

Vliv oxidačního stárnutí na fyzikálně-chemické a mechanické vlastnosti polymerních materiálů

Bc. Daniel Coritar

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav fyziky a mater. inženýrství

akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Daniel CORITAR**

Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**

Studijní obor: **Materiálové inženýrství**

Téma práce: **Vliv oxidačního stárnutí na fyzikálně-chemické a mechanické vlastnosti polymerních materiálů.**

Zásady pro vypracování:

1. Zpracujte literární rešerši na téma vlivu oxidačního stárnutí (vzduch, vlhkost, slunce, UV VIS záření, IČ záření, plazma a pod.) na pevnostní charakteristiky (lomová houževnatost, pevnost v tahu, tvrdost, tažnost a pod.) vybraných syntetických polymerů (PP, PE, PS).
2. Zpracujte popis jednotlivých experimentálních metodik a postupů použitých pro měření vybraných materiálových vlastností (tah, tvrdost, houževnatost, smáčecí charakteristiky a pod.).
3. Provedte experimentální ověření oxidačních vlivů na vybraných polymerech všemi metodami (tah, tvrdost, lomová houževnatost, IČ spektra ATR, UV VIS, povrchové energie, příp. termická stabilita TG DTG) pro různé doby stárnutí (3 doby stárnutí).
4. Vyhodnoťte naměřené údaje, určete chyby měření. Výsledky experimentů zpracujte ve formě tabulek, grafů, a pod.
5. Provedte analýzu těchto údajů, zpracujte závěry, případně zobecnění těchto poznatků.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

1. J.E. Mark: "Physical Properties of Polymers Handbook". Second Edition. Springer, New York (2007). ISBN 978-0-387-31235-4.
2. J.P. Eberhart: "Structural and Chemical Analysis of Materials. X-ray, electron and neutron diffraction, X-ray, electron and ion spectrometry, Electron microscopy." Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, Singapore (1991). ISBN 0-471-92977-8.
3. P.C. Hiemenz, R. Rajagopalan: "Principles of Colloid and Surface Chemistry". Third Edition. Marcel Dekker, Inc., New York, Basel (1997).
4. ISBN 0-8247-9397-8.
5. J. Drelich, J.S. Laskowski, K.L. Mittal: "Apparent and Microscopic Contact Angles". VSP, Utrecht, Boston, Köln, Tokyo (2000). ISBN 90-6764-321-1.

Vedoucí diplomové práce:

prof. Ing. Lubomír Lapčík, Ph.D.
Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

15. února 2010


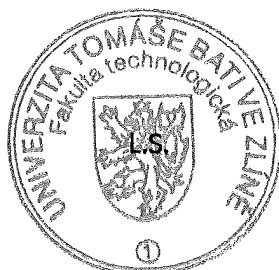
Termín odevzdání diplomové práce:

19. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



Mgr. Aleš Mráček, Ph.D.
vedoucí katedry

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

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

Ve Zlíně 10. května 2010

.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevydělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

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

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

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá změnami mechanických a fyzikálně chemických vlastností polyetyleny, polypropyleny a polystyreny účinkem UV VIS záření a oxidační plazmy vzduchu. Studované vzorky byly exponovány v nízkoteplotním plazmatu po dobu 5, 10 nebo 15 minut nebo ozařovány UV VIS lampou po dobu 1 nebo 2 hodin. Na těchto vzorcích byla provedena měření vybraných vlastností (tah, tvrdost, houževnatost, pevnost lepeného spoje, povrchové energie, IČ spektra ATR, DTA a DTG) a byl vyhodnocen vliv výše zmíněných typů záření na jejich změnu.

Klíčová slova:

polyetylen, polypropylen, polystyren, UV VIS záření, plazma, mechanické vlastnosti, povrchové energie, IČ spektra ATR, DTG, DTA

ABSTRACT

This MSc. thesis was studying UV VIS irradiation and oxidative air plasma induced changes of the mechanical and physico-chemical properties of polyethylene, polypropylene and polystyrene planar articles. Studied samples were exposed by low temperature plasma for 5, 10 or 15 minutes or were irradiated by UV VIS lamp for 1 or 2 hours period. In such a way prepared samples the selected physical and mechanical properties were determined (such as tensile testing, hardness, toughness, adhesive joint strength, surface free energy, IR spectra by means of ATR technique, thermal analysis by DTA and DTG). From the latter experiments the influence of the irradiation induced degradation processes were followed by observed changes of the selective physical or mechanical parameters.

Keywords:

polyethylene, polypropylene, polystyrene, UV VIS radiation, plasma, mechanical properties, surface free energy, IR spectra ATR, DTG, DTA

Poděkování patří v první řadě vedoucímu mé diplomové práce prof. ing. L. Lapčíkovi, Ph.D. za odborné vedení a cenné rady. Dále děkuji doc. ing. R. Čermákovi, Ph.D. za poskytnutí materiálů a vybavení pro výrobu vzorků a doc. Mgr. B. Lapčíkové, Ph.D. za pomoc s IČ a termickými analýzami. Zvláštní poděkování patří doc. Ing. M. Obadalovi, Ph.D. (Borealis Polyolefine, GmbH., Linz) za poskytnuté vzorky PP, firmě Slovnaft Petrochemicals, s.r.o., Bratislava za poskytnuté vzorky PE a firmě Synthos Kralupy, a.s., Kralupy nad Vltavou za poskytnutí vzorků PS.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. Tato diplomová práce byla vypracována na Ústavu fyziky a materiálového inženýrství Fakulty technologické Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně za pomoci finančního zabezpečení této instituce. Je proto jejím majetkem a jakékoliv údaje v této diplomové práci obsažené mohou být využity literárně, technicky a technologicky jen po společném souhlasu autora Bc. Daniela Coritara a vedoucího diplomové práce prof. Ing. Lubomíra Lapčíka, Ph.D., čímž se naplní podmínky zákonné normy.

Ve Zlíně 10. května 2010

.....
Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYMERNÍ MATERIÁLY	12
1.1 POLYETYLEN	12
1.1.1 Struktura a výroba	12
1.2 POLYPROPYLEN	13
1.2.1 Struktura a výroba	13
1.3 POLYSTYREN	14
1.3.1 Struktura a výroba	14
2 VLIVY PROSTŘEDÍ A MECHANISMY DEGRADACE	16
2.1 VLIVY PROSTŘEDÍ	16
2.1.1 Vliv světla	16
2.1.2 Vliv kyslíku	16
2.1.3 Vliv ozonu	17
2.1.4 Vliv tepla	17
2.1.5 Vliv vody	18
2.1.6 Vliv kombinace atmosférických faktorů	19
2.2 OXIDACE	20
2.2.1 Iniclace	20
2.2.2 Propagace	20
2.2.3 Terminace	21
2.3 FOTOOXIDACE	21
2.3.1 Fotochemická iniciace	23
2.3.2 Fotochemické reakce	24
3 DEGRADACE POLYMERŮ	26
3.1 DEGRADACE POLYETYLENU	26
3.1.1 Chemické změny	26
3.1.2 Změny mechanických vlastností	27
3.1.2.1 Rozvětvený polyetylen	27
3.1.2.2 Lineární polyetylen	27
3.2 DEGRADACE POLYPROPYLENU	28
3.2.1 Chemické změny	28
3.2.2 Změny mechanických vlastností	30
3.3 DEGRADACE POLYSTYRENU	30
3.3.1 Chemické změny	31
3.3.2 Změny mechanických vlastností	32
4 PLAZMA	33
4.1 PODSTATA PLAZMY	33
4.2 FYZIKÁLNÍ PARAMETRY PLAZMY	33
4.3 VLIV PLAZMATU NA PE, PP A PS	35
5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	36

II PRAKTICKÁ ČÁST	37
6 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	38
6.1 POLYETYLEN.....	38
6.2 POLYPROPYLEN.....	38
6.3 POLYSTYREN.....	39
7 EXPERIMENTÁLNÍ METODIKY A POSTUPY.....	40
7.1 PRAKTICKÉ PROVEDENÍ DEGRADACE.....	40
7.1.1 UV lampa	40
7.1.2 Nízkoteplotní plazma	40
7.2 TAHOVÁ ZKOUŠKA	41
7.3 TVRDOST.....	42
7.4 PEVNOST LEPENÉHO SPOJE	43
7.5 HOUŽEVNATOST.....	45
7.6 KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ	46
7.7 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	46
7.8 TERMICKÁ ANALÝZA.....	48
8 VÝSLEDKY A DISKUZE.....	49
8.1 TAHOVÁ ZKOUŠKA	49
8.1.1 Polyetylen.....	49
8.1.2 Polypropylen	53
8.1.3 Polystyren.....	56
8.2 TVRDOST.....	58
8.3 HOUŽEVNATOST.....	62
8.4 PEVNOST LEPENÉHO SPOJE	64
8.5 KONTAKTNÍ ÚHEL SMÁČENÍ	67
8.5.1 Polyetylen.....	68
8.5.2 Polypropylen	71
8.5.3 Polystyren.....	74
8.6 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	77
8.6.1 Polyetylen.....	77
8.6.2 Polypropylen	79
8.6.3 Polystyren.....	80
8.7 TERMICKÁ ANALÝZA.....	82
ZÁVĚR	84
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	85
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	88
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	90
SEZNAM TABULEK.....	93
SEZNAM PŘÍLOH.....	95

ÚVOD

Na počátku třetího tisíciletí představují polymerní materiály nejvýznamnější segment ze všech materiálů podle objemu výroby a spotřeby. V konkurenci s klasickými materiály, zejména kovy, se polymery prosadily především svojí snadnou zpracovatelností, nízkou měrnou hmotností a obecně výhodným poměrem mezi užitnými vlastnostmi a cenou [1].

Plasty ani pryže nejsou univerzálními materiály vyhovující v každém prostředí. Podle svého složení podléhají v různé míře znehodnocení, přičemž jejich odolnost proti působení vnějšího prostředí závisí na chemickém složení polymeru, na jeho struktuře, na množství a složení plniv, příměsí a nečistot, dále na způsobu a podmínkách zpracování, na chemickém složení prostředí a na podmínkách jeho působení. Odolnost proti znehodnocování vlivem vnějšího prostředí je jednou z nejdůležitějších vlastností polymerních materiálů, která podstatně ovlivňuje životnost výrobků z nich zhotovených, a tím i ekonomiku jejich aplikací [2].

Tato diplomová práce se bude zabývat vlivem oxidačního stárnutí na změny vlastností polyetyleny, polypropylenu a polystyrenu účinkem nízkoteplotní kapacitně vázané plazmy a UV VIS záření. V teoretické části budou popsány různé vlivy prostředí, princip jejich vlivu na polymerní materiály a mechanismy oxidace a fotooxidace. Dále bude popsáno chování jednotlivých polymerů vystavených různým vlivům prostředí.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYMERNÍ MATERIÁLY

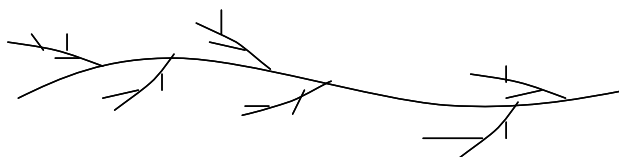
1.1 Polyetylen

Polyetylen patří do skupiny polyolefinů. Polyolefiny jsou největší skupinou synteticky vyráběných polymerů. Důvodem jsou levné suroviny, dobrá zpracovatelnost a užité vlastnosti [3].

1.1.1 Struktura a výroba

Základní strukturou PE je uhlovodíkový řetězec, který nese žádné substituenty. Rozdíly ve vlastnostech PE jsou dány rozdílnou strukturou, jako je míra krátkého větvení polymerních řetězců, míra obsahu krystalické fáze a rozdílná molekulová hmotnost různých typů PE. Základními typy jsou [3,4]:

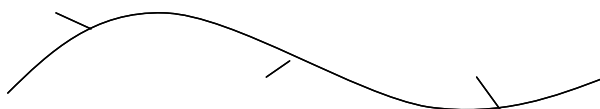
1. LDPE 0,915 – 0,925 g/cm³ při 23 °C, 50-70 % krystalinita (rozvětvený PE – rPE)



Obr. 1 Struktura řetězce LDPE.

Výroba polyethylenu s nízkou hustotou LDPE se provádí radikálovou polymerací při vysokých teplotách a extrémně vysokých tlacích. Používají se hlavně dva postupy výroby LDPE. Polymerace v trubkových reaktorech a polymerace v autoklávech [3,4].

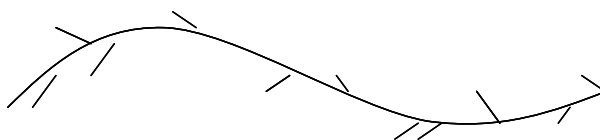
2. HDPE 0,950 – 0,970 g/cm³ při 23 °C, 50-70 % krystalinita (rozvětvený PE – rPE), 65-95 % krystalinita (lineární PE – lPE)



Obr. 2 Struktura řetězce HDPE.

HDPE se vyrábí iontovou polymerací za přítomnosti Ziegler-Nattových nebo Phillipsových komplexních katalyzátorů. Je vyráběn třemi základními technologickými postupy: roztokovým, suspenzním a v plynné fázi.

3. LLDPE $0,915 - 0,930 \text{ g/cm}^3$, $\sim 50 \%$ krystalinita (lineární nízkohustotní PE – rozvětvený (kopolymer)) – iontová polymerace



Obr. 3 Struktura řetězce LLDPE.

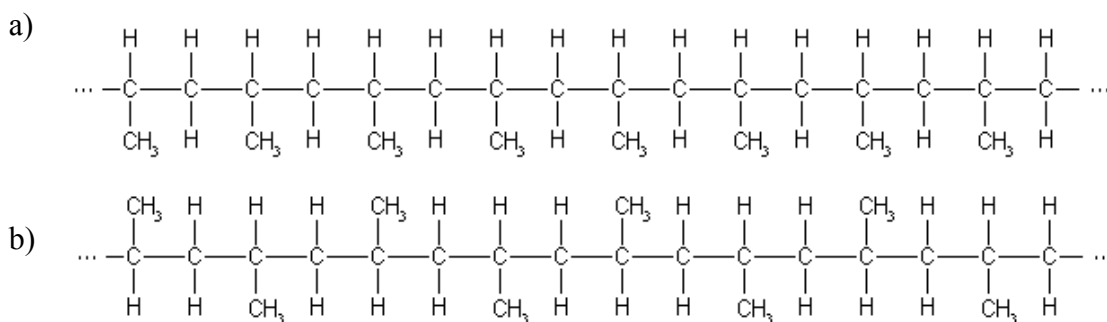
LLDPE jsou v podstatě kopolymery etylenu s 1-butenem, 1-hexenem, 4-metyl-1-pentenem, nebo 1-oktenem a vyrábějí se roztokovým nebo fluidním procesem podobně jako HDPE [3,4].

1.2 Polypropylen

Polypropylen je neobyčejně zajímavý materiál jak z průmyslového hlediska tak z vědeckého. Polypropylen se díky Zieglerovi a Nattovi stal prvním syntetickým stereoregulárním polymerem. Široké možnosti použití spolu s příznivým poměrem mezi vlastnostmi a cenou způsobily prudký průmyslový rozvoj [1].

1.2.1 Struktura a výroba

Klasický způsob polymerizace PP je založen na Ziegler-Nattových katalyzátorech tvořených nejčastěji komplexem TiCl_3 s diethylaluminiumchloridem nebo triethylalumiem. Na rozdíl od polymerizace etylenu mohou vznikat molekuly s různou takticitou. Jsou tři různé typy PP podle uspořádání monomerních jednotek v řetězci. Dělí se na izotaktický, syndiotaktický a ataktický.



Obr. 4 a) izotaktický polypropylen b) syndiotaktický polypropylen

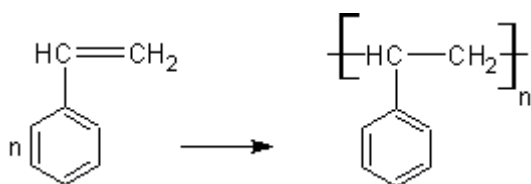
Izotaktický PP má metylové skupiny vždy na jedné straně řetězce. U syndiotaktického PP se metylové skupiny pravidelně střídají po obou stranách. Oba tyto typy jsou stereoregularní, zatímco třetí možný typ je ataktický, což znamená, že polohy metylových skupin na řetězci střídají nepravidelně [1].

1.3 Polystyren

Polystyren patří do skupiny polystyrenových plastů, která zabírá objemem výroby třetí místo na světě za polyolefiny a polyvinylchloridem. Standardní plasty, homopolymery styrenu mají vynikající průhlednost a lesk, ale jsou dost křehké [3].

1.3.1 Struktura a výroba

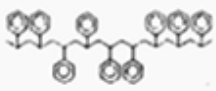

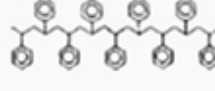
Monomerní styren polymeruje velmi snadno, bez přítomnosti inhibitorů zvolna již stáním za normální teploty (během 1 roku 80% konverze). Značné urychlení polymerace způsobuje světlo, teplo a iniciátory. Proto se styren před skladováním stabilizuje inhibitory. Pro technickou polymeraci je potřeba velmi čistý styren, minimálně 99,6%, bez inhibitorů. Styren polymeruje snadno všemi polymeračními mechanismy:



V praxi se ale při výrobě polystyrenových plastů používá výhradně radikálový mechanismus. Nejdůležitější výrobní technologií pro standardní polystyren je bloková a suspenzní polymerace.

Standardní polystyreny se vyznačují vodojasností, vysokým leskem a výbornými elektroizolačními vlastnostmi. Hodnota M_w bývá 100 000 – 400 000 podle použité technologie. Technický PS je ataktický a nerozvětvený. Izotaktický polystyren je krystalický a má vysokou T_m (220-230°C). Jako poslední byl připraven syndiotaktický PS, který má ještě lepší vlastnosti. Všechny typy polystyrenů se strukturálním rozlišením a základními charakteristikami jsou v Tab.1.

Tabulka 1: Vlastnosti a struktura různě taktických PS [5]

	Ataktický PS	Isotaktický PS	Syndiotaktický PS
Struktura	amorfní 	krystalický 	krystalický 
T_g (°C)	100	99	100
T_m (°C)	—	220–230	260–270

PS se zpracovává hlavně injekčním vstřikováním při teplotě 180-240°C [5,6].

2 VLIVY PROSTŘEDÍ A MECHANISMY DEGRADACE

2.1 Vlivy prostředí

Polymery jsou při používání vystaveny různým klimatickým vlivům. Nejvýznamnější podíl na stárnutí plastů má světlo a to nejen přímé sluneční, ale i v interiérech osvětlovaných zářivkovými světelnými zdroji. Světlo je ovšem pouze jeden z faktorů stárnutí a proto musíme brát ohled i na ostatní faktory jako je kyslík, ozon, teplo, vlhkost, déšť, plynné nečistoty a pevné nečistoty v ovzduší.

Vliv těchto atmosférických vlivů závisí na zeměpisných klimatických podmínkách a na ročním období. Kombinace různých vlivů mohou působit proti sobě nebo se jejich účinky znásobí [2].

2.1.1 Vliv světla

Vlivem světla dochází k fotooxidaci polymerů. Mnoho reakcí bez přístupu světla vůbec neproběhne nebo proběhnou velmi pomalu. Světelné záření má hlavní podíl na znehodnocování plastů [2].

Fotooxidaci se podrobně věnuje kapitola 2.3.

2.1.2 Vliv kyslíku

Většina polymerů se při použití dostane do styku s atmosférickým kyslíkem, který má jednu z nejdůležitějších úloh v procesu stárnutí makromolekulárních látek. Nejsilněji se jeho vliv projevuje při vystavení plastů přímému slunečnímu záření. S jeho účinkem ovšem musíme počítat i při používání nebo skladování polymerů bez přístupu světla.

Už i malá oxidace polymeru způsobuje značnou destrukci. Pro reakce polymerů je charakteristické, že už i nepatrné změny v chemickém složení způsobují pozoruhodné změny fyzikálních vlastností.

V praxi je důležité, že se vliv kyslíku nemusí hned projevit poklesem molekulové hmotnosti nebo zhoršením mechanických vlastností, ale až během zpracovávání nebo používání při zvýšení teploty, mechanickém namáhání nebo vlivem světelného záření dojde k degradaci.

Velký vliv na reaktivnost polymerů s kyslíkem má jejich chemická struktura. Nasycené polymery s nerozvětveným uhlíkovým řetězcem jsou proti oxidaci značně odolné. Citlivost

ke kyslíku významně ovlivňuje přítomnost terciárních vazeb C-H. Nejméně odolné proti oxidaci jsou polymery obsahující dvojně vazby. Kaučuky a pryže, s velkým počtem dvojných vazeb, rychle podléhají oxidační destrukci i bez přístupu světla a za normálních teplot. Takové materiály jsou bez antioxidantů neupotřebitelné.

Kromě chemického složení má na schopnost reagovat s kyslíkem velký vliv také rychlost difúze a rozpustnost kyslíku v polymeru. Toto ovlivňuje hlavně morfologie polymerů. V amorfních polymerech je difúze kyslíku mnohem rychlejší než v krystalických polymerech [2].

2.1.3 Vliv ozonu

Ozon je k zemskému povrchu unášen vzdušnými proudy z atmosféry nebo vzniká třeba při elektrických výbojích (při bouřkách).

Koncentrace ozonu u zemského povrchu je velmi malá. Pohybuje se v od $2 \cdot 10^{-6}\%$ do $4 \cdot 10^{-6}\%$ v závislosti na ročním období, geografické poloze a meteorologických podmínkách. I přes tuto malou koncentraci má vliv ozonu významnou úlohu v procesu stárnutí polymerů. U nasycených polymerů probíhá degradace ozonem podobně jako u degradace kyslíkem s tím rozdílem, že reakce probíhají rychleji a bez indukční periody.

Mnohem větší úlohu má ozon u degradace nenasycených polymerů. U nenasycených polymerů dochází k štěpení řetězce nebo k zesíťování. Účinek ozonu na nenasycené polymery závisí na tom, zda jsou současně zatíženy mechanickým napětím. Když je pryž v klidu vytvoří se na ní tlustá ozonizovaná vrstvička, která brání dalšímu pronikání ozonu do materiálu. Při mechanickém namáhání se na pryžích vytvářejí ozonové trhliny [2].

2.1.4 Vliv tepla

U polymerů vystavených atmosférickým podmínkám dochází k velkým rozdílům teplot na povrchu polymerů, ale teploty nepřekračují 100°C . Nedochozí tedy k tepelné degradaci polymerů.

Kolísání teplot v průběhu dne může být značně vysoké a dochází tedy k rozměrovým změnám v polymeru. Když nemůže výrobek tyto změny vyrovnat, dochází k mechanickému pnutí v materiálu a to může nepříznivě ovlivnit průběh stárnutí polymeru. Toto mechanické namáhání bývá příčinou vzniku trhlinek a popraskání materiálu. Střídání teplot v polymeru může vést také ke změně krystalinity polymeru. Změny krystalinity se neprojevují jen

změnou mechanických vlastností, ale také ovlivňují difuzi kyslíku nebo ozónu do polymeru.

Teplota má velký vliv na vytěkávání některých složek z plastů nebo pryží. Především může docházet k vytěkávání změkčovadel, stabilizátorů a jiných přísad. Z praxe jsou známy případy, kdy syté páry buď vyprchají do ovzduší, nebo vytvoří výkvět na povrchu plastu nebo pryže, což rovněž zkracuje životnost polymerních materiálů. Významný je také vliv tepla na chemické degradační reakce. Podle Henryho zákona způsobuje zvýšení teploty o 10°C, že chemická reakce probíhá dvakrát rychleji [2].

2.1.5 Vliv vody

Voda ve formě vlhkosti nebo dešťových či sněhových srážek má v procesu stárnutí důležitou roli. Může působit buď přímo na polymer, nebo na přísady v něm obsažené. Účinek vody na polymerní materiály lze rozdělit na chemický, fyzikálně-chemický nebo mechanický.

Chemický účinek vody se projevuje hlavně u polymerů s hydrolyzovatelnými skupinami, jako jsou třeba esterové, amidové nebo nitrilové. Jsou-li tyto skupiny v trojrozměrném polymeru, tak nemají takový vliv na vlastnosti materiálu jako skupiny v lineárním řetězci. Podobně se může projevovat účinek vody na plniva a přísady, jestliže podléhají hydrolyze.

Fyzikálně-chemický účinek se projevuje botnáním, změnou krystalinity polymerů, vyluhováním změkčovadel, plniv, stabilizátorů atd. Absorbovaná voda může v polymeru působit jako změkčovadlo a tak významně ovlivňovat jejich mechanické vlastnosti.

Při častém kolísání vlhkosti ve vzduchu dochází u polymerů citlivých na vodu k střídavému vlhnutí a vysychání, spojenému se změnami rozměrů, a tím v některých případech ke vzniku trhlinek a k praskání materiálu. V polyesterových skelných laminátech porušuje absorbovaná vlhkost adhezi mezi pryskyřicí a skleněným vláknem a pevnost laminátu klesá.

