotaktického PP 90 %. [2,3,14]



Obrázek 5 – Strukturní vzorec PP [13]

PP má prakticky nepolární strukturu, jak je vidět na obrázku 5. Stupeň krystalinity je 60 až 70 %, díky čemuž je neprůhledný. Teplota tání izotaktického PP je 176°C. U běžných obchodních produktů je T_m v rozmezí 160 až 170°C. Dlouho dobá tepelná použitelnost je do 100°C. Oproti polyethylenu (PE) má nižší odolnost na povětrnosti, na druhou stranu je odolnější proti oděru. [2,3,14]

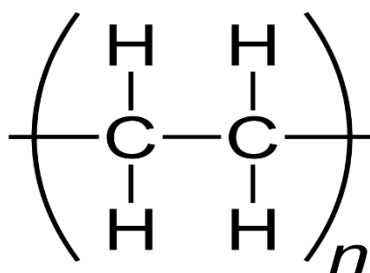
Tabulka 1 - Fyzikální vlastnosti PP

Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	900-910
Mez pevnosti v tahu [MPa]	22-32
Modul pružnosti [MPa]	1100-1500
Tažnost [%]	120-700

Zpracovává se vyfukováním, vstřikováním, vytlačováním a výtlačným vyfukováním. Díky lepším mechanickým vlastnostem, než má PE, je hojně využíván v automobilovém průmyslu, spotřebním průmyslu, dále se využívá pro tvorbu odolných vláken. [2,3]

1.2.2 Polyethylen (PE)

Polyethylen patří do skupiny termoplastů. Vlastnosti polyethylenu jsou závislé na struktuře řetězce, stupni krystalinity a molekulové hmotnosti. Výroba polyethylenu vzrostla po objevu Ziegler-Nattových katalyzátorů (jako u polypropylenu), díky kterým se daly vyrábět různé typy polyethylenu. Dále se vyrábí také pomocí metallocenových katalyzátorů.



Obrázek 6 - Strukturální vzorec PE [16]

Je více typů polyethylenu. Jejich základní rozdělení je podle hustoty, která vypovídá o linearitě řetězců, tudíž i o podílu krystalické fáze (HDPE – vysoko hustotní polyethylen, LDPE – nízko hustotní polyethylen). Toto rozdělení ovšem není úplně jednoznačné, jelikož hranice mezi typy nejsou přesné, protože se hodnoty hustoty mění postupně. Bylo to zvoleno rozdělení podle struktury, konkrétně podle větvení řetězce. Dle tohoto rozdělení je lineární polyethylen – HDPE, rozvětvený PE – LDPE, dále existuje polyethylen o střední hustotě – MDPE, lineární polyethylen s nízkou hustotou – LLDPE a polyethylen o vysoké molekulové hmotnosti – UHMWPE (Ultra height molecular weight). [1,2,3]

Za normálních podmínek má polyethylen bílou barvu v tlustší vrstvě, kdežto v tenké vrstvě (fólie) je průhledný. Je velice dobře odolný při nízkých teplotách, kdy křehne až při -120°C . Vyplývá to z T_g , kterou má LDPE -120°C , HDPE má stejnou hodnotu T_g . LDPE má T_m v rozmezí $105-115^{\circ}\text{C}$ a HDPE ji má v rozmezí $130-135^{\circ}\text{C}$. Tvarová stálost LDPE je do 90°C a HDPE do 110°C . S rostoucí krystalinitou, roste chemická odolnost PE. Při normální teplotě je velice odolný vůči polárním

rozpouštědlům. Vůči rozpouštědlům nepolárním je citlivý, hlavně za zvýšené teploty. [2,3,13]

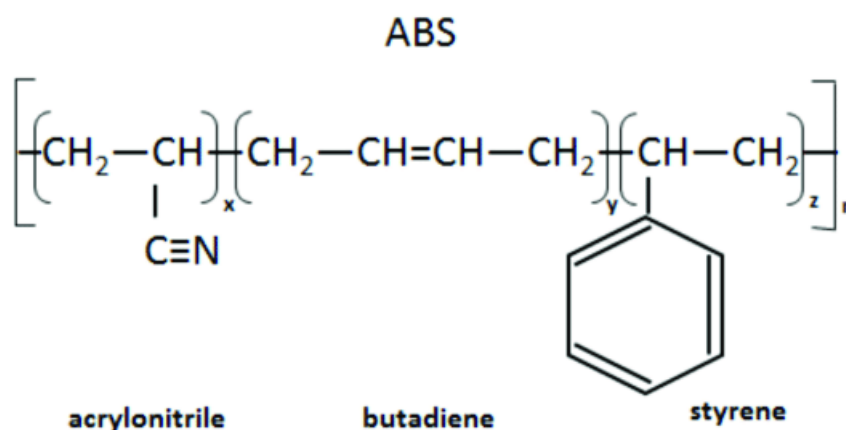
Tabulka 2 - Vlastnosti PE [1,2,3,13]

	LDPE	HDPE
Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	915-935	941-967
Krystalinita [%]	50-70	65-95
Mez pevnosti v tahu [MPa]	9-15	20-33
Modul pružnosti [MPa]	200-400	700-1400
Tažnost [%]	<1000	<1000

Je to nejvíce využívaný obalový materiál (sáčky, fólie, lahve), dále také pro technické účely (trubky, opláštění kabelů). [2,3]

1.2.3 Akrylonitril-butadien-styren (ABS)

Je amorfni termoplastický terpolymer složen z monomerů akrylonitrilu, butadienu a styrenu. Připravuje se roubováním kopolymeru akrylonitril-styrenu na styren-butadienový kaučuk. Při roubování je použita suspenzní nebo emulzní technika přípravy, která bývá nejběžnější. Procentuální složení ABS je 15-50 % butadienu, 10-30 % akrylonitrilu a 45-70 % styrenu. Oproti styren-akrylonitrilu (SAN) je ABS houževnatější, to je způsobeno vlivem butadienu a v něm přítomným dvojnou vazbou. [20]



Obrázek 7 - Strukturní vzorec ABS [17]

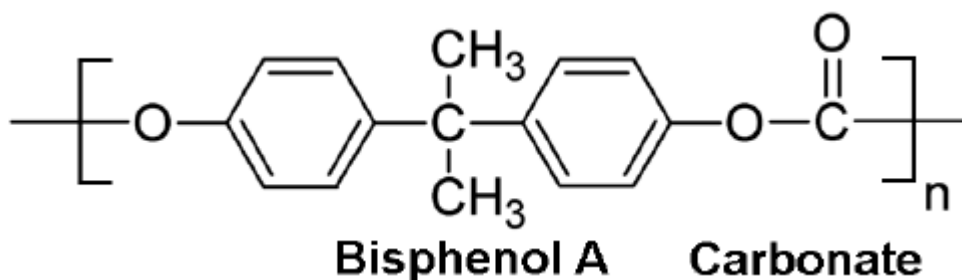
Tabulka 3 - Vlastnosti ABS [2,18,19]

Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	1045
Mez pevnosti v tahu [MPa]	32
Modul pružnosti [MPa]	1700
Tažnost [%]	10-50

ABS je tvarově stálý do 105 °C, tj. teplota odpovídající T_g která je kolem 105 °C. Díky tomu, že se jedná o amorfní terpolymer, nemá T_m . Je dobře zpracovatelný běžnými zpracovatelskými technikami pro termoplasty, jako je vyfukování, vstřikování, válcování, lisování a tvarování za tepla. Barva je bílá, povrch je lesklý a tvrdý, díky butadienové složce není stálý na povětrnosti a velice rychle žloutne. [2]

1.2.4 Polykarbonát (PC)

Nejčastěji je polykarbonát produkován reakcí dianu (Bisfenol A) a fosgenu. PC je odolným materiálem, má velmi odolný vůči nárazu, ale je málo odolný vůči oděru. [2,3,5]



Obrázek 8 - Strukturní vzorec PC [20]

Vlastnostmi je velmi podobný polymethylmethakrylát (PMMA), ale PC je pevnější a má větší teplotní rozsah pro použití. Tento rozsah je od -70 °C do 140 °C. PC má T_g okolo 147 °C. Dalšími vlastnostmi je malá nasákavost, transparentnost pro viditelné světlo. [2,3,4,24]

Tabulka 4 - Vlastnosti PC [2,3,23]

Hustota [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$]	1200
Mez pevnosti v tahu [MPa]	60
Modul pružnosti [MPa]	2000
Tažnost [%]	50

PC se zpracovává jako jiné termoplasty a však nejrozšířenější technikou je vstřikování. Z PC se vyrábí skla čelních skel u automobilů, dále fólie, desky (makrolon) a další výrobky. Je to materiál fyziologicky nezávadný a s výbornými vlastnostmi v elektrotechnice. [2,3,4,23,24]

1.3 Povětrnost a její vliv na vybrané polymery

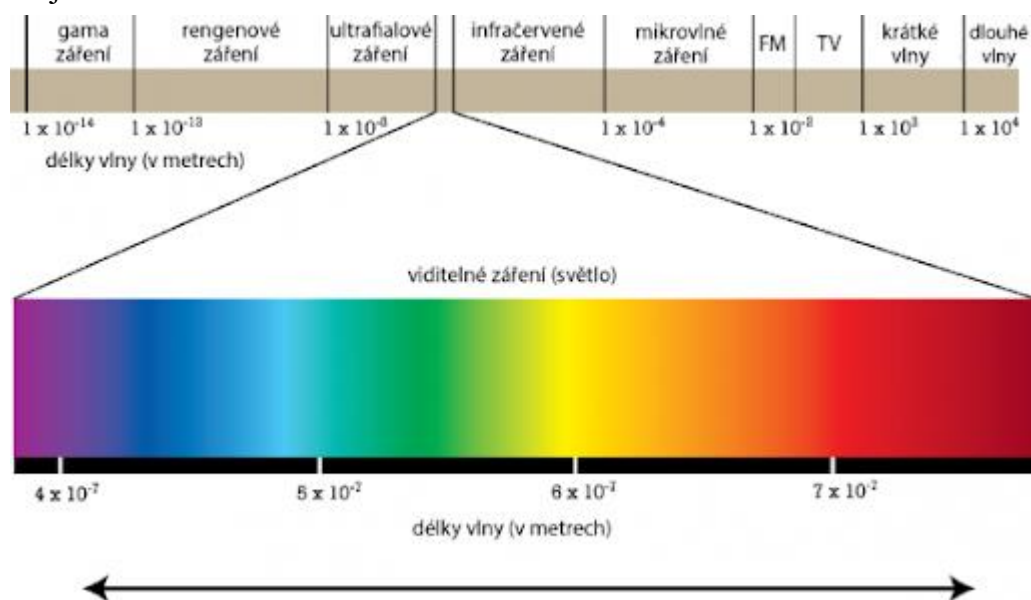
Jak již bylo výše zmíněno, polymerní materiály mají velké využití v různých oborech. Tato skutečnost, že je to velice populární materiál, ze kterého se dají produkovat celkem snadno výrobky stejného tvaru a kvality, za přijatelnou cenu, v sobě skýtá i velké omezení. Omezení spočívá v životnosti těchto materiálů. Jak bylo brzy zjištěno, jsou to materiály, mající určité vlastnosti, které se postupem času a okolními podmínkami mění (zpravidla k horšímu). Zhoršující se nevratná změna vlastností, se nazývá *degradace* (dříve stárnutí) polymerů.

Povětrností rozumíme pojem, označující rozsáhlou škálu fyzikálních procesů a chemických reakcí, které probíhají v syntetických nebo přírodních polymerech, vystavených působení venkovním podmínkám po dlouhou dobu. [2,3,27,28]

1.3.1 Sluneční záření

Sluneční záření je přírodním zdrojem elektromagnetického záření a díky tomu že proniká do atmosféry Země, je umožněno rostlinám žít se fotosyntézou a celkově je možná život organismům žít na zemském povrchu. [29]

Energie záření přicházejícího ze slunce je složená z fotonů a pohybuje se vesmírem jako vlna.

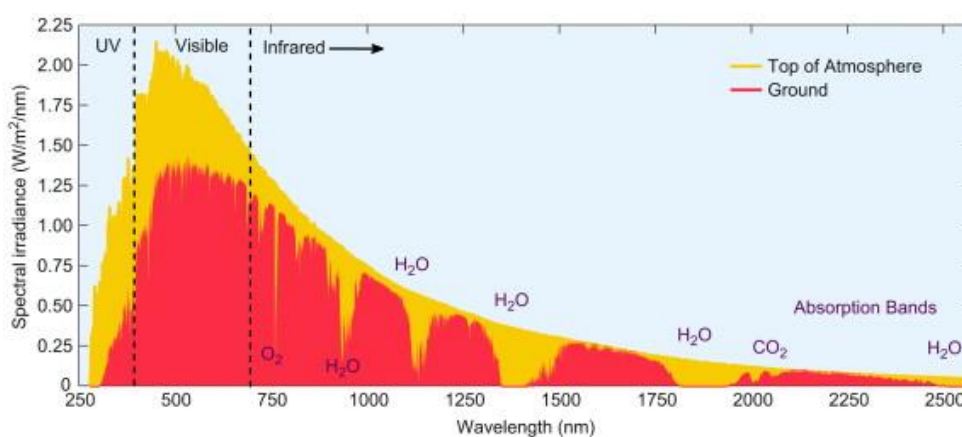


Obrázek 9 - Elektromagnetické spektrum [25]

Energie E záření je úměrná frekvenci ν a planckové konstantě h ($6,626 \cdot 10^{-34}$ J·s) Frekvence ν se dá vyjádřit jako podíl rychlosti světla ve vakuu c a vlnové délky záření λ , viz rovnice (2):

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \quad (2)$$

Sluneční záření je rozděleno do tří hlavních oblastí vlnových délek: ultrafialové (UV), viditelné (VIS) a infračervené (IČ). [29,30]



Obrázek 10 - Spektrum slunečního záření [26]

Rozsáhlé výzkumy v posledních třiceti až čtyřiceti letech ukázaly, že největší degradace syntetických polymerů je zapříčiněna pomocí UV záření.

1.3.2 UV záření

UV záření je část elektromagnetického spektra, která je vyzařována sluncem a je důležitou součástí degradace polymerních materiálů vlivů povětrnosti. Jeho vlnová délka je kratší než u VIS a IČ, ale má větší energii. Přestože na zemský povrch dopadá pouze tři 3% část UV záření, z celého záření, má dost energie na to, aby zapříčinilo fotodegradaci polymerních materiálů.

UV záření je rozděleno na tři části: UV-A, UV-B, UV-C.

UV-A (400-315 nm)

Horní hranice 400 nm je hranice mezi viditelným světlem a UV. Při 315 nm začíná působit nepříznivě na některé polymery a na zbarvení pigmentu u člověka.

UV-B (315-290 nm)

Zahrnuje nejkratší vlnové délky dopadající na zemský povrch, které neabsorbuje ozonová vrstva. Hloubka průniku do kůže není tak velká jako u UV-A, ale může způsobovat záněty a rakovinu kůže.

UV-C (290-100 nm)

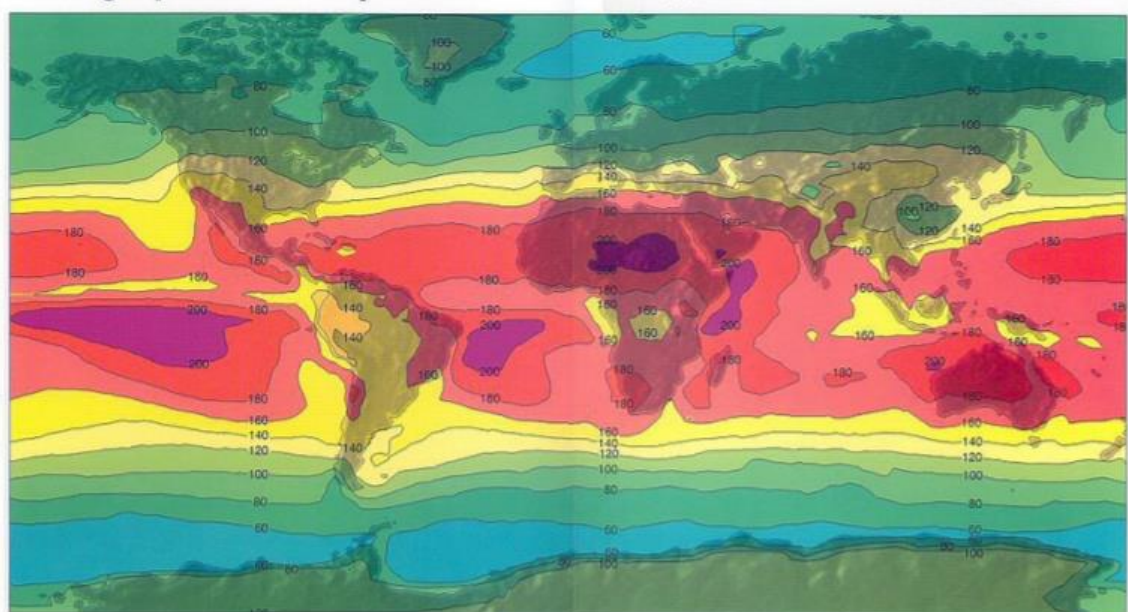
Je téměř vše absorbováno ozonovou vrstvou, vyskytuje se pouze ve vesmíru. Pro živé organismy je velmi škodlivé a silně karcinogenní. [29,30]

1.3.3 Ozáření

Ozáření je definováno jako tok záření dopadající na povrch na jednotku plochy, obvykle vyjádřeno ve W/m^2 . Pro tento parametr je nezbytné určit v jaké rozmezí světelného spektra se měření bude provádět. Pokud upřeme pozornost na úzké rozmezí vlnových délek, získáme spektrální ozáření, měřené v $W/m^2/nm$.

Pro měření intenzity slunečního záření, a následnou stabilizaci polymerních materiálů se používá veličina Langley, konkrétně kilo Langley (kly). Jednotkou *kly* je $kcal/cm^2$. Materiály se stabilizují podle mapy, znázorňující hodnoty UV ozáření v různých oblastech po celém světě. [30]

kLangley World Map



Obrázek 11 - Mapa s hodnotami v kLy pro různé oblasti na světě [33]

1.3.4 Odolnost polymerních materiálů vůči UV záření

Jak již byl výše uvedeno, je UV záření jedním z hlavních faktorů způsobující stárnutí polymerních materiálů. Makromolekula, která absorbuje kvantum záření o vlnové délce 300 nm, dojde k přibližnému nárůstu energie o 377 kJ. Po absorbování energie se nachází ve velmi aktivovaném energetickém stavu. Makromolekula ve velmi aktivovaném energetickém stavu může tuto energii předat nárazem do jiné makromolekuly, dále ji může vyzářit jako energii o větších vlnových délkách (teplo), nebo ji může uvolnit v podobě fluorescence nebo fosforescence. Nejčastěji však aktivovaný energetický stav makromolekuly zahajuje fotochemické reakce, kde nejjednodušší je štěpní makromolekulárních řetězců. Hodnota energie potřebná k rozštěpení vazby mezi dvěma atomy uhlíku je 346 kJ, to znamená že makromolekula přijmula o 31 kJ větší energii potřebnou k rozštěpení řetězce, důsledkem toho je vznik makroradikálů. U makroradikálů náchylnějších k disproportionaci nebo terminaci pomocí kyslíku, dochází ke štěpným reakcím v polymeru, které snižují molekulovou hmotnost. [2,3,21]

Tabulka 5 - Vlnové délky způsobující největší degradaci ve vybraných polymerech (*zaleží na čistotě, přípravě, složení a zpracování polymeru) [3,21]

Polymer	Vlnová délka [nm]
PP	280, 310, 370*
PE	300
ABS	290-325
PC	280-305

Makromolekuly, které jsou náchylnější k transferu a terminací rekombinací, kde makroradikál přeskochí na jinou makromolekulu. Po přeskočení na jinou makromolekulu dochází k síťovacím reakcím. [2]

1.3.5 Fotodegradace

Světelné záření dopadající na polymer a tím způsobuje fotodegradaci materiálu, může být absorbováno, rozptýleno, propuštěno nebo odraženo do okolí. Na fotodegradaci se podílí pouze ta část světelného záření, která je materiálem absorbována. Zda bude nebo nebude polymerní materiál absorbovat záření, rozhoduje složení polymeru a také o jaké záření se jedná. Jak již bylo výše uvedeno, tak nejvíce je absorbováno záření z UV oblasti.

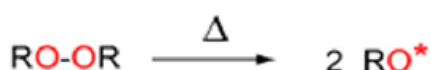
U polymerních materiálů obsahujících ve své struktuře takzvané chromofory se dá předpokládat, že budou absorbovat světelné záření. Typ chromoforu, lépe řečeno chromoforní skupina udává, o jaké vlnové délce bude daný polymer záření absorbovat. Mezi chromoforní skupiny patří karbonylová skupina (absorpce při 187 nm a v rozmezí 280-320 nm), hydroxylová skupina (absorpce při 230 nm), dvojná vazba mezi uhlíky, aromatické kruhy a další. [21, 28]

Rychlost fotodegradace závisí na intenzitě a množství UV záření. Bude rozdíl, zda bude materiál vystaven záření v oblastech kolem rovníku nebo kolem polárního kruhu. [28]

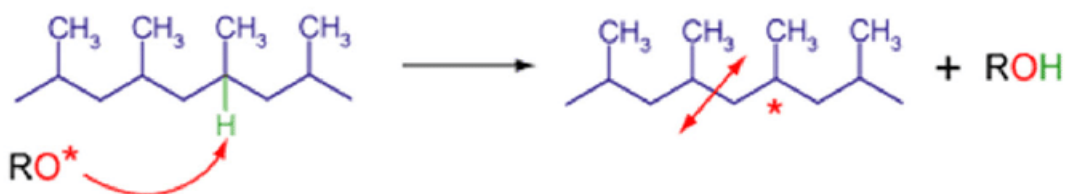
1.3.6 Degradace vybraných polymerů

Polypropylen

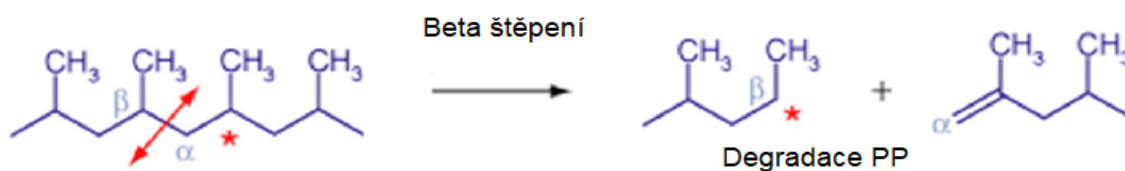
Díky přítomnosti terciárního uhlíku ve struktuře, je o dost méně odolný vůči povětrnostním vlivům, mezi nejúčinnější patří UV záření. Už při několika týdenní venkovní expozici PP žloutne až hnědne, křehne, vznik trhlinek na povrchu a k poklesu mechanických vlastnosti. Po expozici v polymeru narůstá obsah chromoforních skupin, zejména karbonylových a peroxidových, které absorbují záření z UV-VIS oblasti. Se vzrůstajícím počtem chromoforních skupin, narůstá množství absorbované energie, která způsobuje rozsáhlejší degradaci. [21,28]



Vznik Makroradikálů: přenos hydroxylového radikálu na řetězec PP



Beta štěpení: štěpení řetězce za vzniku makroradikálu a zkráceného řetězce



Macroradikál může být přenesen na jinou makromolekulu

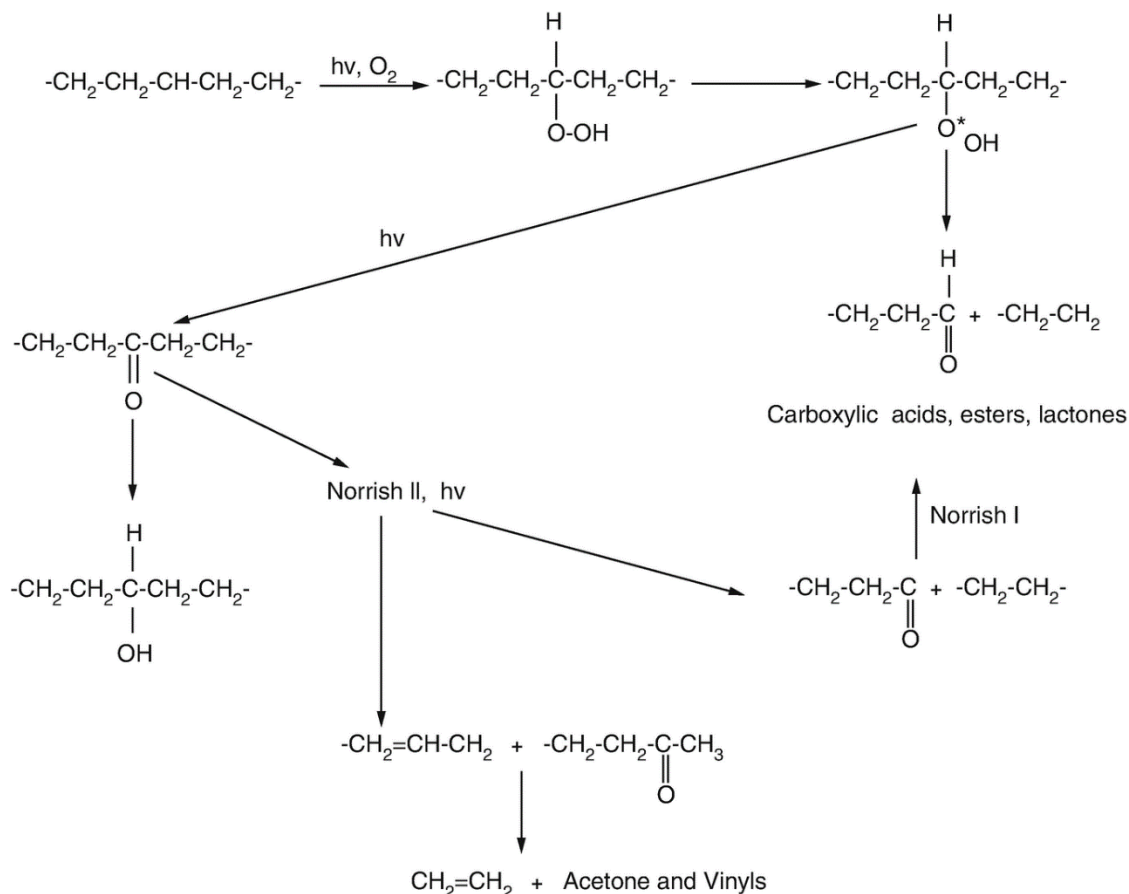
Obrázek 12 - Mechanismus degradace PP [32]

Polyethylen

PE nemá ve své struktuře terciární uhlík, což způsobuje lepší odolnost vůči degradaci než PP, avšak stále degraduje poměrně snadno. Degradace probíhá

řetězovým mechanismem pomocí volných radikálů. Tento děj probíhá ve čtyřech po sobě jdoucích fázích: iniciace, propagace, větvení a štěpení řetězce, a nakonec terminace.