Mechanický účinek vodních srážek se projevuje formou eroze nebo přímo mechanickým rozrušením polymerních materiálů. Erozní účinek byl podrobně zkoumán v souvislosti s výzkumem materiálů pro konstrukci nadzvukových letadel. Zjistilo se, že při srážce kapky s plastem při nadzvukových rychlostech dochází ke značným deformacím materiálu v místech okraje dopadlé kapky. Vznikají pak trhlinky, které jsou proudící vodou napadány a dochází k erozi materiálu [2].

2.1.6 Vliv kombinace atmosférických faktorů

Při používání nejsou polymery vystaveny jen jednotlivým vlivům atmosféry, ale vždy jsou to určité kombinace těchto vlivů. Míra degradace spolupůsobením těchto vlivů neodpovídá součtu znehodnocení, které by vyvolaly při izolovaném působení. Na základě dostupných údajů lze tvrdit, že někdy působí atmosférické faktory protichůdně, takže výsledné znehodnocení je menší než při izolovaném působení. U jiných případů zase naopak dochází k násobení těchto faktorů. Projdeme si některé nejdůležitější kombinace působících faktorů při atmosférickém stárnutí.

Nejvýznamnější kombinace atmosférických vlivů na stárnutí polymerů je kombinace kyslíku a světla (fotooxidace). Současné působení kyslíku a světla vyvolá větší degradaci než působení samotného kyslíku nebo samotného světla. Tomuto tématu se budu věnovat podrobněji v kapitole fotooxidace.

Další kombinace je vliv UV záření, kyslíku a teploty. V přírodních podmínkách se polymery zahřívají hlavně přímým působením slunečního záření. Zvyšování teploty urychluje hlavně sekundární fotochemické procesy, ale primární reakce nejsou na teplotě tak závislé. Změny vyvolané působením světelného záření, kyslíku a tepla se nesčítají, ale dochází k větším změnám, než kdyby působili jednotlivě. Fotooxidace je takto urychlována jen do určité hranice teploty.

Vliv kyslíku a mechanického namáhání může také urychlovat degradaci. Zjistilo se, že k oxidaci některých mechanicky namáhaných polymerů je zapotřebí nižší aktivační energie. Proto probíhá oxidace mechanicky namáhaných polymerů rychleji.

Kombinace kyslíku a vlhkosti také vede k urychlení oxidace polymerních materiálů. Urychlující efekt oxidace je vysvětlován tak, že voda zvětšuje vzdálenost mezi polymerními řetězci a umožňuje tak lepší průnik kyslíku do blízkosti polymerních řetězců.

Technicky velmi významný je vliv ozonu a mechanického namáhání. Při působení ozonu na polymer se vytvoří povrchová vrstvička, která brání jeho pronikání do polymeru a absorpce se zmenšuje, až se úplně zastaví. Při určitém napětí dochází opět k růstu absorpce ozonu. Mechanické namáhání výrazně ovlivňuje degradaci nenasycených polymerů. Charakteristickým znakem působení ozonu je vznik trhlinek orientovaných kolmo ke směru působícího napětí. Trhlinky materiál značně znehodnocují, protože při jejich růstu může dojít k poškození celistvosti výrobku [2].

2.2 Oxidace

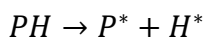
V organické chemii se za oxidaci považují:

- reakce, při kterých se organická sloučenina mění působením oxidačního činidla, které se samo při oxidaci redukuje (kyslík, H_2O_2 , $KMnO_4$, CrO_3 aj.),
- reakce, při kterých v molekule přibývají atomy kyslíku,
- reakce, při kterých v molekule ubývají atomy vodíku.

Většina polymerů se běžně nachází v atmosféře, která obsahuje kyslík. Makromolekuly s nasycenými a nerozvětvenými řetězci jsou vůči oxidaci odolné, rychlost jejich oxidace je velmi malá. Naopak makromolekuly, které obsahující dvojně vazby, jsou oxidaci málo odolné a jejich odolnost vůči oxidaci klesá s rostoucím obsahem dvojných vazeb v makromolekule. Proto jsou k oxidaci velmi citlivé kaučuky (dieny). Některé druhy kaučuků mají v makromolekule tolik dvojných vazeb, že podléhají poměrně rychle oxidaci i za normální teploty a ve tmě. Takové kaučuky jsou bez přídavku antioxidantů téměř neupotřebitelné, protože během několika měsíců dochází k jejich znehodnocení [7].

2.2.1 Iniclace

Nezbytná podmínka pro rychlý proces oxidace polymerů je vznik radikálů:

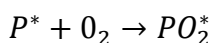


Iniciační reakce může být indukována:

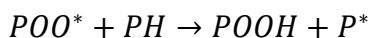
- Fyzikálními faktory – UV záření, ionizující záření, teplota, ultrazvuk a mechanické namáhání. Tvorba makro-radikálů je závislá na disociační energii jednotlivých vazeb mezi atomy polymeru. Když je dodána dostatečně velká energie, větší než disociační energie jednotlivých vazeb, vytvoří se odpovídající množství radikálů.
- Chemické faktory – Iniclace může být způsobena molekulárním kyslíkem, externími iniciátory, singletovým kyslíkem, atomárním kyslíkem nebo ozónem [8].

2.2.2 Propagace

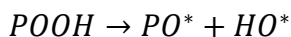
Makro-radikály vzniklé během iniciační reakce reagují s kyslíkem a vznikají peroxy-radikály POO^* :



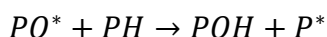
Tyto peroxy-radikály dále reagují s polymerem a abstrahují z něj vodík za vzniku hydroperoxidů:



Tepelná energie, UV záření, a katalyzátory způsobují rozklad těchto hydroperoxidů:

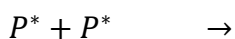
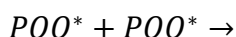


Z takto vzniklých radikálů může vzniknout rozdělením polymeru aldehyd a nový radikál nebo může dojít k další reakci s polymerem za vzniku hydroxylové skupiny[8]:



2.2.3 Terminace

Terminační reakce řetězců je dána reakcí volných radikálů, ze kterých vznikají neaktivní produkty.



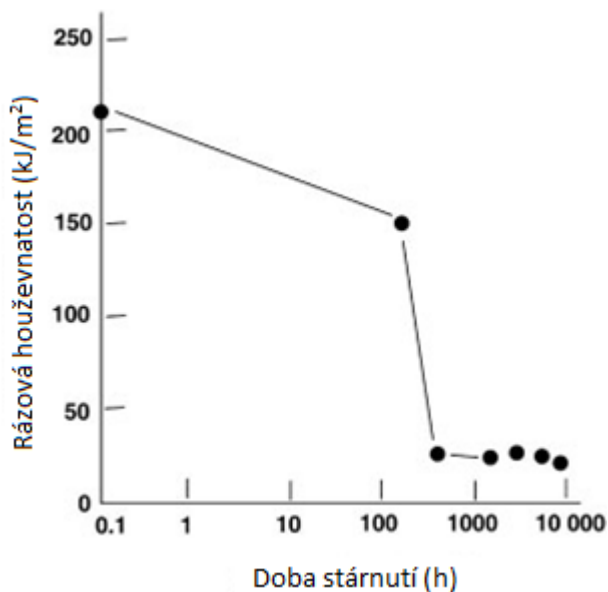
Když je oxidace iniciována přidáním volných radikálů tak se tyto volné radikály také zapojí do terminační reakce[8]:



2.3 Fotooxidace

Foto-oxidace je proces, při němž dochází k iniciaci adsorpcí viditelného světla nebo UV záření za přítomnosti kyslíku. Mechanismus iniciačních reakcí je u fotooxidace úplně jiný než u autokatalytických oxidací. Probíhá dekompozicí hydroperoxidů a fotochemických reakcí karbonylových a aldehydových skupin. Jakmile se při reakci vytvoří nějaká chromo-

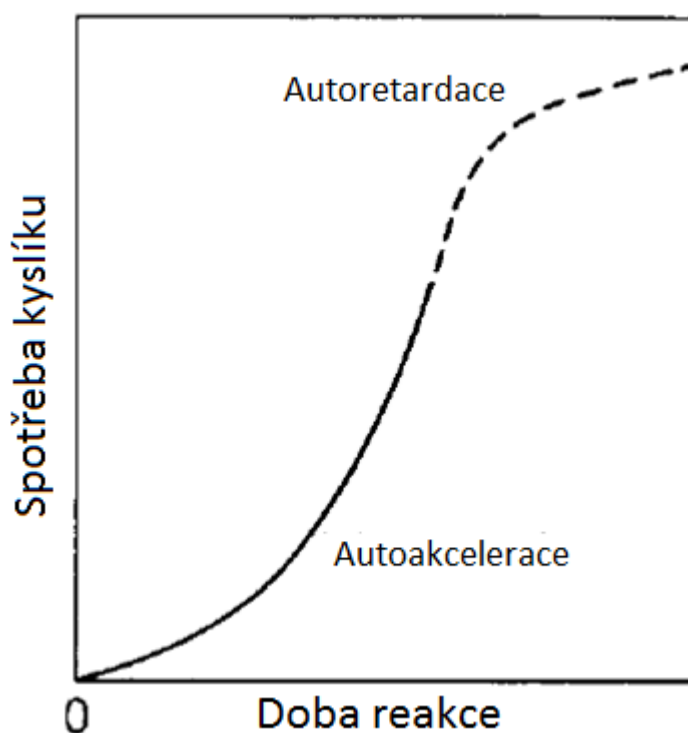
forní skupina schopná iniciovat další reakce stane se oxidace auto-akcelerována během vystavení světlu. V důsledku autooxidace může dojít k náhlé změně mechanických vlastností polymeru. Obrázek 5 ukazuje, jak se drasticky změní rázová houževnatost ABS po určité době vystavení[8,9].



Obr. 5 Fotodegradace ABS při 30°C. Závislost rázové houževnatosti materiálu na době vystavení simulovanému přírodnímu záření (xenonová výbojka, $0,55\text{Wm}^{-2}$ při 340nm)[9].

Obrázek 6 ukazuje, jak s dobou ozáření stoupá spotřeba kyslíku, rychlost reakce je auto-akcelerovaná. Po určité době ozařování následuje proces autoretardace v důsledku poklesu koncentrace kyslíku uvnitř vzorku nebo zásahem produktů reakce do propagačních reakcí.

Chování popsané v obrázku 6 bylo pozorováno u mnoha polymerů v závislosti na době vystavení slunečnímu světlu [9].



Obr. 6 Závislost spotřeby kyslíku na době reakce.

2.3.1 Fotochemická iniciace

Absorpce světla molekulou sloučeniny nebo polymeru je nezbytná podmínka pro vznik iniciační reakce. Čisté nasycené polyolefiny absorbují světlo v rozmezí 2000-2900 Å.

Podle Ranbyho je štěpení C-C a C-H vazeb v polymeru primární efekt absorpce dostatečného množství UV záření na porušení těchto vazeb. Nejsilnější vlnové délky působící na vazbu C-C jsou do 3200 Å. K rozložení makromolekuly dochází, když dojde k nahromadění dostatečně velké energie ve vazbě [8].

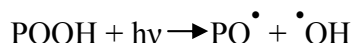
V každém polymeru jsou obvykle přítomny dva druhy nečistot.

- Chromofory (ketonové a aldehydové skupiny, systém konjugovaných dvojných vazeb) vzniklé různými bočními reakcemi během syntézy nebo během skladování polymeru. Přítomnost chromoformních skupin v polymeru vede k posunu absorpčního pásu k vyšším vlnovým délkám. Tyto skupiny jsou snadno vybuzeny do tripletových stavů, které snadno iniciují různé fotochemické reakce.
- Nečistoty ve formě různých nízkomolekulárních sloučenin (iniciátory, inhibitory, rozpouštědla) které zůstaly po syntéze nebo byly přidány za účelem změny vlast-

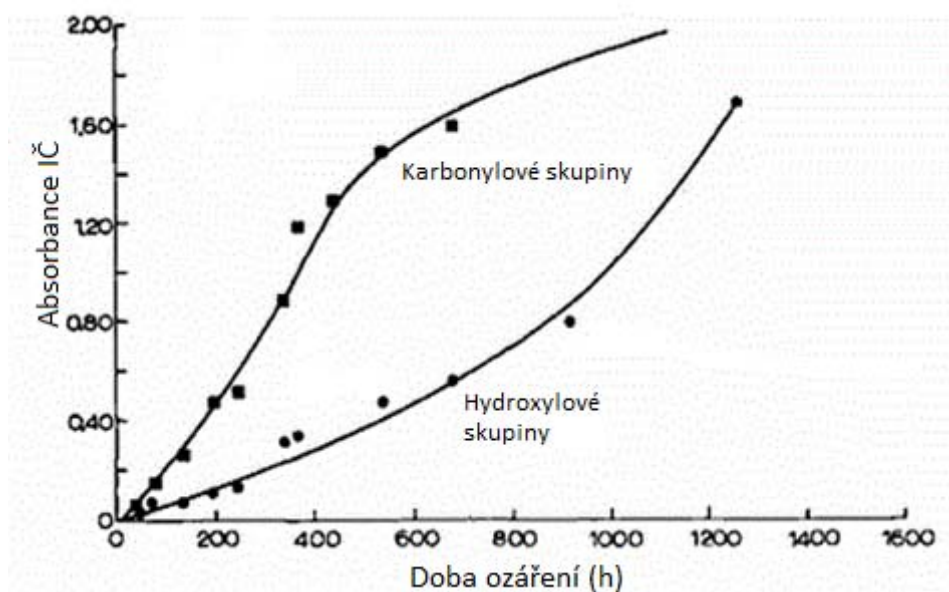
ností (změkčovadla, antioxidanty, barviva, plniva atd.) můžou působit jako fotoiniciátory nebo fotosenzibilátory [8].

2.3.2 Fotochemické reakce

Má se za to, že hlavní produkt fotooxidace polymerů jsou polymerní hydroperoxydy, které se při vystavení světlu rozkládají:



Energie záření o vlnové délce 3600 Å je dostatečně vysoká (78 kcal/mol) na rozštěpení vazby RO-OH s disociační energií 42 kcal/mol a pravděpodobně i na rozštěpení vazby R-OOH s disociační energií 70 kcal/mol. Z důvodu mnohem nižší disociační energie vazby CO-OH lze předpokládat, že to bude hlavní proces fotolytického štěpení. Obrázek 7 ukazuje nárůst hydroxylových a karbonylových skupin během ozařování.



Obr. 7 Obsah karbonylových a hydroxylových skupin fotodegradovaného PP v závislosti na době expozice.

Dále se dá předpokládat výskyt ketonických látek ve stopovém množství v čistém polymeru a také jako produkty fotooxidačních reakcí. Fotolytické reakce ketonů jsou velmi důležité již v počátku fotooxidace. Ketony mohou působit jako zdroj fotodegradace působením volných radikálů, štěpením řetězců a přenosem energií.

UV záření působí také na aldehydové skupiny v polymeru stejným způsobem, jako působí na ketony. Tyto reakce ale nejsou příliš důležité, protože aldehydové skupiny se nacházejí výhradně na koncích řetězců.

Pokud vzniká při fotooxidační degradaci polymerů také peroxid vodíku, je nezbytné počítat s jeho vlivem na sekundární fotochemické reakce. Je nutné tento vliv pečlivě zvážit při vyšetřování fotooxidačních procesů. Tento problém byl při výzkumech často zanedbáván [8].

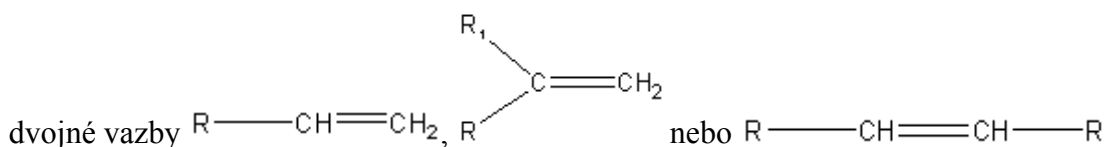
3 DEGRADACE POLYMERŮ

3.1 Degradace polyetylenu

Nestabilizovaný polyetylen patří mezi málo odolné plasty proti působení atmosférických podmínek. Je dokázáno, že při vystavení polyetylenu atmosférickým podmínkám dochází v poměrně krátké době k velkému poklesu mechanických i elektrických vlastností [2].

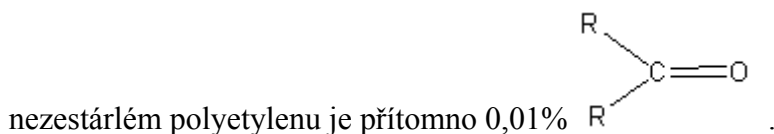
3.1.1 Chemické změny

Chemická struktura polyetylenu tvořená řetězcem metylenových skupin $-\text{CH}_2-$ obsahuje různé nepravidelnosti vzniklé v průběhu polymerace nebo zpracování. Jsou to například



Počet dvojných vazeb v makromolekule polyetylenu je různý podle typu polymeru v rozmezí od 0,1 do 1,5 vazeb $\text{C}=\text{C}$ na 1000 atomů uhlíku.

V polyetylenu se kromě dvojných vazeb vyskytují také karbonylové skupiny, které mohou vzniknout při polymeraci. Přítomnost těchto skupin v polymeru způsobuje, že polyetylen slabě absorbuje sluneční záření v oblasti 290nm až 310nm. Rugg zjistil, že v rozvětveném



Během fotooxidace nebo atmosférického stárnutí polyetylenu se nejvíc zvětšuje obsah karbonylových oxoskupin a to přímo úměrně době vystavení slunečnímu záření. Kromě oxoskupin přibývá také skupin aldehydových jak v rozvětveném, tak i v lineárním polyetylenu. U lineárního i rozvětveného polyetylenu vzrůstá během atmosférického stárnutí také obsah karboxylových skupin $-\text{COOH}$. Dále byla zjištěna, v lineárním i rozvětveném polyetylenu po 2 letech stárnutí v přirozených atmosférických podmínkách, přítomnost peroxykyselin.

Zároveň se vznikem nových funkčních skupin dochází při stárnutí ke štěpení a zesíťování polymerních řetězců. Bylo zjištěno, na základě ozařování lineárního polyetylenu a měření obsahu gelové složky, že po počátečním síťování dochází k štěpení řetězců. Některé výsledky nasvědčují, že rozvětvený PE je náchylnější k síťování a lineární PE zase ke štěpení.

Kromě popsaných změn v chemické struktuře dochází také při fotochemické oxidaci PE k odštěpování vody, CO, a nízkomolekulárních aldehydů [2].

3.1.2 Změny mechanických vlastností

3.1.2.1 Rozvětvený polyetylen

Průběh změn nestabilizovaného rozvětveného polyetyleny je závislý na klimatických podmínkách. Během atmosférického stárnutí se výrazně mění pevnost v tahu a tažnost, ale změna modulu pružnosti je nevýrazná.

U polyetyleny vystaveného čisté venkovské atmosféře s vyšší průměrnou teplotou, delší dobou slunečního záření a větší intenzitou záření klesla pevnost v tahu po 800 dnech o 40% a tažnost o 80%. V znečištěné průmyslové atmosféře klesla pevnost v tahu za stejnou dobu o 26% a tažnost o 40%. V tropických podmínkách jsou změny ještě výraznější.

Změny mechanických vlastností ovlivňuje také tloušťka materiálu. U desky o tloušťce 2,5mm klesla tažnost po 5 měsících na 45%. Tenká fólie ztratila tažnost skoro úplně po stejné době expozice. Vliv tloušťky se ale projevuje jen do určité hodnoty. Například změny mechanických vlastností mezi tělesy o tloušťce 2,5mm a 4mm nebyly příliš výrazné.

Během atmosférického stárnutí dochází kromě změn pevnosti v tahu, tažnosti a modulu pružnosti také ke křehnutí. Po jednoročním vystavení klesla rázová houževnatost o 41,5% [2].

3.1.2.2 Lineární polyetylen

Mechanické vlastnosti u lineárního PE se mění podobně jako u rozvětveného. Dochází k výrazným změnám pevnosti v tahu, tažnosti a odolnosti proti ohybu a rázu, zatímco modul pružnosti se mění jen málo. Změny u lineárního PE jsou podstatně větší než u rozvětveného.

Pevnost v tahu se u lineárního PE klesá již v prvních obdobích vystavení, zatímco tažnost se při atmosférickém stárnutí nejdříve zvyšuje. Po dosažení maxima, které činí v čisté neznečištěné atmosféře až 180% původní hodnoty, dochází během dalšího stárnutí k prudkému poklesu až k nulovým hodnotám. Při ozařování uhlíkovým obloukem klesá tažnost již v prvním období, ale pevnost v tahu klesá pozvolněji.

Srovnání lineárního a rozvětveného PE ukazuje, že při atmosférickém stárnutí jsou změny mechanických vlastností menší u rozvětveného PE. Zvolíme-li jako kritérium dobu, za

kteřou poklesne pevnost v tahu na polovinu původní hodnoty, je doba potřebná k dosažení této hodnoty u rozvětveného PE pětikrát větší než u lineárního PE. Rozdíly jsou více patrné v jarním období než v podzimním.

Při uchování za nepřístupu světla nezměnil lineární ani rozvětvený PE své vlastnosti po 10 letech skladování. Z extrapolace křivek termické oxidace se dochází k závěru, že ve tmě při teplotě 20°C by došlo ke změně mechanických vlastností až po 15 letech skladování [2].

3.2 Degradace polypropylenu

Ve srovnání s PE je PP mnohem méně odolný proti povětrnostním vlivům, zejména proti slunečnímu záření. Příčinou je přítomnost terciárních uhlíků, které jsou velmi náchylné k oxidační destrukci.

U nestabilizovaného PP dochází, při přímém působení slunečního záření, již po několika týdnech ke křehnutí, k praskání povrchu, zbarvování, a k rychlému poklesu mechanických vlastností. Čistý PP neabsorbuje světlo vlnové délky nad 200 nm. Fotolýza u komerčního PP je způsobena chromoforními látkami vznikajícími během polymerace nebo tepelném zpracování.

K urychlené fotooxidační degradaci přispívá vlhkost a teplo. Zvýšení teploty o 10°C zvyšuje rychlost degradace přibližně dvojnásobně [2].

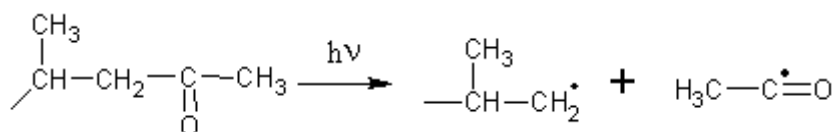
3.2.1 Chemické změny

Fotooxidační degradace PP je doprovázena vznikem karbonylových, hydroxylových a jiných funkčních skupin. K fotooxidaci dochází převážně na povrchu a jen v malé míře i ve vnitřních vrstvách, ale u PP filmu lisovaného v atmosféře dusíku docházelo k tvorbě hydroperoxidů v celé hmotě. Infračervenou spektroskopií byla prokázána přítomnost karbonylových skupin a jejich růst během procesu degradace. Široký absorpční pás karbonylových skupin svědčí o široké variabilitě funkčních skupin. Tento široký absorpční pás je způsoben přítomností karbonylových skupin kyselin, esterů, ketonů, aldehydů a γ -laktonů. V počátku leží maximum absorpčního pásu při $\tilde{\nu}=1720\text{cm}^{-1}$ a v pozdějším stádiu degradace se posouvá k $\tilde{\nu}=1745\text{cm}^{-1}$. Tento posun svědčí o tom, že se v počátku tvoří více karboxylových skupin a později se tvoří hlavně esterové skupiny.

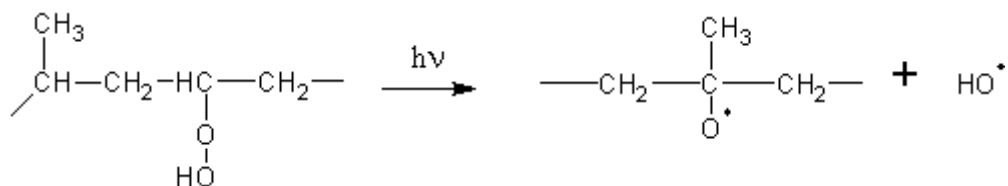
Po karbonylových skupinách nejvíce roste obsah nenasycených vazeb. Dále roste počet hydroxylových skupin ze začátku pozvolna a v pozdější fázi degradace dochází k rychlejšímu zvětšování jejich koncentrace. Částečně je absorpce hydroxylovými skupinami v PP způsobena hydroperoxidy. Kromě krátké počáteční periody se během degradace zmenšuje hmotnost PP, což svědčí o vzniku těkavých degradačních produktů.

Fotooxidace PP je vedle již popsaného vzniku degradačních produktů provázena štěpením polymerních řetězců, jehož důsledkem je rychlý pokles relativní molekulové hmotnosti. Podle Adamse je při ozařování ve veterometru počet rozštěpených vazeb v počátečním období (asi do 250 hodin) přímo úměrný době a dávce záření, ale při delší expozici rychlost štěpení vzrůstá, což svědčí o autokatalytickém mechanismu fotooxidace.

Primární iniciační reakce může probíhat různým způsobem. Nejrozšířenější je názor, že sluneční světlo absorbují aldehydické a ketonické (oxo) skupiny, přítomné v polymeru. Přijátá energie pak vede ke štěpení sousedních vazeb mezi uhlíky za vzniku primárních radikálů.

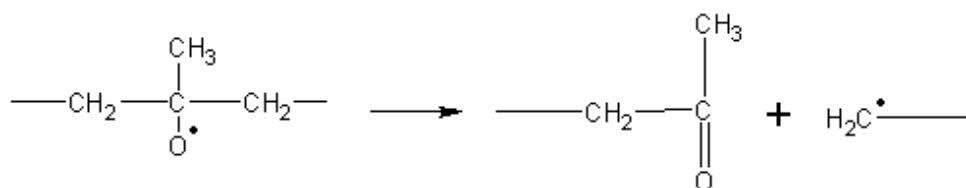


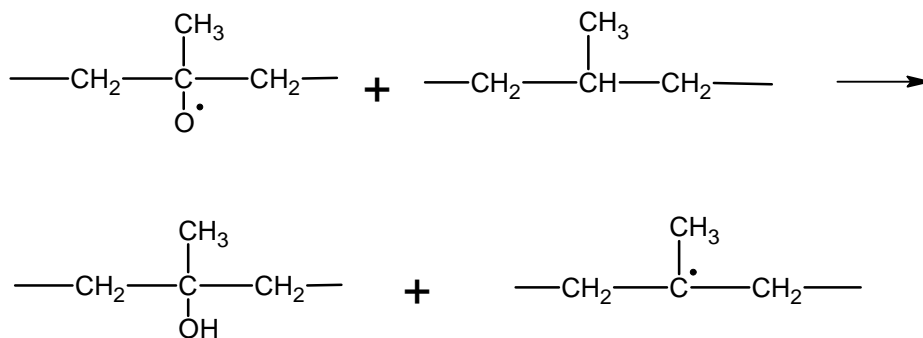
Podle Balabána jsou v původním polymeru obsaženy hydroperoxidické skupiny, které fotolytickým štěpením mohou vyvolat primární iniciační reakci:



Energie vazby O-O v peroxidu je menší než vazba C-C a proto dochází účinkem UV záření přednostně ke štěpení hydroperoxidu.

Reakcí vzniklých radikálů dochází ke štěpení řetězce a vznikají hydroxylové a karbonylové skupiny[2]:





3.2.2 Změny mechanických vlastností

Nízká odolnost nestabilizovaného polypropylenu se projevuje velkými změnami mechanických vlastností. Hlavně při prudkém přímém působení slunečního záření je rychlost změn mechanických vlastností tak velká, že se životnost PP pohybuje od 1 do 4 měsíců, podle tloušťky materiálu a v závislosti na intenzitě slunečního záření.

U PP fólie tlusté 0,5mm, exponované ve středoevropském klimatu (v Brně), byl zjištěn pokles pevnosti v tahu a tažnosti téměř na nulu po necelém měsíci vystavení. U tlustších vzorků (4mm) klesla tažnost téměř na nulu po 4 měsících, ale pevnost v tahu se za stejné období zmenšila jen o 20%. Po celoroční expozici klesla pevnost v tahu na 60% původní hodnoty i přesto, že povrch zkoumaných těles byl silně narušen.

Současně s poklesem pevnosti v tahu a tažnosti dochází při degradaci PP k poklesu rázové houževnatosti a ke vzrůstu povrchové tvrdosti. Ke křehkému lámání docházelo při ohybu těles nestabilizovaného PP po 1 měsíci expozice v Point Malate, Kalifornie, nebo po 72 hodinách ozařování ve veterometru.

Vliv na průběh degradace má také orientace PP. U lineárně a biaxiálně orientovaných PP fólií byly zjištěny menší rozdíly v pevnosti v tahu než u neorientovaných těles. Pravděpodobně je to způsobeno pomalejší difúzí kyslíku do orientovaných fólií.

Při skladování PP za nepřístupu světla v laboratorních podmínkách byl po 2 letech zjištěn pokles tažnosti [2].

3.3 Degradace polystyrenu

Nestabilizovaný polystyren patří mezi plasty s malou odolností proti povětrnostním vlivům, hlavně proti působení slunečního záření. Z tohoto důvodu není možné používat nestabilizovaný PS ve venkovním prostředí a omezuje to jeho použití i na některé interiérové

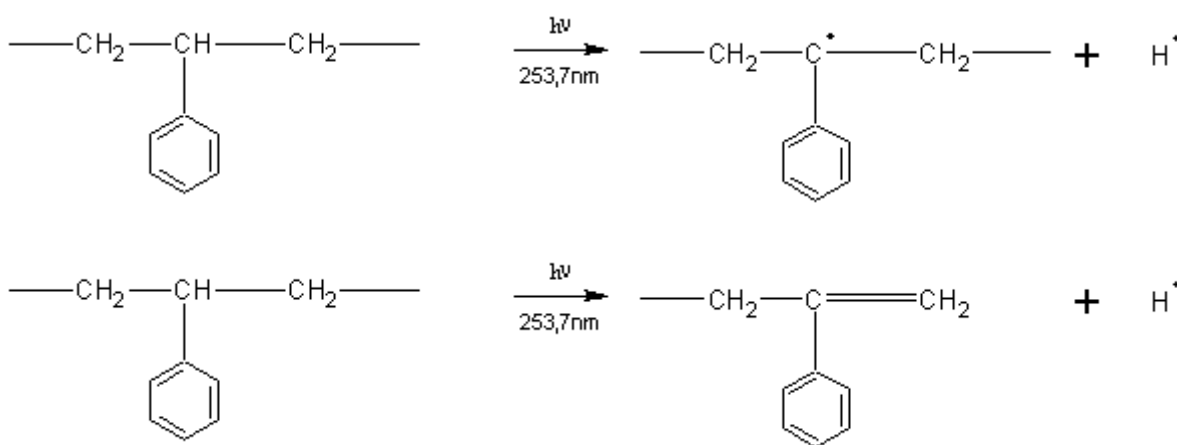
aplikace. Hlavním projevem stárnutí PS je žloutnutí, vznik trhlinek a změna mechanických a elektrických vlastností [2].

3.3.1 Chemické změny

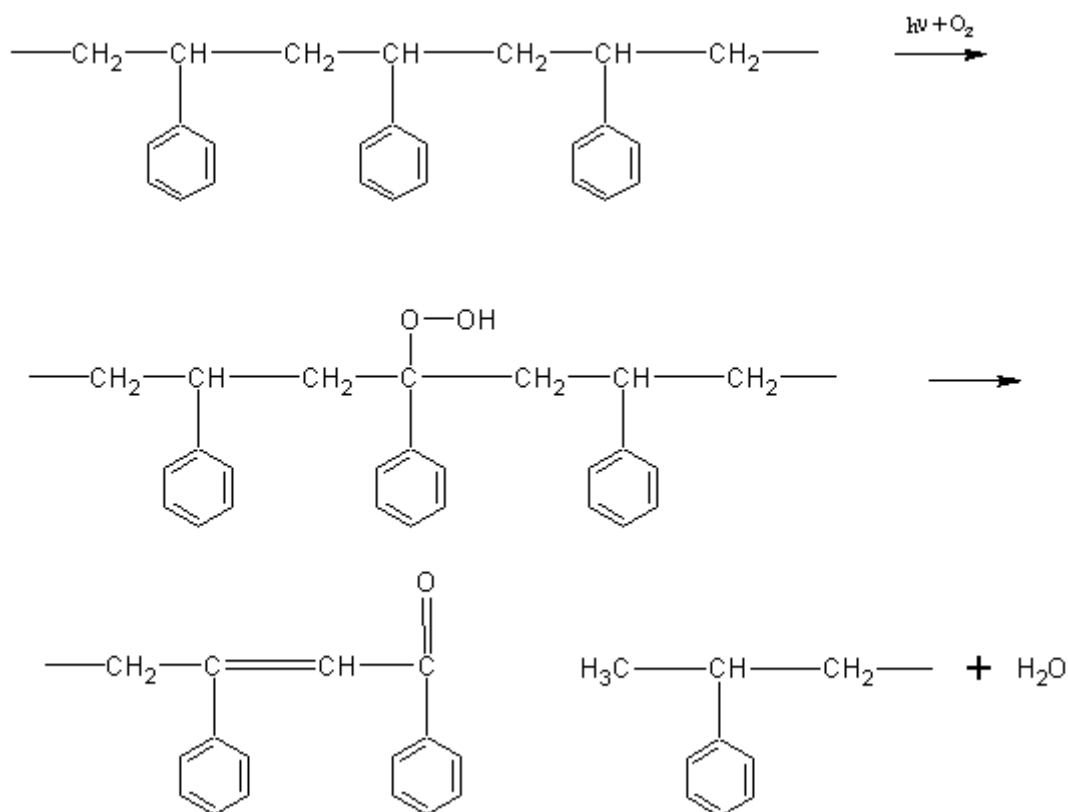
Příčinou změn vzhledu a změn fyzikálních vlastností PS je hlavně změna chemické struktury polymeru. Během stárnutí se štěpí polymerní řetězec, síťuje se a tvoří se oxidační struktury. Z oxidačních produktů byl IČ spektroskopii prokázán hlavně růst hydroxylových a karbonylových skupin. Ze složitého absorpčního pásu dále vyplývá, že kromě karbonylových skupin vznikají i skupiny esterové.

Při studiu atmosférického stárnutí se zjistilo, že charakter růstu karbonylových skupin je rozdílný u blokového a suspenzního PS. Původní suspenzní PS obsahoval třikrát více karbonylových skupin než původní blokový PS. Bylo zjištěno, že relativní vzrůst počtu karbonylových skupin je větší u blokového PS než u suspenzního, ale absolutní počet karbonylových skupin je větší u suspenzního PS. Štěpení polymerních řetězců vede k poklesu viskozity polystyrenových roztoků. Velké změny limitního viskozitního čísla lze pozorovat již v prvních stádiích expozice. Později se pokles zpomaluje. U blokového PS byly zjištěny větší změny relativní viskozity než u suspenzního PS. Po třech letech stárnutí v přírodních podmínkách klesla relativní viskozita suspenzního PS o 22%, u blokového PS klesla za stejnou dobu o 40% [2].

Při fotolýze PS zářením o vlnové délce 253,7nm za sníženého tlaku dochází ke štěpení vazby mezi uhlíkem a vodíkem na terciárním uhlíkovém atomu, za vzniku vodíku a dvojné vazby:



Při ozáření PS v přítomnosti kyslíku vzniká na terciárním uhlíku hydroperoxid, který se dále rozkládá za vzniku karbonylové skupiny konjugované s dvojnou vazbou[2]:



3.3.2 Změny mechanických vlastností

Při uchovávání polystyrenu při pokojové teplotě a bez přístupu světla nebyly zjištěny žádné změny pevnosti v tahu. Největší poklesy pevnosti v tahu byly zjištěny u těles v čisté venkovské atmosféře, nejmenší pokles pevnosti v tahu byl pozorován v u těles vystavených v silně znečištěné průmyslové atmosféře. Byly zjištěny výrazné rozdíly v chování blokového PS a suspenzního PS. K většímu poklesu pevnosti v tahu docházelo u suspenzního PS než u blokového PS. Zajímavé bylo zjištění, že u zkušebních vzorků připravených z 3 roky skladovaného granulátu klesala pevnost v tahu méně než u vzorku z neskladovaného PS. U blokového PS docházelo ze začátku ke zvýšení pevnosti v tahu a až v průběhu další expozice k poklesu. U suspenzního PS klesala pevnost v tahu již v prvních obdobích expozice [2].

4 PLAZMA

Plazma je často nazýváno čtvrtým skupenstvím. Poprvé použil termín plazma Langmuir v roce 1929 k popisu ionizovaného plynu. Plazma je částečně nebo úplně ionizovaný plyný stav hmoty obsahující atomy a molekuly v základních nebo excitovaných stavech, kladné i záporné ionty, elektrony a elektromagnetické záření. Vytváří kvazineutrální plyn obsahující nabitě i neutrální částice [10].

4.1 Podstata plazmy

Plazma může být vytvořeno mnoha různými způsoby: elektrickým polem, zahříváním, laserovým zářením a chemickými procesy. Když na plyn působí elektrické pole, tak jsou urychlovány náhodně přítomné volné elektrony a dochází k jejich pružným a nepružným srážkám. Při nepružných srážkách může dojít k ionizaci a zároveň k uvolnění sekundárních elektronů. To spouští lavinový efekt za současného vzniku iontů, atomů, metastabilů, volných radikálů a elektromagnetického záření.

Plazma se vyskytuje ve třech formách: v úplné termodynamické rovnováze, lokální termodynamické rovnováze a v nerovnovážném stavu.

Nerovnovážné plazma umožňuje provádět reakce bez nutnosti tepelné aktivace. V případech bez přítomnosti magnetického pole je stupeň ionizace nízký ($10^{-5} - 10^{-1}$), takže plyn obsahuje hlavně neutrální částice při laboratorní teplotě. Střední energie elektronů se pohybuje v rozmezí 1 – 30 eV, ovšem pouze elektrony z horního konce energetického spektra jsou schopny vyvolat ionizaci. Nerovnovážné plazma umožňuje při nízkých teplotách průběh reakcí, které jsou jinak z termodynamického hlediska nemožné [10].

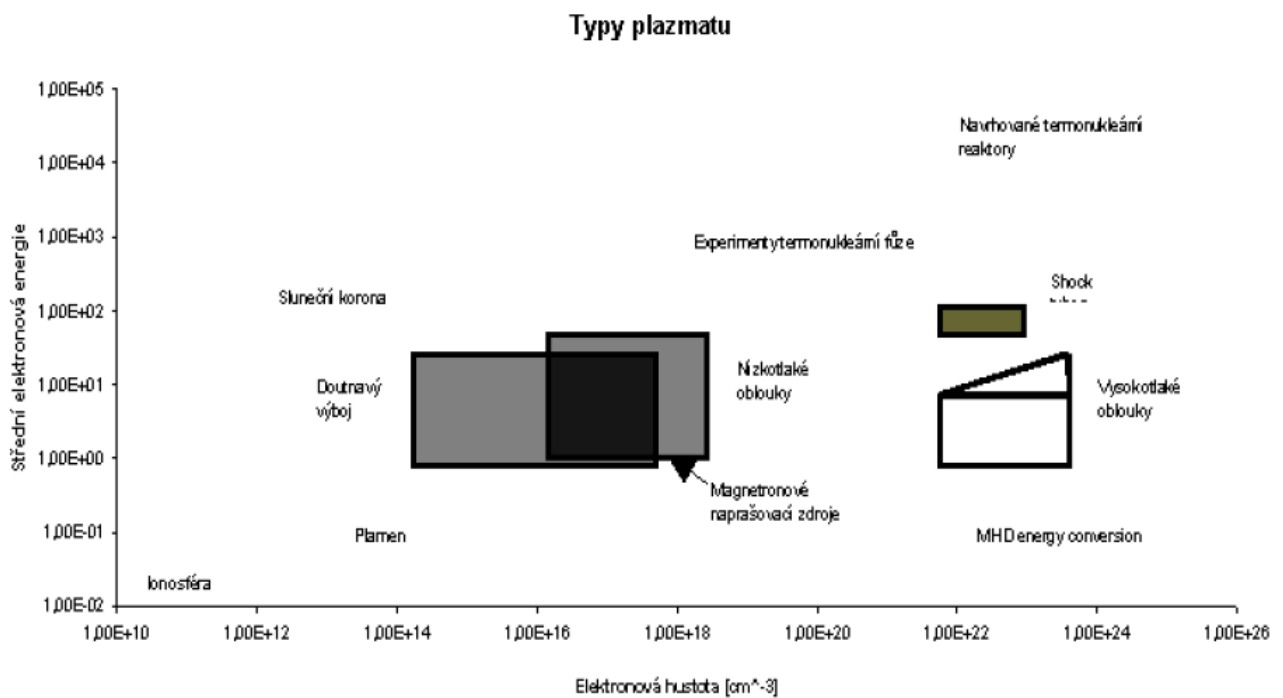
4.2 Fyzikální parametry plazmy

Plazma jde definovat jako plyn složený z různých typů částic (elektronů, kladných a záporných iontů, excitovaných molekul s různým stupněm excitace, volných radikálů a fotonů různých energií). Ionty a radikály vznikají při srážkách iontů a elektronů. Náboje se v plazmatu pohybují působením elektrického pole a získávají kinetickou energii. Z kinetické teorie lze odvodit vztah mezi translační kinetickou energií molekul plynu a absolutní teplotou:

$$E_t = \frac{1}{2} m \overline{v^2} = \frac{3}{2} kT$$

kde je m -hmotnost molekuly, $\overline{v^2}$ -střední hodnota čtverců rychlosti molekul, k -Boltzmanova konstanta, T -absolutní teplota.

Teplota je tak mírou energie. Elektrony se pohybují mnohem většími rychlostmi než ionty a neutrální částice a proto dosahují mnohem vyšší teploty. Střední energie elektronů je dána elektronovou teplotou T_e . Pro vyjádření elektronové teploty se používá jednotka 1 elektronvolt (eV). To odpovídá přibližně teplotě 11600K. Ionty dosahují také vyšší teploty než neutrální částice. Důsledkem těchto rozdílů pak je, že se může teplota měnit ve velkém rozsahu v závislosti na složení plazmy. Třeba v doutnavém výboji je teplota iontů a molekul skoro rovna okolnímu prostředí, ale teplota elektronů je 10 až 100 násobná. Proto se plazmě vznikající v doutnavém výboji říká nerovnovážná. Plazma je charakterizováno elektronovou hustotou a energií elektronů. Na obrázku 8 jsou znázorněny různé typy plazmatu a jejich charakteristické parametry.



Obr. 8: Závislost střední elektronové energie na elektronové hustotě u různých typů plazmatu.

Rozlišujeme několik druhů plazmy. Plazma o nízké energii, která se vyskytuje třeba jako mezihvězdná plazma. Plazma alkalických par v plynu a zemskou ionosféru a poslední je husté a horké plazma používané při řízené fúzi.

Pro udržení plazmatu ve stabilním stavu, rychlost ionizace se musí rovnat rychlosti ubývání elektronů a iontů, je nutné dodávat energii. Pro aplikace zaměřených na úpravy povrchů

nebo polymerizaci se plazma iniciuje a udržuje elektrickým polem ze stejnosměrných nebo střídavých zdrojů. Frekvence používané u střídavých zdrojů se pohybují od 100kHz, přes 13,56MHz v radiové oblasti až po 2,45GHz v mikrovlnné oblasti [10].

4.3 Vliv plazmatu na PE, PP a PS

Bylo zjištěno, že působení plazmatu na polymery zvyšuje jejich smáčivost polárními rozpouštědly a zároveň zvyšuje povrchovou tvrdost. Působením plazmatu na tyto polymery dochází k široké skupině reakcí, které vedou k následným chemickým reakcím. Tyto následné reakce vedou ke vzniku rozmanitých funkčních skupin obsahujících kyslík např. karbonylové, karboxylové, éterové, peroxidové a další skupiny. Obsah ionogenních skupin obsahujících kyslík byl potvrzen zvýšeným záporným nábojem na povrchu. Účinky plazmatu na povrch materiálů jsou závislé na průtoku plazmatického plynu, na velikosti napětí a na době působení plazmatu [10,11,12,13].

5 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cílem diplomové práce je studium změn mechanických a fyzikálně-chemických vlastností po oxidačním stárnutí. Změny mechanických vlastností budou testovány pomocí tahové zkoušky, měřením tvrdosti vtlačáním kuličky a měřením houževnatosti. Změny fyzikálně-chemických vlastností budou měřeny pevností lepeného spoje, kontaktními úhly smáčení, IČ spektry a termickou analýzou.

Testované materiály budou oxidovány nízkoteplotním plazmatem a UV VIS lampou.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

6 POUŽITÉ MATERIÁLY A PŘÍPRAVA VZORKŮ

6.1 Polyetylen

Pro experiment byl použit nízkohustotní polyetylen Bralen RA 2-63 od společnosti Slovnaft Petrochemicals, s.r.o. s níže uvedenými vlastnostmi:

Vlastnosti	Typická hodnota	Testovací metoda/norma
Hustota	0,915 g/cm ³	ISO 1883/C
Index toku taveniny (190°C/2,16kg)	2,0 g/10min	ISO 1133
Napětí na mezi kluzu (Mpa)	13,0 MPa	ISO 527-2/1A/50
Tvrdoost Shore (Shore D)	44	ISO 868
Teplota měknutí dle Vicata	92,0°C	ISO 306/A50

Vzorky byly připraveny z granulátu lisováním v rámečcích o rozměrech 125×125×2 mm. Teplota lisování u PE desek byla 180°C po dobu 4 minut a chlazení probíhalo v hydraulickém lisu. Navážka byla spočítána na 31g granulátu PE. Vzorky byly dále vyseknuty do potřebných tvarů pro různé zkoušky a měření.

6.2 Polypropylen

Pro experiment byl použit polypropylen HE125MO od společnosti Borealis AG s níže uvedenými vlastnostmi:

Vlastnosti	Typická hodnota	Testovací metoda/norma
Hustota	0,908 g/cm ³	ISO 1883
Index toku taveniny (230°C/2,16kg)	12 g/10min	ISO 1133
Napětí na mezi kluzu (Mpa)	34,5 MPa	ISO 527-2
Rázová houževnatost Charpy	3,5 kJ/m ²	ISO 179/1eA
Tvrdoost podle Rockwella	100	ISO 2039-2

Vzorky byly připraveny z granulátu lisováním v rámečcích o rozměrech 125×125×2 mm. Teplota lisování u PP desek byla 220°C po dobu 5 minut a chlazení probíhalo v hydraulickém lisu. Navážka byla spočítána na 31g granulátu PP. Vzorky byly dále vyseknuty do potřebných tvarů pomocí vysekávacích nožů pro různé zkoušky a měření.

6.3 Polystyren

Pro experiment byl použit polystyren Krasten 154 od společnosti Synthos Kralupy a.s. s níže uvedenými vlastnostmi:

Vlastnosti	Typická hodnota	Testovací metoda/norma
Hustota	1,05 g/cm ³	ISO 1183
Index toku taveniny (200°C/5,0kg)	9,0-10 g/10min	ISO 1133/H
Napětí v tahu při přetržení	45MPa	ISO 527-2/1A/5
Rázová houževnatost Charpy	10 kJ/m ²	ISO 179/1eU
Teplota měknutí dle Vicata	90°C	ISO 306/A50
Modul pružnosti v tahu	3100 MPa	ISO 527-2/1A/1

Vzorky byly připraveny z granulátu lisováním v rámečcích o rozměrech 125×125×2 mm. Teplota lisování u PS desek byla 200°C po dobu 4 minut a chlazení probíhalo v hydraulickém lisu. Navážku byla spočítána na 35g granulátu PS. Vzhledem k tvrdosti a křehkosti polystyrenových desek byly vzorky řezány přesnou pilou ISOMET 4000.

7 EXPERIMENTÁLNÍ METODIKY A POSTUPY

7.1 Praktické provedení degradace

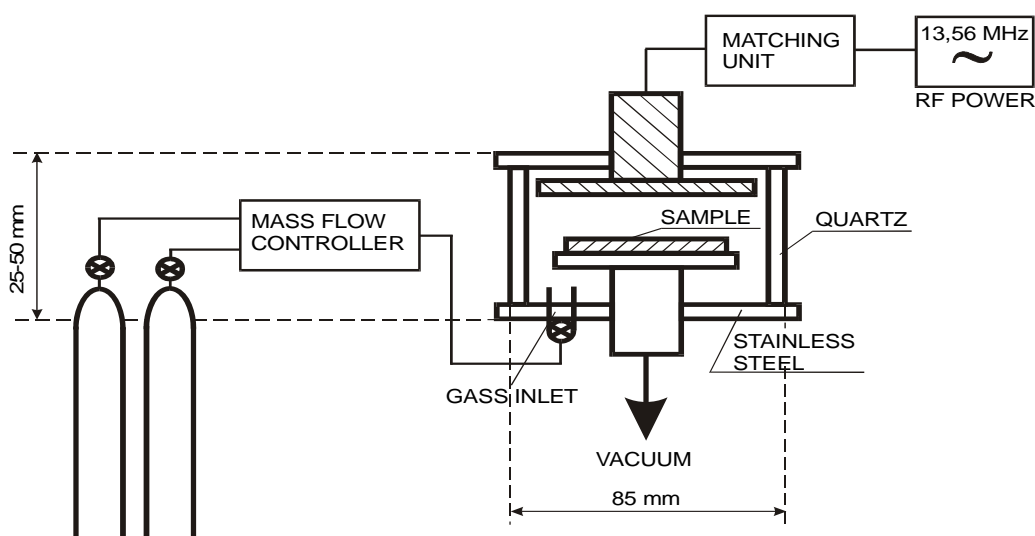
7.1.1 UV lampa

Pro měření byla použita bakteriocidní lampa od výrobce UNIMED v.o.s. typu LB-301.1 o výkonu zářiče 30W a účinnosti záření (v 1m) 300uW/cm. Vzorky byly umístěny ve vzdálenosti 40cm od lampy.