Řetězec PE je tvořen methylenovými skupinami (-CH₂-), ale mohou se se vyskytovat nepravidelnosti, v podobě dvojných vazeb, které vznikly při polymeraci nebo samotném zpracování. S dvojnými vazbami se v řetězci mohou vyskytovat karbonylové skupiny, které se velkou měrou podílejí na fotodegradaci. [3,21]



Obrázek 13 - Mechanismus degradace PE [34]

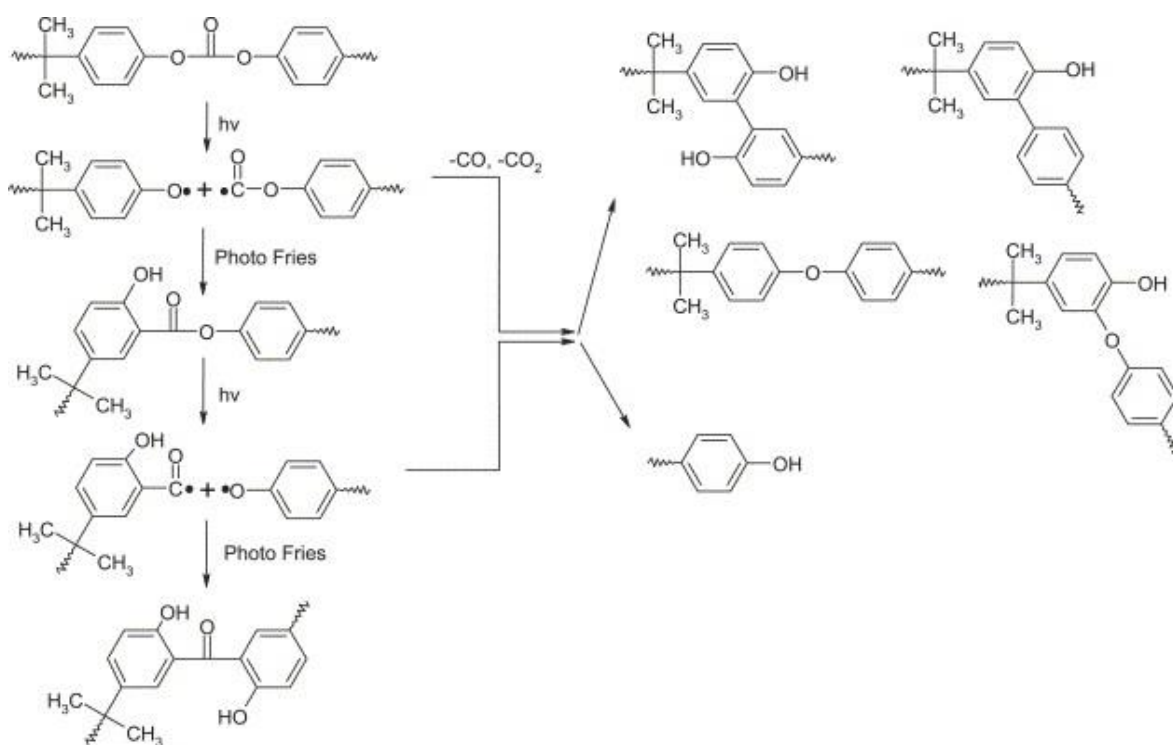
Při degradaci může docházet k zesítnění PE, ale častěji dochází ke štěpení řetězce. Degradace se projevuje snížením molekulové hmotnosti, zežloutnutím, zkřehnutím, vznikem trhlinek, a hlavně ke změně mechanických vlastností.

Polykarbonát

Polykarbonát z bisfenolu A je nejvíce degradován světlem o vlnové délce v rozmezí 285-305 nm a v rozmezí 320-360 nm. Degradace se projevuje změnou mechanických vlastností, které se projevují zkřehnutím, dále změnou estetických

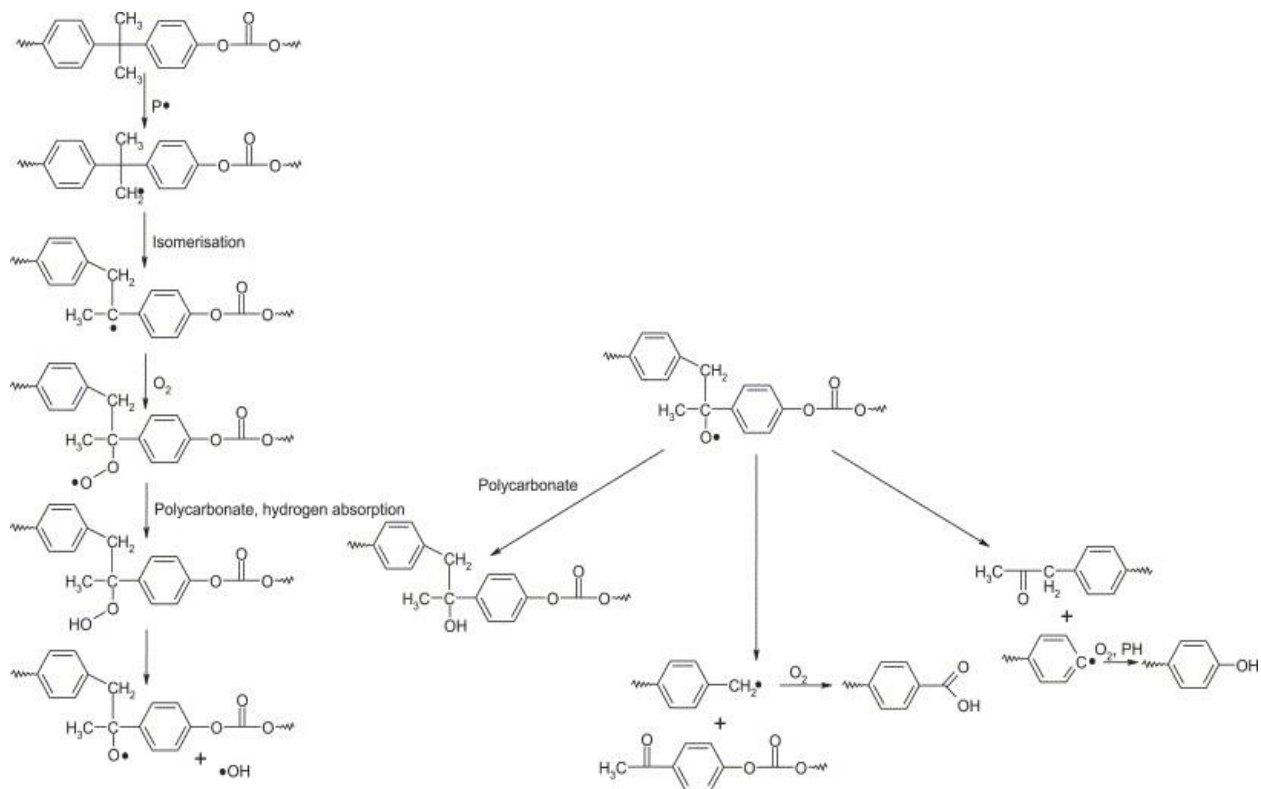
vlastností, zežloutnutí až zhnědnutí, a také snížením relativní molekulové hmotnosti. Degradace PC probíhá dvěma mechanismy, u kterých záleží na hodnotě vlnových délek. [2,3,21]

Při expozici o vlnových délkách pod 300 nm, PC degraduje mechanismem přesmyk Foto-Fries (přeskupení pojmenované podle německého chemika Karla Theophil Fries – jedná se o přesmyk fenolického esteru na hydroxyarylketon), kde dojde k přesmyku aromatické uhlíčtanové jednotky na deriváty fenylsalicylátu a dihydroxybenzofenonu. [35]



Obrázek 14 - Degradace PC mechanismem Foto-Fries [35]

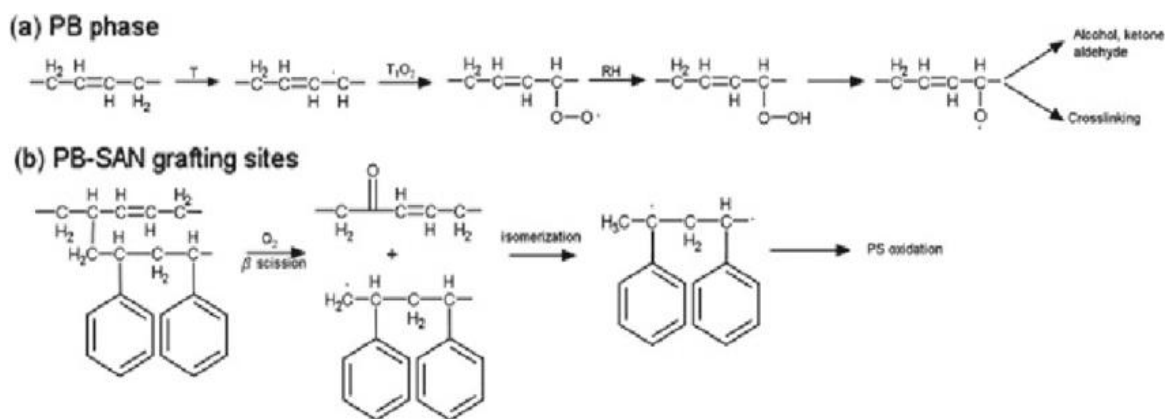
Při expozici o vlnových délkách kolem 340 nm, dominují oxidační reakce postranního řetězce. V přítomnosti kyslíku vznikají fotolabilní oxidační produkty, jako jsou hydroperoxy a aromatické ketony. Jako autokatalyzátory fotooxidace, které mohou iniciovat další oxidaci jsou hydroperoxy. [35,36]



Obrázek 15 – Degradace PC mechanismem Fotooxidace [35]

ABS

ABS je velmi používaný polymer, ale jeho odolnost vůči stárnutí není dobrá. Poměrně rychle žloutne a křehne. Jak již bylo výše uvedeno, je ABS terpolymerem skládající se ze akrylonitrilu, butadienu a styrenu. Degradace nejdříve probíhá v polybutadienové fázi, a to díky přítomné dvojně vazbě. Při fotodegradaci vznikají allylové radikály, které zahájí další degradační reakce společně se vzniklými hydroperoxy, ketony a estery. Dále probíhá oxidace styrenové fáze. Snižujícím se počtem dvojných vazeb polybutadienu, dochází k rychlé změně mechanických vlastností. [3, 37, 38]



Obrázek 16 - Mechanismus degradace ABS, (a) v polybutadienové fázi, (b) v styren-akrylátové fázi [38]

1.3.7 Kyslík

Proti samotnému působení kyslíku jsou polymery ve většině případů velmi odolné. Jejich odolnost vůči kyslíku klesá v kombinaci s působením světelného záření, tepla a vlhkosti, které zapříčiní oxidační procesy v polymerech. [3]

1.3.8 Teplo

Polymerní materiály, které jsou používány ve venkovních podmínkách, jsou vystaveny kolísání teplot. V průběhu dne mohou teploty kolísat výrazně, způsobuje to značné rozměrové změny. Pakliže je zabráněno dostatečné prostorové volnosti (upevněním, špatným tvarem), může docházet vlivem pnutí ke vzniku trhlinek až k popraskání materiálu. [2,3,21]

Dále může docházet k vypocování stabilizátorů, kde je pak umožněná rychlá degradace polymeru.

1.3.9 Vlhkost

Vlastnosti a odolnost vůči povětrnosti polymerních materiálů jsou značně ovlivněny působením vody v kapalně formě, nebo ve formě vzdušné vlhkosti. Vlhkost může zapříčinit vymývání přísad, zejména stabilizátorů, které jsou velmi důležité pro odolnost vůči povětrnosti. Dále může způsobit změnu krystalinity a botnění polymeru a také se může absorbovat na polymerní řetězec, kde může vystupovat jako změkčovadlo, vlivem oddalování řetězců. [3,21]

1.4 Stabilizace polymerů vůči světelnému záření

Světelné stabilizátory, o kterých bude pojednáváno dále se za řadí mezi takzvané antidegradanty. Jako antidegradanty jsou označovány přísady polymerních

materiálů, které chrání polymerní výrobky proti vnějším vlivům. K vnějším vlivům patří účinek atmosférického kyslíku, ozónu, tepelné energie a zejména sluneční záření. [2,3]

Mezi světelné stabilizátory patří přísady, absorbující UV záření, část spektra podílející se velkou měrou na degradaci polymeru. Jelikož absorbují UV záření, tak se také nazývají UV absorbéry a jsou na ně kladeny požadavky:

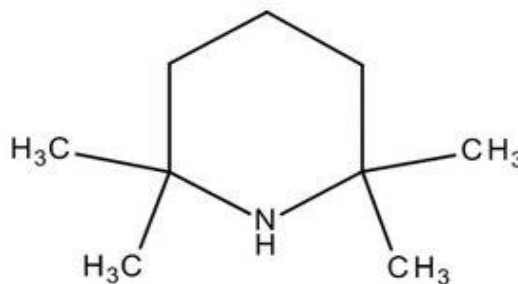
- přijaté záření přeměnit na energeticky chudší v podobě tepla
- UV záření nesmí být propouštěno, ale absorbováno
- musí být odolné a stálé vůči UV záření
- nesmí docházet k interakci mezi polymerem, UV absorbéry a mezi dalšími přísadami.

Mezi často používané stabilizátory patří:

- deriváty kyseliny salicylové,
- deriváty benzofenonu,
- deriváty benzotriazolu,
- pigmenty a
- stéricky stíněné aminy (HALS). [3]

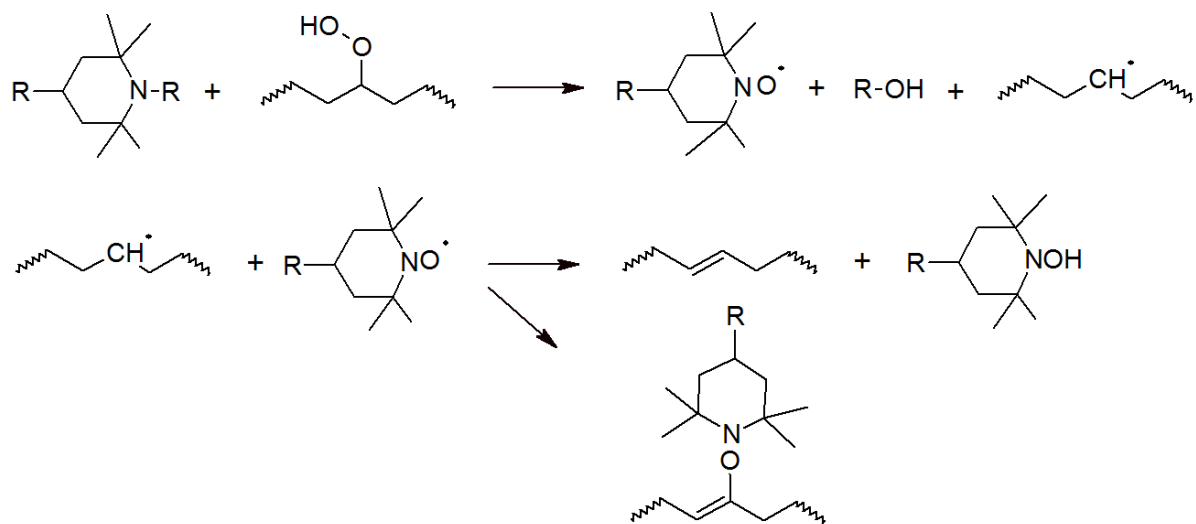
1.4.1 Stéricky stíněné aminy (HALS – hindered amine light stabilizers)

Stéricky stíněné aminy (HALS), jsou chemické sloučeniny obsahující aminovou funkční skupinu a používají se zejména jako světelné stabilizátory pro polymerní materiály. Jsou to obvykle sloučeniny 2,2,6,6-tetramethylpiperidinu, zabraňující fotooxidaci. Také se využívají jako tepelné stabilizátory, v rozmezí nízkých a středních teplot. S rostoucí teplotou, klesá jejich účinnost, na rozdíl od klasických fenolických antioxidantů. [3,39]



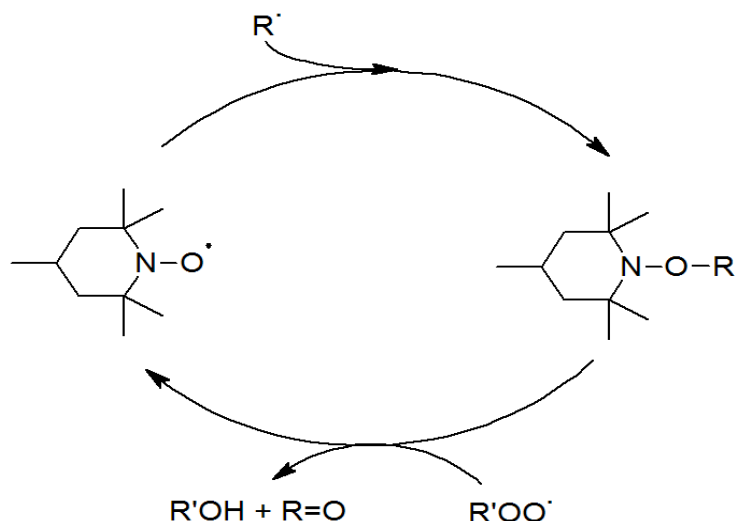
Obrázek 17 – Strukturní vzorec 2,2,6,6-tetramethylpiperidin [40]

Vysoká účinnost HALS je založena na široké škále vychytávajících reakcí, které začínají oxidací HALS na nitroxidové radikály, reakcemi s peroxidy a hydroperoxidy. Nitroxidové radikály dále reagují s polymerními alkylovými radikály, kde vznikají hydroxylamin ethery, které mohou reagovat s dalšími sloučeninami.



Obrázek 18- Reakční schéma účinku HALS [39]

Mechanismus stabilizace pomocí HALS není založen na absorpci UV záření, ale je založen na kontinuálním a cyklickým odstraňováním volných radikálů. Celkový proces je označován jako Denisův cyklus, po Evguenii T. Denisovovi. [39]



Obrázek 19 – Cyklické odstraňování volných radikálů [39]

1.5 Metody analýzy polymeru

1.5.1 DMA

Dynamická mechanická analýza (DMA) je jednou z nejdůležitějších přístrojů v polymerní laboratoři. Je to jedna z velmi citlivých termických metod, která je schopna charakterizaci a popis mechanického chování materiálu. Princip měření pomocí DMA je poměrně jednoduchý. Měření je založeno na pozorování viskoelastické odezvy materiálu, kde je tento materiál vystaven malému oscilačnímu napětí. Toto malé oscilační napětí je schopno rozdělit viskoelastickou odezvu polymerního materiálu na dvě části, kde jedna z nich je reálná část elastického modulu E' a viskozitní složku v podobě imaginární části modulu E'' . Součet obou složek nám dá celkový modul (2):

$$E^*(\omega) = E' + E'' \quad (3)$$

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{E''}{E'} \quad (4)$$

Tyto dvě složky modulu nám popisují dva procesy probíhající uvnitř materiálu, kde jedním z nich je elasticita (vratná složka) a druhým je viskozita (ztrátová složka). [41,42]

Touto metodou lze charakterizovat polymerní materiál závislostí ztrátového úhlu (3) a modulu (2) na teplotě. Je to metoda, která poskytne informace o mechanických

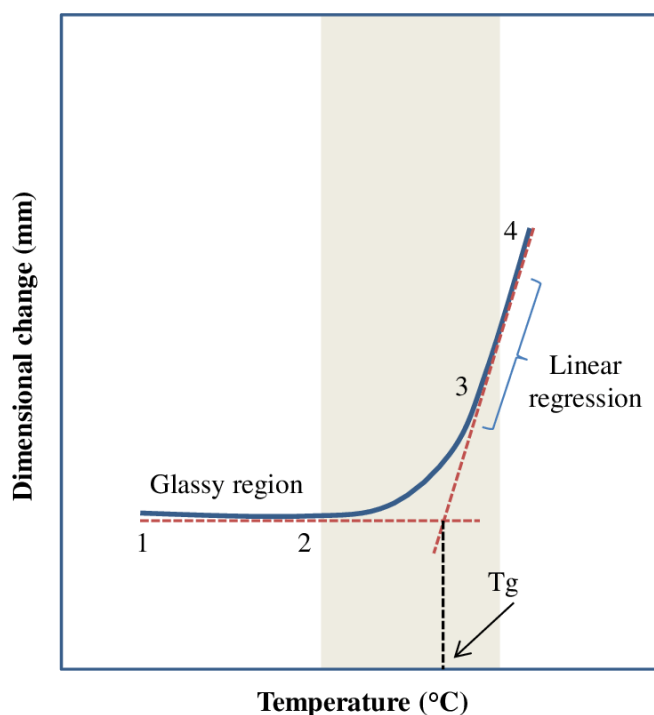
vlastnostech, které jsou potřeba pro použitelnost výrobku a zpracovatelnost. Dá se díky ní stanovit teplota skelného přechodu, měknutí a tání. [41,42]

1.5.2 TMA

Termomechanická analýza (TMA) je jednou z nejrozšířenějších metod měření rozměrových změn pevných nebo kapalných materiálů v závislosti na teplotě, čase a použité síle. Jsou různé metody měření, jako je vtláčování jehly do vzorku, napět'ové zkoušky.

Pomocí TMA je možné změřit teplotu skelného přechodu, teplotu tání, teplotu měknutí a koeficient tepelné roztažnosti. [42,43]

Při měření makroexpanzní sondou, je vzorek o velikosti cca 5x5x4 mm, umístěn mezi dvě křemenná sklíčka na skleněnou tyčinku připojenou na mikrometr.



Obrázek 20 - Ukázka vyhodnocení T_g z TMA křivky

[44]

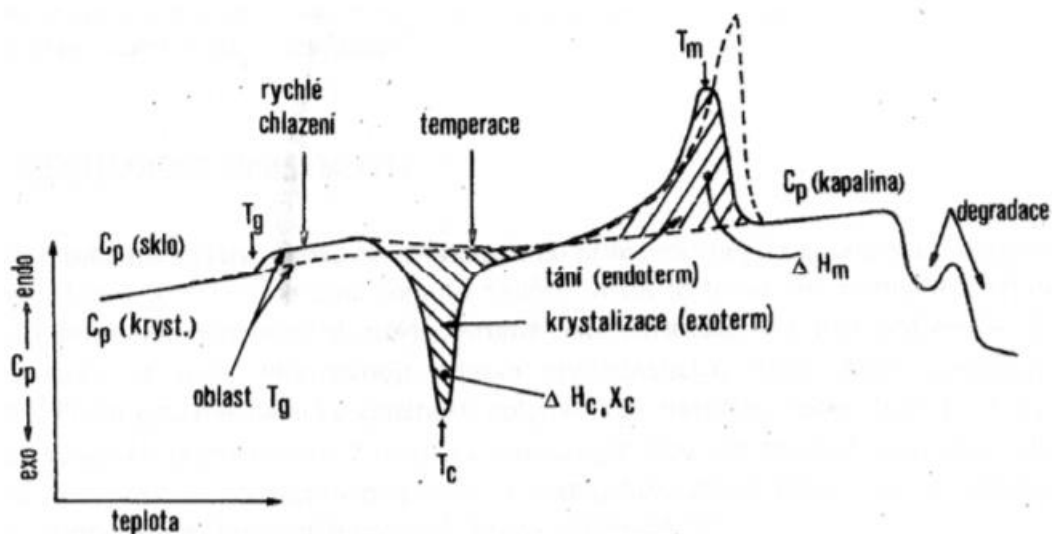
Mikrometr je velice důležitá součást přístroje, díky kterému je zaznamenávána rozměrová změna vzorku. Vzorek je zahříván v peci danou rychlostí ohřevu a konstantní přítlačnou silou. [42,43]

1.5.3 DSC

Diferenciální skenovací (někdy také kompenzační) kalorimetrie (DSC) je jedna z nejpoužívanějších technik pro charakterizaci polymerních materiálů. Vzorek a

referenční látka jsou umístěny do dvou nádobek, nezávisle temperovaných. Referenční látka a vzorek jsou zahřívány stejnou rychlostí, tak aby mezi nimi nebyl teplotní rozdíl. Je sledováno množství tepla, které je zapotřebí pro udržení stejných teplot mezi vzorkem a referenční látkou v závislosti na čase nebo na teplotě. Při endotermním procesu dojde ke zvýšení tepelné kapacity vzorku, nebo ke snížení u exotermního procesu a tím se mění množství dodávaného tepla. [42,45]

Na DSC křivce jsou vidět fázové přechody a s nimi také teploty, které jsou charakteristické pro každý polymer, proto se DSC křivky používají pro rychlou identifikaci polymeru, což je jedna z nejpodstatnějších aplikací DSC. [42,45]



Obrázek 21 - Křivka DSC s popisem [42]

1.5.4 IČ

Infračervená spektroskopie je jednou z nejběžnějších a nejrozšířenějších spektroskopických technik používaných hlavně pro její užitečnost při určování struktur sloučenin a jejich identifikaci. Chemické sloučeniny mají různé vlastnosti v důsledku přítomnosti různých funkčních skupin. [45]

IČ spektroskopie je využívána část elektromagnetického spektra v rozmezí vlnových délek od 780 nm do 1 mm. Nejpoužívanější jednotkou v IČ spektroskopii je vlnčet, který je spojen s frekvencí vztahem (5) a s vlnovou délkou vztahem (6):

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (5)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (6)$$

kde v rovnicích (5) a (6) je $\tilde{\nu}$ je vlnčet (cm^{-1}), ν je frekvence (Hz), λ je vlnová délka (m) a c je rychlost světla ve vakuu (m/s). Rozmezí vlnových délek v IČ oblasti odpovídá přepočtu dle rovnice (6), $12800\text{-}10\text{ cm}^{-1}$. [45,46]

IČ spektrum je rozdělováno do oblastí podle rozmezí vlnčetů a jsou to oblasti:

- Blízká IČ oblast ($12800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$).
- Střední IČ oblast ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$).
- Daleká IČ oblast ($200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$).