7.1.2 Nízkoteplotní plazma

Pro měření byl použit plazmový zdroj doutnavého výboje v oblasti radiových frekvencí. Tento typ zdrojů patří mezi nejrozšířenější pro možnost získání velkého objemu stabilního plazmatu.

V případě použití externích elektrod je výbojová trubice obvykle vyrobena z křemíkového nebo borosilikátového skla a výhodou je, že materiál elektrod neovlivňuje plazma samotné (nečistoty z povrchu atd.). Příklad zdroje s kapacitní vazbou je na obrázku číslo 9.



Obr. 9 Příklad rfGD zdroje s kapacitní vazbou.

Obvykle se využívá pro buzení plazmatu rf zdroj 13,56 MHz, tlak plynu během výboje se pohybuje v rozsahu 10^{-3} až 100 Torr (1 Torr = 133,322 Pa), hustota elektronů 10^9 až 10^{11} cm^{-3} [10].

7.2 Tahová zkouška

Jednou z nejdůležitějších zkoušek mechanických vlastností hodnotících pevnost materiálu je tahová zkouška. Tahová zkouška používá pro zjištění meze pevnosti v tahu, modulu pružnosti při tahovém namáhání a dalších tahových charakteristik ze závislosti napětí/poměrné prodloužení. Tato zkouška patří mezi krátkodobé statické zkoušky. Při této zkoušce je těleso protahováno do doby kdy dojde k jeho porušení nebo do předem stanovené hodnoty. Měří se velikost zatížení a míra prodloužení tělesa. Napětí v tělesu se počítá jako síla působící na plochu podle vztahu:

$$\sigma = \frac{F}{S}$$

Kde:

σ je tahové napětí vyjádřené v MPa

F je síla působící na těleso v N

S je plocha průřezu tělesa na počátku zkoušky v mm²

S prodlužováním tělesa se mění jeho původní délka a vyjadřujeme ji jako poměrné prodloužení a nastává i zmenšování průřezu. Poměrné prodloužení vyjadřujeme jako poměr změny délky k původní délce:

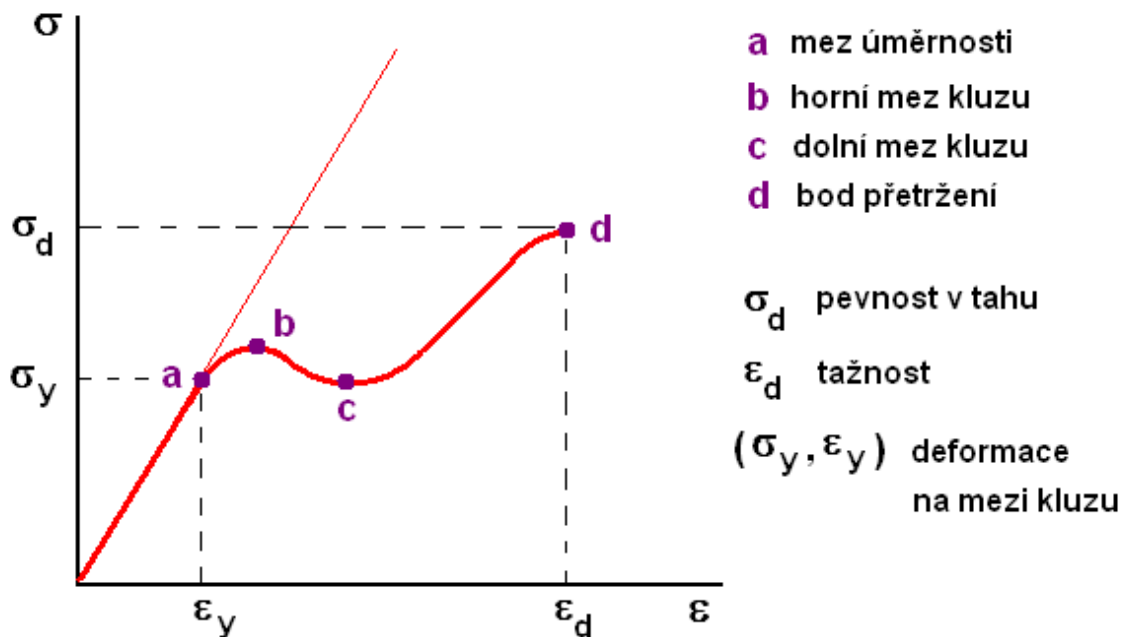
$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \cdot 100$$

Kde:

ε poměrné prodloužení v procentech

L_0 je původní délka tělesa

ΔL prodloužení tělesa v mm



Obr. 10 Diagram tahové zkoušky.

Počáteční lineární průběh tahové zkoušky popisuje Hookeův zákon:

$$\sigma = E \cdot \epsilon$$

Kde:

E je modul pružnosti v tahu udávaný v MPa [14,15]

7.3 Tvrdost

Nejčastěji používanou metodou pro měření tvrdosti plastů je zkouška tvrdosti vtlačáním kuličky. Tvrdost vtisku kuličky je dána poměrem zatížení působícího na kuličku k ploše povrchu vtlačení, způsobeného kuličkou po uplynutí daného působení zatížení. Praktické provedení spočívá ve vtlačení kuličky pod specifikovaným zatížením do povrchu zkušebního tělesa. Z hloubky vtlačení kuličky se spočítá jeho plocha.

Zkušební zařízení je tvořeno rámem s nastavitelnou základnou, která je opatřena deskou pro uložení zkušebního tělesa, měřicí kuličkou a zařízením pro aplikaci zatížení bez rázu. Ve zkušebním stroji musí také být vybavení pro měření hloubky vtlačení měřicí kuličky v rozsahu do 0,4 mm s přesností $\pm 0,0005$ mm. Rám se nesmí při aplikaci maximálního zatížení deformovat o více než 0,05 mm a tato deformace se měří podél hlavní osy použité

síly. Měřicí kulička je vyrobena z kalené oceli, musí být leštěna a po zkoušce nesmí vykazovat žádné známky deformace nebo poškození. Zkušební těleso je hladká rovná část desky tvaru hranolu bez bublin nebo prasklin o rozměrech dostačujících pro minimalizaci vlivu okrajů na výsledek zkoušky. Doporučená tloušťka zkušební tělesa je 4 mm.

Zkušební těleso se umístí na opěrnou desku tak, aby celé leželo na desce a aby plochy zkušební tělesa byly kolmé ke směru použitého zatížení. Bod kontaktu měřicí kuličky od okraje měřeného tělesa musí být minimálně 10 mm. Aplikuje se počáteční zatížení 9,8N. Vynuluje se hloubkoměr a aplikuje se zkušební zatížení bez rázu. Po uplynutí 30 sekund působení zatížení se odečítá hloubka vtlačení h_1 kuličky s přesností $\pm 0,0005$ mm. Deformace rámu přístroje h_2 v mm se stanovuje tak, že na opěrnou desku se umístí měděný blok a aplikuje se počáteční zatížení. Vynuluje se hloubkoměr a aplikuje se zkušební zatížení F_m . Zatížení se udržuje až do ustálení hloubkoměru. Toto se opakuje, dokud se nedosáhne stejných hodnot deformací. Tato ustálená hodnota udává deformaci rámu přístroje a znamená se jako h_2 .

Hodnota tvrdosti vtlačení kuličky se vypočítá z rovnice:

$$H = \frac{1}{5\pi} \cdot \frac{F_r}{h_r}$$

Kde:

H je tvrdost vtlačení kuličky [N/mm^2]

F_r je redukované zkušební napětí [N]

h_r je redukovaná hloubka vtlačení [mm] [14,16]

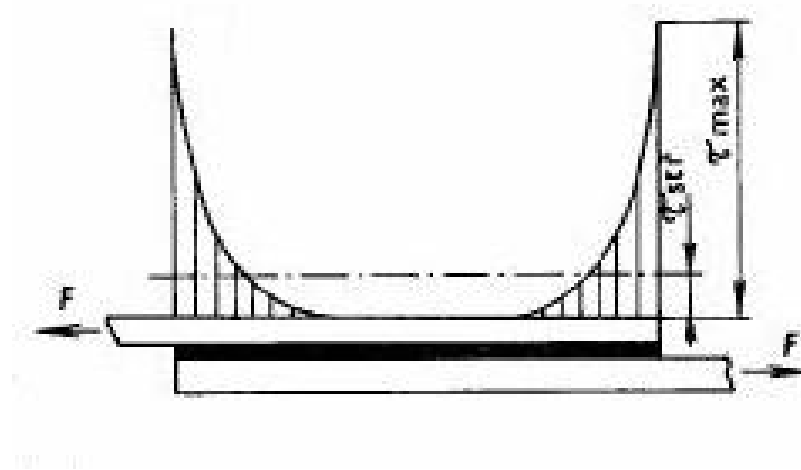
7.4 Pevnost lepeného spoje

Základní výhodou lepených spojů v porovnání s jinými metodami spojování (šroubované, nýtované) je rovnoměrné rozložení napětí při zatížení. Nedochozí k porušení materiálu vrtáním a výskytu vysokých napěťových koncentrací v místě spojení. Mezi nevýhody lepených spojů patří neodolnost vůči vyšším teplotám a nižší odolnost proti smykovému napětí [17,18].

Lepení PE a PP bez úpravy povrchu je problematické kvůli jejich nízké smáčivosti. Významnou roli u lepených spojů hraje povrchová úprava nízkoteplotním plazmatem. Změny pevnosti lepených spojů mohou být způsobeny zvýšením drsnosti povrchu nebo změnou

chemického složení povrchu, tedy třeba změnou povrchového napětí. Prakticky působí na výslednou pevnost oba faktory [10,18].

Rozložení napětí v lepeném přeplátovaném spoji není rovnoměrné z důvodu deformace neideálně tuhého materiálu při zatížení v blízkosti přechodu lepeného spoje. Dochází k nerovnoměrné deformaci lepidla. Napětí na koncích spojů může být i několikanásobně vyšší než střední smykové napětí ve vrstvě lepidla jak je vidět na obrázku (Obr.3) [10,18].

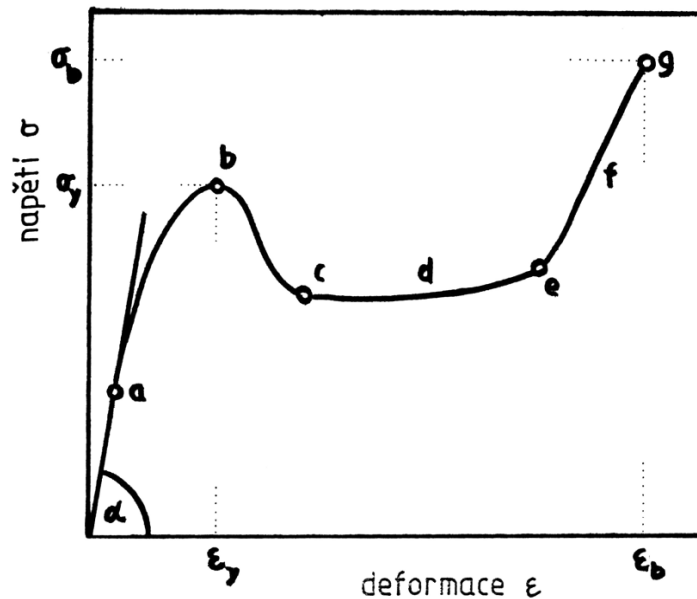


Obr. 11 Průběh smykového napětí v lepeném spoji při zatížení.

7.5 Houževnatost

Houževnatost vyjadřuje odolnost materiálu vůči lomu a zpravidla je charakterizována velikostí mechanické práce, nutné k lomu. V případě tahové zkoušky je tedy houževnatost w

dána obecně integrálem $w = \int_0^{\varepsilon_f} \sigma \cdot d\varepsilon$, kde ε_f je deformace v okamžiku lomu. Jednoduše řečeno, tahová houževnatost je dána velikostí plochy pod tahovým diagramem.



Obr. 12 Tahový diagram: Plocha pod křivkou udává deformační práci spotřebovanou až do přetržení tělesa, je mírou houževnatosti materiálu.

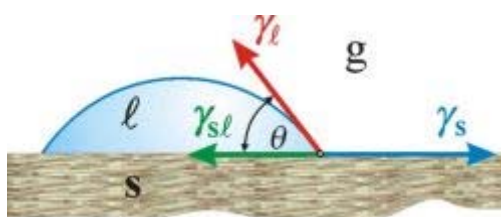
Materiály, které mají malou tažnost (nebo prakticky nulovou) přestože jsou pevné - např. keramika, litina, polystyren - mají i malou houževnatost a říkáme, že jsou křehké. Naproti tomu materiály s vysokými hodnotami napěťových i deformačních charakteristik např. konstrukční svařitelné oceli mají vysokou hodnotu houževnatosti a říkáme, že jsou houževnaté. (Výše uvedená norma nezná termín vrubová houževnatost – používá se pouze termín nárazová práce KV, KU).

Podobné termíny používáme i pro označení lomu. Pokud lomu předchází prakticky nulová tvarová změna zkušebního tělesa - bezdeformační lom - mluvíme o lomu křehkém (termíny transkrystalický štěpný lom, interkrystalický štěpný lom souvisí s mikromechanismem porušování). Lomy, kterým předchází velká plastická deformace, součást mění tvar, jsou

označovány jako lomy houževnaté (mikromechanismus tohoto lomu je zpravidla označován jako tvárný) [19].

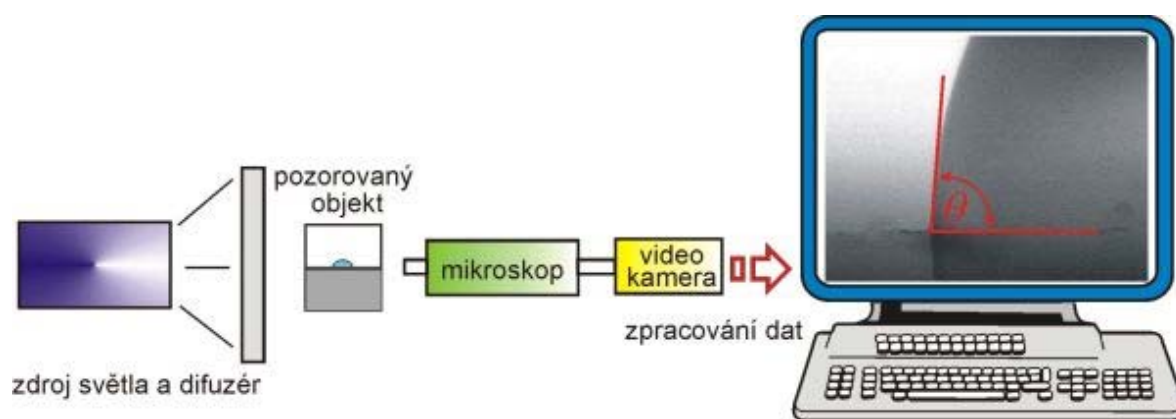
7.6 Kontaktní úhel smáčení

Měření úhlu smáčení je jednou z mála přímo měřitelných vlastností fázového rozhraní pevná látka-kapalina-plyn. Může být stanoven přímým goniometrickým měřením nebo nepřímými, tenzometrickými metodami. Stanovení úhlu smáčení na hladkých rovinných površích se provádí měřením úhlu na naklánějící se destičce nebo měřením úhlu na přisedlé kapce nebo přilínající bublině.



Obr. 13 Kapka kapaliny na povrchu pevné látky [20].

Přisedlá kapka na tuhé látce je pozorována mikroskopem vybaveným goniometrickým okulárem, což umožňuje přímo odečíst úhel smáčení nebo je úhel vyhodnocován z fotografie kapky. Proti přímému odečítání z mikroskopu je použití videokamery mnohem přesnější a lze stanovit úhel smáčení s přesností okolo 1° [20].



Obr. 14 Schéma uspořádání při měření úhlu smáčení [20].

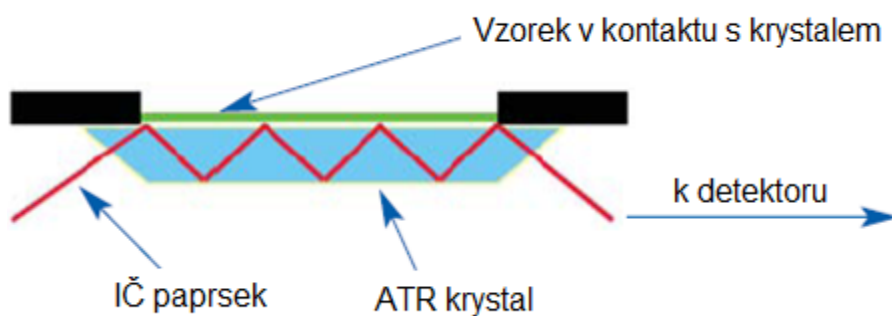
7.7 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným

materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0.78 – 1000 nm, což odpovídá rozsahu vlnočtů 12800 – 10 cm^{-1} . Celá oblast bývá rozdělena na blízkou (13000 - 4000 cm^{-1}), střední (4000 - 200 cm^{-1}) a vzdálenou infračervenou oblast (200 - 10 cm^{-1}), přičemž nejpoužívanější je střední oblast.

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmittance (T) nebo jednotkách absorpance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmittance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Absorpance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnočt, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnočtu bude funkcí lineární.

Pro měření vzorků, které silně absorbují infračervené záření nebo pro měření složení povrchové vrstvy materiálu se používá technika zeslabené totální reflektance (ATR- attenuated total reflectance). ATR analýza vzorků FTIR spektrometrií je rychlá a vyžaduje minimální přípravu vzorku pro analýzu.



Obr. 15 Několika násobný odraz ATR systému.

Technika je založena na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřícího krystalu z materiálu o vysokém indexu lomu. Krystal je většinou planární, ve tvaru lichoběžníkového hranolu. Svazek paprsků je přiveden do krystalu soustavou zrcadel tak, aby úhel dopadu na fázové rozhraní vyhověl podmínce totálního odrazu. Měřený vzorek je v dokonalém kontaktu s ATR krystalem a záření proniká částečně do analyzovaného materiálu [21].

7.8 Termická analýza

Fázové přeměny tuhých látek jsou doprovázeny pohlcováním nebo uvolňováním tepla, změnou rozměrů, změnou magnetických, elektrických, mechanických a případně ještě dalších vlastností. Proto lze na základě změn průběhu zmíněných vlastností usuzovat na fázové přeměny probíhající v materiálu [22].

DTA

Diferenční termická analýza (DTA) je dynamická tepelně analytická metoda, při níž se sledují teplotní efekty zkoumaného vzorku spojené s jeho fyzikálními nebo chemickými změnami při jeho plynulém, lineárním ohřevu nebo ochlazování. Touto metodou se měří teplotní rozdíly mezi zkoumaným a srovnávacím (indiferentním) vzorkem, vznikající při jejich současném ohřevu, který je lineární funkcí času. Zatímco teplota vzorku srovnávacího sleduje zvolený teplotní program, teplota zkoumaného vzorku podléhá změnám, které jsou obrazem fyzikálních a chemických přeměn, jež v něm probíhají.

TG

Termogravimetrie (TG nebo TGA) je termická analýza, která kvantitativně sleduje změnu hmotnosti vzorku. Při statickém uspořádání se sleduje okamžitá hmotnost v závislosti na čase. U dynamického uspořádání se sleduje hmotnost vzorku v závislosti na programovém růstu teploty, kde teplota je většinou lineární funkcí času.

Metoda je nejčastěji využívána ke kvalitativním měřením. Možnosti použití TGA jsou rozsáhlé v případech, kdy substance uvolňuje nebo váže plynné látky. Teplotní změny hmotnosti získané TGA lze využít k identifikaci polymerů, kopolymerů a jejich směsí, k posuzování jejich termické a oxidační stability, k určení vlivu aditiv [23].

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

8.1 Tahová zkouška

Tahová zkouška byla provedena na trhacím stroji Ultra-High-Precision Universal Testing Machine AG-X (Shimadzu, Japan).:



Obr. 16 Trhací stroj pro tahové zkoušky Ultra-High-Precision Universal Testing Machine AG-X (Shimadzu, Japan).

8.1.1 Polyetylen

Postup měření:

Vzorky PE byly připraveny vyseknutím vysekávacím nožem ve tvaru lopatek na ručním lisu. Následně byla změřena šířka a tloušťka každého vzorku digitálním posuvným měřidlem (přesnost 0,01mm). Vzorek byl upnut do čelistí přístroje a po nastavení požadovaných parametrů bylo provedeno samotné měření. Pro PE byla použita rychlost posunu čelistí 100mm/min

Vyhodnocení výsledků měření:

Z výsledků měření tahové zkoušky nejdou pozorovat výraznější změny modulu pružnosti při opracování plazmou ani při ozáření UV lampou viz obrázky 17 a 18 z důvodu, že tyto mají penetrační hloubku záření jenom v povrchové vrstvičce řádově několika nm. Zmíněné mechanické vlastnosti jsou totižto integrální veličiny určené zprůměrováním v celém průřezu vzorku. Na obrázku 19 lze pozorovat zvyšování tažnosti a to až o 30%. Tato změna by mohla být způsobena změnou krystalinity povrchové vrstvičky vzorku účinkem plazmatu (dochází k rekrystalizaci povrchových řetězců). Na obrázku 20 lze oproti tomu pozorovat pokles tažnosti v důsledku fotooxidační degradace pravděpodobně způsobené snížením délky řetězců UV zářením.

Tabulka 2: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PE pro různé časy plazmatického opracování.

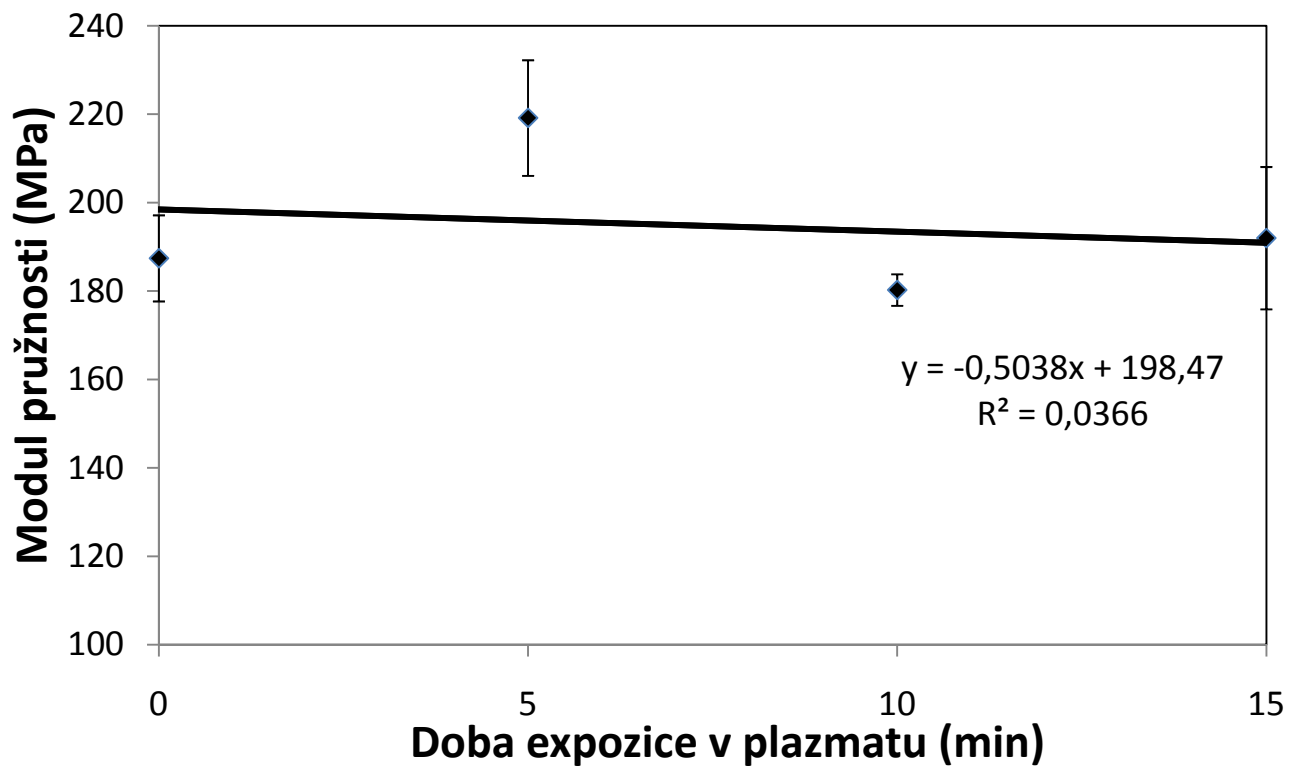
Doba oplazmování (min)	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ (%)
0	187	13,7	322
5	219	13,9	325
10	180	14,4	346
15	192	14,6	355

Pozn.: Směrodatné odchylky viz příloha.

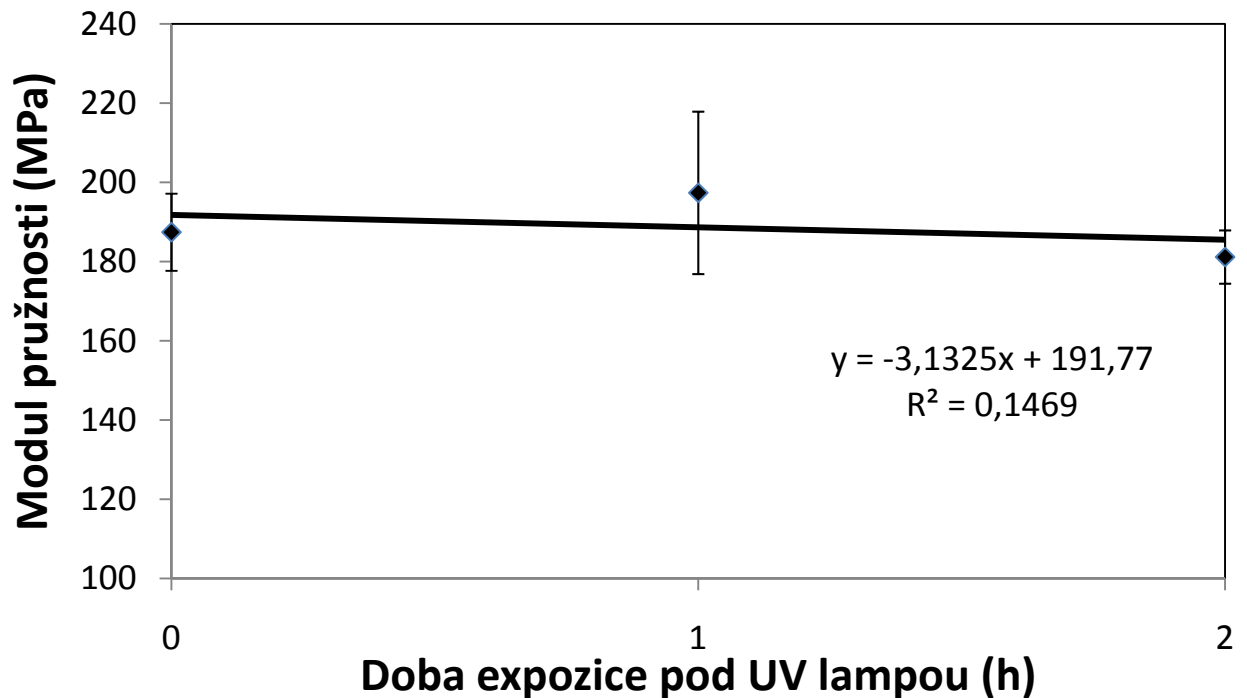
Tabulka 3: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PE pro různé časy ozáření UV lampou.

Doba ozáření UV lampou (h)	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ (%)
0	187	13,7	322
1	197	13,2	305
2	181	13,7	313

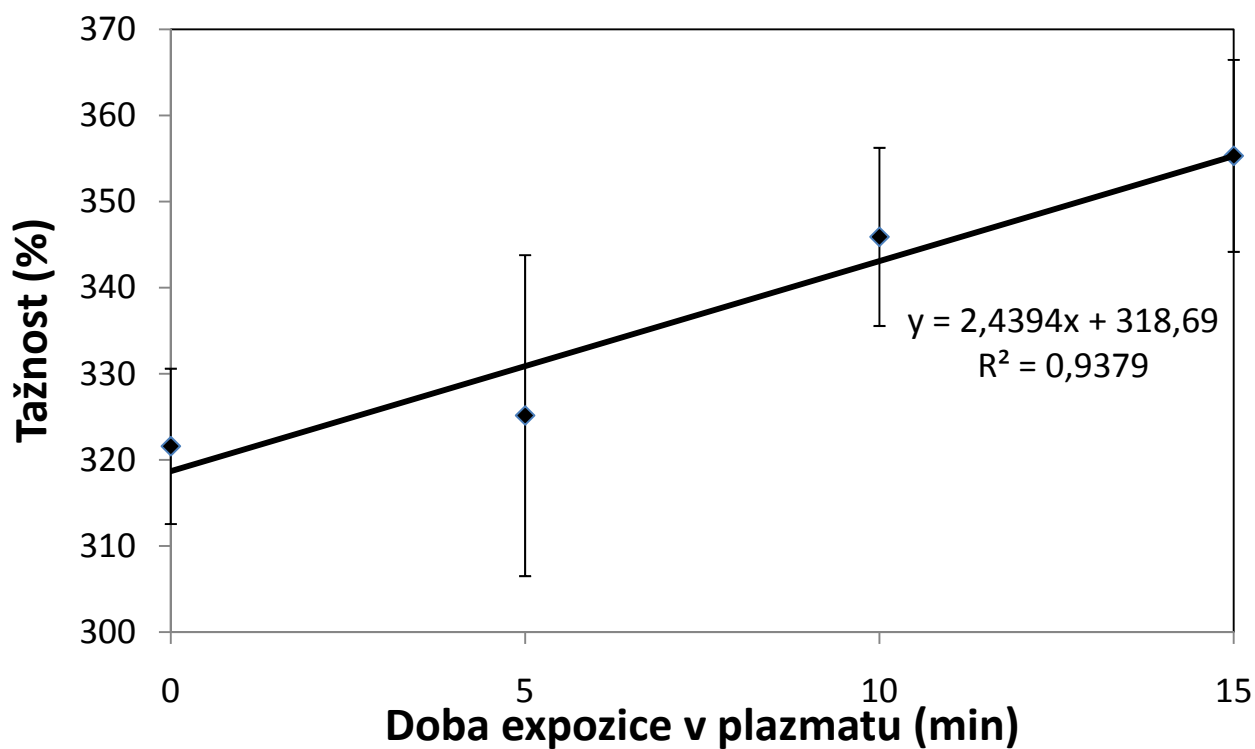
Pozn.: Směrodatné odchylky viz příloha.



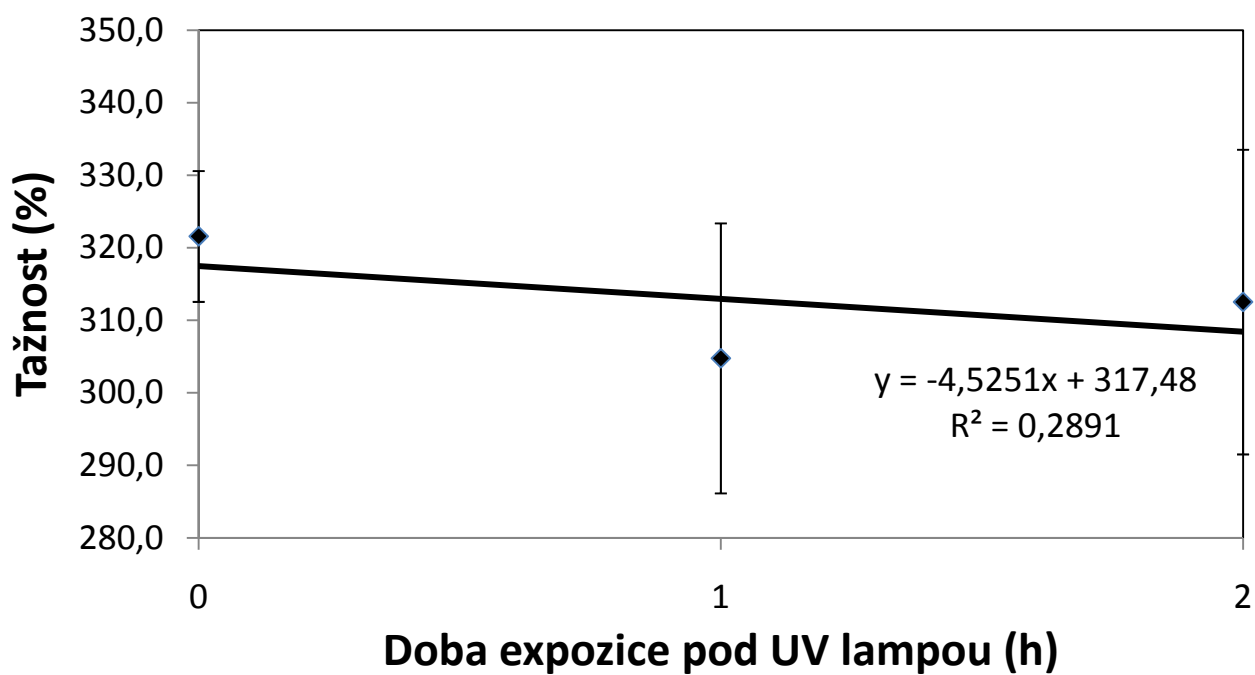
Obr. 17 Závislost modulu pružnosti PE v tahu na době expozice v plazmatu.



Obr. 18 Závislost modulu pružnosti PE v tahu na době expozice pod UV zářením.



Obr. 19 Závislost tažnosti PE na době expozice v plazmatu.



Obr. 20 Závislost tažnosti na době expozice pod UV lampou.

8.1.2 Polypropylen

Postup měření:

Vzorky PP byly připraveny vyseknutím vysekávacím nožem ve tvaru lopatek na ručním lisu. Následně byla změřena šířka a tloušťka každého vzorku digitálním posuvným měřidlem (přesnost 0,01mm). Vzorek byl upnut do čelistí přístroje a po nastavení požadovaných parametrů bylo provedeno samotné měření. Pro PP byla použita rychlost posunu čelistí 100mm/min

Vyhodnocení výsledků měření:

Z výsledků měření pro PP lze pozorovat pokles modulu pružnosti v případě plazmového opracování i UV záření. To může být způsobeno větší náchylností PP na fotooxidační degradaci z důvodu přítomnosti terciárního uhlíku v řetězci. U maximálního napětí při zatěžování nedochází v případě opracování plazmatem k žádným změnám. U ozáření UV lampou dochází k mírnému poklesu maximálního napětí (horní meze kluzu).

Tabulka 4: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PP pro různé časy plazmatického opracování.

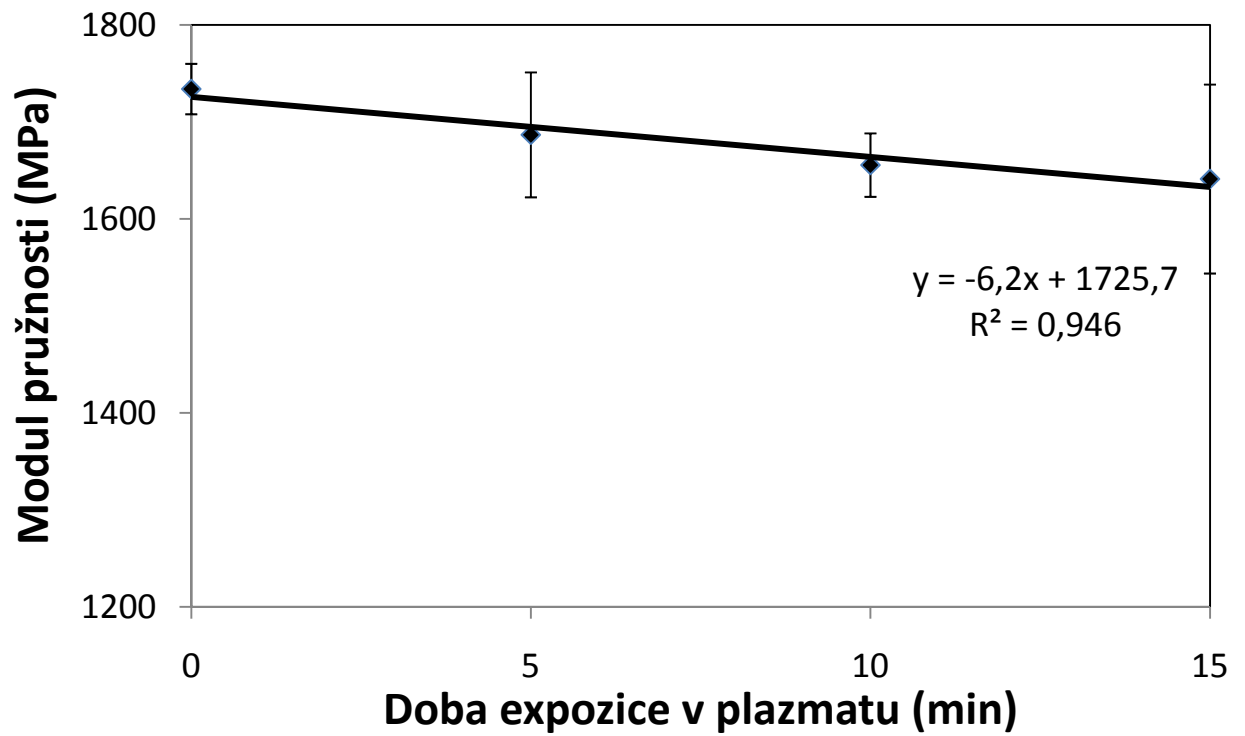
Doba oplazmování (min)	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ (%)
0	1734	37,5	6,6
5	1687	37,4	6,1
10	1656	37,4	6,8
15	1641	37,2	6,3

Pozn.: Směrodatné odchylky viz příloha.

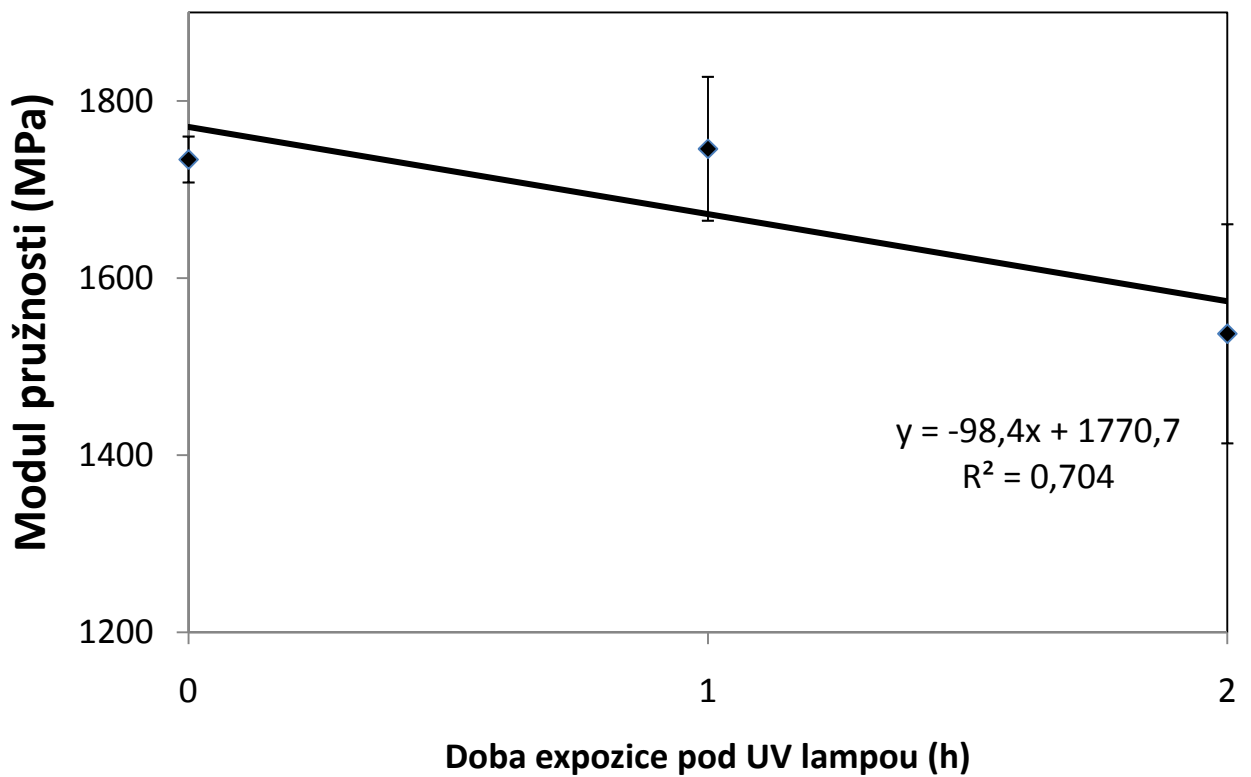
Tabulka 5: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PP pro různé časy ozáření UV lampou.

Doba ozáření UV lampou (h)	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ϵ (%)
0	1734	37,5	6,6
1	1746	36,6	8,2
2	1537	33,2	8,4

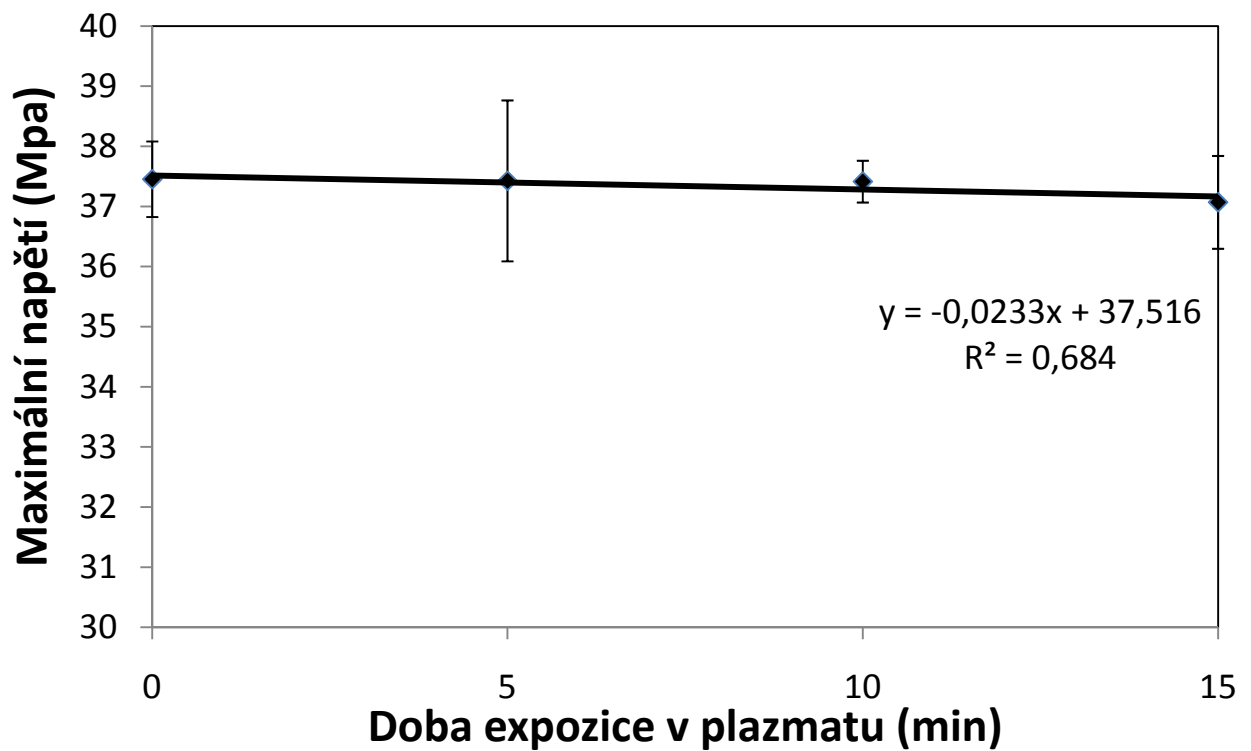
Pozn.: Směrodatné odchylky viz příloha.



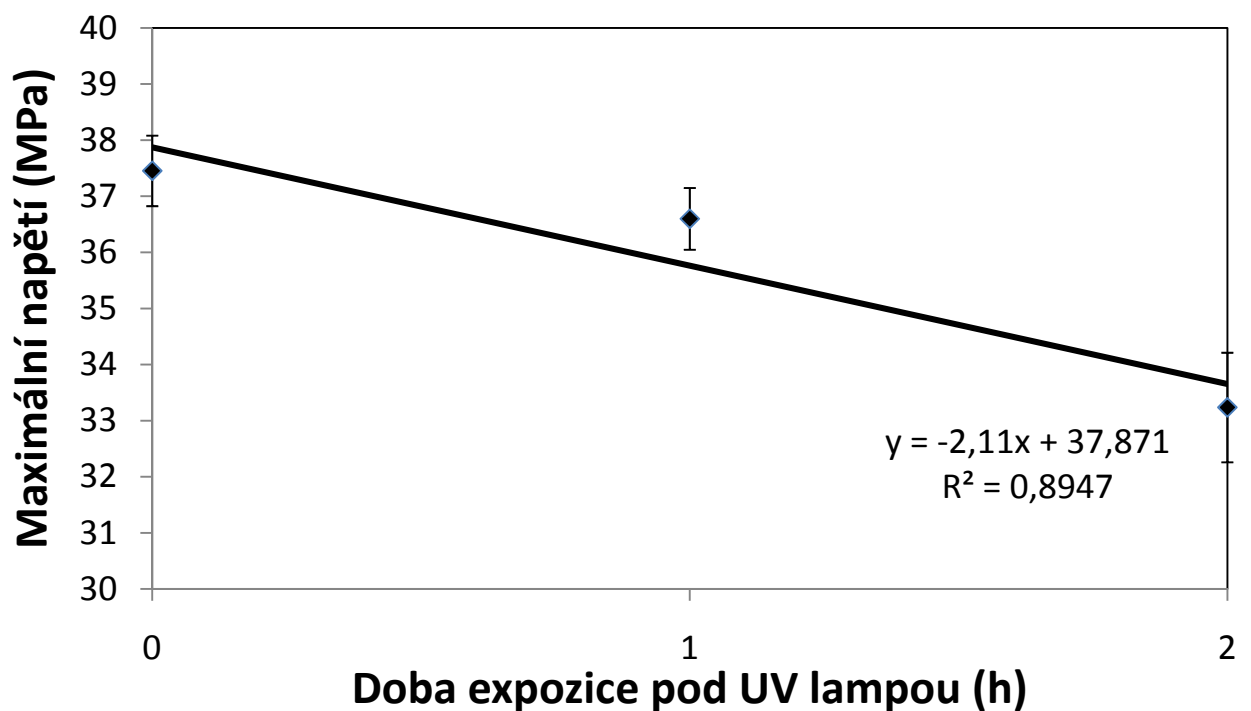
Obr. 21 Závislost modulu pružnosti PP v tahu na době expozice v plazmatu.



Obr. 22 Závislost modulu pružnosti PP v tahu na době expozice pod UV zářením.



Obr. 23 Závislost hodnoty maximálního napětí PP na době expozice v plazmatu.



Obr. 24 Závislost hodnoty maximálního napětí PP na době expozice pod UV lampou.

8.1.3 Polystyren

Postup měření:

Vzorky PS nebylo možné vyseknout vzhledem k jeho tvrdosti a křehkosti, takže byl nařezán na pásy o šířce 1 cm na přesné pile IsoMet 4000. Následně byla změřena šířka a tloušťka každého vzorku digitálním posuvným měřidlem (přesnost 0,01mm). Vzorek byl upnut do čelistí přístroje a po nastavení požadovaných parametrů bylo provedeno samotné měření. Pro PS byla použita rychlost posunu čelistí 10mm/min

Vyhodnocení výsledků měření:

Z výsledků měření pro PS lze pozorovat pokles modulu pružnosti i maximálního napětí v obou případech opracování. Tyto výsledky mohou být zkresleny poměrně velkou chybou měření.

Tabulka 6: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PS pro různé časy plazmatického opracování.

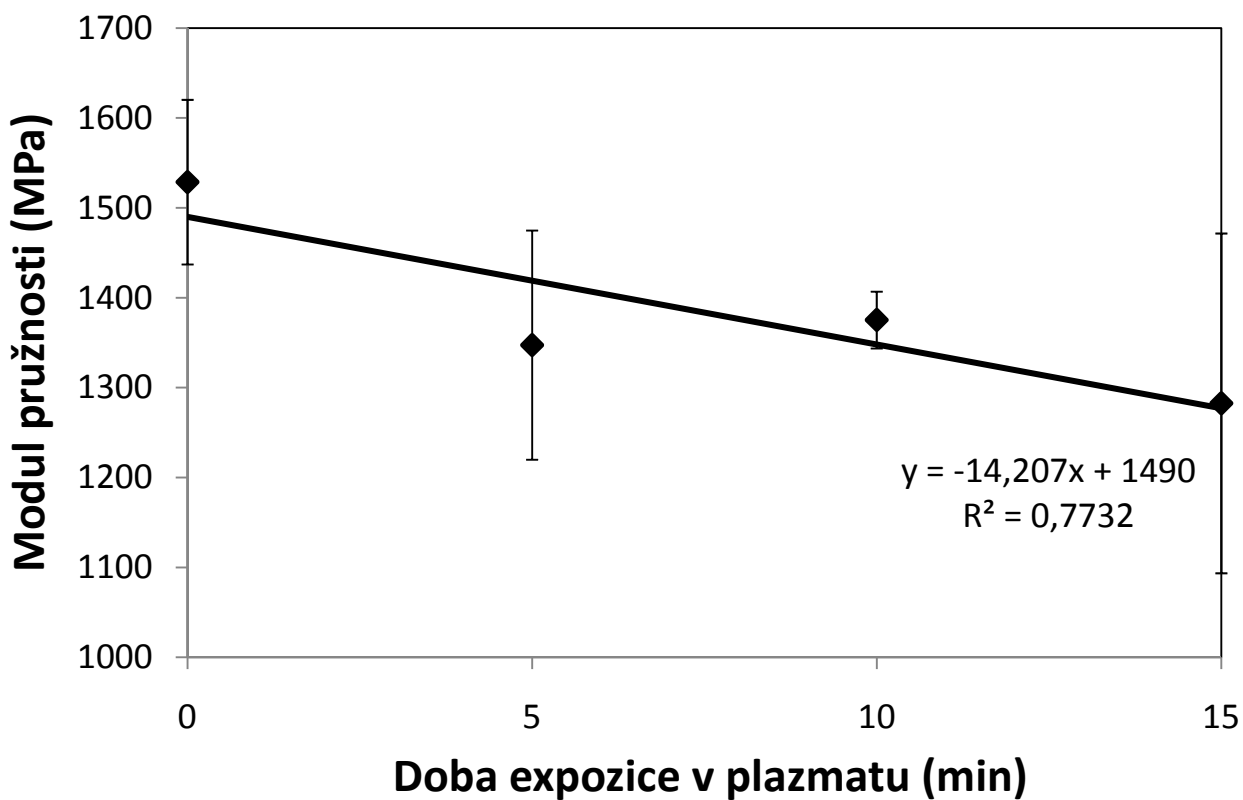
Doba oplazmování (min)	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ε (%)
0	1529	35,3	4,2
5	1347	30,4	4,5
10	1375	31,4	4,6
15	1283	29,5	4,5

Pozn.: Směrodatné odchylky viz příloha.