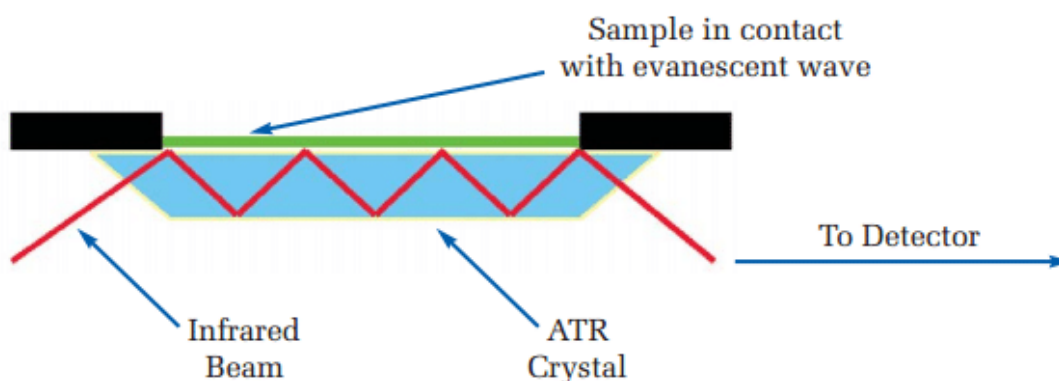
Nejdůležitější pro analýzu polymerů je střední oblast.

Princip metody analýzy pomocí IČ, je založen na absorpci IČ zářením, procházejícím vzorkem. Při absorpci dojde ke změně dipólového momentu díky změnám rotačně vibračních energetických stavů molekul.

Pro organické sloučeniny je typická oblast s vlnčty od 1500 do 500 cm^{-1} . V této oblasti se vyskytují pásy deformačních vibračních skupin, které jsou ovlivněny natolik svojí strukturou, a okolními vazbami, že pásy v této oblasti jsou unikátní pro každou sloučeninu. Identifikace sloučeniny je dále možná porovnáním spektra se spektry v knihovně.

Nejčastěji se používají spektrometry s Fourierovou transformací (FTIR), které je schopno zobrazit celé spektrum v jednotkách sekund. [45,46]

Při měření vlivu stárnutí, se měří pouze povrch vzorku a využívá se pro to reflexní spektrometr ATR. Při této technice se využívá principu několika násobného odrazu IČ záření na fázovém rozhraní měřícího krystalu a vzorku. [45,46]



Obrázek 22 - Princip ATR metody [47]

1.5.5 Zkouška v tahu a v ohybu

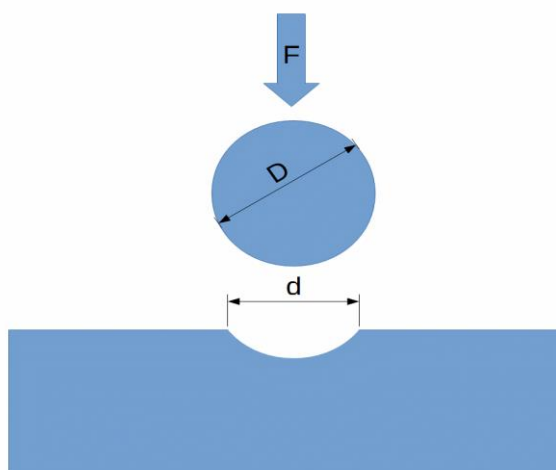
Zkouška tahem, také známa jako napěťový test je jedním z nejzákladnějších a nejběžnějších typů mechanických zkoušek a patří mezi statické zkoušky. Při tahové zkoušce působí síla pomocí tahu na zkušební vzorek a měří odezvu vzorku na napětí. Výsledkem tahové zkoušky je deformační křivka, která nám ukáže jak materiál odolný vůči aplikované síle. Nejdůležitějšími vlastnostmi jsou mez pevnosti, modul pružnosti, protažení vzorku. [48,49]

Zkouška v ohybu je velice důležitá a poskytuje důležité informace o zkoušeném materiálu v ohybu, tedy situace zatížení, která je velmi častá (trámy, nosníky, nohy plastových židlí a atp.), se obvykle provádějí na univerzálním zkušebním stroji pomocí 3 nebo 4 bodového ohybu. Na vzorek, který je položen na dva nosníky o dané vzdálenosti od sebe, působí na něj síla uprostřed (3 bodový ohyb) nebo je rozdělena na dvě části o stejně velké působící části (4 bodový ohyb). Výsledkem ohybové zkoušky je deformační křivka, která poskytne informaci o mechanických vlastnostech, jako modul pružnosti, mez pevnosti v ohybu. [48,50]

Zkoušky v tahu a v ohybu mohou, díky nehomogenitě vzorku, být obtížně interpretovány, jelikož se homogenita v různých oblastech vzorku výrazně liší. Dále záleží, jakou rychlostí jsou vzorky podrobovány napětí. V poslední řadě je velice důležitá teplota, při které se zkoušky provádějí. [48]

1.5.6 Zkouška tvrdosti dle Brinella

Měření tvrdosti dle Brinella spočívá vtlačováním ocelové kuličky silou F , o průměru D do zkušebního tělíska. Po stanovenou dobu síla F směřuje kolmo k povrchu tělíska a po odejmutí zatížení je změřen průměr důlku d , který je vytlačen kuličkou do tělíska. [48, 51, 52]



Obrázek 23 - Schéma vtlačení kuličky do tělíska
[52]

Vtlačovaná kulička má průměr obvykle průměr 1 mm, 2,5 mm, 5 mm a 10 mm. Pro polymerní materiály je doba působení 10 vteřin.

Číslo tvrdosti se dá spočítat dle vztahu (7):

$$H_B = \frac{2F}{\pi D(D - \sqrt{D^2 - d^2})} \quad (7)$$

kde F je síla působící na indentor (N), d je průměr vtlačeného důlku (mm) a D je průměr kuličky (mm). [51]

1.5.7 Kolorimetrie

Kolorimetrie je technika, která umožňuje objektivní měření barev a toto měření barev přenést na čísla. Vnímání barvy je u každého člověka subjektivní. Kolorimetrie může objektivizovat vnímání barvy, díky standardizovaným zdrojům světla, dále geometrií osvětlení a průměrnou citlivostí oka.

Na celém kolorimetrické procesu se podílejí tři velmi důležité složky, jako je: zdroj světla, předmět a oko pozorovatele. Záleží tedy jak je předmět osvětlen, o jaký předmět se jedná a o vlastnostech oka pozorovatele. Při změně jedné z těchto tří složek, dojde ke změně i samotného vnímání barevnosti.

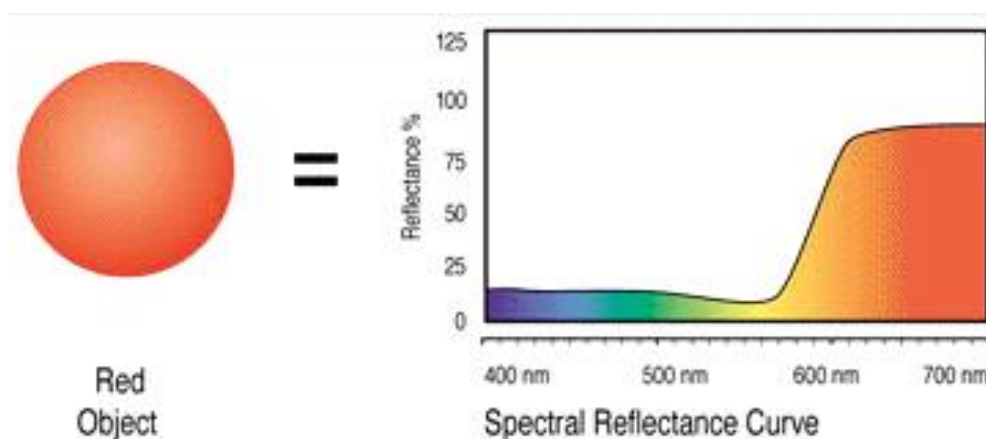
Při měření barevného odstínu, je potřeba aby byly zachycené všechny tři složky podílející se na procesu vidění. Spektrální fotometr změří pouze fyzikální vlastnosti

měřeného předmětu. Informace o pozorovacím úhlu, citlivosti oka vůči světlu a o zdroji světla jsou uloženy jako software měřicího programu. [53,54]

Při dopadu světla na barevný předmět, jsou umožněny sledovat tyto procesy:

- Podíl odraženého světla od povrchu předmětu se nazývá zbytková remise nebo také povrchová remise (jako remise může být označována reflektance).
- Průhledné předměty se jeví jako bílé (při ozáření např. denním světlem), barevné předměty absorbují část dopadajícího světla a přemění ho v teplo.
- Spektrofotometry použité v kolorimetrii, měří množství světla odraženého předmětem, v poměru k vyzářenému množství světla pro vlnové délky v rozmezí od 400 do 700 nm (viditelné světlo). Takto naměřené hodnoty se označují jako spektrální činitel odrazu – stupeň remise R (reflektance).

Remise R může dosahovat hodnot 0 až 1 nebo také 0 až 100 %, a říká, kolik světla odráží předmět při dané vlnové délce. Tyto hodnoty jsou zobrazeny v podobě remisního (reflexního) spektra. [53,54]



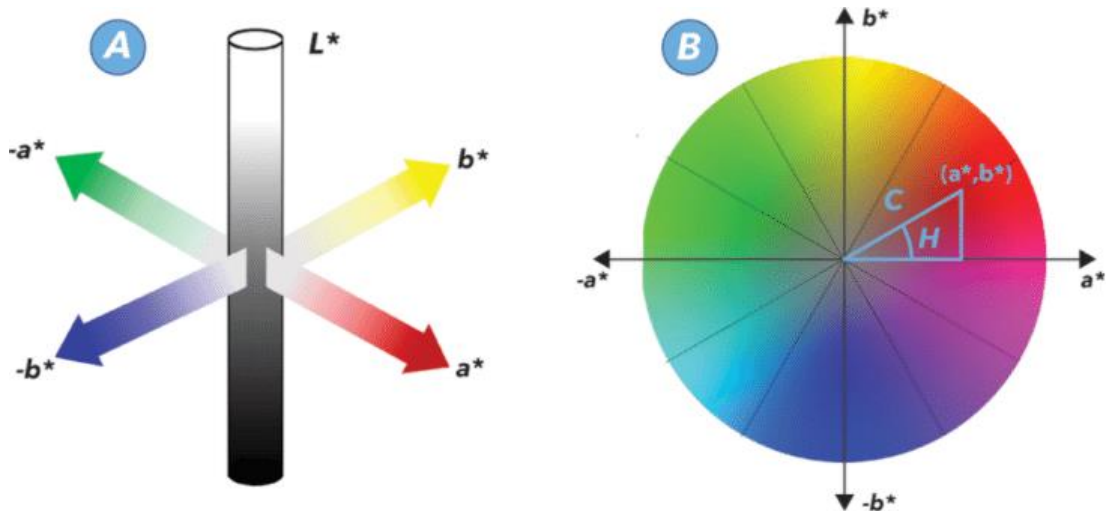
Obrázek 24 - Reflexní spektrum pro červený objekt [55]

Barva lze popsat třemi charakteristikami jako je odstín, sytost a jas. Tyto tři parametry jsou vyjádřeny jako jeden bod v barevném prostoru. Jako trichromatický barevný prostor se používá CIELAB. Trichromatický barevný prostor poskytuje tři parametry, které jsou bezrozměrné a dosahující hodnot od -100 do +100:

- parametr měrné světlosti L^* , vypovídající o tom, zda je barva světlá nebo tmavá,

- parametr a^* určující pozici na ose od barvy zelené po červenou,
- parametr b^* určující pozici na ose od barvy žluté po modrou.

Z parametrů a^* a b^* je možné vypočítat další hodnoty a tím je chroma C^* , která vyjadřuje pestrost barvy a odstín h^* , který je určen úhlem mezi parametry a^* a b^* . [53,54]



Obrázek 25 - a) popisuje 3D CIELAB prostor kde souřadnice L^* je světlost, b) popisuje 2D CIELAB barevný prostor, kde C^* je chroma (pestrost) a h^* vyjadřuje odstín [56]

Při porovnávání změny barevnosti dvou předmětů, je nutné určit standard, vůči kterému, se poté měří odlišnost souřadnic výše zmíněných parametrů. Odlišnost se vyjadřuje pomocí odchylky ΔE^* , která je dána dílčími diferencemi parametrů a^* , b^* a L^* a vyjádřena vztahem (8):

$$\Delta E^* = \sqrt{(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2} \quad (8)$$

$$\Delta L^* = L^*_{STAND.} - L^*_{VZ.} \quad (9)$$

$$\Delta a^* = a^*_{STAND.} - a^*_{VZ.} \quad (10)$$

$$\Delta b^* = b^*_{STAND.} - b^*_{VZ.} \quad (11)$$

Při hodnotě ΔE^* menší než 1, je rozdíl barevnosti vzorku a standardů minimální. [53,54]

2. Praktická část

2.1 Zadání praktické části

Připravte vzorky polymerů: Vysokohustotní Polyethylen, homopolymer Polyethylenu, Polykarbonát, Polyakrylonitrilbutadienstyren, nestabilizované a stabilizované.

Polymery budou stabilizovány různými UV stabilizátory s různými koncentracemi, tak aby odpovídala reálné stabilizaci pro místa s různou intenzitou slunečního svitu (sever, střed a jih Evropy).

Porovnejte účinnost UV stabilizátorů: Chimassorb 2020, Tinuvin 622 a Tinuvin 770.

Vzorky proměřte z hlediska mechanických a tepelných vlastností a sledujte průběh změn dostupnými analytickými metodami v průběhu expozice vůči UV záření v QUV panelu.

Na základě výsledků doporučte stabilizaci polymerů pro různá místa Evropy a výsledky konfrontujte s reálnými podmínkami.

2.2 Úvod

Pro tuto práci byly vyrobeny tělíška ze čtyř druhů polymeru, kterými jsou homopolymer PP, LDPE, ABS a PC. Tělíška z homopolymeru PP a LDPE byly stabilizovány pomocí UV stabilizátorů Chimassorb 2020 a Tinuvin 622, v koncentraci 0,1 % a 0,2 %. Tělíška z ABS a PC byly stabilizovány pomocí UV stabilizátoru Tinuvin 770, v koncentraci 0,1 % a 0,2 %. Polovina tělíšek byla připravena pro tah, ve tvaru „psí kost“ o rozměrech 150x10x4 mm a druhá polovina tělíšek byla připravena jako hranoly pro zkoušku v ohybu, o rozměrech 102x10x4 mm.

Tělíška byla uložena do QUV komory po dobu 1000 hodin, kde byl měřena pozorována dle normy ČSN EN ISO 4892-2 (640152) s názvem: Plasty – Metody vystavení zdrojům světla – Část 2: Xenonové lampy. Po době ozáření 687 hodin a 1000 hodin byly provedeny tahové, ohybové zkoušky. Dále byla u tělíšek změřena hodnota T_g pomocí metody DMA, pomocí metody TMA byla změřena hodnota T_m pro PP a LDPE. Pomocí metody DSC byla změřena hodnota T_g pro ABS a PC a T_m pro

PP a LDPE. Pomocí IČ spektroskopie bylo změřen vliv UV záření na strukturu tělísek a změna barevnosti byl změřena pomocí spektrofotometru.

Časy expozice 687 a 1000 hodin nebyly vybrány náhodně. Byly vybrány po konzultaci s aplikačním technikem z Gabriel-chemie Bohemia s.r.o., tedy Ing. Václavem Rohlíkem, který poskytl přepočty intenzity záření na kLy. Bylo spočítáno že, záření o intenzitě $0,89 \text{ W/m}^2$ při vlnové délce 340 nm dopadající na vzorek po dobu jedné hodiny, odpovídá hodnotě 145,6 Ly, tedy 0,145,6 kLy. Dle mapy, která ukazuje ozáření v kLy pro různé oblasti na světě (Viz kapitola 1.3.3 Ozáření), byla zvolena oblast s intenzitou záření, kde se nachází Česká republika. V této oblasti je roční intenzita záření 100 kLy, což odpovídá 687 hodinám expozice v QUV komoře. Další zvolenou oblastí byl jih Španělska, Florida, Řecko, pro kterou má hodnota roční intenzity ozáření hodnotu 145 kLy, což odpovídá cca 1000 hodinám expozice v QUV komoře.

Cílem této práce je zjistit odolnost vybraných nestabilizovaných polymerů a stabilizovaných polymerů vůči UV záření. Polymery byly stabilizovány vybranými stabilizátory o různých koncentracích. Dále bylo cílem zjistit, jaká je účinnost UV stabilizátorů při dané koncentraci a porovnat je mezi sebou.

2.3 Použité polymery

- LDPE – bez UV stabilizátoru
- LDPE – s UV stabilizátorem Tinuvin 622 o koncentraci 0,1 %
- LDPE – s UV stabilizátorem Tinuvin 622 o koncentraci 0,2 %
- LDPE – s UV stabilizátorem Chimassorb 2020 o koncentraci 0,1 %
- LDPE – s UV stabilizátorem Chimassorb 2020 o koncentraci 0,2 %
- PP – bez UV stabilizátorů
- PP – s UV stabilizátorem Tinuvin 622 o koncentraci 0,1 %
- PP – s UV stabilizátorem Tinuvin 622 o koncentraci 0,2 %
- PP – s UV stabilizátorem Chimassorb 2020 o koncentraci 0,1 %
- PP – s UV stabilizátorem Chimassorb 2020 o koncentraci 0,2 %
- PC – bez UV stabilizátoru
- PC – s UV stabilizátorem Tinuvin 770 o koncentraci 0,1 %
- PC – s UV stabilizátorem Tinuvin 770 o koncentraci 0,2 %

- ABS – bez V stabilizátoru
- ABS – s UV stabilizátorem Tinuvin 770 o koncentraci 0,1 %
- ABS – s UV stabilizátorem Tinuvin 770 o koncentraci 0,2 %

2.4 Metody analýzy vlastností vybraných polymerů

2.4.1 Mechanické zkoušky

Tahová zkouška

Zkoušky v tahu byla provedena na přístroji MTS-4/M dle normy ČSN EN ISO 527. Pro zkoušku v tahu jsou použity tělíska o rozměrech 150x10x4 mm ve tvaru tzv. „psí kosti“, která jsou upnuta mezi čelisti ve vzdálenosti 100 mm. Rychlost pohybu čelistí je 5 mm/min a je konstantní. Pro přetržení tělíska dojde k vypnutí měření. Některá tělíska byla natolik tažná, že se měření vyplo potom, kdy horní čelist dosáhla maximálního možného protažení, které je nastaveno na takovou hodnotu, aby nedošlo k poškození extenzometru o horní část rámu. Pro neexponované vzorky vybraných polymerů se stabilizátory, byla brána hodnota neexponovaného vzorku bez stabilizátoru, a to z hypotézy malého vlivu stabilizátorů na mechanické vlastnosti.

Zkouška v ohybu

Zkoušky v ohybu byly na prováděny na stejném přístroji jako zkoušky v tahu, tedy na MTS-4/M. Testují se tělíska o rozměrech 102x10x4 mm, která jsou umístěna na dvě podpěry v dané vzdálenosti 64 mm. Na takto umístěné tělísko působí vprostřed síla a jedná se o tříbodový ohyb. Síla působící vprostřed tělesa se pohybuje konstantní rychlostí 2 mm/s a působí tak dlouho, dokud nedojde k přetržení, nebo vysmeknutí tělíska z podpěr. Přístroj MTS-4/M lze vidět na obrázku 26. Pro neexponované vzorky vybraných polymerů se stabilizátory, byla brána hodnota neexponovaného vzorku bez stabilizátoru, a to z hypotézy malého vlivu stabilizátorů na mechanické vlastnosti.



Obrázek 26 - Přístroj MTS-4/M pro měření zkoušek v tahu a v ohybu

Měření tvrdosti dle Brinella

Princip měření tvrdosti dle Brinella spočívá v tlačováním ocelové kuličky do zkušebního tělíska. Měření bylo provedeno dle normy ČSN EN ISO 6506. Pro samotné měření bylo použito konstantní zatížení 25 kg a doba působení zatížení byla 10 vteřin. Z průměru důlku vytlačeného kuličkou do tělíska a použitého zatížení se určí tvrdost daného tělíska. Pro neexponované vzorky vybraných polymerů se stabilizátory, byla brána hodnota neexponovaného vzorku bez stabilizátoru, a to z hypotézy malého vlivu stabilizátorů na tvrdost.



**Obrázek 27 - Tvrdoměr NEMESIS
9000**

2.5 Měření T_g , T_m a T_f

2.5.1 DMA

Vzorky pro metodu DMA byly připraveny o rozměrech cca 2x4x35 mm, aby mohly vzorky mohly být upevněny mezi dvě ramena, kde jedno z nich je stacionární a druhé pohyblivé. Tyto ramena jsou od sebe ve vzdálenosti 11 mm a se vzorkem jsou při měření umístěny v peci. Při ohřevu byla použita rychlost ohřevu 3 °C/min. Chlazení vzorku probíhalo rychlostí 10 °C/min, po dosažení se nechal vzorek temperovat po dobu 10 minut, dále následuje ohřev s výše uvedenou rychlostí ohřevu. Jako chladicí médium byl použit kapalný dusík uchovávan v Dewarově nádobě. Rozmezí teplot pro měření bylo vždy, pakliže to možnosti přístroje umožňovali, 50 °C pod a nad hodnotou T_g uvedenou v tabulkách. T_g bylo vyhodnocováno z křivek reálné a imaginární složky modulu pružnosti a z křivky ztrátového úhlu $\tan \delta$.



Obrázek 28 - DMA

2.5.2 TMA

Vzorky pro metodu TMA byly připraveny o rozměrech cca 5x5x4 mm. Po kalibraci přístroje, byl vzorek vložen mezi dvě sklíčka a spuštěn program ohřevu. Rychlost ohřevu byl 3 °C/min. Měření bylo vypnuto tehdy, když křivka začala prudce klesat bylo měření vypnuto. Z křivek byla vyhodnocena T_m pro PP a LDPE a teplota tečení T_f pro PC a ABS.



Obrázek 29 - TMA

2.5.3 DSC

Metodou DSC bylo změřeno T_g pro ABS a PC a T_m pro PP a LDPE. Měřené vzorky byly připraveny o hmotnosti cca 10 mg. Vzorky byly umístěny do hliníkové misky a následně do měřicího přístroje DSC Q2000. Rychlost ohřevu byla 20 °C/min do teploty 200 °C. Následovalo chlazení s rychlostí 20 °C/min na teplotu 0 °C. Ohřev probíhal ve dvou cyklech. Ke chlazení se používal dusík.



Obrázek 30 - DSC Q2000 [57]

2.6 FTIR

Měření IČ spekter bylo provedeno na spektrometru Nicolet IS50. Snímaný vlnový rozsah byl v rozmezí 4000 až 400 cm^{-1} . Nejprve se očistil snímač, pak byla nasnímána křivka pozadí. Dále byl vzorek umístěn na snímač a přidržen přítlačným hrotem. Nasnímala se křivka vzorku a od ní byl odečtena křivka pozadí.

2.7 Kolorimetrie

Barevnost byla změřena na spektrofotometru DataColor 600. Měření bylo provedeno ihned po ukončení expozice. Vyhodnocení barevnosti proběhlo v barevném prostoru CIELAB $L^*a^*b^*$. Snímané spektrum bylo v rozmezí 400 až 700 nm. Geometrie přístroje byla d/8 s aperturou clony 9 mm. Standardizace absolutní bílé byla provedena pomocí bílé kalibrační dlaždic. Absolutní černá byla provedena pomocí světelné pasti.



Obrázek 31 - Spektrofotometr DataColor 600
[58]

2.8 QUV Panel

Tělíška byla exponována v QUV panelu, od společnosti Q-LAB. Program expozice byl nastaven tak, že se tělíška exponovaly osm hodin při teplotě 60 °C, poté následovala čtyř hodinová kondenzace při teplotě 40 °C. Takto se to opakovalo po celou expozice, tedy 687 resp. 1000 hodin.