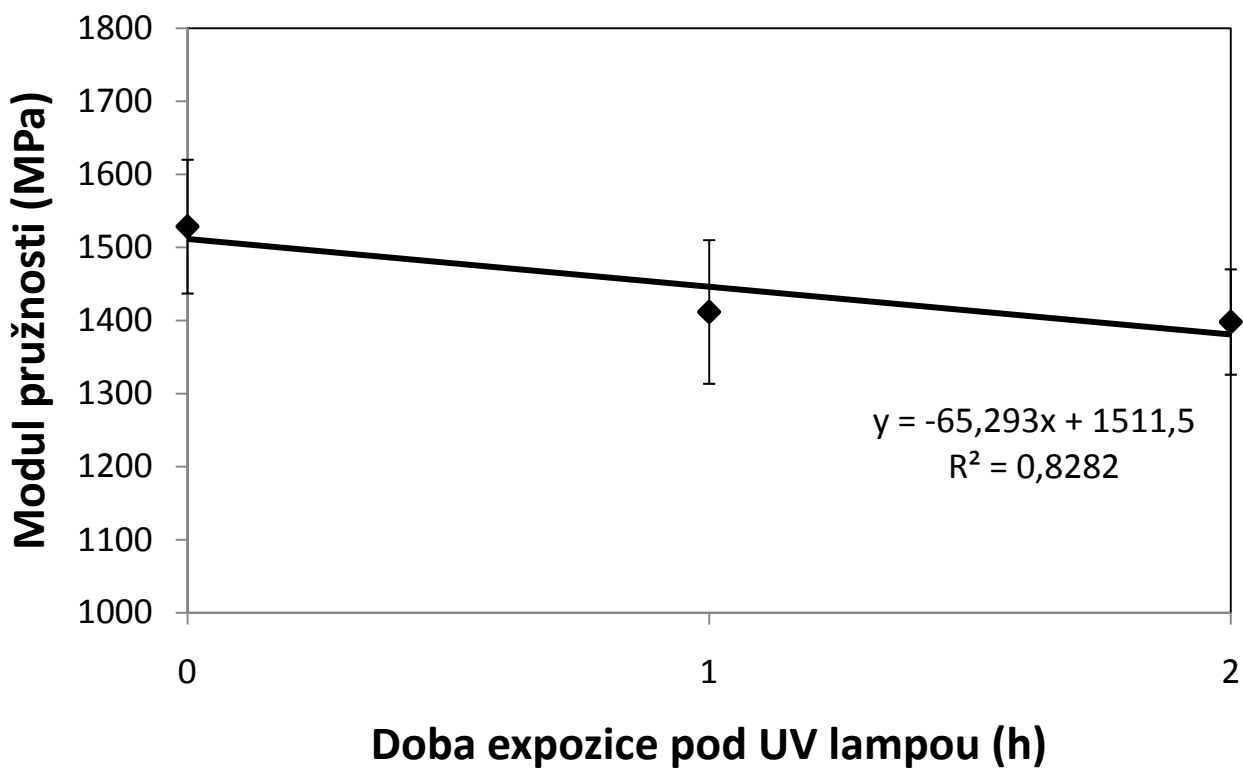
Tabulka 7: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PS pro různé časy ozáření UV lampou.

Doba ozáření UV lampou (h)	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ε (%)
0	1529	35,3	4,2
5	1412	32,8	4,1
10	1398	29,9	3,7

Pozn.: Směrodatné odchylky viz příloha.



Obr. 25 Závislost modulu pružnosti PS v tahu na době expozice v plazmatu.



Obr. 26 Závislost modulu pružnosti PS v tahu na době expozice pod UV zářením.

8.2 Tvrдост

Postup měření:

Tvrдост materiálů byla zkoušena na tvrdoměru Rockwell-Rapid vtláčováním kuličky do vzorku. Použité zatížení bylo takové, aby se hloubka vtláčení kuličky pohybovala v rozmezí 0,15-0,35mm. Po aplikaci počátečního napětí 9,8N byla zatížena kulička závažím. Po 30s byla odečtena hloubka vtláčení kuličky. Pro PE bylo použito zatížení 132,4N, pro PP 358N a pro PS 358N.

Vyhodnocení výsledků měření:

U PE opracovaného plazmatem lze pozorovat malý pokles tvrdosti, který může být způsoben degradací. U ozáření UV lampou jsou změny v tvrdosti zanedbatelné.

U PP dochází při opracování plazmatem k malému poklesu. Při ozáření UV lampou je pokles tvrdosti výraznější.

U PS nedochází k žádným prokazatelným změnám tvrdosti během plazmování. V případě UV ozáření dochází k mírnému nárůstu tvrdosti.

Tabulka 8: Sumární výsledky měření tvrdosti vzorku PE pro různé časy plazmatického opracování a ozáření UV lampou.

PE	Plazma (min)				UV lampa (h)		
	t (min, h)	0	5	10	15	1	2
H (N.mm ²)		26,22	25,84	25,65	25,19	25,93	26,32

Pozn.: Směrodatné odchyly viz příloha.

Tabulka 9: Sumární výsledky měření tvrdosti vzorku PP pro různé časy plazmatického opracování a ozáření UV lampou.

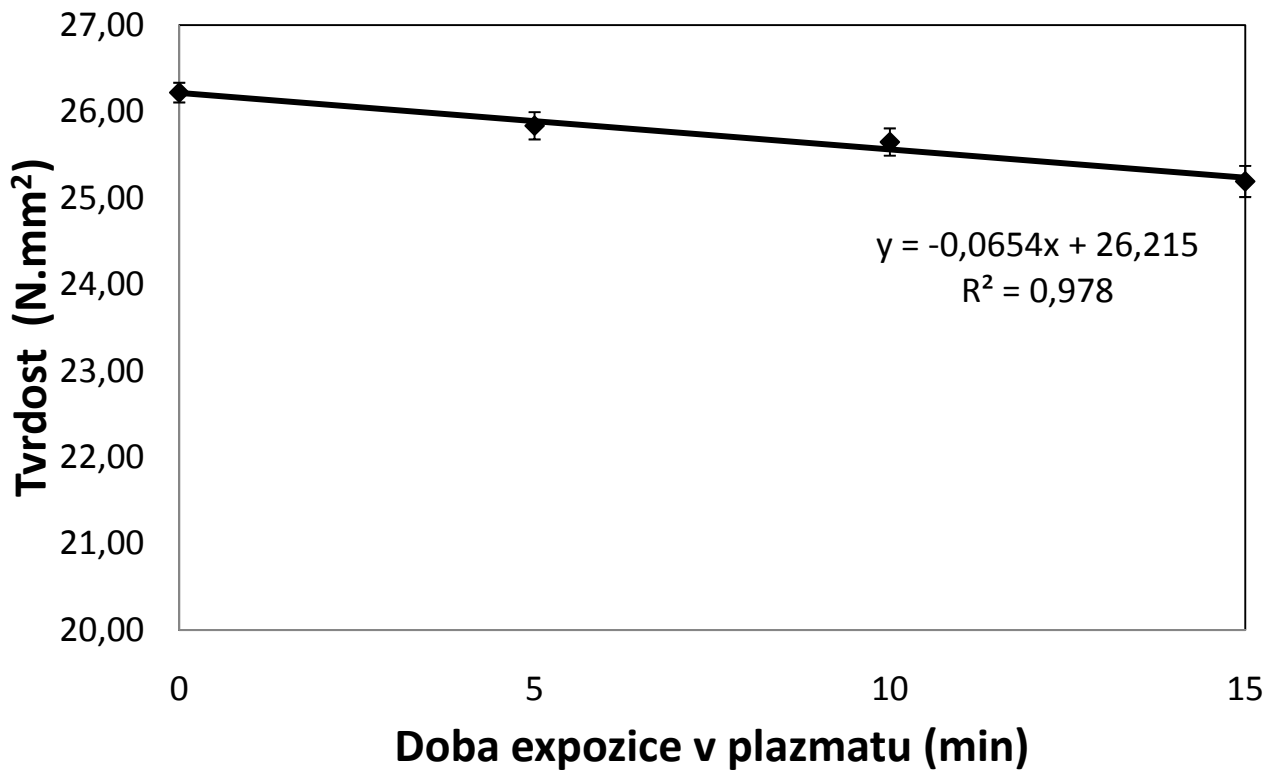
PP	Plazma (min)				UV lampa (h)		
	t (min, h)	0	5	10	15	1	2
H (N.mm ²)		84	85,5	80,1	83,2	83,2	79,1

Pozn.: Směrodatné odchyly viz příloha.

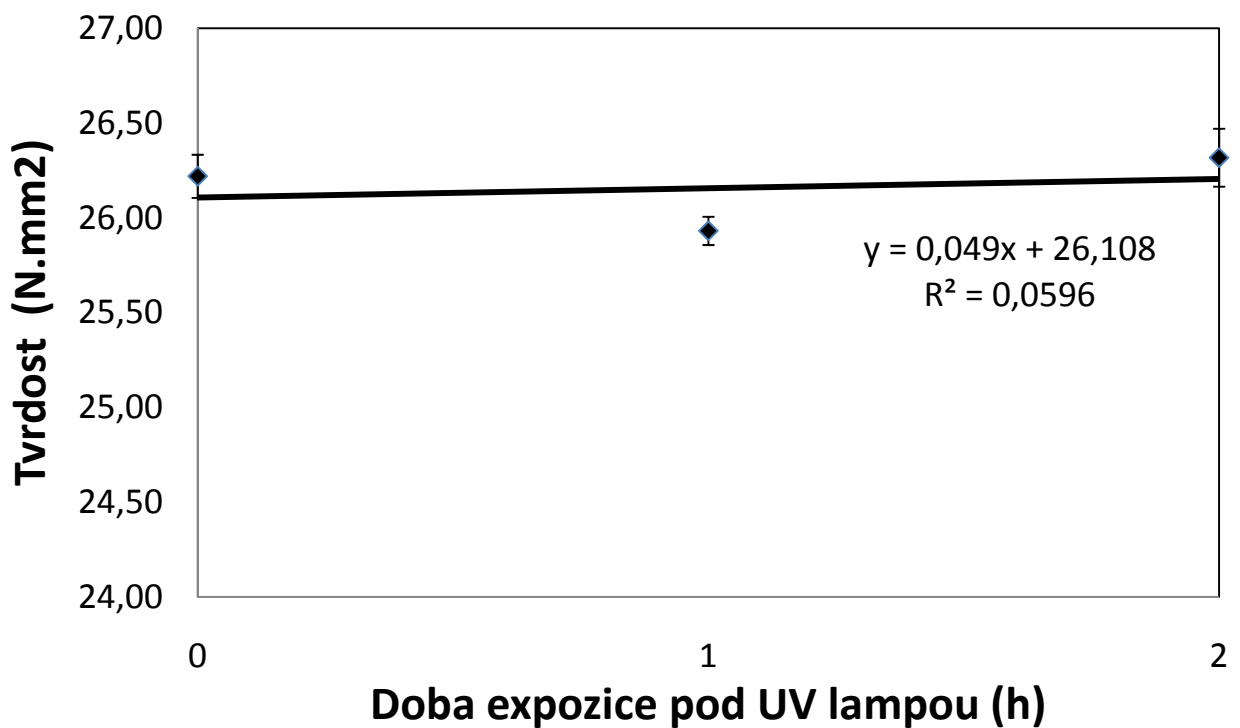
Tabulka 10: Sumární výsledky měření tvrdosti vzorku PS pro různé časy plazmatického opracování a ozáření UV lampou.

PS	Plazma (min)				UV lampa (h)		
	t (min, h)	0	5	10	15	1	2
H (N.mm ²)		137,7	142,9	132,9	137,7	145	144

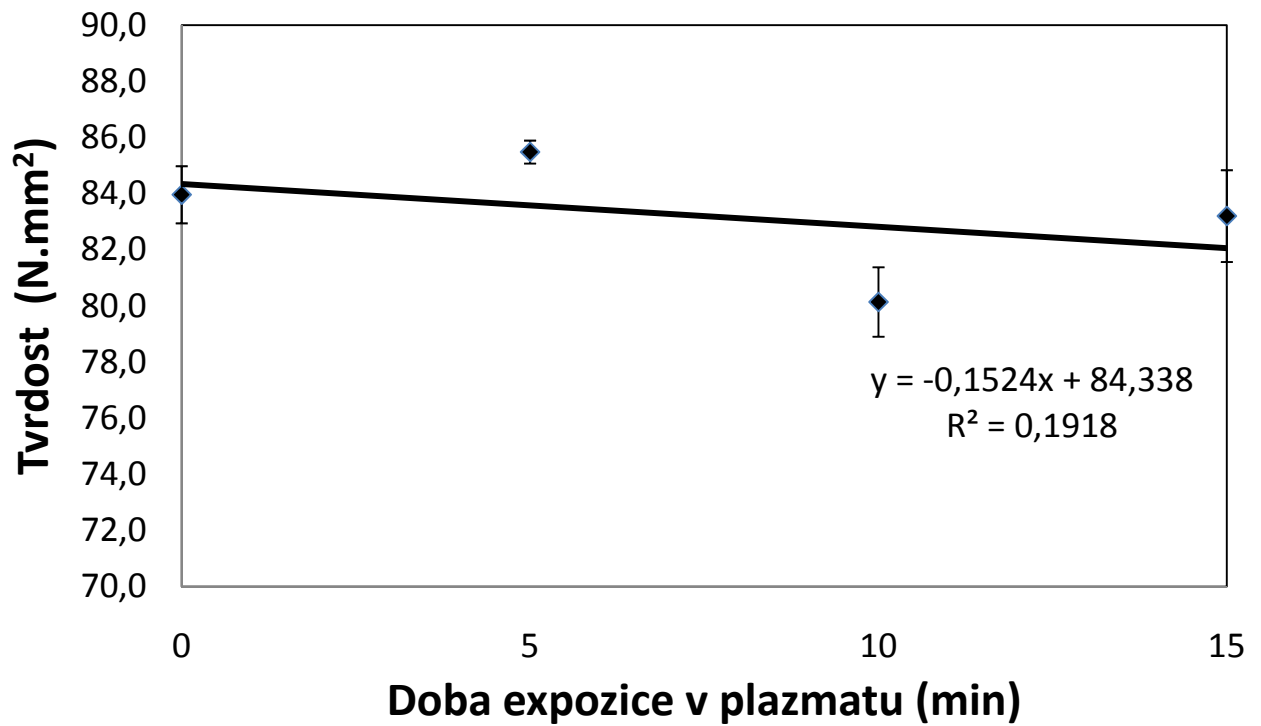
Pozn.: Směrodatné odchyly viz příloha.



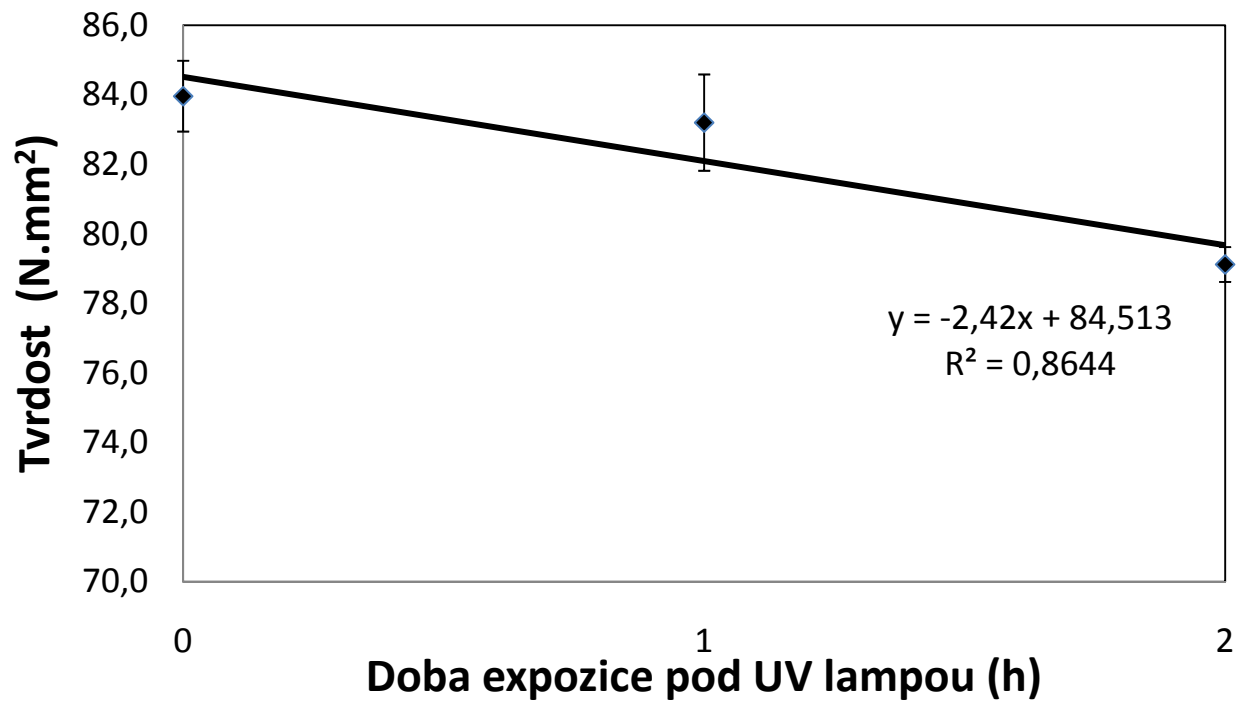
Obr. 27 Závislost změny tvrdosti PE na době expozice v plazmatu.



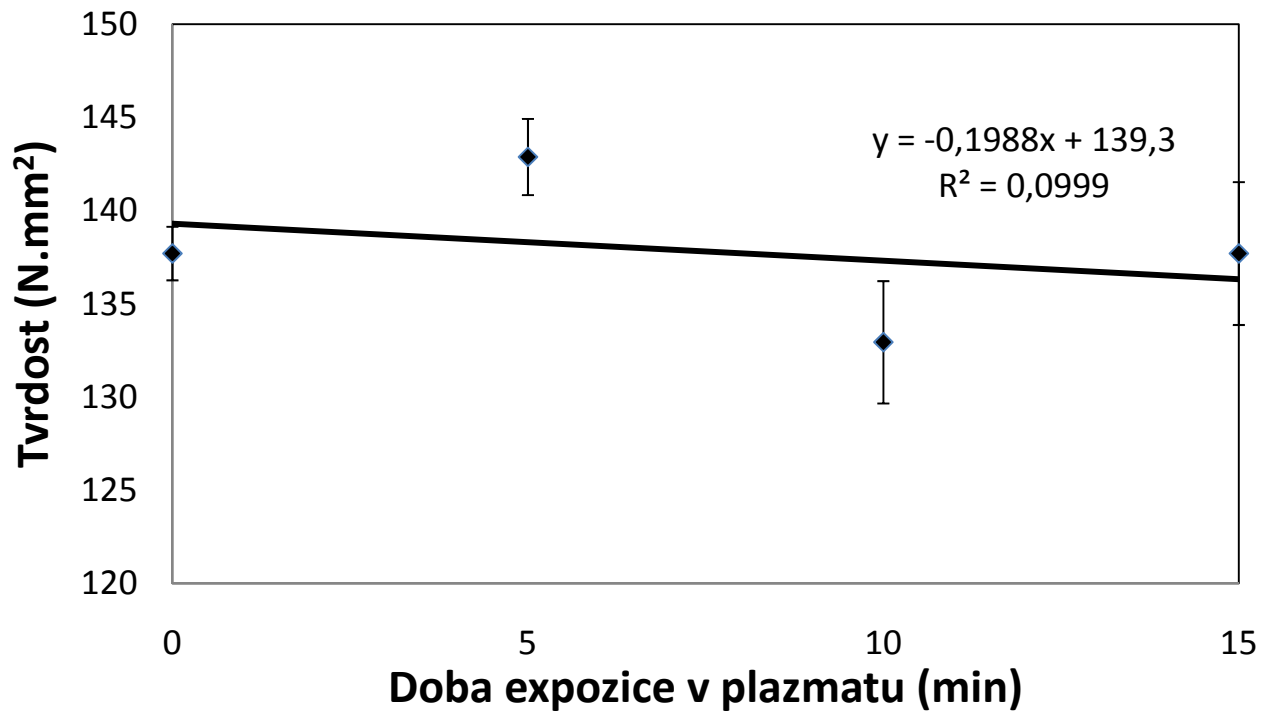
Obr. 28 Závislost změny tvrdosti PE na době expozice pod UV lampou.



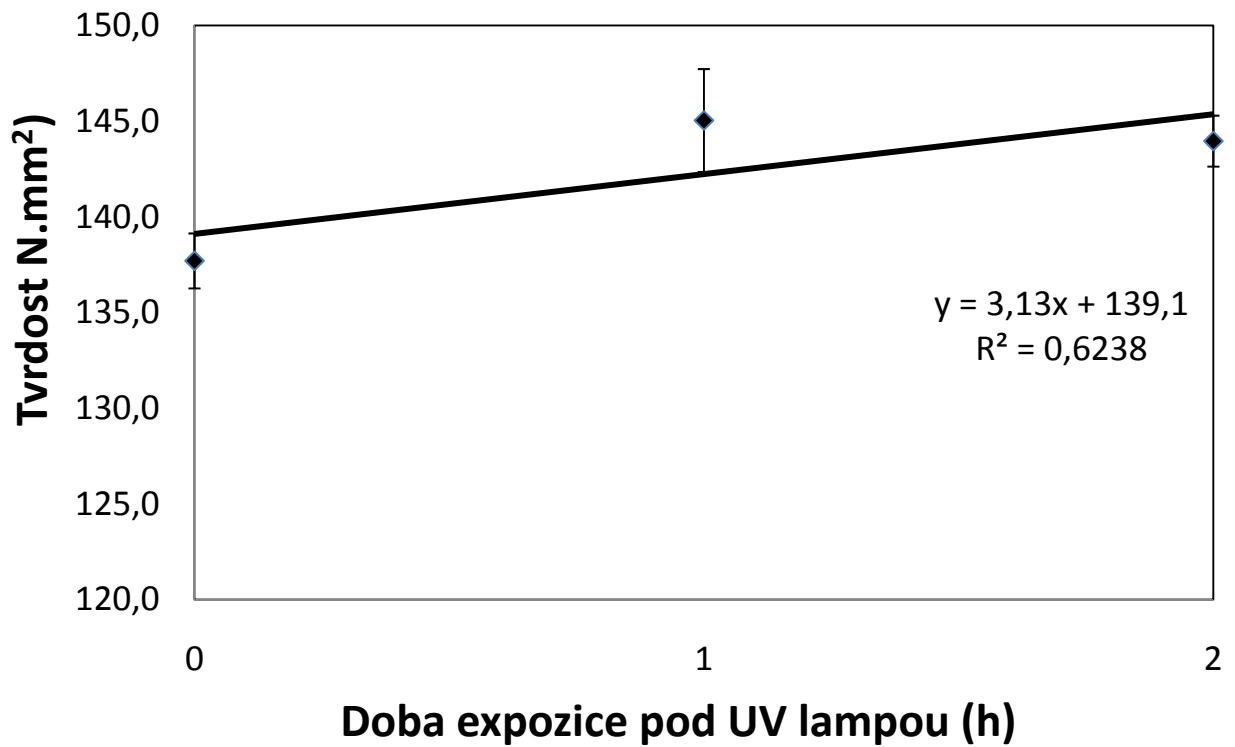
Obr. 29 Závislost změny tvrdosti PP na době expozice v plazmatu.



Obr. 30 Závislost změny tvrdosti PP na době ozáření UV lampou.



Obr. 31 Závislost změny tvrdosti PS na době expozice v plazmatu.



Obr. 32 Závislost změny tvrdosti PS na době expozice pod UV lampou.

8.3 Houževnatost

Postup měření:

Pro zjištění houževnatosti byly použity diagramy z tahové zkoušky, kde se vážením vystřižené plochy zjišťoval obsah plochy pod křivkou, ze které se spočítala lomová houževnatost materiálů.

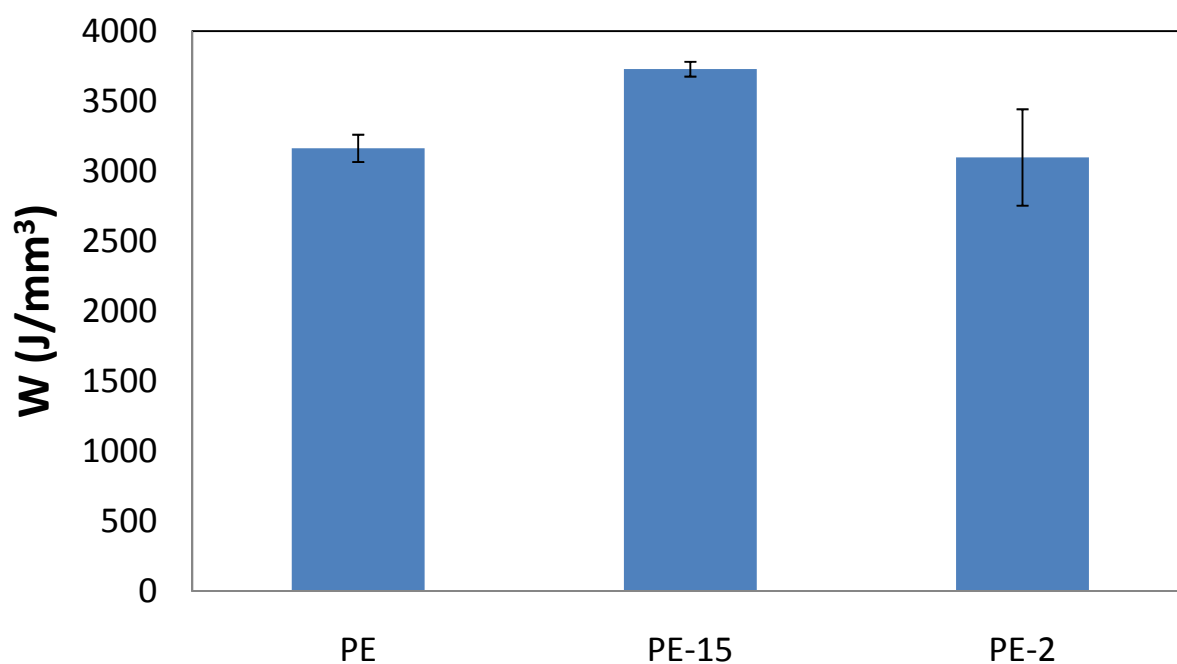
Vyhodnocení výsledků měření:

U PE a PS lze pozorovat (obrázky 33 a 35) nárůst houževnatosti po 15 minutách expozice v plazmatu, na rozdíl od PP kde došlo k mírnému poklesu houževnatosti (obrázek 34). Po 2 hodinách pod UV lampu se houževnatost u PE a PS téměř nezměnila a u PP došlo k mírnému nárůstu.

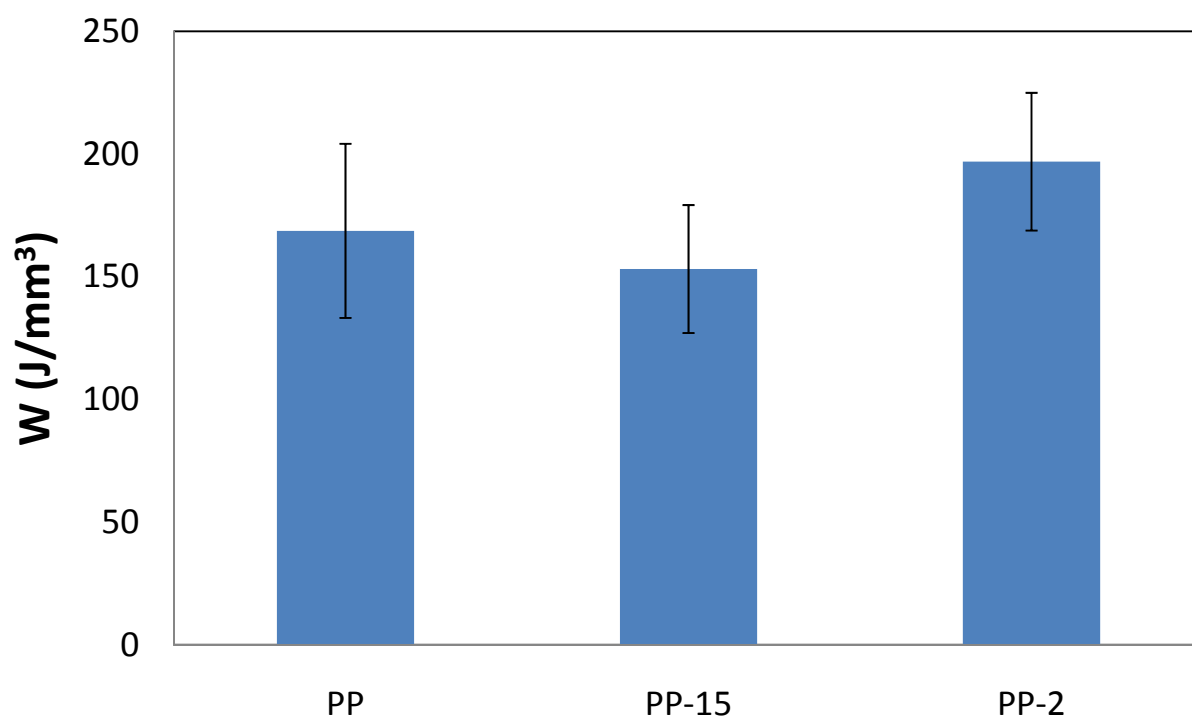
Tabulka 11: Sumární výsledky měření houževnatosti vzorků PE, PP a PS. (PE,PP,PS-neopracované, PE-P15,PP-P15,PS-P15 – vzorky exponované 15 minut v plazmatu, PE-UV2,PP-UV2,PS-UV2 – vzorky ozařované 2 hodiny pod UV lampou)

	W (J/mm ³)		W (J/mm ³)		W (J/mm ³)
PE	3163	PP	169	PS	39,3
PE-P15	3728	PP-P15	153	PS-P15	52,0
PE-UV2	3098	PP-UV2	197	PS-UV2	42,3

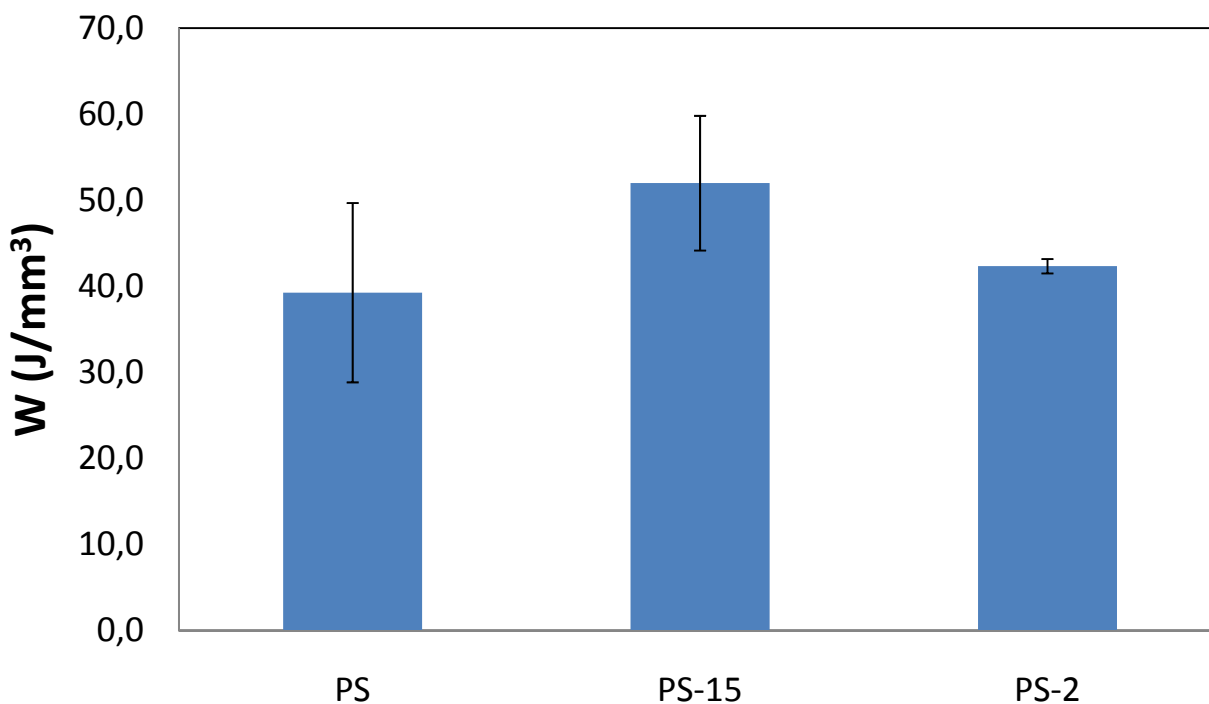
Pozn.: Směrodatné odchylky viz příloha.



Obr. 33 Vliv plazmování a UV záření na houževnatost PE. (PE-neopracovaný, PE-15 vzorek plazmovaný 15 min, PE-2 vzorek ozařovaný 2h UV lampou).



Obr. 34 Vliv plazmování a UV záření na houževnatost PP. (PP-neopracovaný, PP-15 vzorek plazmovaný 15 min, PP-2 vzorek ozařovaný UV lampou 2h).



Obr. 35 Vliv plazmování a UV záření na houževnatost PS. (PS-neopracovaný, PS-15 vzorek plazmovaný 15 min, PS-2 vzorek ozařovaný UV lampou 2h).

8.4 Pevnost lepeného spoje

Postup měření:

Vzorky ve tvaru pásků o šířce 1cm pro měření pevnosti lepeného spoje byly exponovány po různé časy ve vzdušném plazmatu, následně slepeny universálním sekundovým lepidlem Loctite® Power gel s překladem 1 cm (jednoduchý překryvový spoj). Slepěné vzorky se nechaly zaschnout 10 min a poté byly zatěžovány tahem na stroji Shimadzu rychlostí 10 mm/min.

Vyhodnocení výsledků měření:

Působení vzdušného plazmatu velmi silně ovlivňuje pevnost lepeného spoje v tahu. Pevnost v tahu se u PE zvýšila téměř 7× již po 5 minutové expozici (viz Obr. 36). S delším časem vystavení vzorků už se pevnost nijak dramaticky neměnila a ustálila se na hodně přibližně 160N proti původním 23N.

Při měření pevnosti u PP nebylo možné změřit pevnost lepeného spoje u neopracovaného materiálu, protože se spoj rozpadl již při manipulaci a nebylo možné ho upevnit v čelistech měřicího stroje. Ovšem plazmované vzorky už vykazovaly značný nárůst pevnosti v lepe-

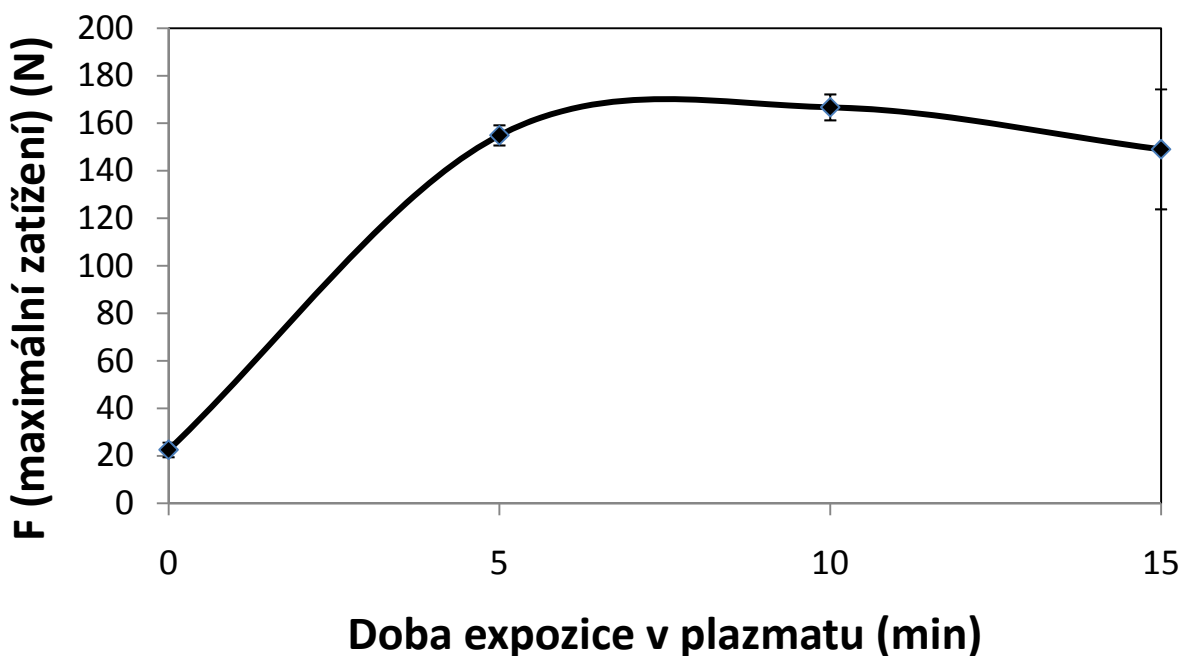
ném spoji a to až na 130N (viz Obr. 37). Správnost těchto výsledků je podporována dřívějšími výsledky z práce [24].

Vliv na pevnost lepeného spoje u PS je těžké určit, protože již u neopracovaného vzorku docházelo k lomu materiálu (viz Obr. 38) a nikoli k porušení spoje.

Tabulka 12: Sumární výsledky měření pevnosti lepeného spoje pro PE v závislosti na době expozice v plazmatu.

t (min)	0	5	10	15
F (N)	23	155	167	149

Pozn.: Směrodatné odchylky viz příloha.

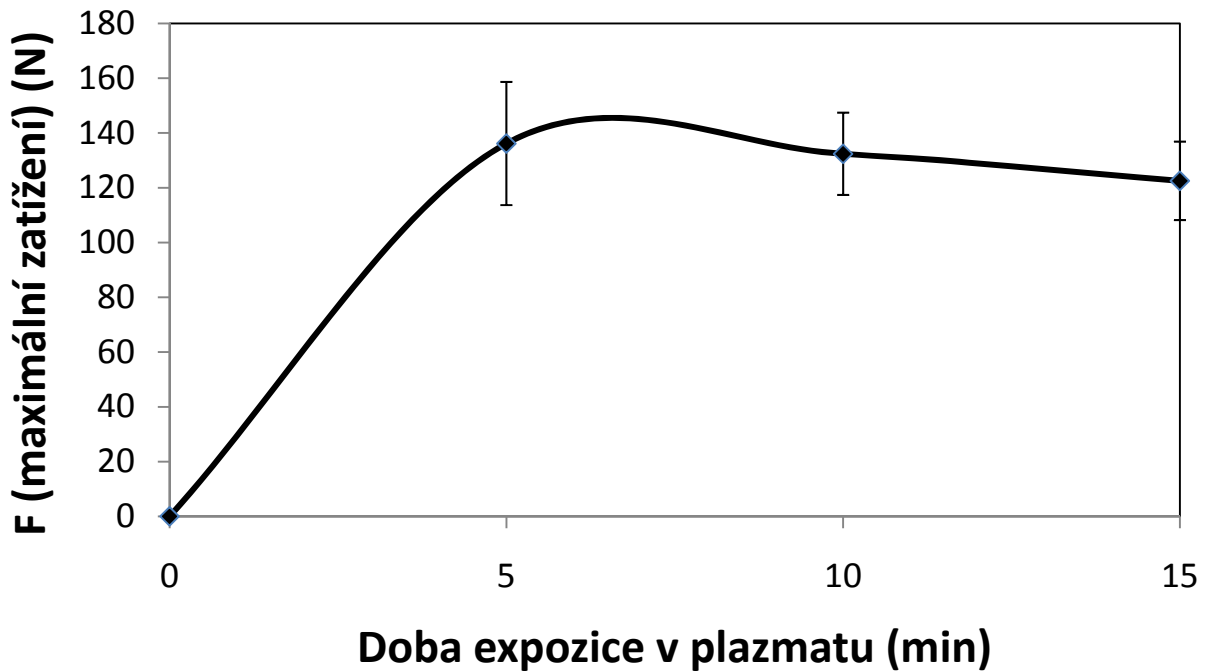


Obr. 36 Závislost maximální zátěže na době expozice PE ve vzdušném plazmatu.

Tabulka 13: Sumární výsledky měření pevnosti lepeného spoje PP v závislosti na době expozice v plazmatu.

t (min)	0	5	10	15
F (N)	0	136	132	123

Pozn.: Směrodatné odchylky viz příloha.

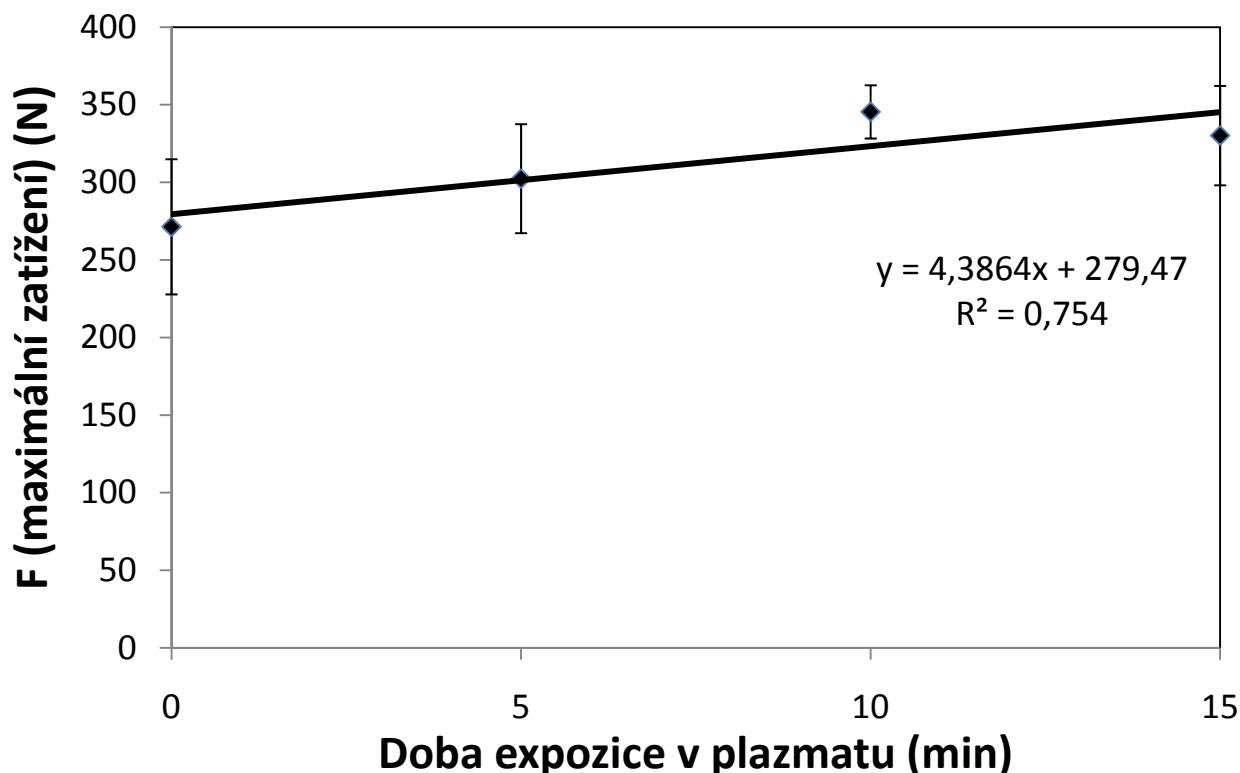


Obr. 37 Závislost maximální zátěže na době expozice PP ve vzdušném plazmatu.

Tabulka 14: Sumární výsledky měření pevnosti lepeného spoje PS v závislosti na době expozice v plazmatu.

t (min)	0	5	10	15
F (N)	271	302	345	330

Pozn.: Směrodatné odchylky viz příloha.



Obr. 38 Závislost maximální zátěže na době expozice PS ve vzdušném plazmatu.



Obr. 39 Lom na obou stranách lepeného spoje u PS.

8.5 Kontaktní úhel smáčení

Postup měření:

Vzorky byly upraveny do potřebné velikosti 5×5 cm a následně plazmovány po stanovené časy. Pro ozařování UV lampou byly použity celé desky polymerů. Následně byly měřeny kontaktní úhly smáčení vody, etylenglykolu a glycerolu pomocí See Systému (Obr. 40).

Z těchto získaných úhlů byly pomocí programu SECC 1.1[25] spočítány Fowkesovou rovnicí hodnoty povrchových energií pro různé kombinace kapalin. Výsledné energie byly zprůměrovány a použity do vyhodnocení.



Obr. 40 See systém – zařízení pro měření kontaktního úhlu sedící kapky.

8.5.1 Polyetylen

Vyhodnocení výsledků měření:

Z měření kontaktních úhlů smáčení plazmovaných vzorků PE vyplývá, že dochází k nárůstu smáčivosti polárnějších rozpouštědel (voda a etylenglykol), smáčivost nepolárního glycerolu se mění jen málo. Z výpočtu povrchových energií je vidět, že stoupá celková povrchová energie materiálu a to hlavně polární složky, což vysvětluje zlepšenou smáčivost polárními rozpouštědly.

Z měření kontaktních úhlů vzorku PE po ozáření UV lampou vyplývá, že smáčivost povrchu se snižuje jak u polárních tak u nepolárních rozpouštědel. Z výpočtu povrchových energií je vidět, že klesá celková povrchová energie materiálu. Nejvíce klesla polární část z důvodu degradace UV zářením.

Tabulka 15: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PE pro různé časy opracování plazmatem.

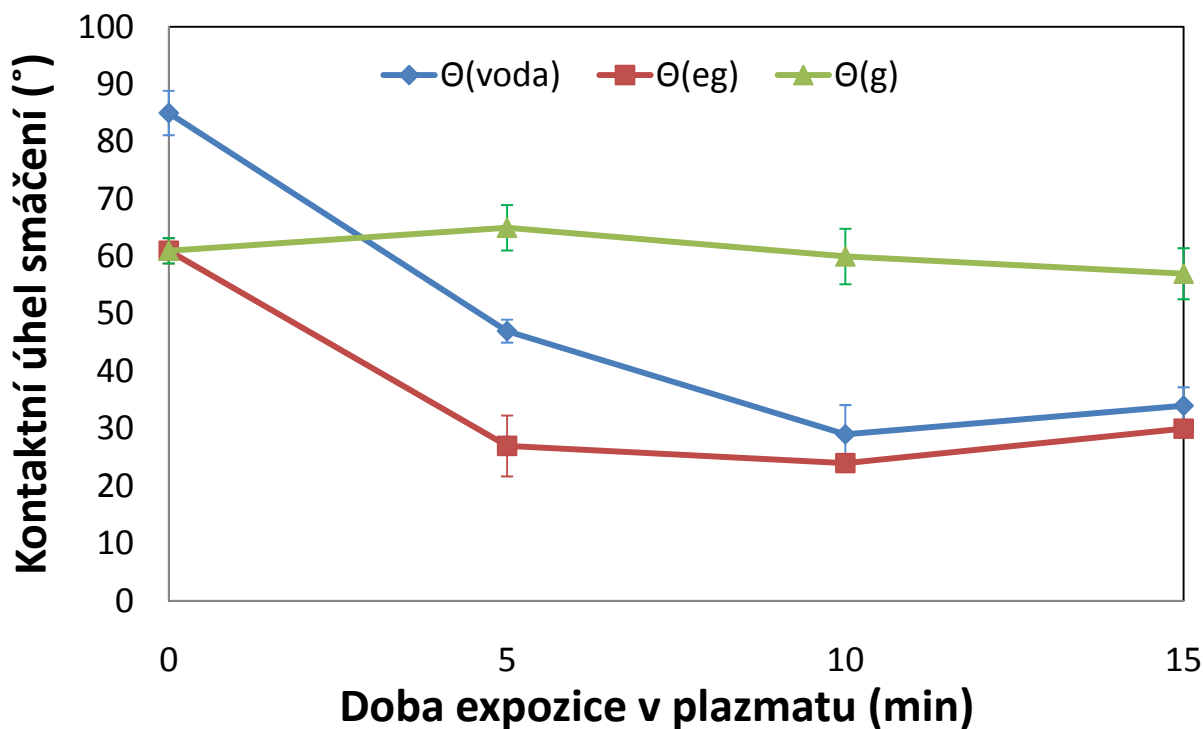
t(min)	Θ vody	Θ eg	Θ gl	γ_D (mJ/m ²)	γ_P (mJ/m ²)	γ_C (mJ/m ²)
0	85	61	61	25,2	27,3	52,6
5	47	27	65	12,6	39,1	51,7
10	29	24	60	35,9	32,0	67,8
15	34	30	57	22,8	33,0	55,8

Pozn.: Výsledné energie jednotlivých kombinací kapalin a směrodatné odchylky viz příloha.