Obrázek 32 - QUV panel [59]

3. Výsledky

3.1 Výsledky LDPE

3.1.1 Tahová zkouška LDPE

Tabulka 6 – Tahová zkouška nestabilizovaného a stabilizovaného LDPE v různých časech expozice

Tah LDPE Nestabilizovaný					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	836,52	20,76	296,14	11,94	34,85
687	320,72	7,87	1346,09	4,29	0,89
1000	300,44	7,42	1345,01	5,05	0,96
Tah LDPE 0,1 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	836,52	20,76	296,14	11,94	34,85
687	345,04	8,65	40,15	7,95	195,6
1000	355,28	8,84	60,17	8,59	135,69
Tah LDPE 0,2 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	836,52	20,76	296,14	11,94	34,85
687	338,32	6,51	36,23	7,74	202,51
1000	347,73	8,64	55,95	8,23	157,03
Tah LDPE 0,1 % Chimassorb					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	836,52	20,76	296,14	11,94	34,85
687	348,36	8,48	55,94	8,18	127,55
1000	354,04	8,76	62,63	8,61	117,32
Tah LDPE 0,2 % Chimassorb					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	836,52	20,76	296,14	11,94	34,85
687	327,16	6,64	76,88	7,74	77,94
1000	337,8	8,36	98,75	8,04	61,35

Nestabilizované vzorky po expozici v QUV panelu ztratily výrazně své mechanické vlastnosti. Výsledné hodnoty po době expozice 687 a 1000 hodin, jsou téměř totožné. Bylo to dáno velmi pokročilou degradací struktury vzorků. Mez pevnosti exponovaných vzorku se snížila o více než 500 N, resp. o 12 MPa. Modul pružnosti se zvýšil o více než 1000 MPa a prodloužení při přetržení se snížilo o více než 34 %. Stabilizované vzorky, po expozici prokazovaly velice dobrou odolnost vůči napětí. Oproti neexponovanému vzorku byly více pružnější, a to i po expozici.

3.1.2 Zkouška v ohybu LDPE

Tabulka 7 - Zkouška v ohybu nestabilizovaného a stabilizovaného LDPE v různých časech expozice

Ohyb LDPE Nestabilizovaný					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	39,7	23,55	693,75	18,36	12,48
687	23,5	17,12	1028,28	20,9	6,12
1000	22,3	13,65	1141,78	16,58	3,94
Ohyb LDPE 0,1 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	39,7	23,55	693,75	18,36	12,48
687	13,2	7,79	159,35	4,71	14,74
1000	14	8,98	180,06	5,26	14,56
Ohyb LDPE 0,2 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	39,7	23,55	693,75	18,36	12,48
687	12,4	7,3	148,87	4,52	13,8
1000	11,9	7,44	150,6	4,38	15,54
Ohyb LDPE 0,1 % Chimassorb					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	39,7	23,55	693,75	18,36	12,48
687	14,1	8,29	158,83	4,95	14,96
1000	14	8,82	173,42	5,05	14,61

Ohyb LDPE 0,2 % Chimassorb					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [Mpa]	Modul v ohybu [Mpa]	Smluvní napětí [Mpa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	39,7	23,55	693,75	18,36	12,48
687	14,12	8,32	175,28	4,98	15,1
1000	14,6	9,15	184,41	5,39	15,5

U nestabilizovaného LDPE lze při vzrůstající době expozice vidět téměř dvojnásobný nárůst modulu pružnosti v ohybu. Hodnoty průhybu při maximálním zatížení klesaly s delší dobou expozice. Hodnota průhybu při 1000 hodinách expozice je více než 3krát nižší než u neexponovaného vzorku. Síla při maximální zatížení je u exponovaných vzorků nižší téměř o 15 N.

U stabilizovaného LDPE oběma stabilizátory lze vidět téměř 4násobný pokles modulu pružnosti v ohybu u exponovaných vzorků. U exponovaných vzorků je síla při maximální zatížení více než 2x nižší než exponovaných vzorků. U průhybu při maximálním zatížení jsou hodnoty velice podobné.

3.1.3 Hodnoty T_g a T_m pro LDPE

Měření T_g pomocí DMA

Tabulka 8 - Hodnoty T_g pro LDPE změřené metodou DMA, vyjádřené E' a E''

LDPE T_g [°C]						
Metoda	DMA (E'/E'')					
	čas expozice [h]					
Vzorek	0		687		1000	
	E'	E''	E'	E''	E'	E''
LDPE nestabilizovaný	-96,71	-107,70	-92,46	-108,00	-80,85	-99,10
LDPE 0,1 % Tinuvin	-107,26	-107,90	-91,05	-107,20	-88,96	-97,80
LDPE 0,2 % Tinuvin	-86,45	-110,00	-104,94	-107,70	-88,51	-96,00
LDPE 0,1 % Chimassorb	-110,45	-115,50	-104,88	-111,50	-82,34	-94,10
LDPE 0,2 % Chimassorb	-79,97	-86,10	-86,94	-104,00	-93,39	-104,10

Měření T_g pomocí DMA nám ukázalo, že imaginární složka E'' má vyšší hodnoty než složka reálná E' . Tato skutečnost není obvyklá a lze ji vysvětlit tím, že byla dosažena hranice použitelnosti přístroje, co se záporných hodnot týče. Tuto hranici deklaroval sám dodavatel, který uváděl -100 °C, jako maximální možnou dosažitelnou zápornou hodnotu.

Měření T_m pomocí TMA a DSC

Tabulka 9 - Hodnota T_m změřená metodami DSC a TMA

LDPE T_m [°C]						
Metoda	DSC			TMA		
	čas expozice [h]			čas expozice [h]		
Vzorek	0	687	1000	0	687	1000
LDPE nestabilizovaný	142,42	-	136,15	144,00	127,80	123,50
LDPE 0,1 % Tinuvin	-	-	117,10	123,30	116,60	106,00
LDPE 0,2 % Tinuvin	-	-	118,99	113,40	119,90	111,20
LDPE 0,1 % Chimassorb	-	-	119,23	113,40	116,60	111,90
LDPE 0,2 % Chimassorb	-	-	118,71	114,60	121,50	109,40

Hodnoty T_m nestabilizovaného LDPE, změřené metodou DSC mají s rostoucí dobou expozice, klesající tendenci.

Hodnoty T_m nestabilizovaného LDPE, změřené metodou TMA mají s rostoucí dobou expozice, klesající tendenci, podobně jako u DSC.

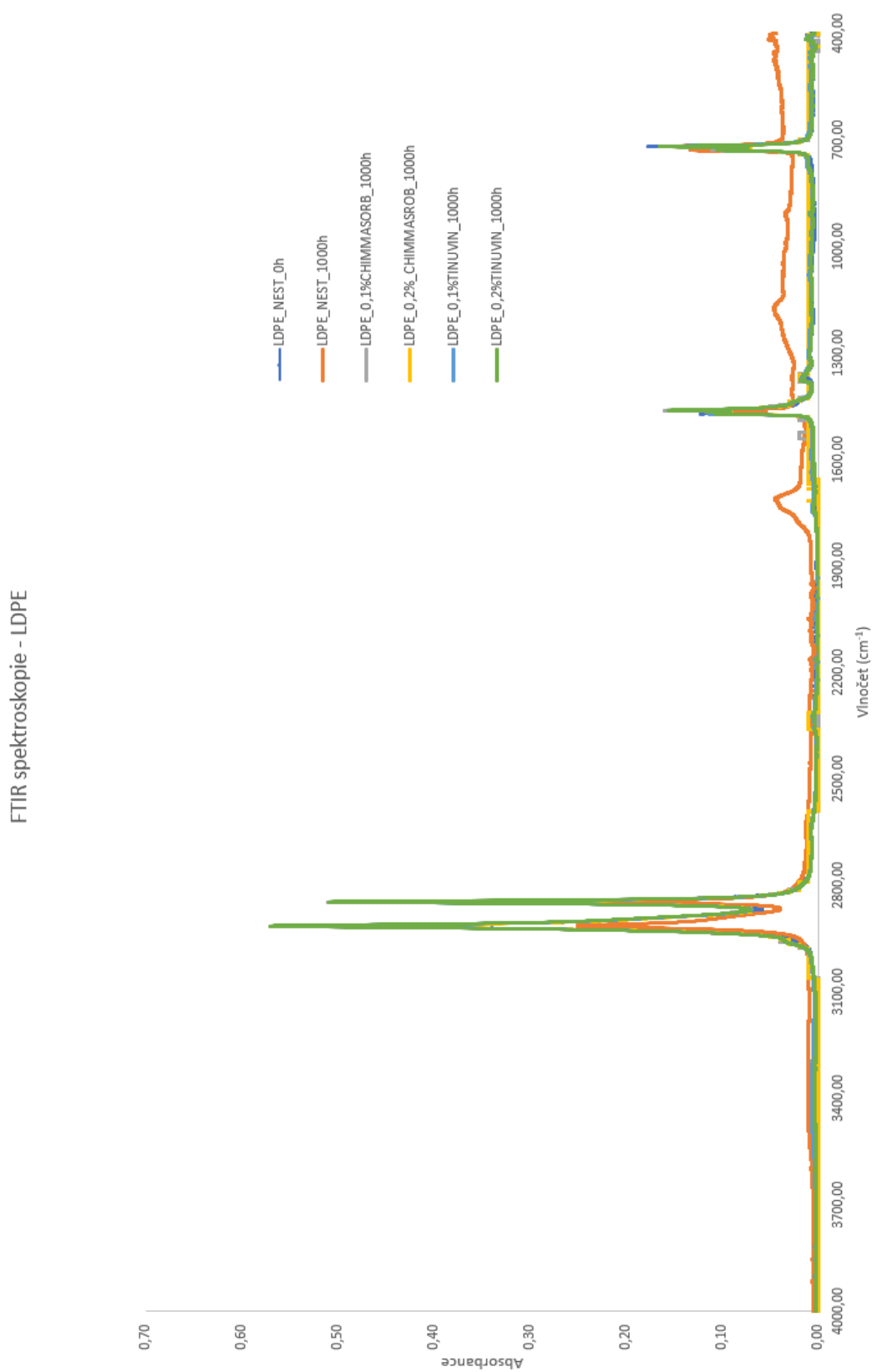
3.1.4 Měření tvrdosti LDPE dle Brinella

Tabulka 10 - Změna tvrdosti stabilizovaného a nestabilizovaného LDPE v závislosti na době expozice

	LDPE Nestabilizovaný	LDPE 0,1 % Tinuvin	LDPE 0,2 % Tinuvin	LDPE 0,1 % Chimassorb	LDPE 0,2 % Chimassorb
Čas Expozice [h]	Tvrdost HB5/25	Tvrdost HB5/25	Tvrdost HB5/25	Tvrdost HB5/25	Tvrdost HB5/25
0	2,01	2,01	2,01	2,01	2,01
687	7,03	2,35	2,03	2,27	2,31
1000	7,13	2,70	2,15	2,34	2,62

Tvrdost u nestabilizovaných vzorků s delší dobou expozice rostla. Hodnoty stabilizovaných vzorků se od neexponovaných vzorků po expozici výrazně nelišily, jen v řádů desetin.

3.1.5 FTIR LDPE



Obrázek 33 - FTIR spektra LDPE

Pomocí FTIR spektroskopie bylo možné sledovat nárůst absorbance při vlnočtu 1700 cm⁻¹, která odpovídá valenční vibraci vazby C=O. Nárůst absorpčního pásu při této hodnotě detekuje nárůst karbonylových skupin v řetězci, které se velkou měrou podílejí na další degradaci polymerního řetězce. Největší nárůst absorpčního pásu při vlnočtu 1700 cm⁻¹ je vidět u nestabilizovaného LDPE, který byl exponován po dobu 1000 hodin.

3.1.6 Změna Barevnosti LDPE

Tabulka 11 - Změny hodnot barevnosti stabilizovaného a nestabilizovaného LDPE v závislosti na době expozice

	Název	L*	a*	b*	C*	h*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*
Standard	LDPE-N-0h	71,13	-2,07	-4,25	4,73	244,02	71,13	-2,07	-4,25	0,00
Vzorek	LDPE-N-687h	71,58	-2,56	-3,93	4,53	240,05	0,46	-0,19	0,32	0,59
Vzorek	LDPE-0,1T %-687h	59,12	-0,24	-0,56	0,61	246,68	-12,01	1,83	3,69	12,69
Vzorek	LDPE-0,2 % T-687h	59,40	-0,12	-0,47	0,49	255,44	-11,72	1,95	3,78	12,47
Vzorek	LDPE-0,1 % CH-687h	58,92	-0,38	-0,05	0,38	186,82	-12,21	1,69	4,20	13,02
Vzorek	LDPE-0,2 % CH-687h	58,05	-1,12	12,76	12,81	95,02	-13,08	0,95	17,01	21,48
Vzorek	LDPE-N-1000h	75,53	-2,17	-1,50	2,64	214,67	4,41	-0,10	2,75	5,19
Vzorek	LDPE-0,1 % T-1000h	59,72	-0,09	-0,70	0,71	262,59	-11,41	1,98	3,54	12,11
Vzorek	LDPE-0,2 % T-1000h	60,39	-0,19	-0,46	0,49	247,74	-10,74	1,88	3,79	11,54
Vzorek	LDPE-0,1 % CH-1000h	59,49	-0,29	1,94	1,96	98,50	-11,64	1,78	6,19	13,30
Vzorek	LDPE-0,2 % CH-1000h	54,83	1,10	21,45	21,47	87,08	-16,30	3,17	25,70	30,59

Vzorky exponované a nestabilizované mají tendenci být světlejší nežli standard (LDPE-N-0h). Největší barevná změna je u vzorku LDPE s 0,2 % Chimassorbu po expozici 687 a 1000 hodin, kde celkové barevné změny mají hodnoty 21,48 resp. 30,59.

3.2 PP

3.2.1 Tahová zkouška PP

Tabulka 12 – Zkouška v tahu nestabilizovaného a stabilizovaného PP v různých časech expozice

Tah PP Nestabilizovaný					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	1180,28	29,05	690,67	21,67	22,28
687	723,28	17,82	1502,99	11,73	2,03
1000	552,52	13,92	1852,23	9,18	0,20
Tah PP 0,1 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	1180,28	29,05	690,67	21,67	22,28
687	756,44	18,60	1525,11	11,48	1,84
1000	271,20	6,76	1675,62	3,78	0,49
Tah PP 0,2 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	1180,28	29,05	690,67	21,67	22,28
687	817,08	20,08	1451,25	13,57	2,56
1000	665,96	16,53	1714,28	9,51	1,36
Tah PP 0,1 % Chimassorb					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	1180,28	29,05	690,67	21,67	22,28
687	1050,04	25,91	1264,35	22,89	9,37
1000	284,20	5,48	1746,92	2,11	0,48
Tah PP 0,2 % Chimassorb					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	1180,28	29,05	690,67	21,67	22,28
687	1110,60	27,29	1147,98	25,95	14,99
1000	446,52	11,09	1762,34	5,26	0,73

U nestabilizovaných vzorků lze pozorovat klesající tendenci hodnot všech mechanických vlastností v závislosti na době, po kterou byl vzorek exponován. Jednoduše řečeno, exponovaný vzorek výrazně zkrěhl a ztratil svoji pružnost.

Stabilizované vzorky vykazují znatelný pokles mechanických vlastností po expozici 687 hodin, pouze stabilizace pomocí stabilizátoru Chimassorb zmírnila pokles mechanických vlastností, ale ne výrazně. Hodnoty po expozici 1000 hodin nejsou příliš směrodatné, jelikož vzorky byly velmi křehké a trhaly se velmi brzy po zahájení testu.

3.2.2 Zkouška v ohybu PP

Tabulka 13 - Zkouška v ohybu nestabilizovaného a stabilizovaného PP v různých časech expozice

Ohyb PP Nestabilizovaný					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	66,50	38,77	1125,52	31,37	12,15
687	47,30	28,08	1160,59	27,99	6,05
1000	31,30	20,08	625,20	15,01	1,26
Ohyb PP 0,1 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	66,50	38,77	1125,52	31,37	12,15
687	57,90	33,87	1361,05	34,18	6,15
1000	25,10	15,70	1794,64	X	4,75
Ohyb PP 0,2 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	66,50	38,77	1125,52	31,37	12,15
687	67,30	39,98	1271,70	34,94	8,24
1000	42,40	27,11	1838,77	X	3,17
Ohyb PP 0,1 % Chimassorb					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	66,50	38,77	1125,52	31,37	12,15
687	78,90	46,69	1190,77	35,89	3,08
1000	23,20	14,90	1991,16	X	3,08

Ohyb PP 0,2 % Chimassorb					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	66,50	38,77	1125,52	31,37	12,15
687	78,80	46,13	1132,14	35,20	12,46
1000	29,20	18,60	1995,86	X	2,04

Nestabilizované i stabilizované vzorky mají klesající tendenci mechanických vlastností po expozici. Výjimkou je stabilizace pomocí stabilizátoru Chimassorb s koncentrací 0,2 %, po 687 hodinách expozice, kde jsou hodnoty téměř totožné s původními vzorky. Po 1000 h expozice je účinnost stabilizátoru nulová.

3.2.3 Hodnoty T_g a T_m pro PP

Měření T_g pomocí DMA

Tabulka 14 - Hodnoty T_g pro PP změřené metodou DMA, vyjádřené E' a E''

PP T_g [°C]						
Metoda	DMA (E'/E'')					
	čas expozice [h]					
Vzorek	0		687		1000	
	E'	E''	E'	E''	E'	E''
PP nestabilizovaný	-12,30	15,50	-6,32	13,50	-17,67	14,00
PP 0,1 % Tinuvin	-8,74	16,00	-1,45	11,40	-3,76	15,80
PP 0,2 % Tinuvin	-7,03	11,30	-7,51	15,10	-14,46	15,20
PP 0,1 % Chimassorb	-5,06	19,50	-8,26	9,70	-7,22	-40,10
PP 0,2 % Chimassorb	-8,90	8,30	-7,10	11,30	-7,17	15,80

Z hodnot T_g pro PP nelze vyčíst nějaký trend, kterým by se dal spojovat s degradací vzorků.

Měření T_m pomocí TMA a DSC

Tabulka 15 - Hodnoty T_m změřené metodami DSC a TMA

PP T_m [°C]						
Metoda	DSC			TMA		
	čas expozice [h]			čas expozice [h]		
Vzorek	0	687	1000	0	687	1000
PP nestabilizovaný	164,95	-	162,58	149,20	141,50	128,00
PP 0,1 % Tinuvin	-	-	170,92	161,90	161,20	154,90
PP 0,2 % Tinuvin	-	-	163,89	161,60	168,60	165,00
PP 0,1 % Chimassorb	-	-	159,50	163,50	160,60	156,60
PP 0,2 % Chimassorb	-	-	160,31	161,40	167,20	159,90

Hodnoty T_m u nestabilizovaných vzorků změřené metodou DSC prokazují pokles o 2,37 °C, při expozici po dobu 1000 hodin. Hodnoty stabilizovaných vzorků nevykazují žádný trend

Hodnoty T_m nestabilizovaných vzorků změřené pomocí TMA mají s rostoucí dobou expozice klesající trend. Stabilizované vzorky neukazují prokazatelnou změnu vlivem degradace.

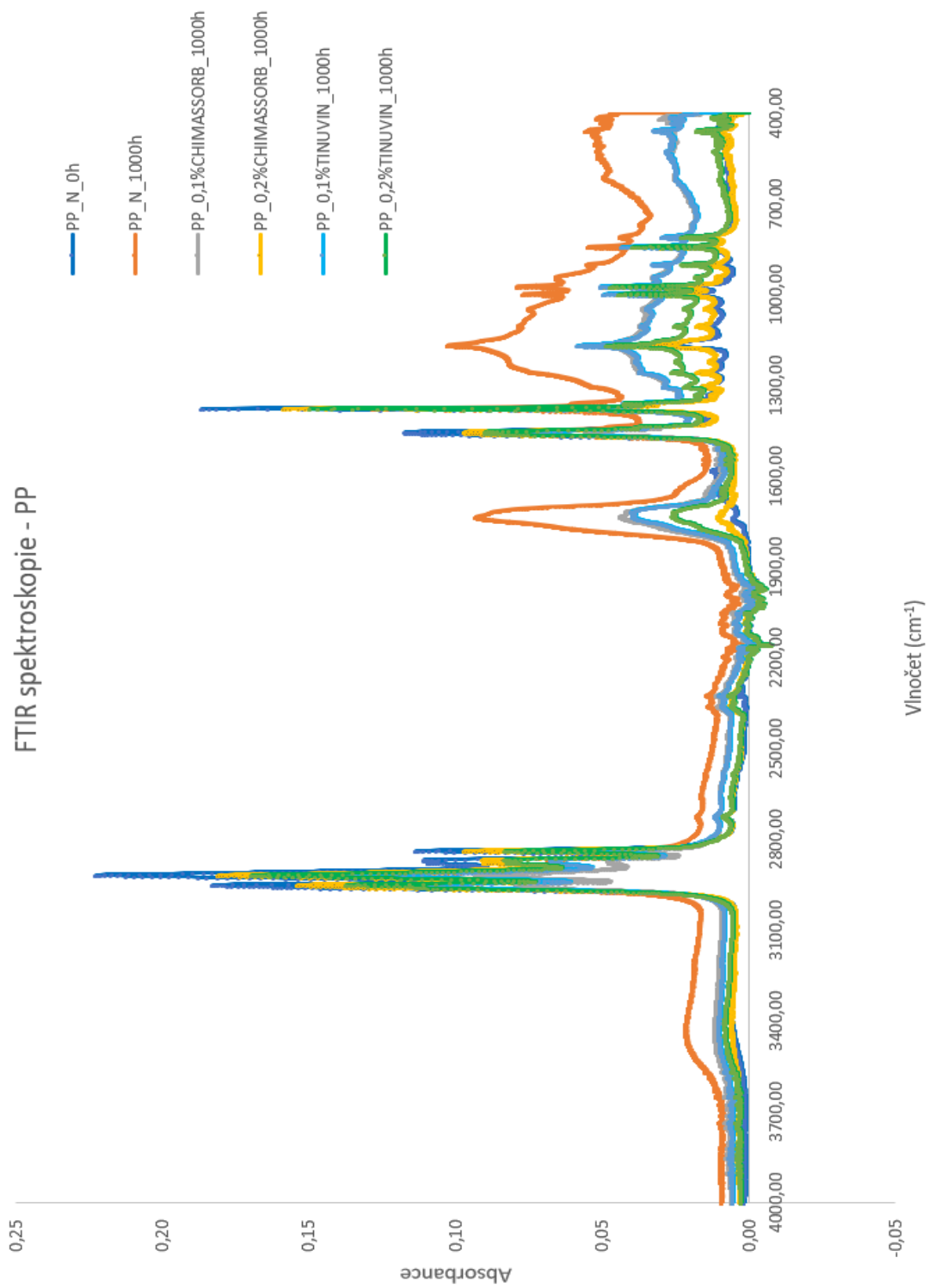
3.2.4 Měření tvrdosti PP dle Brinella

Tabulka 16 - Změna tvrdosti stabilizovaného a nestabilizovaného PP v závislosti na době expozice

	PP Nestabilizovaný	PP 0,1 % Tinuvin	PP 0,2 % Tinuvin	PP 0,1 % Chimassorb	PP 0,2 % Chimassorb
Čas Expozice [h]	Tvrđost HB5/25	Tvrđost HB5/25	Tvrđost HB5/25	Tvrđost HB5/25	Tvrđost HB5/25
0	11,46	11,46	11,46	11,46	11,46
687	13,42	13,31	13,12	12,54	12,21
1000	14,13	13,98	13,77	14,03	13,88

Hodnoty tvrdosti nestabilizovaných vzorků rostou v závislosti s dobou expozice. Hodnoty tvrdosti stabilizovaných vzorků s také zvýšila v závislosti na době expozice.

3.2.5 FTIR PP



Obrázek 34 – FTIR spektra PP

Dle FTIR spekter PP je největšího nárůst absorpčního pásu při vlnočtu 1700 cm⁻¹ u nestabilizovaného vzorku PP exponovaného 1000 hodin.

3.2.6 Změna barevnosti PP

Tabulka 17 - Změny hodnot barevnosti stabilizovaného a nestabilizovaného PP v závislosti na době expozice

PP		L*	a*	b*	C*	h*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*
Standard	PP-N-0h	63,25	1,24	6,77	6,88	79,60	63,25	1,24	6,77	0,00
Vzorek	PP-N-687h	64,07	-1,46	3,21	3,53	114,46	0,82	-2,70	-3,56	4,54
Vzorek	PP-0,1 % T-687h	61,21	0,73	6,02	6,06	83,10	-2,04	-0,51	-0,75	2,23
Vzorek	PP-0,2 % T-687h	59,63	0,60	6,18	6,21	84,45	-3,62	-0,64	-0,59	3,72
Vzorek	PP-0,1 % CH-687h	60,64	0,80	5,89	5,95	82,23	-2,61	-0,44	-0,88	2,79
Vzorek	PP-0,2 % CH-687h	61,59	0,93	6,02	6,09	81,22	-1,56	-0,31	-0,75	1,85
Vzorek	PP-N-1000h	66,36	-1,91	5,76	6,06	108,33	3,11	-3,15	-1,01	4,54
Vzorek	PP-0,1 % T-1000h	61,37	0,81	4,65	4,72	80,07	-1,88	-0,43	-2,12	2,87
Vzorek	PP-0,2 % T-1000h	61,55	0,94	5,49	5,57	80,32	-1,70	-0,31	-1,26	2,15
Vzorek	PP-0,1 % CH-1000h	60,87	0,89	5,66	5,69	81,48	-2,38	-0,35	-1,11	2,65
Vzorek	PP-0,2 % CH-1000h	60,35	0,81	5,81	5,87	82,04	-2,90	-0,43	-0,96	3,08

Změna barevnosti u PP není výrazná. Větší změnu barevnosti lze pozorovat u nestabilizovaných a exponovaných vzorků (687 a 1000 hodin), kde jsou naměřené hodnoty 4,54 resp. 4,54.

3.3 Výsledky ABS

3.3.1 Tahová zkouška ABS

Tabulka 18 – Zkouška v tahu nestabilizovaného a stabilizovaného ABS v různých časech expozice

Tah ABS Nestabilizovaný					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	1172,34	28,40	733,32	25,10	77,05
687	1081,00	26,35	1568,47	23,26	7,09
1000	1058,44	26,15	1759,76	24,73	3,64
Tah ABS 0,1 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	1172,34	28,40	733,32	25,10	77,05
687	1115,88	26,75	1581,20	23,87	6,78
1000	1096,52	27,07	1738,46	23,63	5,24

Tah ABS 0,2 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	1172,34	28,40	733,32	25,10	77,05
687	1039,72	24,97	1557,99	22,21	6,13
1000	1113,36	27,67	1726,92	25,51	4,87

Největší změnu lze pozorovat u modulu pružnosti a prodloužení při přetržení neexponovaných i exponovaných vzorků se stabilizátorů i bez stabilizátorů.

Nestabilizované a stabilizované vzorky vykazují při expozici po dobu 687 hodin velice podobné hodnoty mechanických vlastností. Velice podobné hodnoty vykazují vzorky také po době expozice 1000 hodin.

3.3.2 Zkouška v ohybu ABS

Tabulka 19 - Zkouška v ohybu nestabilizovaného a stabilizovaného ABS v různých časech expozice

Ohyb ABS Nestabilizovaný					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	82,50	47,82	1595,11	47,20	9,25
687	85,80	49,58	1672,14	47,58	8,14
1000	90,00	54,85	1891,76	52,89	7,57
Ohyb ABS 0,1 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	82,50	47,82	1595,11	47,20	9,25
687	86,60	50,05	1649,38	48,32	8,72
1000	89,50	54,55	1861,81	51,45	8,53
Ohyb ABS 0,2 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	82,50	47,82	1595,11	47,20	9,25
687	86,50	50,04	1634,58	48,31	8,96
1000	89,80	55,38	1808,32	52,80	8,75

Zkoušky v ohybu neukázaly žádné výraznější změny mechanických vlastností, snad je v nárůstu modulu pružnosti, který u exponovaných po dobu 1000 h zvýšil o více než 200 MPa.

3.3.3 Hodnoty T_g a T_f pro ABS

Měření T_g pomocí DMA a DSC

Tabulka 20 - Hodnoty T_g změřené metodou DMA, vyjádřené E' , E'' a $Tan \delta$

ABS T_g [°C]									
Metoda	DMA ($E'/E''/Tan \delta$)								
	čas expozice [h]								
Vzorek	0			687			1000		
	E'	E''	$Tan \delta$	E'	E''	$Tan \delta$	E'	E''	$Tan \delta$
ABS nestabilizovaný	111,84	120,60	123,80	108,25	117,00	123,60	108,58	116,30	122,20
ABS 0,1 % Tinuvin	105,43	117,30	123,20	110,83	116,50	123,80	111,02	118,40	124,10
ABS 0,2 % Tinuvin	106,99	116,80	122,90	108,40	116,30	122,00	111,55	116,70	124,50

Hodnoty T_g změřené pomocí metody DMA nevykazují po expozici výraznou změnu.

Tabulka 21 - Hodnota T_g změřená metodou DSC

ABS T_g [°C]			
Metoda	DSC		
	čas expozice [h]		
Vzorek	0	687	1000
ABS nestabilizovaný	107,26	-	107,33
ABS 0,1 % Tinuvin	-	-	110,30
ABS 0,2 % Tinuvin	-	-	108,55

Hodnoty T_g změřené pomocí metody DSC nevykazují po expozici výraznou změnu.

Měření T_f pomocí metody TMA

Tabulka 22 - Hodnoty T_f změřená metodou TMA

ABS T_f [°C]			
Metoda	TMA		
	čas expozice [h]		
Vzorek	0	687	1000
ABS nestabilizovaný	144,00	127,80	123,50
ABS 0,1 % Tinuvin	123,30	116,60	106,00
ABS 0,2 % Tinuvin	113,40	119,90	111,20

Hodnoty T_f mají u nestabilizovaných vzorků klesající tendenci v závislosti na čase expozice. Neexponovaný a nestabilizovaný vzorek má o 21 °C vyšší hodnotu T_f než neexponovaný stabilizovaný vzorek 0,2 % Tinuvinu.

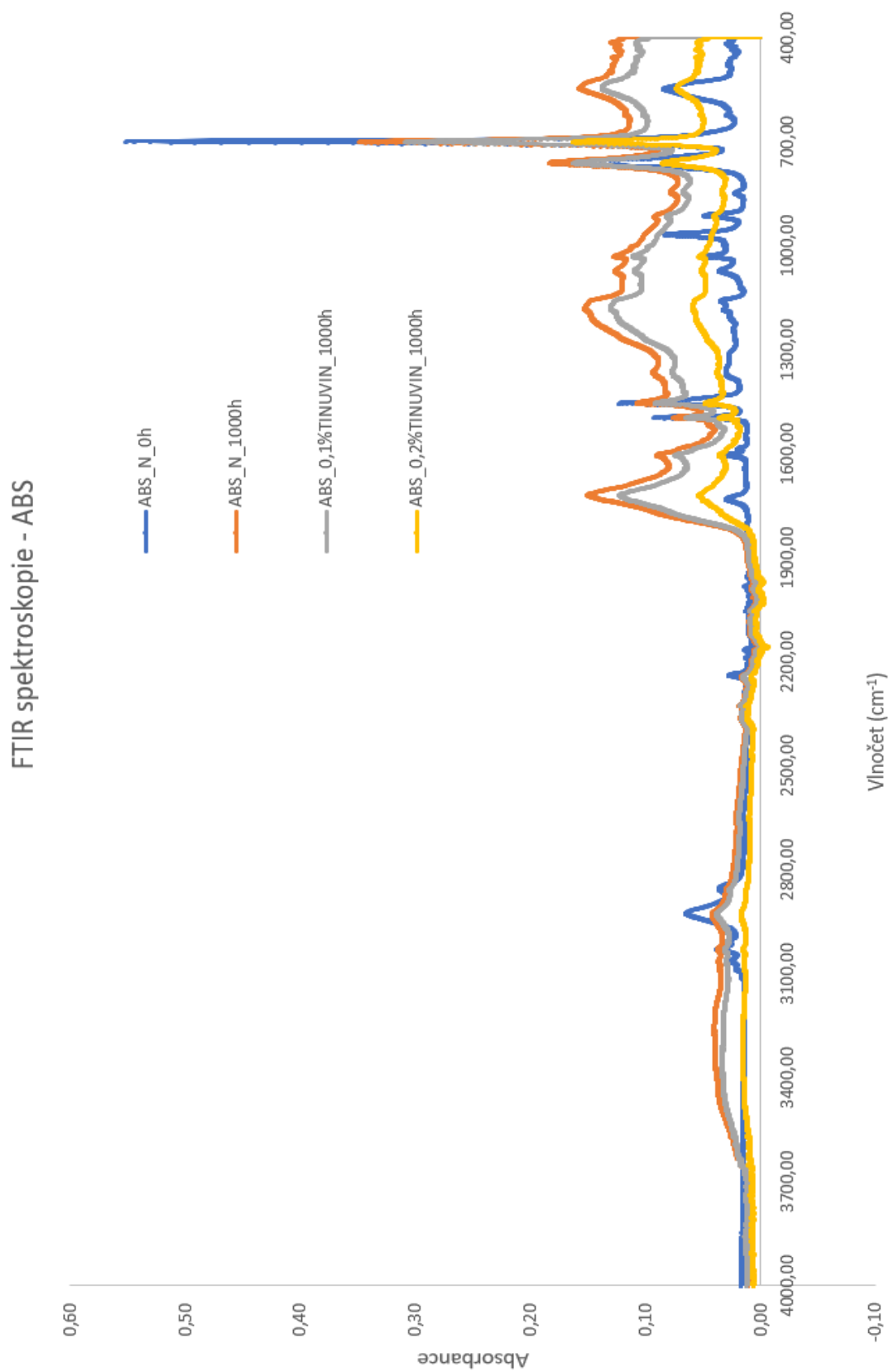
3.3.4 Měření tvrdosti ABS dle Brinella

Tabulka 23 – Změna hodnot tvrdosti stabilizovaného a nestabilizovaného ABS v závislosti na době expozice

	ABS Nestabilizovaný	ABS 0,1 % Tinuvin	ABS 0,2 % Tinuvin
Čas Expozice [h]	Tvrdost HB5/25	Tvrdost HB5/25	Tvrdost HB5/25
0	9,92	9,92	9,92
687	10,34	10,12	10,41
1000	10,59	10,01	10,22

Měření tvrdosti neprokázalo výraznou změnu v naměřených hodnotách.

3.3.5 FTIR ABS



Obrázek 35 - FTIR spektra ABS

Dle FTIR spekter ABS je největšího nárůst absorpčního pásu při vlnočtu 1700 cm⁻¹ u nestabilizovaného vzorku ABS exponovaného 1000 hodin.

3.3.6 Změna barevnosti ABS

Tabulka 24 – Změny hodnot barevnosti stabilizovaného a nestabilizovaného ABS v závislosti na době expozice

ABS		L*	a*	b*	C*	h*	ΔL*	Δa*	Δb*	ΔE*
Standard	ABS-N-0h	76,29	-3,41	-5,66	6,66	238,95	76,29	-3,41	-5,66	0,00
Vzorek	ABS-N-687h	70,75	-4,37	18,98	19,48	102,96	-5,55	-0,96	24,64	25,28
Vzorek	ABS-0,1 % T-687h	73,59	-5,09	12,47	13,47	112,2,	-2,71	-1,68	18,13	18,41
Vzorek	ABS-0,2 % T-687h	73,27	-4,88	13,21	14,08	110,27	-3,02	-1,47	18,87	19,17
Vzorek	ABS-N-1000h	67,00	-1,92	22,15	22,23	94,94	-9,30	1,49	27,81	29,36
Vzorek	ABS-0,1 % T-1000h	69,32	-2,55	20,74	20,89	97,00	-6,98	0,86	26,40	27,32
Vzorek	ABS-0,2 % T-1000h	70,81	-3,63	19,44	19,78	100,56	-5,48	-0,22	25,11	25,70

Vzorky bez stabilizátorů i se stabilizátory mají tendenci oproti neexponovanému vzorku, zežloutnout až zhnědnout. Největší barevné změny bylo dosaženo u nestabilizovaného vzorku exponovaného 1000 hodin.

3.4 Výsledky PC

3.4.1. Tahová zkouška PC

Tabulka 25 – Zkouška v tahu nestabilizovaného a stabilizovaného PC v různých časech expozice

Tah PC Nestabilizovaný					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	2392,90	59,09	1434,04	45,95	42,75
687	1992,52	47,70	2180,29	24,41	2,69
1000	2436,00	60,39	2346,55	50,77	5,70
Tah PC 0,1 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	2392,90	59,09	1434,04	45,95	42,75
687	1798,28	43,37	2202,13	24,36	2,42
1000	2137,40	53,14	2379,60	34,65	3,36

Tah PC 0,2 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Mez pevnosti [N]	Mez pevnosti [MPa]	Modul [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Prodloužení při přetržení [%]
0	2392,90	59,09	1434,04	45,95	42,75
687	1081,92	26,06	2237,79	14,08	1,31
1000	1179,53	29,22	2483,21	15,40	1,31

Po expozici nestabilizovaných vzorků PC dochází k výraznému poklesu prodloužení při přetržení a k nárůstu modulu pružnosti v ohybu. U stabilizovaných vzorků PC dochází k poklesu prodloužení při přetržení a k nárůstu modulu pružnosti. Při stabilizaci 0,2 % Tinuvinu a expozici 1000 hodin, dochází k výraznému poklesu meze pevnosti, a to o více než 29 MPa.

3.4.2 Zkouška v ohybu PC

Tabulka 26 - Zkouška v ohybu nestabilizovaného a stabilizovaného PC v různých časech expozice

Ohyb PC Nestabilizovaný					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	166,80	95,22	2283,95	72,83	11,47
687	169,00	95,96	2263,79	76,88	10,65
1000	162,00	99,63	2594,27	86,54	8,92
Ohyb PC 0,1 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	166,80	95,22	2283,95	72,83	11,47
687	131,90	75,51	2315,94	X	6,42
1000	106,20	66,70	2582,12	X	4,65
Ohyb PC 0,2 % Tinuvin					
Čas Expozice [h]	Síla při maximálním zatížení [N]	Napětí při maximálním zatížení [MPa]	Modul v ohybu [MPa]	Smluvní napětí [MPa]	Průhyb při maximálním zatížení [mm]
0	166,80	95,22	2283,95	72,83	11,47
687	62,00	35,82	2404,00	X	2,76
1000	57,50	36,93	2787,63	X	2,74

Nestabilizované vzorky po expozici neukazovali nějakou výraznou změnu, možná jediné při expozici po dobu 1000 h, kdy se modul pružnosti v ohybu zvýšil o více než 300 MPa a naopak průhyb při maximálním zatížení se snížil o 2,5 mm. Stabilizované vzorky po expozici dosahovali větších změn, konkrétně pro stabilizaci 0,2 % Tinuvinu, po dobu expozice 1000 hodin, kde se hodnota síly při maximálním zatížení snížila o téměř 100 N, modul pružnosti v ohybu se zvýšil o více než 500 MPa a průhyb při maximálním zatížení se snížil o necelých 8,5 mm.

3.4.3 Hodnoty T_g a T_f pro stabilizovaný a nestabilizovaný PC

Měření T_g pomocí DMA a DSC

Tabulka 27 - Hodnoty T_g změřené metodou DMA, vyjádřené E' , E'' a $Tan \delta$

PC T_g [°C]									
Metoda	DMA ($E'/E''/Tan \delta$)								
	čas expozice [h]								
Vzorek	0			687			1000		
	E'	E''	$Tan \delta$	E'	E''	$Tan \delta$	E'	E''	$Tan \delta$
PC nestabilizovaný	152,31	163,20	166,90	153,13	159,70	164,90	151,12	159,40	164,90
PC 0,1 % Tinuvin	150,96	158,00	163,20	151,54	156,70	162,50	146,12	157,30	162,70
PC 0,2 % Tinuvin	147,38	162,90	165,50	150,05	156,20	162,20	138,69	156,30	161,40

Hodnoty T_g změřené metodou DMA nevykazují větší změnu.

Tabulka 28 - Hodnoty T_g změřené metodou DSC

PC T_g [°C]			
Metoda	DSC		
	čas expozice [h]		
Vzorek	0	687	1000
PC nestabilizovaný	144,26	-	143,91
PC 0,1 % Tinuvin	-	-	142,58
PC 0,2 % Tinuvin	-	-	142,69

Hodnoty T_g změřené metodou DSC nevykazují větší změnu, jako u metody DMA.

Měření T_f pomocí TMA

Tabulka 29 - Hodnoty T_f změřená pomocí TMA

PC T_f [°C]			
Metoda	TMA		
	čas expozice [h]		
Vzorek	0	687	1000
PC nestabilizovaný	186,10	171,50	163,20
PC 0,1 % Tinuvin	180,90	153,80	165,60
PC 0,2 % Tinuvin	160,10	173,00	163,70

Hodnoty T_f změřené metodou TMA ukazují že velký pokles u neexponovaného nestabilizovaného vzorku PC a u stabilizovaného 0,2 % Tinuvinu, kde je rozdíl teplot 26 °C. Celkově oproti neexponovanému a nestabilizovanému vzorku PC, jsou všechny hodnoty teplot nižší. Řada nestabilizovaných vzorků prokazuje klesající tendenci, v závislosti na době expozice.

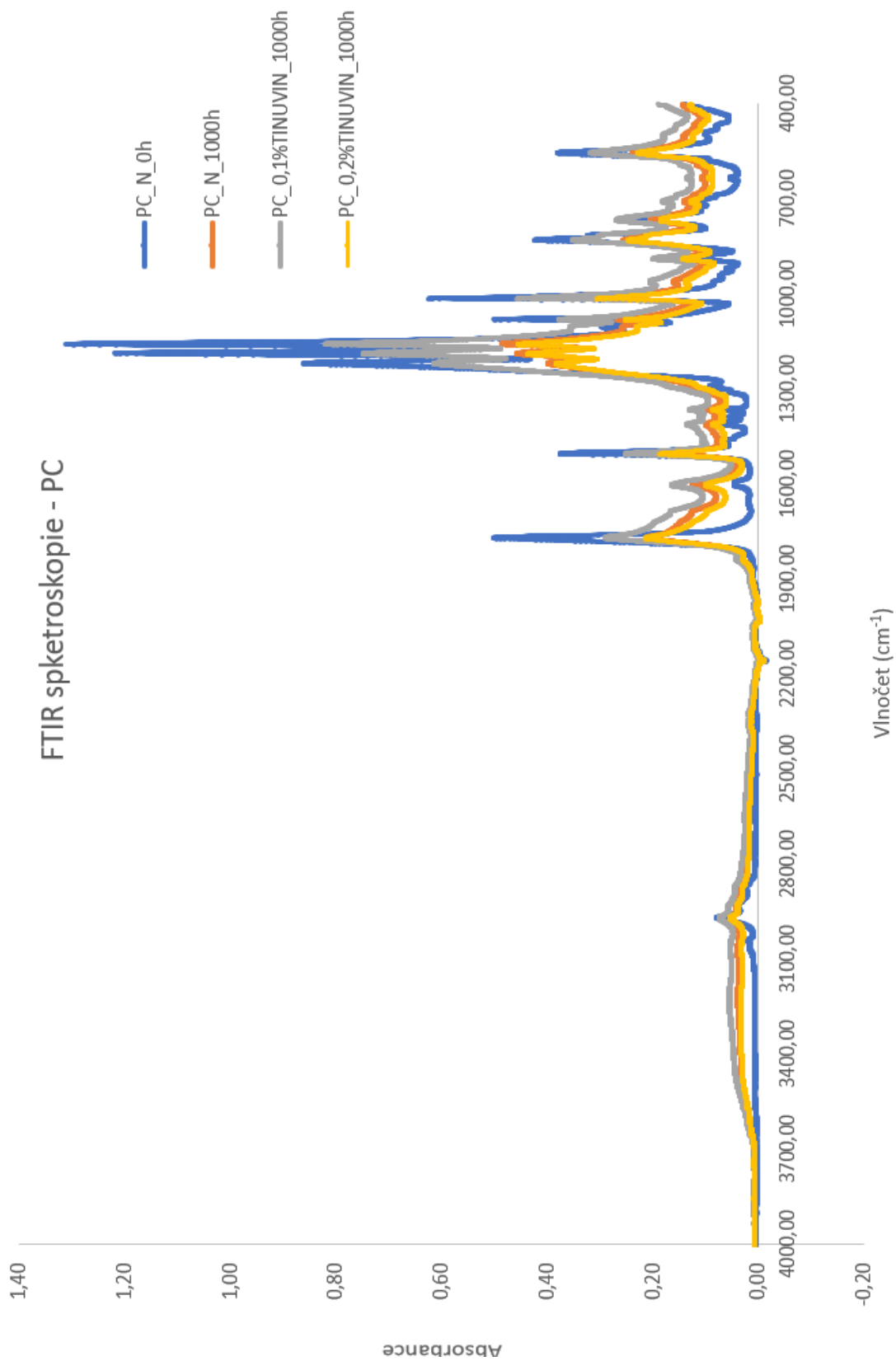
3.4.4 Tvrdost PC dle Brinella

Tabulka 30 – Změny hodnoty tvrdosti PC v závislosti na čase expozice

	PC Nestabilizovaný	PC 0,1 % Tinuvin	PC 0,2 % Tinuvin
Čas Expozice [h]	Tvrdost HB5/25	Tvrdost HB5/25	Tvrdost HB5/25
0	16,10	16,10	16,10
687	17,53	17,78	18,12
1000	18,10	18,32	18,63

S rostoucí dobou expozice nestabilizovaného PC roste také hodnota tvrdosti. Největší rozdíl tvrdosti je zaznamenán mezi neexponovaným a nestabilizovaným vzorkem PC a vzorkem PC stabilizovaným 0,2 % Tinuvinu, kde hodnota tvrdosti vzrostla o 2,53.

3.4.5 FTIR PC



Obrázek 36 – FTIR spektra PC

Dle FTIR spekter PC nelze vyčíst míra degradace absorpcí C=O skupiny, jelikož se vyskytuje ve struktuře PC.

3.4.6 Změna barevnosti PC

Tabulka 31 - Změny hodnot barevnosti stabilizovaného a nestabilizovaného PC v závislosti na době expozice

PC		L*	a*	b*	C*	h*	ΔL^*	Δa^*	Δb^*	ΔE^*
Standard	PC-N-0H	83,61	-0,64	6,36	6,39	95,74	83,61	-0,64	6,36	0,00
Vzorek	PC-N-687h	80,58	-2,62	24,62	24,76	96,07	-3,03	-1,98	18,26	18,62
Vzorek	PC-0,1 % T-687h	77,47	-1,72	26,60	26,65	93,71	-6,14	-1,08	20,24	21,17
Vzorek	PC-0,2 % T-687h	79,91	-2,30	25,83	25,93	95,09	-3,69	-1,66	19,47	19,88
Vzorek	PC-N-1000h	75,26	-1,28	25,56	25,59	92,87	-8,34	-0,64	19,20	20,94
Vzorek	PC-0,1 % T-1000h	78,63	-1,98	25,10	25,18	94,50	-4,97	-1,34	18,74	19,44
Vzorek	PC-0,2 % T-1000h	79,79	-1,42	29,22	29,25	92,79	-3,81	-0,78	22,86	23,19

Vzorky bez stabilizátorů i se stabilizátory mají tendenci oproti neexponovanému vzorku, žloutnout až hnědnout. Největší barevné změny bylo dosaženo u vzorku PC stabilizovaného 0,2 % Tinuvinu a exponovaného po dobu 1000 hodin.

4 Diskuse výsledků

Zkušební tělesa byla uchycena do speciálního držáku a poté umístěna do QUV panelu. Do jednoho držáku se vměstnalo pouze 5 tělísek na zkoušku v tahu a 5 tělísek na zkoušku v ohybu. Pro expozici všech 16 sad vzorků, (5x LDPE, 5x PP, 3x ABS a 3x PC), bylo potřeba 16 držáku, kde maximální kapacita QUV panelu je pouze dvacet držáků, a ne vždy byl celý QUV panel k dispozici, jelikož zde probíhala i jiná měření. Zde je potřeba ještě jednou poděkovat panu Ing. Vladimíru Špačkovi, CSc., a společnosti Synpo a. s., která umožnila doexponování tělísek ve svém QUV panelu, když v QUV panelu v laboratořích ÚCHTML již nebylo místo. Držák, ve kterých byla tělíška uchycena, bohužel neumožnil exponování celého povrchu všech tělísek, tato skutečnost mohla mít vliv na výsledky měření. Tělíška byla po vyjmutí z QUV panelu vizuálně zkontrolována a následně roztríděna do označených obálek, aby nedošlo k jejich záměně. Samotné testování těles probíhalo v co možná nejkratší době po vyjmutí těles z QUV panelu, tak aby nedošlo k expozici denním světlem v prostorách laboratoře, a tím k ovlivnění samotných výsledků.

LDPE

U nestabilizovaných vzorků LDPE byla po expozici patrná degradace již při vizuální kontrole vzorků. Na povrchu se objevily malé prasklinky a nepatrná změna barvy. Rozsah degradace byl zkoumán různými metodami. První zvolenou metodou byla zkouška změny mechanických vlastností. Při zkoušce došlo k poklesu meze pevnosti (MPa) a to o více než 62 % odpovídající době expozice 687 hodin. Po 1000 hodinách expozice je pokles meze pevnosti o trochu větší, a to o 64 %. Po 687 hodinách expozice dochází ke zvýšení modulu pružnosti o 354 %, stejně tak po 1000 hodinách expozice. Hodnota tažnosti klesla o více než 97 % po expozici 687 hodin. Po 1000 hodinách expozice je hodnota tažnosti velmi podobná. Z těchto hodnot lze vyčíst, že vzorky nestabilizovaného LDPE ztratili svoji tažnost a celkově zkřehly. Při zkoušce v tahu lze pozorovat velkou změnu mechanických vlastností již při 687 hodinách expozice, kdežto po 1000 hodinách expozice není změna vlastností oproti expozici 687 hodin téměř žádná. Zkouška v ohybu potvrzuje trend vývoje mechanických vlastností nestabilizovaných vzorků v průběhu expozice.

U exponovaných a stabilizovaných vzorků LDPE, nebyla při vizuální kontrole patrná výrazná změna povrchu ani barvy vzorků, vyjma vzorků stabilizovaných

0,2 % Chimmasorbu. Tyto vzorky výrazně změnily zbarvení do žluté až hnědé barvy. Tento výsledek bude komentován dále. Zkouška v tahu stabilizovaných vzorků po expozici, vykazuje pozoruhodné hodnoty. Po 687 hodinách expozice se mez pevnosti (MPa) snížila o 58,3 až 68,64 %, kde nejmenšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,1 % Tinuvinu, naopak největšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,2 % Tinuvinu. Modul pružnosti po této době expozice klesl o 74,1 až 87,8 %. Pokles modulu pružnosti o 74,1 % odpovídá stabilizaci 0,2 % Chimassorbu. Pokles o 87,8 % odpovídá stabilizaci 0,2 % Tinuvinu. Největšího prodloužení bylo dosaženo při stabilizaci 0,2 % Tinuvinu nejnižšího naopak u stabilizace 0,2 % Chimassorbu. Po 1000 hodinách expozice se mez pevnosti (MPa) snížila o 57,4 až 59,7 %, kde nejmenšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,1 % Tinuvinu, naopak největšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,2 % Chimassorbu. Modul pružnosti po této době expozice klesl o 66,7 až 81,1 %. Pokles modulu pružnosti o 66,7 % odpovídá stabilizaci 0,2 % Chimassorbu. Pokles o 81,1 % odpovídá stabilizaci 0,2 % Tinuvinu. Největšího prodloužení bylo dosaženo při stabilizaci 0,2 % Tinuvinu nejnižšího naopak u stabilizace 0,2 % Chimassorbu. Zkouška v ohybu potvrzuje trend vývoje mechanických vlastností. Trend vývoje mechanických vlastností naznačuje, že LDPE je po expozici 687 a 1000 hodin nejlépe stabilizován 0,2 % Tinuvinu. Zajímavé jsou hodnoty mechanických vlastností vzorku, stabilizovaných 0,2 % Chimassorbu, které sice nejsou ve výsledné stabilizaci kontraproduktivní, ale některé dosažené hodnoty zaostávají i za stabilizací 0,1 % Chimassorbu. Výsledky zkoušky v tahu a v ohybu ukazují, že stabilizace vzorků výrazně zabránila degradaci vzorku. Nejvíce to lze pozorovat u hodnot modulu pružnosti a tažnosti, při zkoušce v tahu. Po 687 hodinách expozice je modul pružnosti u vzorku stabilizovaného 0,2 % Tinuvinu nižší o 97 %. Tažnost je zvýšena o 201 %. Po 1000 hodinách expozice je modul pružnosti snížen o 95,8 %. Tažnost je zvýšena o 157 %.

Hodnoty T_g změřené metodou DMA, pro nestabilizované i stabilizované vzorky fluktovaly u E' v rozmezí hodnot $-79,97$ °C a $-110,45$ °C a u E'' v rozmezí hodnot $-115,5$ °C a $-86,10$ °C bez trendu. Rozdíly můžeme připisovat k přiblížení se nejvyšší možné záporné měřitelné hodnotě, kterou výrobce deklaroval na -100 °C. Z hodnot T_m změřené metodou DSC a TMA lze vyčíst klesající trend teplot pro nestabilizované vzorky. Hodnota T_m nestabilizovaného a neexponovaného vzorku, změřená DSC je $142,42$ °C. Po 1000 hodinách expozice má nestabilizovaný vzorek

hodnotu T_m 136,15 °C, tedy o 6,27 °C nižší. Podobně je to u metody TMA, kde má nestabilizovaný vzorek po 1000 hodinách expozice hodnotu T_m o 21,5 °C. Hodnoty T_m u stabilizovaných vzorků fluktuují v rozmezí 109,4 °C a 123,3 °C bez trendu.

Změna tvrdosti, která byla změřená dle Brinella, u nestabilizovaných vzorků roste v závislosti na době expozice. Neexponovaný vzorek má hodnotu tvrdosti 2,01 a po 687 hodinách expozice má hodnotu tvrdosti 7,03. Po 1000 hodinách je tato hodnota nepatrně vyšší, a to 7,13. U stabilizovaných vzorků dosahuje po 687 hodinách expozice nejhorší hodnoty vzorek stabilizovaný 0,1 % Tinuvinu. Nejlepší hodnoty dosahuje vzorek stabilizován 0,2 % Tinuvinu. Po 1000 hodinách expozice dosahuje nejhorší hodnoty ze stabilizovaných vzorků, vzorek stabilizován 0,2 % Chimassorbu, s hodnotou tvrdosti 2,70.

Pomocí FTIR spektroskopie je znázorněna degradace nestabilizovaného vzorku, exponovaného po dobu 1000 hodin, který má při vlnočtu 1700 cm^{-1} , odpovídající absorbuující karbonylové skupině C=O, nárůst absorbance o 0,033. Dále ukazuje že stabilizace pomocí dvou stabilizátorů, o koncentracích 0,1 a 0,2 % a z hlediska zabránění nárůstu absorpčního pásu při 1700 cm^{-1} , proběhla úspěšně.

S dobou expozice také rostla míra změny barevnosti vzorku. Nestabilizované vzorky po expozici 687 a 1000 hodin, byly o trochu světlejší nežli neexponovaný vzorek. Míra změny světlosti je dána parametrem ΔL^* . Nestabilizovaný vzorek po expozici 687 hodin má hodnotu 0,46 a nestabilizovaný vzorek po 1000 hodinách expozice vykazoval hodnotu 4,41. Exponované a nestabilizované vzorky dopadly nejlépe také i z hlediska celkové změny barevnosti ΔE^* , kde vzorek po 687 hodinách expozice měl hodnotu 0,59 a vzorek po 1000 hodinách expozice měl hodnotu 5,19. Ze stabilizovaných vzorků dopadly nejlépe vzorky stabilizované 0,2 % Tinuvinu, pro které je hodnota změny barevnosti po 687 hodinách 12,47 a po 1000 hodinách 11,54. Nejhůře dopadli vzorky stabilizované 0,2 % Chimassorbu, pro které je hodnota změny barevnosti po 687 hodinách 21,48 a po 1000 hodinách 30,59.

PP

U nestabilizovaných vzorků PP byla po expozici patrná degradace již při vizuální kontrole vzorků. Na povrchu se objevily zjevné známky degradace, kde u nestabilizovaného vzorku po 1000 hodinách expozice došlo k jemnému oddrolování vrchní povrchové vrstvy. Rozsah degradace byl zkoumán stejnými metodami jako u

LDPE a ve stejném sledu. Při tahové zkoušce došlo k poklesu meze pevnosti (MPa) a to o více než 38,6 %, odpovídající době expozice 687 hodin. Po 1000 hodinách expozice je pokles meze pevnosti o trochu větší, a to o 52,1 %. Po 687 hodinách expozice dochází ke zvýšení modulu pružnosti o 117,7 %, po 1000 hodinách expozice došlo ke zvýšení o 168,3 %. Hodnota tažnosti klesla o více než 20 % po expozici 687 hodin. Po 1000 hodinách expozice je hodnota tažnosti téměř nulová, pouhých 0,2 %, vzorek byl silně degradovaný a po spuštění testu téměř ihned praskl. Z těchto hodnot lze vyčíst, že vzorky nestabilizovaného PP ztratili svoji tažnost a celkově rapidně zkřehly. Při zkoušce v tahu lze také pozorovat velkou změnu mechanických vlastností již při 687 hodinách expozice, kdežto po 1000 hodinách expozice je změna mechanických vlastností oproti expozici 687 hodin velmi malá. Měření nestabilizovaného vzorku po 1000 hodinách expozice bylo velmi obtížné, díky jeho velmi zvýšené křehkosti, kde při manipulaci a upínání do čelistí mohlo dojít ke snadné deformaci. Zkouška v ohybu má podobný trend vývoje mechanických vlastností nestabilizovaných vzorků v průběhu expozice. Jedině modul pružnosti v ohybu nevzrostl tak výrazně jako u zkoušky v tahu. Po 687 hodinách expozice vzrostl pouze o 3,1 %. Po 1000 hodinách expozice dokonce modul pružnosti v ohybu klesl o 44,5 %. Pokles modulu pružnosti v ohybu, může vysvětlovat fakt, že vzorek byl natolik degradovaný, že ovlivnil výsledné hodnoty zkoušky v ohybu.

U exponovaných a stabilizovaných vzorků PP, nebyla při vizuální kontrole patrná výrazná změna povrchu ani barvy vzorků. Zkouška v tahu nastiňuje, že stabilizace nebyla příliš úspěšná. Po 687 hodinách expozice se mez pevnosti (MPa) snížila o 6,1 až 25,9 %, kde nejmenšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,2 % Chimassorbu, naopak největšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,1 % Tinuvinu. Modul pružnosti se po této době expozice zvýšil o 66,3 až 120,9 %. Nárůst modulu pružnosti o 66,3 % odpovídá stabilizaci 0,2 % Chimassorbu. Nárůst o 120,9 % odpovídá stabilizaci 0,1 % Tinuvinu. Největšího prodloužení bylo dosaženo při stabilizaci 0,2 % Chimassorbu, naopak nejnižšího u stabilizace 0,1 % Tinuvinu. Po 1000 hodinách expozice se mez pevnosti (MPa) snížila o 43,1 až 81,1 %, kde nejmenšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,2 % Tinuvinu, naopak největšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,1 % Chimassorbu. Modul pružnosti po této době expozice zvýšil o 142,7 až 155,3 %. Nárůst modulu pružnosti o 142,7 % odpovídá stabilizaci 0,1 % Tinuvinu. Nárůst o 155,3 % odpovídá stabilizaci 0,2 % Chimassorbu.

Největšího prodloužení bylo dosaženo při stabilizaci 0,2 % Tinuvinu nejnižšího naopak u stabilizace 0,1 % Chimmasorbu. Zkouška v tahu stabilizovaných vzorků PP po expozici, vykazuje jiný trend hodnot než u stabilizovaných vzorků LDPE. Zde snížení meze pevnosti (MPa) nekoresponduje se zvýšením tažnosti, nýbrž se snížením odolnosti vzorku vůči napětí. Zkouška v ohybu potvrzuje trend vývoje hodnot mechanických vlastností, který byl popsán hodnotami zkoušky v tahu. Hodnoty mechanických vlastností ukazují, že PP po 687 hodinách expozice byl nejlépe stabilizován 0,2 % Chimassorbu. Po expozici 1000 hodin, stabilizace vzorků nebyla dostatečná a neochránila vzorky před degradací.

Hodnoty T_g změřené metodou DMA, pro nestabilizované i stabilizované vzorky fluktovaly u E' v rozmezí hodnot $-17,67\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-1,45\text{ }^{\circ}\text{C}$ a u E'' v rozmezí hodnot $-40,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $19,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ bez trendu. Z hodnot T_m změřené metodou DSC a TMA lze vyčíst klesající trend teplot pro nestabilizované vzorky. Hodnota T_m nestabilizovaného a neexponovaného vzorku, změřená metodou DSC je $164,95\text{ }^{\circ}\text{C}$. Po 1000 hodinách expozice má nestabilizovaný vzorek hodnotu T_m $162,58\text{ }^{\circ}\text{C}$, tedy o $4,37\text{ }^{\circ}\text{C}$ nižší. Hodnoty T_m změřené metodou TMA prokazují klesající trend v závislosti na době expozice, kde nestabilizovaný a neexponovaný vzorek má hodnotu T_m $149,2\text{ }^{\circ}\text{C}$. Nestabilizovaný vzorek exponovaný 687 hodin má hodnotu T_m $141,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ a vzorek exponovaný 1000 hodin má hodnotu T_m $128\text{ }^{\circ}\text{C}$. Tento trend pravděpodobně koresponduje s mírou degradace. Hodnoty T_m u stabilizovaných vzorků fluktuji v rozmezí $154,9\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $168,6\text{ }^{\circ}\text{C}$ bez zjevného trendu.

Změna tvrdosti, která byla změřené dle Brinella, u nestabilizovaných vzorků roste v závislosti na době expozice. Neexponovaný vzorek má hodnotu tvrdosti 11,46 a po 687 hodinách expozice má hodnotu tvrdosti 13,42. Po 1000 hodinách je tato hodnota nepatrně vyšší, a to 14,13. U stabilizovaných vzorků dosahuje po 687 hodinách expozice nejhorší hodnoty vzorek stabilizovaný 0,1 % Tinuvinu, s hodnotou tvrdosti 13,31. Nejlepší hodnoty dosahuje vzorek stabilizován 0,2 % Chimassorbu. Po 1000 hodinách expozice dosahuje nejhorší hodnoty ze stabilizovaných vzorků, vzorek stabilizován 0,1 % Chimassorbu, s hodnotou tvrdosti 14,03. Hodnoty změny tvrdosti po expozici vykazují mírně vzrůstající trend, v závislosti na čase expozice, který nastiňuje pokles účinnosti po 1000 hodinách expozice.

Pomocí FTIR spektroskopie je znázorněno, že nejvíce podlehl degradaci nestabilizovaný vzorek, exponovaný po dobu 1000 hodin. Degradaci lze pozorovat

změnou absorpce při vlně 1700 cm^{-1} , který odpovídá absorpčnímu pásu karboxylové skupině $\text{C}=\text{O}$, kde je nárůst absorpce o 0,067, oproti neexponovanému vzorku. Dle naměřených spekter nejlépe obstála stabilizace 0,2 % Chimassorbu, na druhé straně nejhůře obstály oba stabilizátory o koncentraci 0,1 %. Jak lze ze spekter (Obr. 34) vidět, stabilizace oběma typy stabilizátorů nezabránila nárůstu absorpčního pásu. Tendence PP k rychlé degradaci, je způsobena zejména terciárním uhlíkem ve struktuře polymeru.

S dobou expozice také rostla míra změny barevnosti vzorku. Nestabilizované vzorky po expozici 687 a 1000 hodin, byly o trochu světlejší nežli neexponovaný vzorek. Míra změny světlosti je dána parametrem ΔL^* . Nestabilizovaný vzorek po expozici 687 hodin má hodnotu míry světlosti 0,82 a nestabilizovaný vzorek po 1000 hodinách expozice vykazoval hodnotu 3,11. Z hlediska změny barevnosti po 687 hodinách expozice dosahoval nejnižší hodnoty změny barevnosti ΔE^* vzorek s 0,2 % Chimassorbu, s hodnotou 1,85, a po 1000 hodinách expozice dosahoval nejlepší hodnoty vzorek stabilizovaný 0,2 % Tinuvinu, s hodnotou 2,15. Nejhorších hodnot celkové změny barevnosti dosáhly nestabilizované vzorky po 687 a 1000 hodinách expozice, kde hodnota ΔE^* byla shodně 4,54.

ABS

U nestabilizovaných vzorků ABS byla po expozici patrná degradace již při vizuální kontrole vzorků. Degradace byla patrná zejména ve změně barvy vzorků, které zežloutly až lehce zhnědly. Rozsah degradace byl studován stejnými metodami jako u předešlých materiálů a ve stejném sledu. Při tahové zkoušce došlo k mírnému poklesu meze pevnosti (MPa) a to o 7,2 %, odpovídající době expozice 687 hodin. Po 1000 hodinách expozice je pokles meze pevnosti o trochu větší, a to o 7,9 %. Po 687 hodinách expozice dochází ke zvýšení modulu pružnosti o 113,9 %, po 1000 hodinách expozice došlo ke zvýšení o 140 %. Hodnota tažnosti klesla o 70 % po expozici 687 hodin. Po 1000 hodinách expozice je hodnota tažnosti nižší o 73,41 %. Z těchto hodnot lze vyčíst, že vzorky nestabilizovaného ABS ztratili znatelně svoji tažnost a celkově markantně zkrhly. Při zkoušce v tahu lze také pozorovat velkou změnu mechanických vlastností již při 687 hodinách expozice, kdežto po 1000 hodinách expozice není rozdíl v mechanických vlastnostech oproti 687 hodinách expozice. Zkouška v ohybu má podobný trend vývoje mechanických vlastností nestabilizovaných vzorků v průběhu expozice. Jedině hodnota napětí při maximálním

zatížení (MPa) se zvyšovala. Po 687 hodinách expozice se zvýšila hodnota napětí o 4,8 %. Po 1000 hodinách expozice se hodnota napětí zvýšila o 18,6 %.

U exponovaných a stabilizovaných vzorků ABS, byla při vizuální kontrole patrná výrazná změna barvy vzorků, kdy vzorky změnilly svoji barvu na žlutou až světle hnědou. Zkouška v tahu nastiňuje, že stabilizace nebyla dostatečná. Po 687 hodinách expozice se mez pevnosti (MPa) snížila o 5,8 až 12 %, kde nejmenšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,1 % Tinuvinu, naopak největšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,2 % Tinuvinu. Modul pružnosti se po této době expozice zvýšil o 112,5 až 115,7 %. Nárůst modulu pružnosti o 112,5 % odpovídá stabilizaci 0,2 % Tinuvinu. Nárůst o 115,7 % odpovídá stabilizaci 0,1 % Tinuvinu. Největšího prodloužení bylo dosaženo při stabilizaci 0,1 % Tinuvinu, naopak nejnižšího u stabilizace 0,2 % Tinuvinu. Po 1000 hodinách expozice se mez pevnosti (MPa) snížila o 2,6 až 4,7 %, kde nejmenšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,1 % Tinuvinu, naopak největšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,2 % Tinuvinu. Modul pružnosti po této době expozice zvýšil o 135,6 až 137,1 %. Nárůst modulu pružnosti o 135,6 % odpovídá stabilizaci 0,2 % Tinuvinu. Nárůst o 137,1 % odpovídá stabilizaci 0,1 % Tinuvinu. Největšího prodloužení bylo dosaženo při stabilizaci 0,1 % Tinuvinu nejnižšího naopak u stabilizace 0,2 % Tinuvinu. Trend vývoje hodnot při zkoušce v ohybu je velmi podobný tahové zkoušce. Zkouška v ohybu a zkouška v tahu ukazuje, že stabilizace 0,1 % Tinuvinu a ani 0,2 % Tinuvinu nebyla dostatečná. Rozdíl hodnot pro stabilizaci o koncentraci 0,1 a 0,2 % je minimální, spíše se překrývají a střídají.

Hodnoty T_g změřené metodou DMA, vyjádřena E' , E'' a $Tan \delta$ nevykazují žádný trend, dle kterého by bylo možná popsat nějaký jev spjatý s degradací materiálu. Stejná situace se vyskytuje u hodnot T_g změřené metodou DSC. Hodnoty T_f změřené metodou TMA prokazují klesající trend v závislosti na době expozice, kde nestabilizovaný a neexponovaný vzorek má hodnotu T_f 144,0 °C. Nestabilizovaný vzorek exponovaný 687 hodin má hodnotu T_f 127,8 °C a vzorek exponovaný 1000 hodin má hodnotu T_f 123 °C. Tento trend pravděpodobně koresponduje s mírou degradace spjatá s kratší délkou řetězců. Hodnoty T_f u stabilizovaných vzorků fluktuji v rozmezí 106,0 °C a 123,3 °C bez zjevného trendu.

Změna tvrdosti exponovaných vzorků se stabilizátory i nestabilizovaných se nějak významně nezměnila. Nelze zde určitě nějaký trend spjatý s mírou degradace, ani jaká koncentrace stabilizátoru byla účinnější.

Pomocí FTIR spektroskopie je znázorněno, že nejvíce podlehl degradaci nestabilizovaný vzorek, exponovaný po dobu 1000 hodin. Degradaci lze pozorovat změnou absorbance při vlnočtu 1700 cm^{-1} , který odpovídá absorpčními pásu karbonylové skupině C=O, kde je nárůst absorbance o 0,1186 oproti neexponovanému vzorku. Pro vzorek stabilizovaný 0,1 % Tinuvinu je nárůst absorbance 0,0932 a pro vzorek stabilizovaný 0,2 % Tinuvinu je nárůst absorbance o 0,0341. Hodnoty absorbance naznačují nedostatečnou stabilizaci 0,1 a 0,2 % Tinuvinu a umožňují tak nárůstu karbonylových skupin zodpovědných za degradaci materiálu.

S dobou expozice rostla míra změny barevnosti vzorku. Nestabilizované vzorky po expozici 687 a 1000 hodin, měli tendenci být tmavší nežli neexponovaný vzorek. Míra světlosti je dána parametrem ΔL^* . Nestabilizovaný vzorek po expozici 687 hodin má parametr ΔL^* hodnotu -5,55 a nestabilizovaný vzorek po 1000 hodinách expozice vykazoval hodnotu -9,30. Z hlediska změny barevnosti po 687 hodinách expozice dosahoval nejnižší hodnoty změny barevnosti ΔE^* vzorek s 0,1 % Tinuvinu, s hodnotou 18,41, a po 1000 hodinách expozice dosahoval nejnižší hodnoty vzorek, stabilizovaný 0,2 % Tinuvinu, s hodnotou 25,70. Nejhorších hodnot celkové změny barevnosti dosáhly nestabilizované vzorky po 687 a 1000 hodinách expozice, kde hodnota ΔE^* byla po 687 hodinách expozice 25,28 a po 1000 hodinách expozice 29,36.

PC

U nestabilizovaných vzorků ABS byla po expozici patrná degradace již při vizuální kontrole vzorků. Degradace byla patrná zejména ve změně barvy vzorků, které na exponovaných místech zežloutli. Rozsah degradace byl studován stejnými metodami jako u předešlých materiálů a ve stejném sledu. Při tahové zkoušce došlo k poklesu meze pevnosti (MPa) a to o 19,3 %, odpovídající době expozice 687 hodin. Po 1000 hodinách expozice se mez pevnosti naopak mírně zvýšila, přesně o 2,2 %. Po 687 hodinách expozice dochází ke zvýšení modulu pružnosti o 52,3 %, po 1000 hodinách expozice došlo ke zvýšení o 63,6 %. Hodnota tažnosti klesla o 40,1 % po expozici 687 hodin. Po 1000 hodinách expozice je hodnota tažnosti nižší o 37,1 %. Z hodnot zkoušky v tahu je zřejmé, že vzorky nestabilizovaného PC ztratili znatelně svoji tažnost a celkově markantně zkrěhly. Při zkoušce v tahu lze také pozorovat velkou změnu mechanických vlastností již při 687 hodinách expozice, kdežto po 1000 hodinách expozice není rozdíl v mechanických vlastnostech tak velký. Zkouška v ohybu má odlišný trend vývoje mechanických vlastností nestabilizovaných vzorků

v průběhu expozice. Hodnoty napětí při maximálním zatížení (MPa) téměř shodné. Po 687 hodinách expozice se zvýšila hodnota napětí minimálně a to o 0,8 %. Po 1000 hodinách expozice se hodnota napětí zvýšila o 4,63 %. Modul pružnosti v ohybu měl téměř shodnou hodnotu po 687 hodinách expozice. Po 1000 hodinách expozice se zvýšil o 13,6 %. Průhyb se po 687 hodinách výrazně nelišil a po 1000 hodinách expozice se lišil o 22,2 %. Z výše uvedených změn hodnot, je možné tvrdit, že je PC odolnější vůči průhybu nežli tahovému namáhání.

U exponovaných a stabilizovaných vzorků PC, byla při vizuální kontrole patrná výrazná změna barvy vzorků, kdy vzorky změnilly svoji barvu na žlutou až světle hnědou. Zkouška v tahu nastiňuje, že stabilizace nebyla dostatečná. Po 687 hodinách expozice se mez pevnosti (MPa) snížila o 26,6 až 55,9 %, kde nejmenšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,1 % Tinuvinu, naopak největšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,2 % Tinuvinu. Modul pružnosti se po této době expozice zvýšil o 53,6 až 56 %. Nárůst modulu pružnosti o 53,6 % odpovídá stabilizaci 0,1 % Tinuvinu. Nárůst o 56 % odpovídá stabilizaci 0,2 % Tinuvinu. Největšího prodloužení bylo dosaženo při stabilizaci 0,1 % Tinuvinu, naopak nejnižšího u stabilizace 0,2 % Tinuvinu. Po 1000 hodinách expozice se mez pevnosti (MPa) snížila o 10,1 až 50,6 %, kde nejmenšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,1 % Tinuvinu, naopak největšího snížení bylo dosaženo stabilizací 0,2 % Tinuvinu. Modul pružnosti po této době expozice zvýšil o 65,9 až 73,2 %. Nárůst modulu pružnosti o 65,9 % odpovídá stabilizaci 0,1 % Tinuvinu. Nárůst o 73,2 % odpovídá stabilizaci 0,2 % Tinuvinu. Větší hodnoty prodloužení bylo dosaženo při stabilizaci 0,1 % Tinuvinu, nižší hodnoty naopak u stabilizace 0,2 % Tinuvinu. Trend vývoje hodnot zkoušky v ohybu je mírně odlišný tahové zkoušce. Rozdíl hodnot pro stabilizaci o koncentraci 0,1 a 0,2 % není příliš velký, ale pro koncentraci 0,2 % Tinuvinu, jsou hodnoty horší nežli u koncentrace 0,1 %, ve výsledku nebyla stabilizace účinná. Tento fakt mohl být dán špatnou přípravou granulátu se stabilizátorem, chybou v měření nebo špatným

Hodnoty T_g změřené metodou DMA, vyjádřena E' , E'' a $Tan \delta$ nevykazují žádný trend, dle kterého by bylo možná popsat jev spjatý s degradací materiálu. Stejná situace se vyskytuje u hodnot T_g změřené metodou DSC. Hodnoty T_f změřené metodou TMA prokazují klesající trend v závislosti na době expozice, kde nestabilizovaný a neexponovaný vzorek má hodnotu T_f 186,1 °C. Nestabilizovaný vzorek exponovaný 687 hodin má hodnotu T_f 171,5 °C a vzorek exponovaný 1000 hodin má hodnotu

T_f 163,2 °C. Tento klesající trend teplot, pravděpodobně koresponduje s mírou degradace, která spjatá s krácením polymerního řetězce. Hodnoty T_f u stabilizovaných vzorků fluktuji v rozmezí 153,8 °C a 1186,1 °C bez zjevného trendu.

Hodnoty tvrdosti nepatrně rostly v závislosti na čase expozice. Největšího nárůstu hodnoty tvrdosti bylo naměřeno u vzorků exponovaných 1000 hodin a stabilizovaných 0,2 % Tinuvinu, s hodnotou tvrdosti 18,63. Hodnota tvrdosti neexponovaného vzorku je 16,10.

Pomocí FTIR spektroskopie nelze jednoznačně vyčíslit míru degradace dle hodnot absorbance v absorpčním pásu při vlnočtu 1700 cm^{-1} , který je charakteristický pro absorpci záření karbonylovou skupinou C=O. Je to dáno tím, že ve struktuře PC se vyskytuje C=O skupina a změna hodnoty absorbance, při tomto vlnočtu není korespondující s mírou degradace.

Po expozici vzorky měnily barvu do žluta až světlé hnědé barvy. Z hlediska změny barevnosti vyjádřené ΔE^* , mají všechny exponované vzorky podobnou hodnotu a z naměřených hodnot nelze určit trend. Je to možná dáno tím, že vzorky PC jsou transparentní a při samotném měření může dojít k velké chybě.

5 Závěr

V této diplomové práci byla vypracována literární rešerše na téma fotodegradace a UV stabilizace polymerů. V literární rešerši je popsán vliv a mechanismy fotodegradace na vybrané polymery a jejich stabilizace zejména stéricky bráněnými aminy (HALS). Zabývá se také popisem metod využitých pro stanovení důležitých vlastností polymerů, jako jsou mechanické vlastnosti, tvrdost, termické analýzy, FTIR spektroskopie a kolorimetrie.

Praktická část se zabývala studiem odolnosti a vlivu stabilizace polymerů vůči UV záření, po určité době expozice. Vybranými polymery byly nestabilizovaný a stabilizovaný LDPE, PP, ABS a PC. Stabilizace byla u všech typů polymeru provedena v koncentraci 0,1 a 0,2 %, kde pro LDPE a PP byla vybrána dvojice komerčních stabilizátorů, Tinuvin 622 a Chimassorb 2020. ABS a PC byly stabilizovány pouze jedním stabilizátorem a to Tinuvinem 770. Byly zvoleny dvě doby expozice. První byla expozice po dobu 687 hodin, kde tato doba expozice dle výpočtu odpovídá oblastem střední Evropy, zejména oblasti České republiky. Druhá byla expozice po dobu 1000 hodin, která dle výpočtu odpovídala oblasti jižní Itálie, jižního Španělska a Floridy. Tyto oblasti jsou zobrazeny na mapě s pásy intenzitou ozáření dle kLy (Viz obr. 11). Po 687 a 1000 hodinách byly provedeny mechanické zkoušky v tahu a ohybu. Dále měření tvrdosti, termomechanické analýzy metodami TMA a DMA, měření barevnosti. Měření pomocí FTIR bylo provedeno pouze po 1000 hodinách expozice, taktéž měření pomocí DSC.

Výsledky studie v této práci prokázaly, že vybrané materiály prokazatelně degradují vlivem UV záření. Zvolená koncentrace a typ stabilizátoru v některých případech pozitivně ovlivnila odolnost materiálu vůči UV záření. V některých případech byla stabilizace nedostatečná, dokonce i kontraproduktivní.

Nejlepších výsledků dosahovala stabilizace LDPE, kde bylo úspěšně zabráněno degradaci, jak pro oblast střední Evropy, tak pro oblasti jižní Evropy. Nejlépe si vedl stabilizátor Tinuvin 622 o koncentraci 0,2 %. Nejhůře si vedl stabilizátor Chimassorb 2020 o koncentraci 0,2 %, jelikož vzorky zežloutli. Tento jev není u výrobků z LDPE zcela jistě žádaný.

Stabilizací PP bylo částečně zabráněno degradaci po 687 hodinách expozice, odpovídající oblastem střední Evropy, zejména České republiky, kde si nejlépe vedl

stabilizátor Chimassorb 2020 o koncentraci 0,2 %. Po 1000 hodinách expozice byla stabilizace nedostatečná, vzorky ztratily původní mechanické vlastnosti. Výsledky zkoušek byly velmi ovlivněné degradací a nebyl zde žádný trend, díky kterému by se dalo něco vyhodnotit.

Stabilizace ABS byla pro obě doby expozice nedostatečná. Výsledné hodnoty mechanických vlastností neměly žádný trend, ze kterého by bylo možné vyvodit nějaký závěr. Vzorky již po 687 hodinách expozice, odpovídající střední Evropě zežloutli a po 1000 hodinách expozice, odpovídající jižní Evropě, byl odstín ještě tmavší.

Stabilizace PC byla stejně jako u ABS neúčinná. Stabilizované vzorky také zežloutly. Zajímavostí je, že stabilizátor Tinuvin 770 s vyšší koncentrací dosahoval horších hodnot.

Dvojici zvolených oblastí, tedy střední a jižní Evropě odolávaly pouze stabilizované LDPE vzorky. Stabilizované vzorky PP odolávaly pouze střední Evropě. Stabilizované vzorky ABS a PC neodolávaly ani jedné ze zvolených oblastí. Intenzita záření v těchto oblastech je natolik velká, že ji ABS ani PC neodolali.

6 Použitá Literatura

- [1] ŠŇUPÁREK, Jaromír. *Makromolekulární chemie: úvod do chemie a technologie polymerů*. Vyd. 3., dopl. a upr. Pardubice: Univerzita Pardubice, 2014. ISBN 978-80-7395-761-2.
- [2] ŠŇUPÁREK, Jaromír a Josef MLEZIVA. *Polymery*. Vydání druhé, přepracované. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.
- [3] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [4] The Effect of Polymer Modification on Gas Transport Properties and The Synthesis of Poly(ethylene glycol) (PEG) Containing Polymers via Step-Growth Click Coupling Reaction for CO₂ Separation. *Researchgate* [online]. [cit. 2020-06-20]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Schematic-representation-of-various-types-of-copolymers_fig1_276920385 Polymer Composites Part 2: Introduction to Polymer
- [5] PEACOCK, Andrew J. a Allison R. CALHOUN. *Polymer chemistry: properties and applications*. Cincinnati, Ohio: Hanser Gardner Publications, c2006. ISBN 978-3-446-22283-0.
- [6] EBNESAJJAD, Sina. Introduction to the plastics. *Plastics Design Library* [online]. 2016, , 13-25 [cit. 2020-06-27]. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-47358-3.00017-X>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978032347358300017X?via%3Dihub>
- [7] MCKECHNIE, David, Jordan CREE, Karen JOHNSTON a Dominic WADKIN-SNAITH. Glass transition temperature of a polymer thin film: Statistical and fitting uncertainties. *Polymer* [online]. 2020, 2.5.2020, (185) [cit. 2020-06-27]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122433>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032386120302688>
- [8] Glass transition temperature from the chemical structure of conjugated polymers. *Nature communications*. 2020. DOI: <https://doi.org/10.1038/s41467-020-14656-8>.
- [9] Resins. *Polymer Innovation Blog* [online]. [cit. 2020-06-23]. Dostupné z: <https://polymerinnovationblog.com/polymer-composites-part-2-introduction-polymer-resins/>

- [10] Glass Transition Temperature. *Omnexus* [online]. [cit. 2020-06-26]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/polymer-properties/properties/glass-transition-temperature>
- [11] ROSATO, Donald V. *Plastics End Use Applications*. New York: Springer Science+Business Media, 2011. ISBN 978-1-4614-0244-2.
- [12] RITCHIE, Hannah a Max ROSER. Plastic Pollution. *Our World in Data* [online]. 2018 [cit. 2020-06-28]. Dostupné z: <https://ourworldindata.org/plastic-pollution>
- [13] Polypropylen: Wikipedie [online]. [cit. 2020-07-08]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Polypropylen>
- [14] E. HUDGIN, Donald. *Handbook of Polypropylene and Polypropylene Composites*. Vydání druhé, přepracované a rozšířené. Whitmore Lake, Michigan, U.S.A.: Marcel Dekker, 2003. ISBN 0-8247-4064-5.
- [15] J. PEACOCK, Andrew. *Handbook of polyethylene: Structure, Properties, and Applications*. Baytown, Texas: Marcel Dekker, 2000. ISBN 0-8247-9546-6.
- [16] Polyethylen. In: Wikipedie [online]. [cit. 2020-07-09]. Dostupné z: <https://cs.wikipedia.org/wiki/Polyethylen>
- [17] ABS. In: Research Gate [online]. [cit. 2020-07-09]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Infrared-spectra-of-recycled-acrylonitrile-butadiene-styrene-rABS-recycled-polystyrene_fig1_329301554
- [18] ABS Akrylonitrilbutadienstyren [online]. V Luhu [cit. 2020-07-09]. Dostupné z: <https://sittech.cz/abs-akrylonitrilbutadienstyren>
- [19] Acrylonitrile Butadiene Styrene (ABS) and its Features: *Omnexus* [online]. [cit. 2020-07-09]. Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/acrylonitrile-butadiene-styrene-abs-plastic>
- [20] Styrenic copolymers: *Rapra Review Reports*. 2002. ISSN 0889-3144.
- [21] DUCHÁČEK, Břetislav. *Makromolekulární látky: Odolnost plastů a pryží*. Praha: SNTL, 1981. ISBN 04-631-81.
- [22] Molecular structure of polycarbonate. In: Research Gate [online]. [cit. 2020-07-10]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/Molecular-structure-of-polycarbonate_fig1_263717807

- [23] A Complete Guide to Polycarbonate (PC): Omnexus [online]. [cit. 2020-07-10].
Dostupné z: <https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polycarbonate-pc-plastic>
- [24] LEGRAND, Donald G. a John T. BENDLER. Handbook of polycarbonate science and technology. New York: Marcel Dekker, c2000. Plastics engineering (Marcel Dekker, Inc.), 56. ISBN 0-8247-9915-1.
- [25] Elektromagnetické spektrum: PION THERMOGLASS [online]. [cit. 2020-07-10].
Dostupné z: <http://www.pion.cz/cs/clanek/elektromagneticke-spektrum>
- [26] LI, Hui. Pavement Materials for Heat Island Mitigation: Chapter 4 - Reflective Pavements and Albedo [online]. 2016, , 47-48 [cit. 2020-07-10]. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803476-7.00004-0>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128034767000040>
- [27] H. NEILSON, Alasdair a Anna/Sofie ALLARD. *Environmental Degradation and Transformation of Organic Chemicals*. Boca Raton: CRC Press Taylor & Francis Group, 2008. ISBN 978-0-8493-7241-4.
- [28] MASSEY, Liesl K. *The effects of UV light and weather on plastics and elastomers*. 2nd ed. Norwich, NY: William Andrew Pub., c2007. ISBN 978-0-8155-1525-8.
- [29] UV Stability. *LANDSKROON* [online]. Apeldoorn [cit. 2020-07-16]. Dostupné z: <https://landskroon.nl/uv-stability/>
- [30] *Weatering testing guidebook* [online]. Lowell, USA: Atlas devices company, 2001 [cit. 2020-07-16]. Dostupné z: <http://www.strenometer.dk/Files/Downloads/Guidebook.pdf>
- [31] *UV protected Turf: ACTGLOBAL* [online]. Austin, Texas [cit. 2020-07-16]. Dostupné z: <https://www.actglobal.com/blog/wp-content/uploads/2014/10/UV-infograph-blog.jpg>
- [32] SIRIN, Kamil, Mesut YAVUZ a Murat CANLI. Influence of Dilauroyl Peroxide on Mechanical and Thermal Properties of Different Polypropylene Matrices. *Polymer (Korea)* [online]. Manisa, Turkey, 2014, **39**(2), 200-209 [cit. 2020-07-16]. DOI: <http://dx.doi.org/10.7317/pk.2015.39.2.200>. ISSN 2234-8077. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/276088680_Influence_of_Dilauroyl_Per

oxide on Mechanical and Thermal Properties of Different Polypropylene Matrices

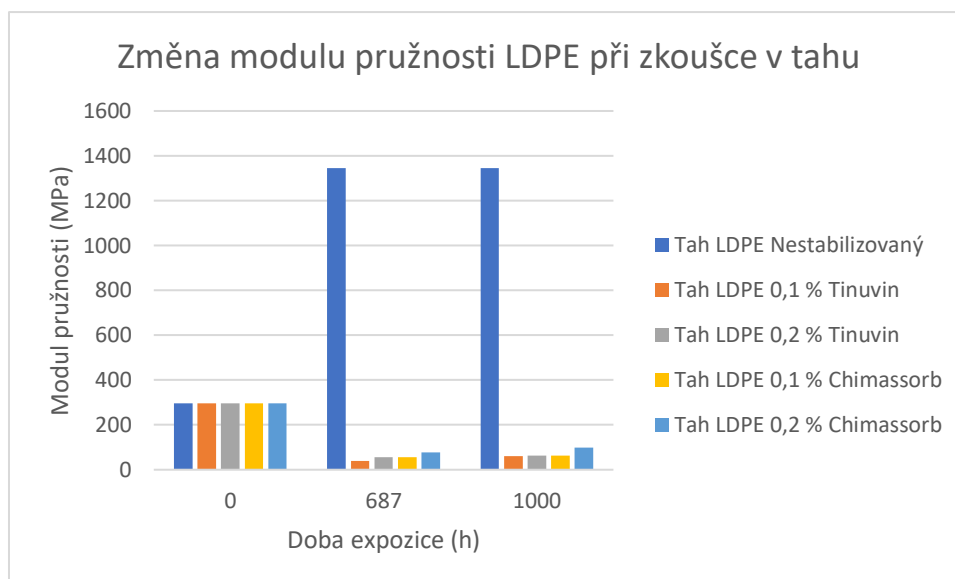
- [33] *Proposal to enhance and standardise the Resistance to Artificial Weathering testing requirements for synthetic turf pile yarns: European Synthetic Turf Organisation* [online]. Brussels, 2015 [cit. 2020-07-16]. Dostupné z: <https://www.estc.info/wp-content/uploads/2016/09/ESTO%20YWG.pdf>
- [34] Degradation of Various Plastics in the Environment. *Hazardous Chemicals Associated with Plastics in the Marine Environment* [online]. Springer, Cham, 2017, **78**, 71/92 [cit. 2020-07-16]. DOI: https://doi.org/10.1007/698_2017_11. Dostupné z: https://link.springer.com/chapter/10.1007/698_2017_11#citeas
- [35] Photodegradation of bisphenol A polycarbonate. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2007, **92**(3), 397-406 [cit. 2020-07-21]. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2006.12.003>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391006003454>
- [36] Chapter 20 - Applications of compatibilized polymer blends in automobile industry. *Compatibilization of Polymer Blends: Micro and Nano Scale Phase Morphologies, Interphase Characterization and Properties* [online]. South Africa, 2020, , 563-593 [cit. 2020-07-21]. DOI: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-816006-0.00020-7>. Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780128160060000207>
- [37] RAMANI, R. a C. RANGANATHAIAH. Degradation of acrylonitrile-butadiene-styrene and polycarbonate by UV irradiation. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2000, **69**(3), 347-354 [cit. 2020-07-21]. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(00\)00081-1](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(00)00081-1). Dostupné z: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391000000811>
- [38] On the Assessment of Thermo-mechanical Degradability of Multi-recycled ABS Polymer for 3D Printing Applications. *Sustainable Design and Manufacturing 2019* [online]. 6. Singapore: Springer, 2019, s. 363-373 [cit. 2020-07-21]. ISBN 2190-3026. Dostupné z: https://www.researchgate.net/publication/334074432_On_the_Assessment_of_Thermo-mechanical_Degradability_of_Multi-recycled_ABS_Polymer_for_3D_Printing_Applications

- [39] *HINDERED AMINE LIGHT STABILIZERS (HALS): Polymer Properties Database* [online]. [cit. 2020-07-21]. Dostupné z: <http://polymerdatabase.com/polymer%20chemistry/HALS.html>
- [40] 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine. In: *MERCK* [online]. [cit. 2020-07-21]. Dostupné z: https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/mm/818132?lang=en®ion=CZ&gclid=Cj0KCQjwpNr4BRDYARIsAADIx9xQqMRMhuJiEgY74xPSkfRrbjBvGkG0-UwHDjfOHv2fugcC7ZLkh-YaApVGEALw_wcB
- [41] *DYNAMICAL MECHANICAL ANALYSIS. Polymer Properties Database* [online]. [cit. 2020-07-28]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/DMA.html>
- [42] Termické analýzy. *Ústav fyziky a materiálové inženýrství* [online]. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně [cit. 2020-07-28]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf
- [43] *THERMOMECHANICAL ANALYSIS. Polymer Properties Database* [online]. [cit. 2020-07-28]. Dostupné z: <https://polymerdatabase.com/polymer%20physics/TMA.html>
- [44] CRUZ, Alcantra P. Application of Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Modulated Differential Scanning Calorimetry (MDSC) in Food and Drug Industries. In: *Research Gate* [online]. 2019 [cit. 2020-07-28]. Dostupné z: <https://www.researchgate.net/figure/Thermal-mechanical-compression-test-TMA-to-determine-transition-temperature-The-glass-fig1-338095534>
- [45] VONDRÁČEK, Petr. *Metody studia a charakterizace polymerní struktury*. 2. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická, 1991. ISBN 80-7080-087-9.
- [46] Infrared Spectroscopy. *LibreTexts* [online]. 2020 [cit. 2020-07-28]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Spectroscopy/Vibrational_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy/Infrared_Spectroscopy)
- [47] Surface Engineering of Chitosan and Polyethylene Bags using Atmospheric Pressure Plasma as Novel Materials for Food Packaging. *Research Gate* [online].

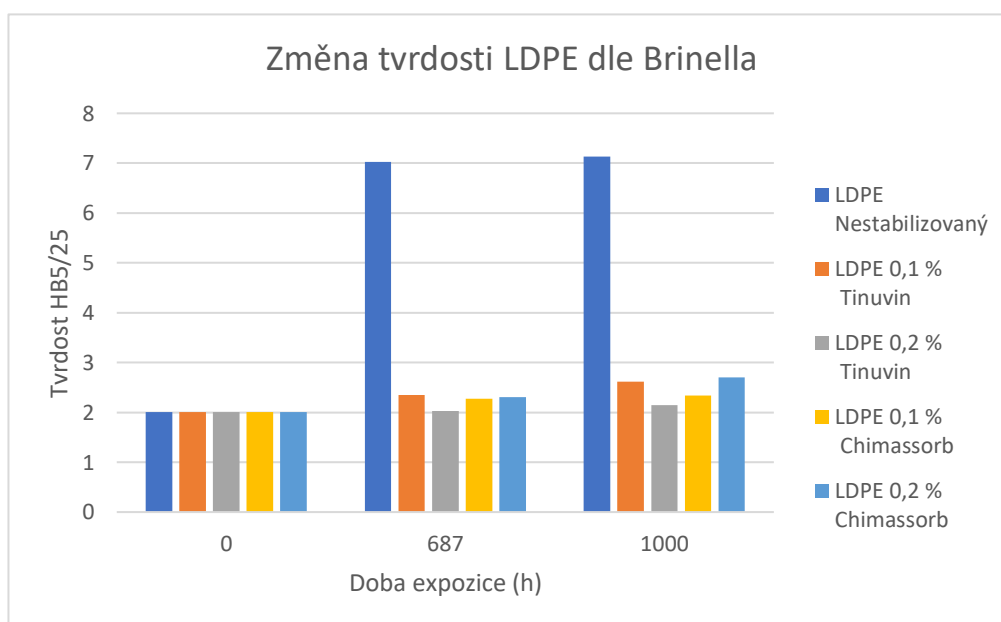
- [cit. 2020-07-28]. Dostupné z: https://www.researchgate.net/figure/schema-of-the-ATR-part-of-an-ATR-FTIR-setup-showing-the-path-of-the-analyzing-IR-light_fig2_318685362
- [48] *STATICKE ZKOUSKY KRÁTKODOBÉ: Ústav fyziky a materiálového inženýrství* [online]. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně [cit. 2020-07-28]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_09.pdf
- [49] *Tensile test: Instron* [online]. Norwood USA [cit. 2020-07-28]. Dostupné z: <https://www.instron.us/our-company/library/test-types/tensile-test>
- [50] *Flexure test: Instron* [online]. Norwood USA [cit. 2020-07-28]. Dostupné z: <https://www.instron.us/our-company/library/test-types/tensile-test>
- [51] Zkouška tvrdosti dle Brinella. *Converter* [online]. 2002 [cit. 2020-07-28]. Dostupné z: <http://www.converter.cz/jednotky/tvrdost-brinell.htm>
- [52] Zkouška tvrdosti podle Brinella. *Converter* [online]. Praha: HANYKO Praha s.r.o., 2016 [cit. 2020-07-28]. Dostupné z: <https://www.hanyko-praha.cz/produkty/tvrdomery/co-je-tvrdost-a-jak-se-meri/zkouska-tvrdosti-podle-brinella/>
- [53] POPELKOVÁ, Alena. Kolorimetrie. *Servis Centrum* [online]. BRNO [cit. 2020-07-29]. Dostupné z: <https://www.sc-brno.cz/blog/kolorometrie>
- [54] PANÁK, Ondřej. Měření barevnosti: studijní materiál. In: Katedra polygrafie a fotofyziky, Fakulta chemicko-technologická: Univerzita Pardubice [online]. Pardubice: Univerzita Pardubice, b.r. [cit. 2020-07-29]. Dostupné z: https://www.upce.cz/sites/default/binary/www_old/fcht/kpf/studenti-kpf/merenibarevnosti.pdf
- [55] REFLECTANCE CURVES. *Chemistry that matters* [online]. [cit. 2020-07-29]. Dostupné z: https://www.sabic-ip.com/cxp/jsp/user/LearnAboutColor/ColorBasicsDetail/reflectance_curves.jsp
- [56] DELAZIO, Alexandra, Ali ISRAR a Roberta L. KLATZKY. Cross-modal correspondence between vibrations and colors. *2017 IEEE World Haptics Conference (WHC)* [online]. IEEE, 2017, 2017, , 219-224 [cit. 2020-07-29]. DOI: 10.1109/WHC.2017.7989904. ISBN 978-1-5090-1425-5. Dostupné z: <http://ieeexplore.ieee.org/document/7989904/>

- [57] DSC-Q2000. In: *TA Instruments* [online]. [cit. 2020-08-01]. Dostupné z: <https://www.americaninstrument.com/pdf/5312B-THERMAL.pdf>
- [58] *Datacolor 600 tm* [online]. In: . [cit. 2020-08-04]. Dostupné z: <http://datacolor.imould.com/product-55310-Datacolor+600+tm.htm>
- [59] QUV ACCELERATED WEATHERING TESTER. In: *Q-LAB* [online]. [cit. 2020-08-04]. Dostupné z: <https://www.q-lab.com/products/quv-weathering-tester/quv>

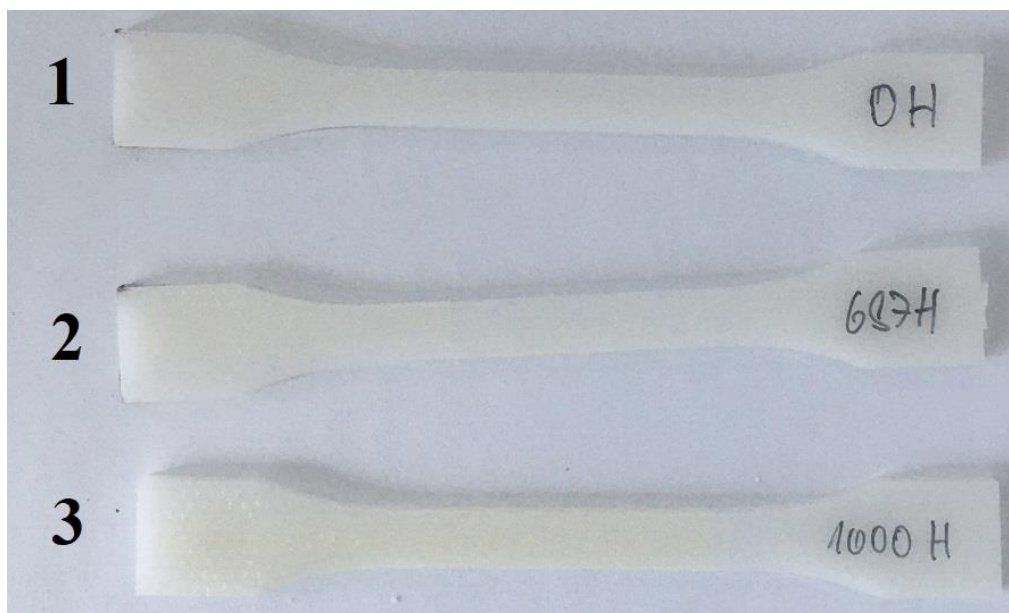
7 Přílohy



Obrázek 37 - Graf znázorňující změnu modulu pružnosti nestabilizovaného a stabilizovaného LDPE při zkoušce v tahu, při době expozice 0, 687, 1000 hodin



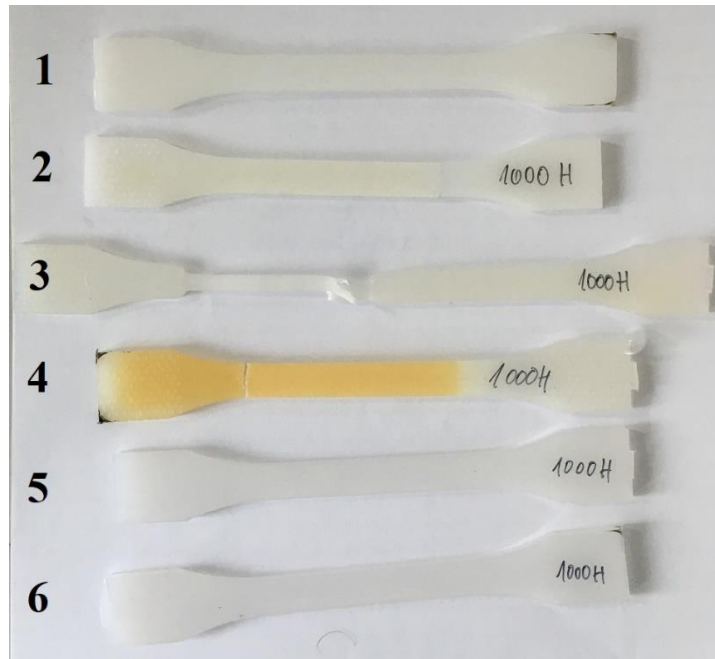
Obrázek 38 - Graf znázorňující změnu hodnot tvrdosti nestabilizovaného a stabilizovaného LDPE, při době expozice 0, 687, 1000 hodin



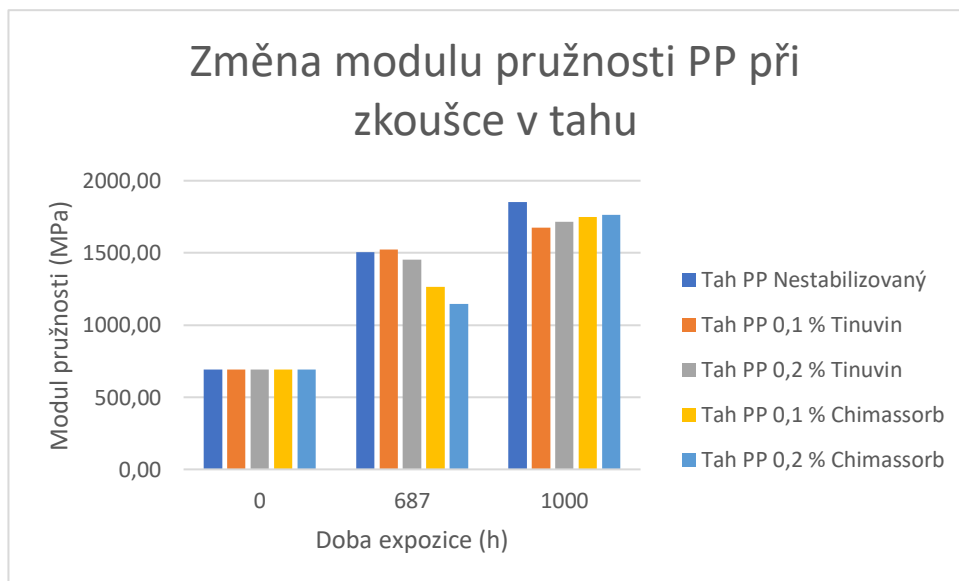
Obrázek 39 - Změna barvy nestabilizovaných vzorků LDPE vlivem doby expozice, kde: 1) Neexponován, 2) Exponován 687 h, 3) Exponován 1000 h



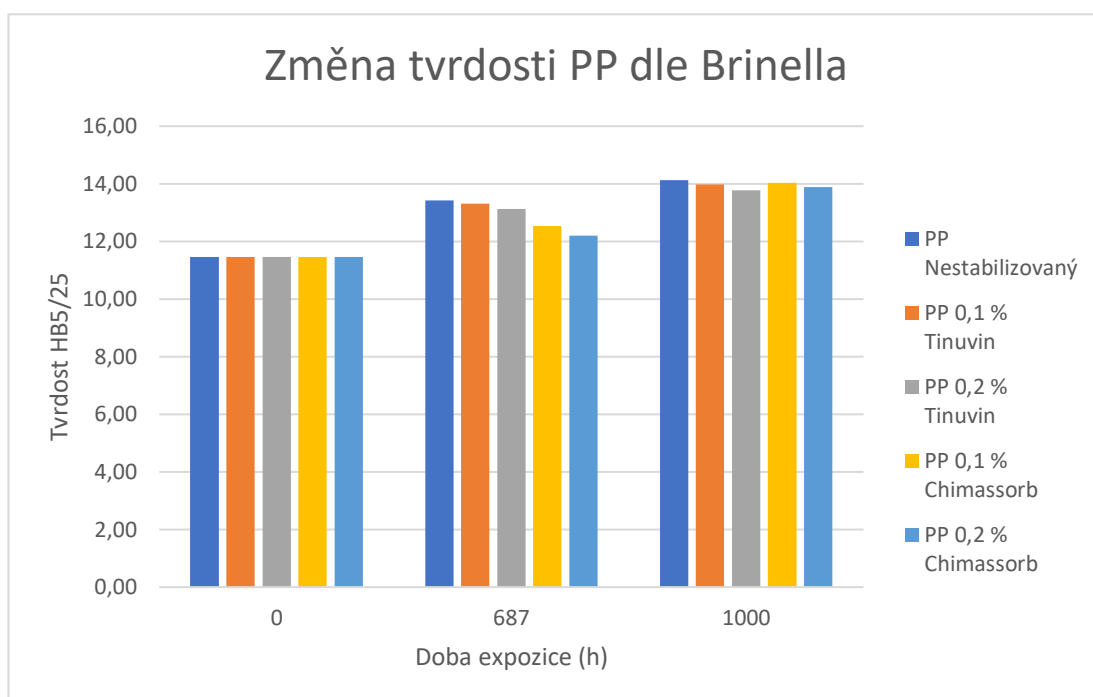
Obrázek 40 - Změny vzhledu LDPE po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 687 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponovaný 687 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponovaný 687 h, 5) Stabilizovaný 0,1 % Chimassorb exponovaný 687 h, 6) Stabilizovaný 0,2 % Chimassorb exponovaný 687 h



Obrázek 41 - Změny vzhledu LDPE po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 1000 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Chimassorb exponován 1000 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Chimassorb exponován 1000 h, 5) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponován 1000 h, 6) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponován 1000 h



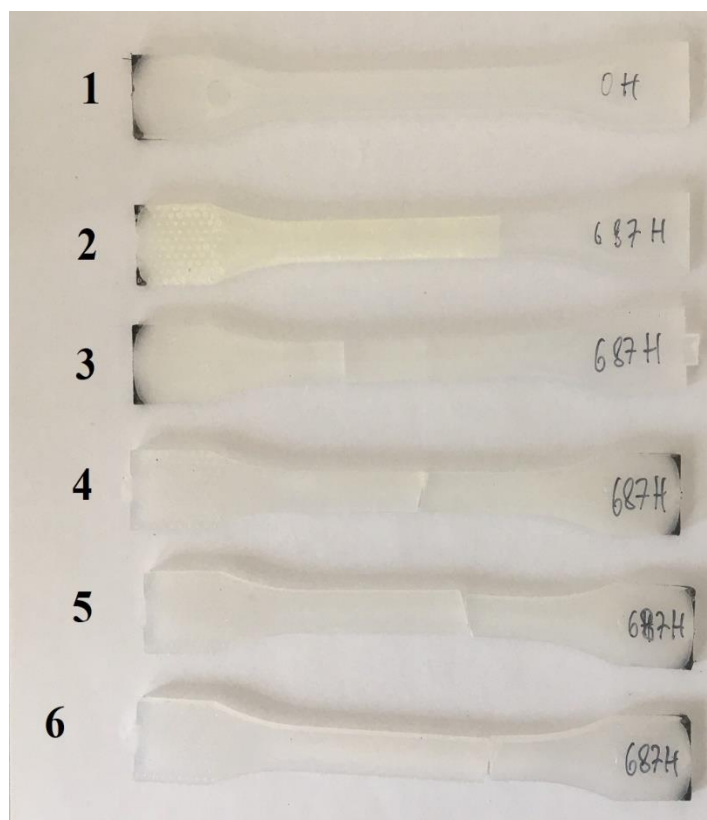
Obrázek 42 - Graf znázorňující změnu modulu pružnosti nestabilizovaného a stabilizovaného PP při zkoušce v tahu, při době expozice 0, 687, 1000 hodin



Obrázek 43 - Graf znázorňující změnu hodnot tvrdosti nestabilizovaného a stabilizovaného PP, při době expozice 0, 687, 1000 hodin



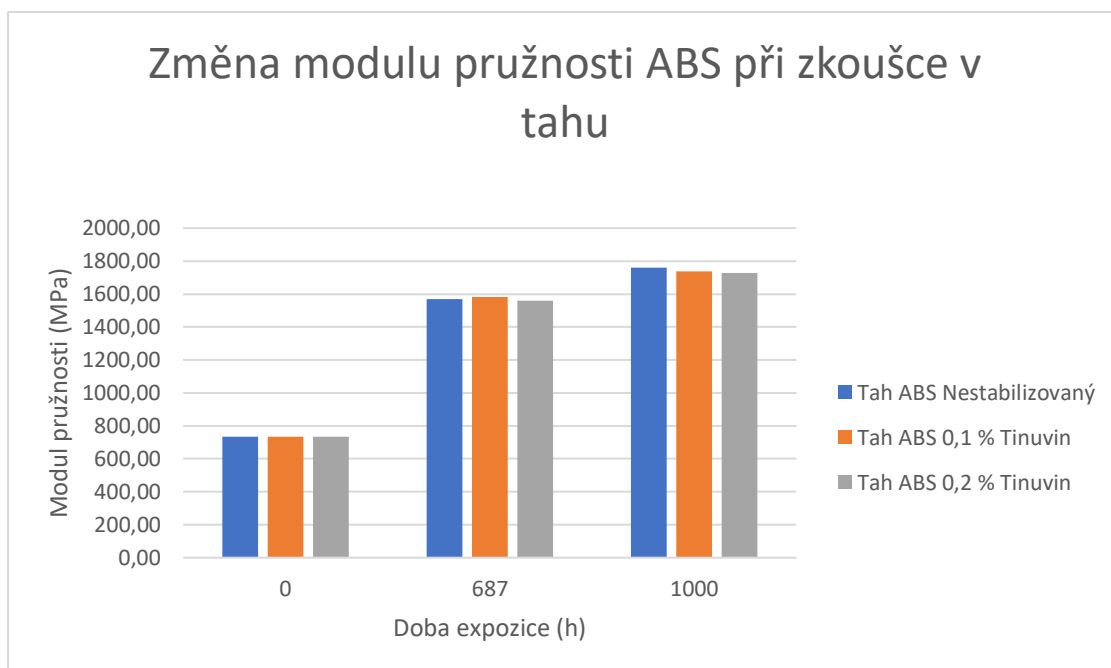
Obrázek 44 - Změna barvy nestabilizovaných vzorků PP vlivem doby expozice, kde: 1) Neexponován, 2) Exponován 687 h, 3) Exponován 1000 h



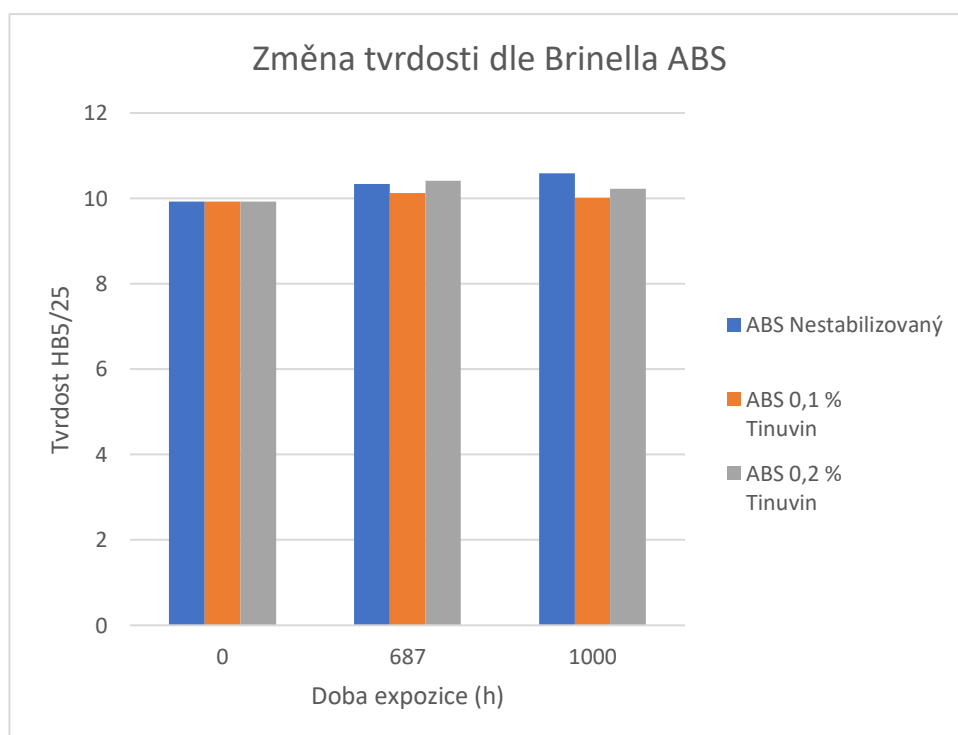
Obrázek 45 - Změny vzhledu PP po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 687 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponován 687 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponován 687 h, 5) Stabilizovaný 0,1 % Chimassorb exponován 687 h, 6) Stabilizovaný 0,2 % Chimassorb exponován 687 h



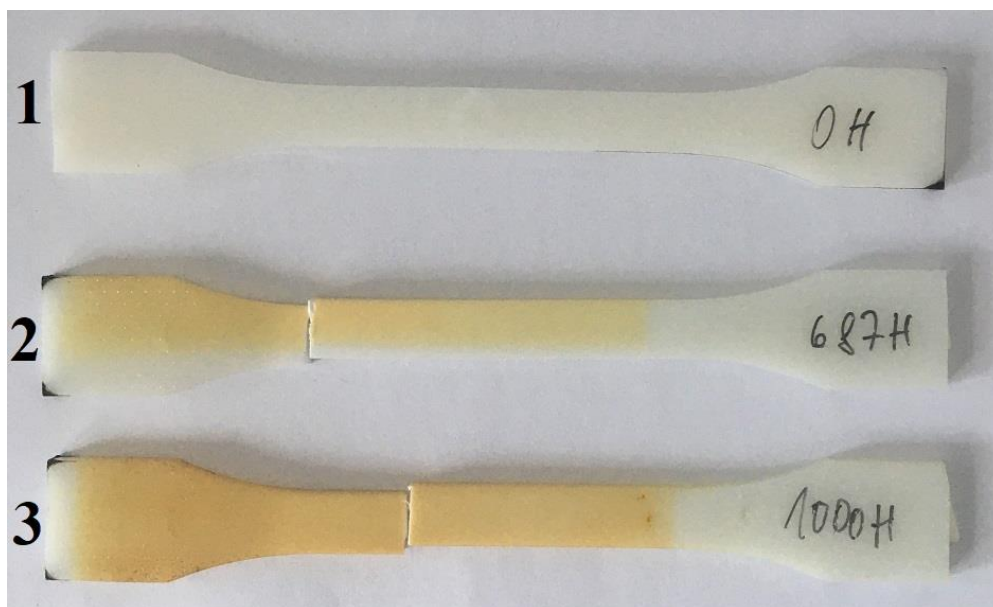
Obrázek 46 - Změny vzhledu PP po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 1000 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Chimassorb exponován 1000 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Chimassorb exponován 1000 h, 5) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponován 1000 h, 6) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponován 1000 h



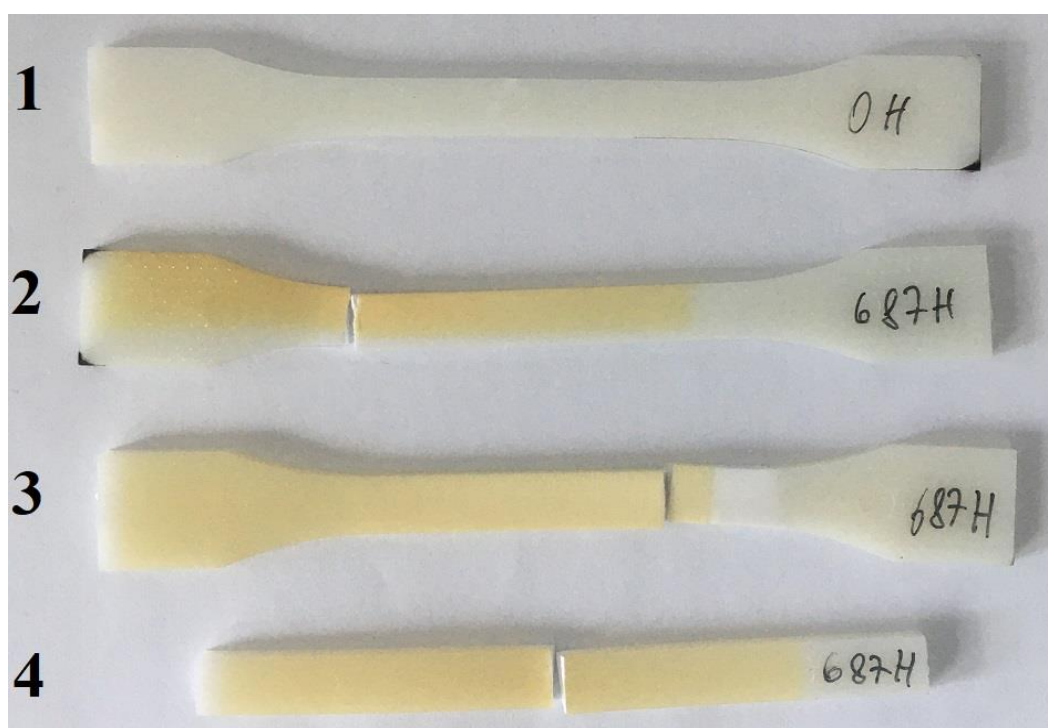
Obrázek 47 - Graf znázorňující změnu modulu pružnosti nestabilizovaného a stabilizovaného ABS při zkoušce v tahu, při době expozice 0, 687, 1000 hodin



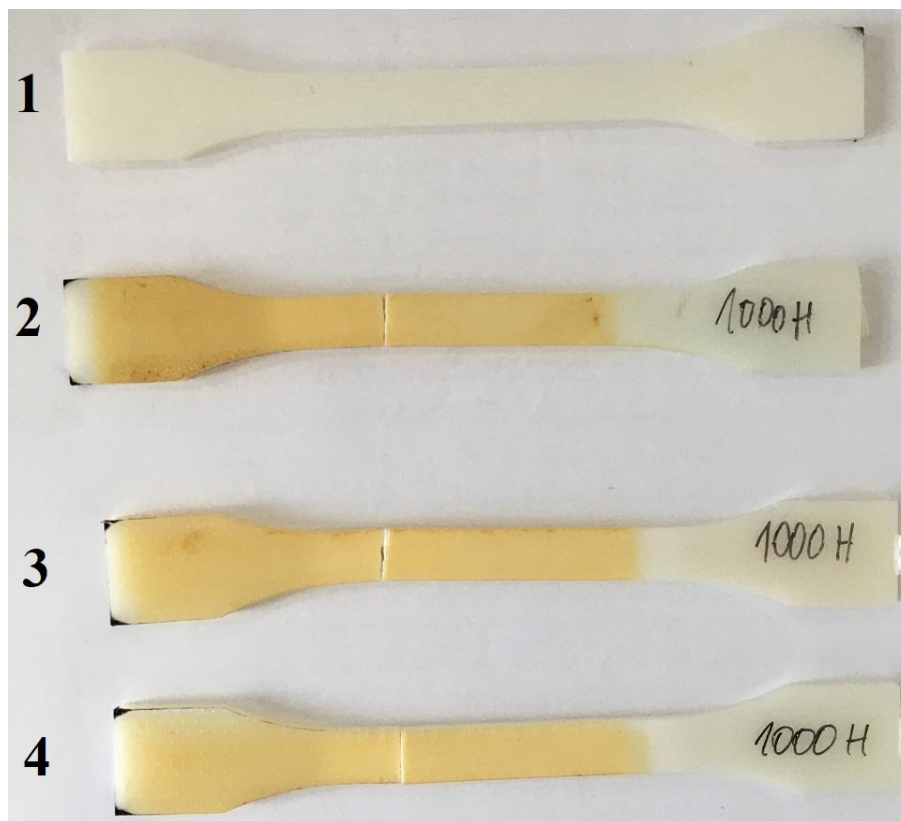
Obrázek 48 - Graf znázorňující změnu hodnot tvrdosti nestabilizovaného a stabilizovaného ABS, při době expozice 0, 687, 1000 hodin



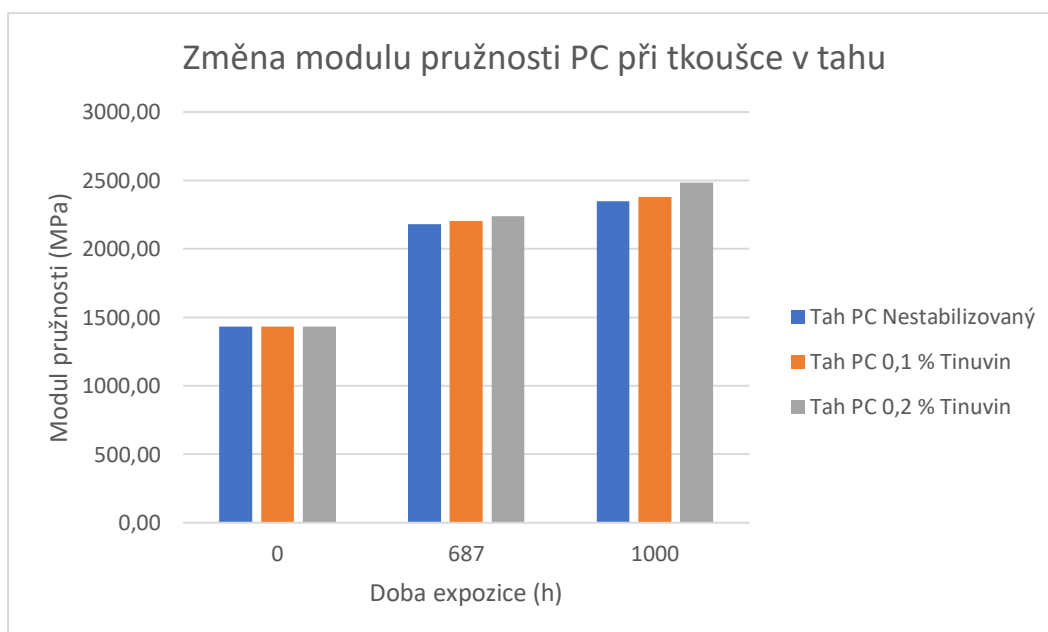
Obrázek 49 - Změna barvy nestabilizovaných vzorků ABS vlivem doby expozice, kde: 1) Neexponován, 2) Exponován 687 h, 3) Exponován 1000 h



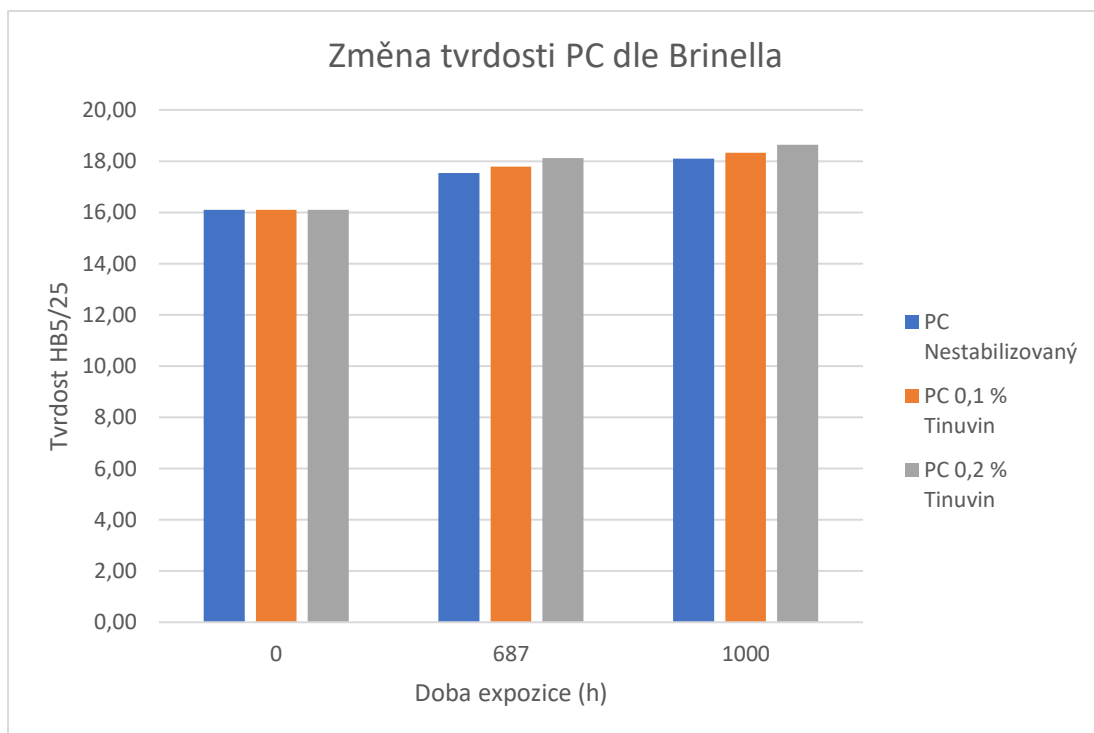
Obrázek 50 - Změny vzhledu ABS po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 687 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponován 687 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponován 687 h



Obrázek 52 - Změny vzhledu ABS po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 1000 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponován 1000 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponován 1000 h



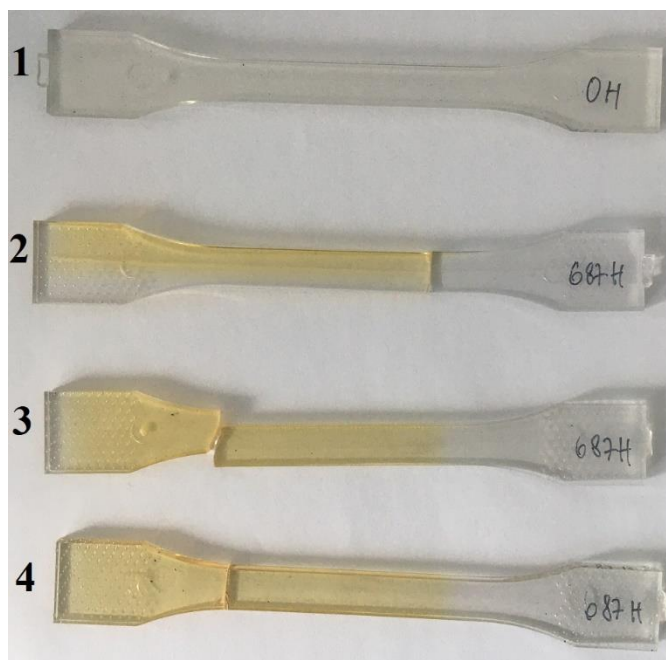
Obrázek 51 - Graf znázorňující změnu modulu pružnosti nestabilizovaného a stabilizovaného PC při zkoušce v tahu, při době expozice 0, 687, 1000 hodin



Obrázek 54 - Graf znázorňující změnu hodnot tvrdosti nestabilizovaného a stabilizovaného PC, při době expozice 0, 687, 1000 hodin



Obrázek 53 - Změna barvy nestabilizovaných vzorků PC vlivem doby expozice, kde: 1) Neexponován, 2) Exponován 687 h, 3) Exponován 1000 h



Obrázek 56 - Změny vzhledu PC po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 687 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponován 687 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponován 687 h



Obrázek 55 - Změny vzhledu PC po expozici kde: 1) Nestabilizovaný neexponovaný vzorek, 2) Nestabilizovaný exponovaný vzorek 1000 h, 3) Stabilizovaný 0,1 % Tinuvin exponován 1000 h, 4) Stabilizovaný 0,2 % Tinuvin exponován 1000 h