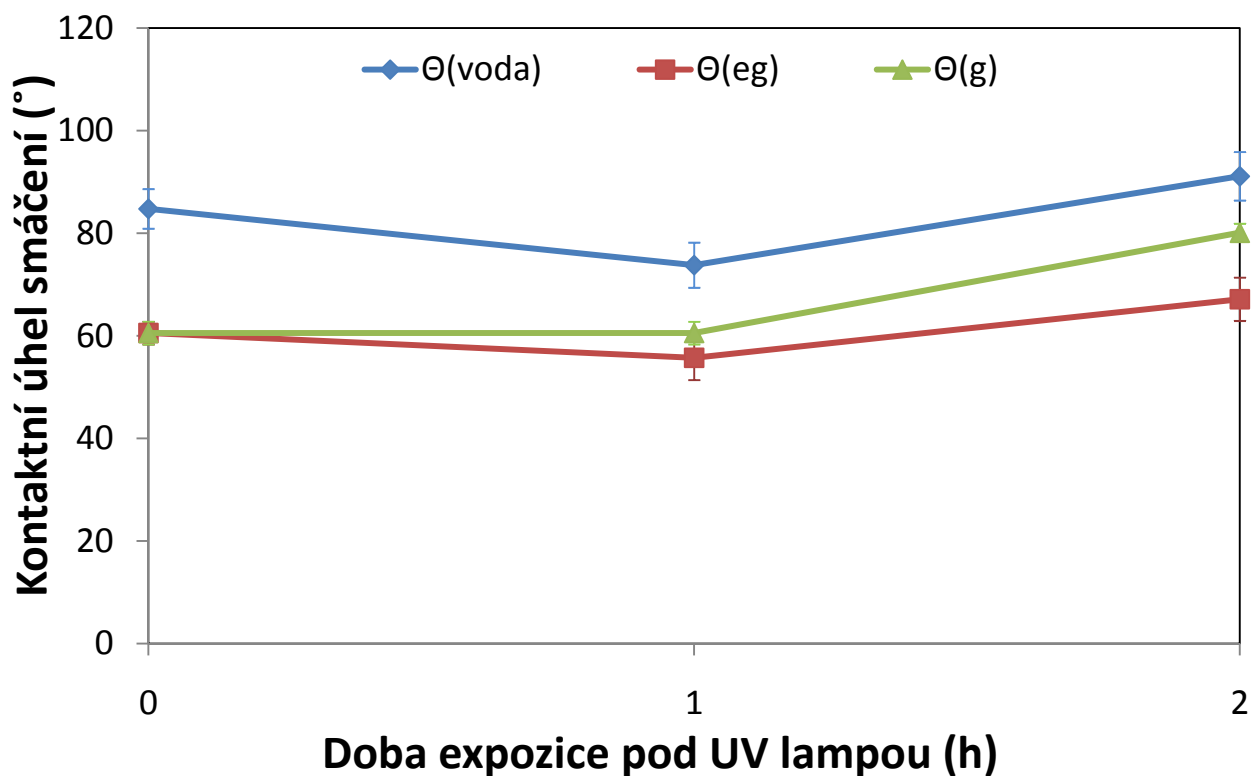
Tabulka 16: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PE pro různé časy ozáření UV lampou.

t(h)	Θ vody	Θ eg	Θ gl	γ_D (mJ/m ²)	γ_P (mJ/m ²)	γ_C (mJ/m ²)
0	85	61	61	25,2	27,3	52,6
1	74	56	61	14,5	25,4	39,9
2	91	67	80	19,1	4,7	23,9

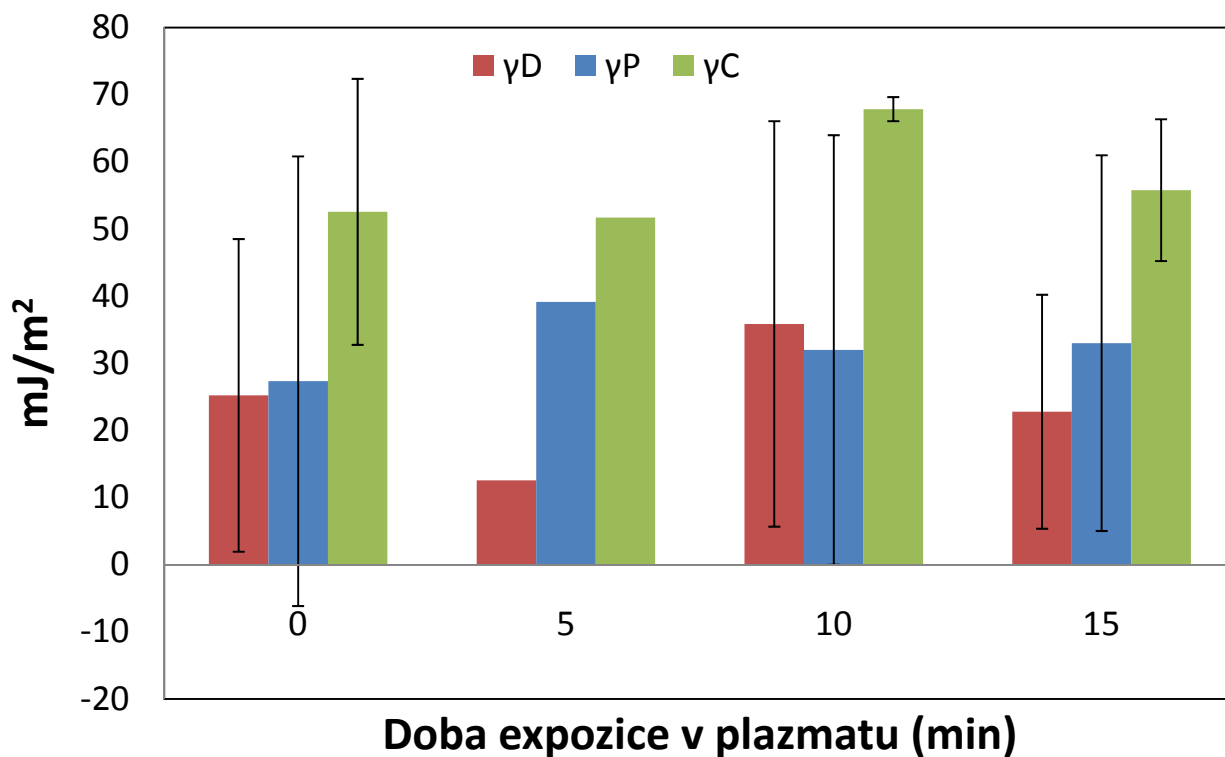
Pozn.: Výsledné energie jednotlivých kombinací kapalin a směrodatné odchylky viz příloha.



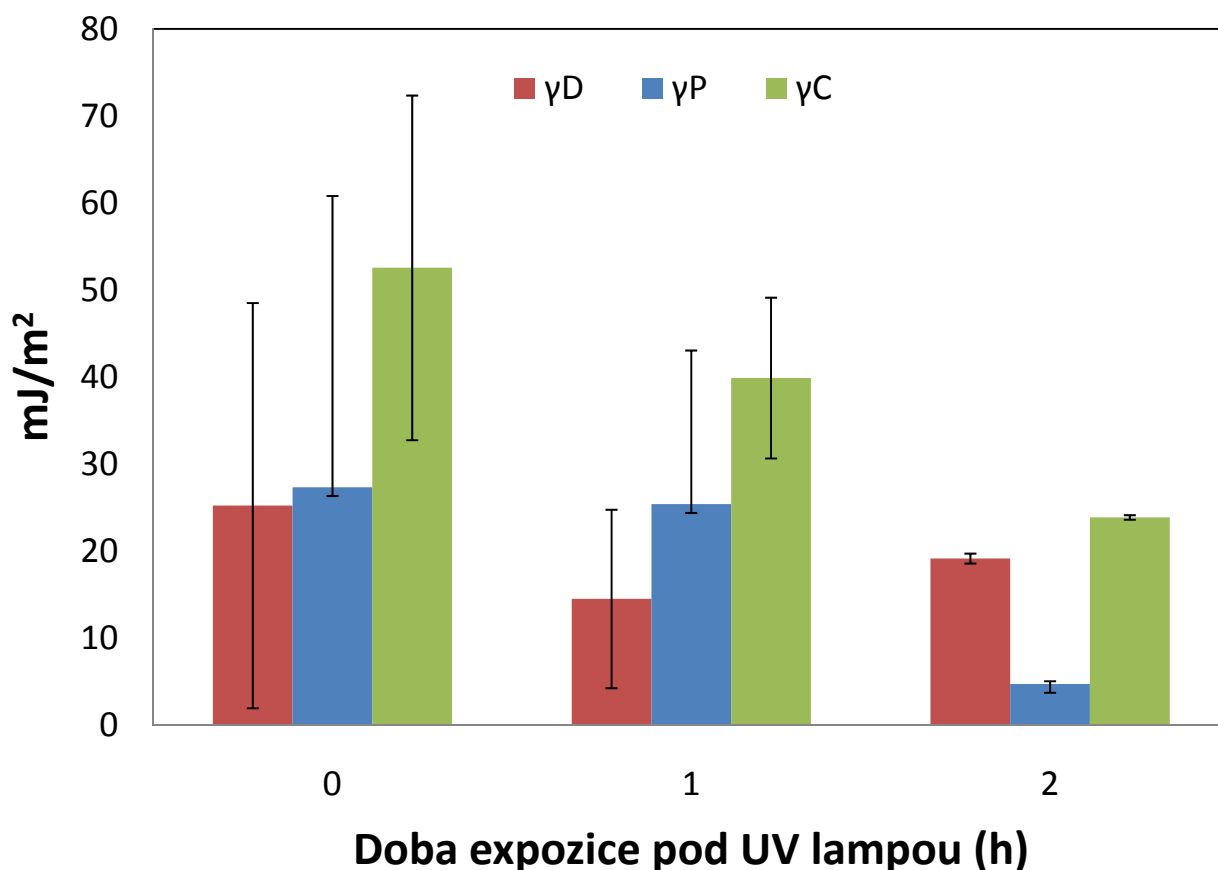
Obr. 41 Závislost úhlu smáčení na době expozice PE v plazmatu.



Obr. 42 Závislost úhlu smáčení na době expozice PE pod UV lampou.



Obr. 43 Závislost povrchové energie PE na době expozice v plazmatu.



Obr. 44 Závislost povrchové energie PE na době expozice pod UV lampou.

8.5.2 Polypropylen

Vyhodnocení výsledků měření:

Z měření kontaktních úhlů smáčení oplazmovaných vzorků PP vyplývá, že smáčivost vodou se z počátku nemění a v delších časech plazmování smáčivost klesá, smáčivost etylen-glykolem se zlepšuje a smáčivost glycerolem klesá. Z výpočtů povrchových energií je vidět celkový nárůst povrchové energie. Disperzní část povrchové energie stoupá, zatímco polární po 5 minutách stoupne a poté klesá, což způsobuje ablaci povrchu materiálu.

Z měření kontaktních úhlů vzorku PP po ozáření UV lampou vyplývá, že smáčivost povrchu se snižuje jak u polárních tak u nepolárních rozpouštědel. Z výpočtu povrchových energií je vidět, že klesá celková povrchová energie materiálu. Disperzní složka povrchové energie se zvýšila, zatímco polární složka prudce klesla po ozáření z důvodu degradace.

Tabulka 17: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PP pro různé časy opracování plazmatem.

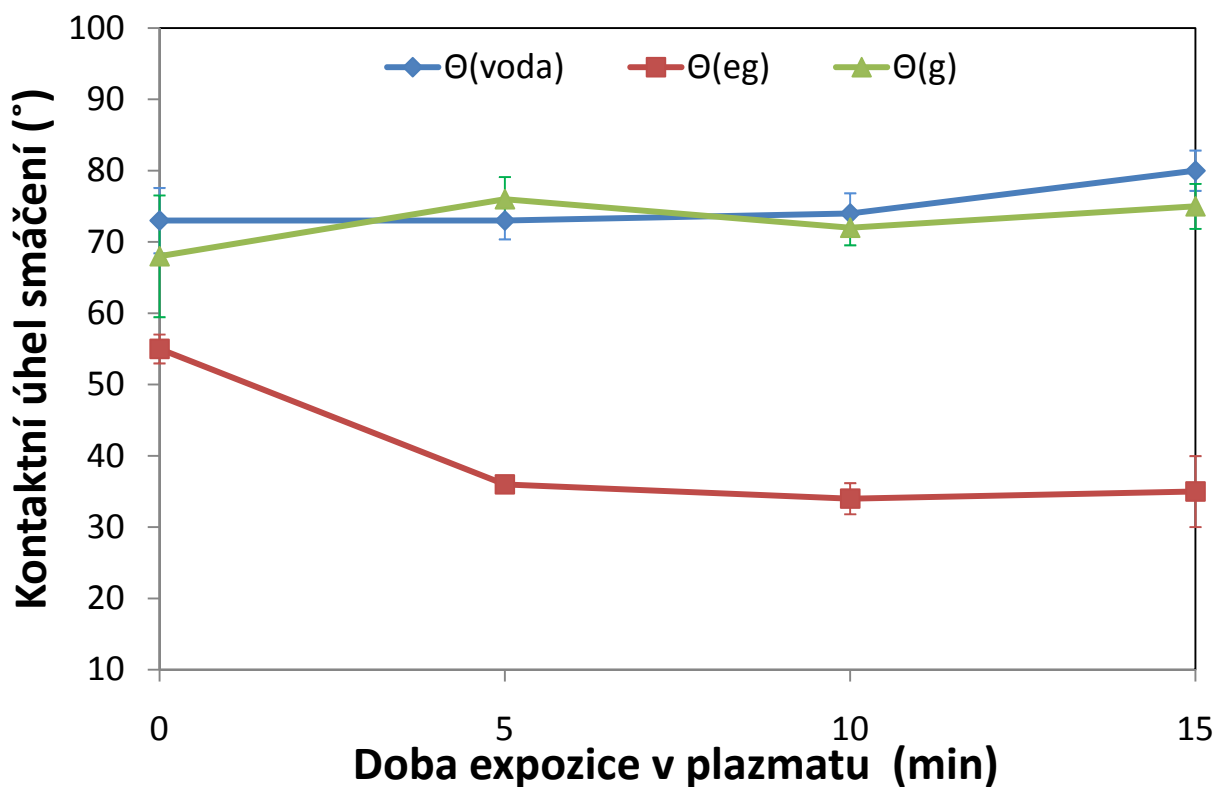
t(min)	Θ vody	Θ eg	Θ gl	γ_D (mJ/m ²)	γ_P (mJ/m ²)	γ_C (mJ/m ²)
0	73	55	68	13,9	16,8	30,7
5	73	36	76	17,1	19,3	36,4
10	74	34	72	21,2	14,4	35,6
15	80	35	75	26,8	8,7	35,5

Pozn.: Výsledné energie jednotlivých kombinací kapalin a směrodatné odchylky viz příloha.

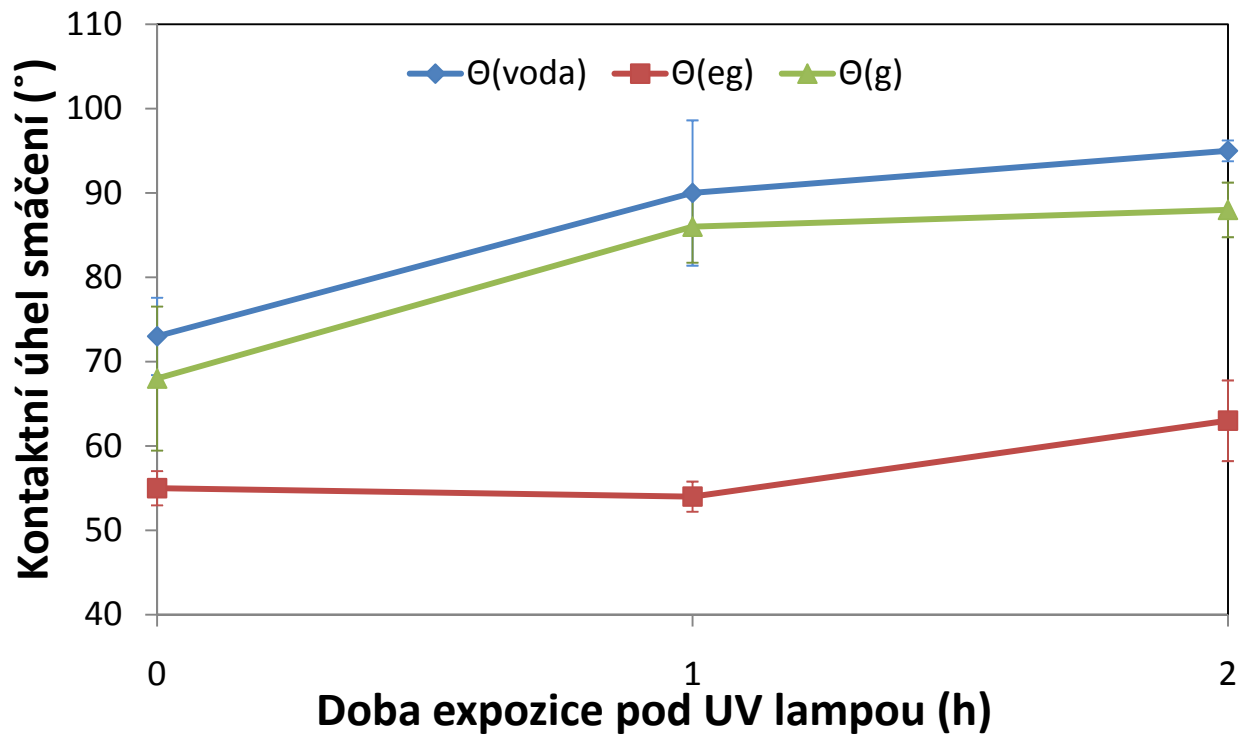
Tabulka 18: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PP pro různé časy ozáření UV lampou.

t(h)	Θ vody	Θ eg	Θ gl	γ_D (mJ/m ²)	γ_P (mJ/m ²)	γ_C (mJ/m ²)
0	73	55	68	13,9	16,8	30,7
1	90	54	86	21,1	6,1	27,2
2	95	63	88	20,2	3,7	23,8

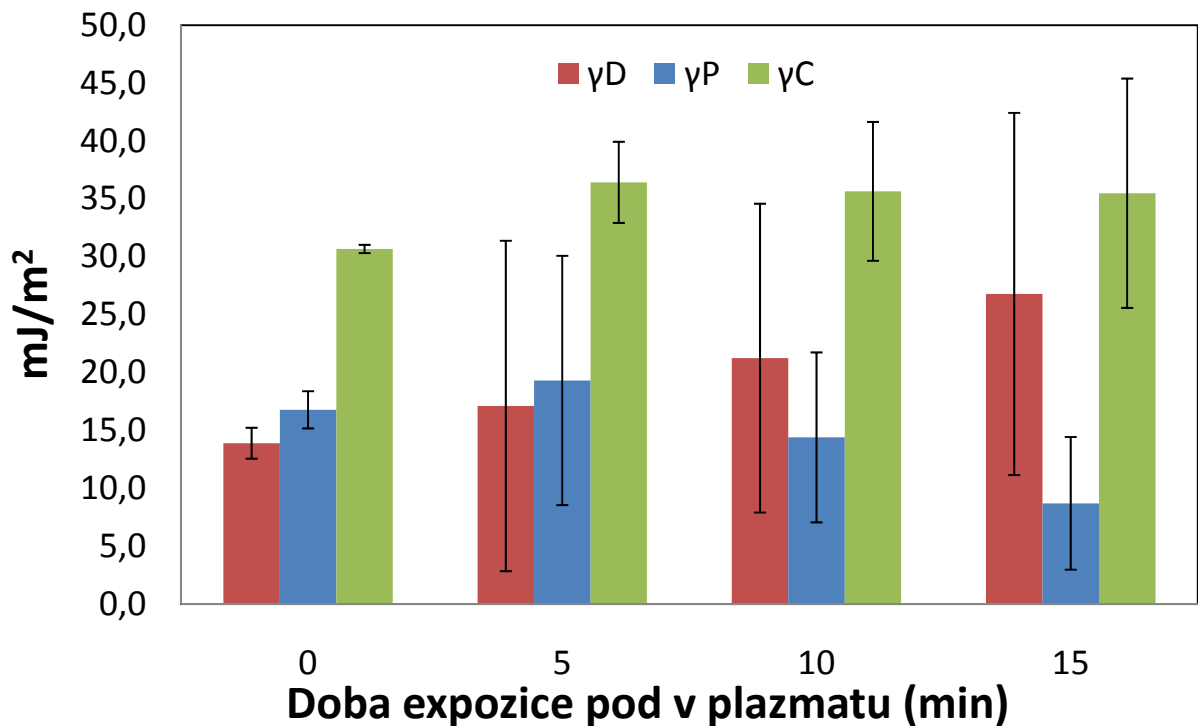
Pozn.: Výsledné energie jednotlivých kombinací kapalin a směrodatné odchylky viz příloha.



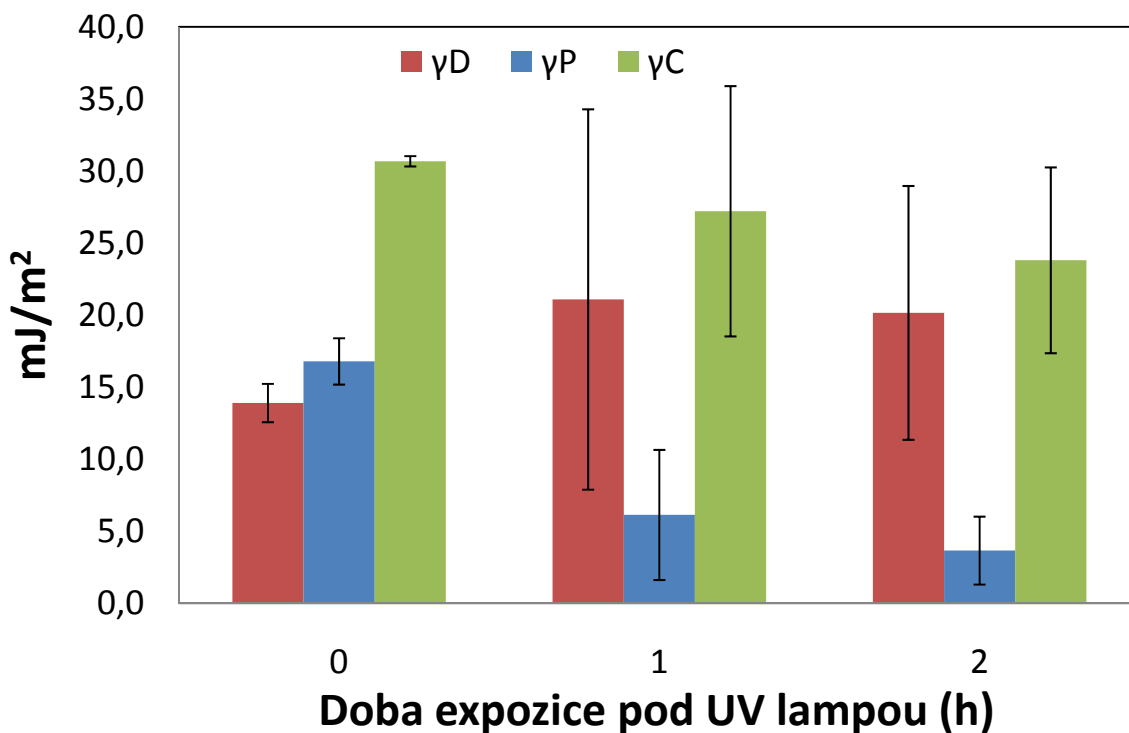
Obr. 45 Závislost úhlu smáčení na době expozice PP v plazmatu.



Obr. 46 Závislost úhlu smáčení na době expozice PP pod UV lampou.



Obr. 47 Závislost povrchové energie PP na době expozice v plazmatu.



Obr. 48 Závislost povrchové energie PP na době expozice pod UV lampou.

8.5.3 Polystyren

Vyhodnocení výsledků měření:

Z měření kontaktních úhlů smáčení oplazmovaných vzorků PS vyplývá, že během prvních 5 minut oplazmování dochází k prudkému nárůstu smáčivosti všech kapalin a s delší dobou plazmování se už smáčivost nijak výrazně nemění. Z výpočtů povrchových energií je vidět, že dochází k nárůstu celkové povrchové energie materiálu. Disperzní složka prudce klesla a polární prudce stoupla.

Z měření kontaktních úhlů vzorku PS po ozáření UV lampou vyplývá, že smáčivost povrchu se mírně zvyšuje u vody a u ostatních kapalin se mění jen minimálně. Z výpočtu povrchových energií je vidět, že po jedné hodině ozáření dochází k nárůstu celkové energie a po 2 hodinách ozařování klesne celková povrchová energie pod původní hodnotu.

Tabulka 19: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PS pro různé časy opracování plazmatem.

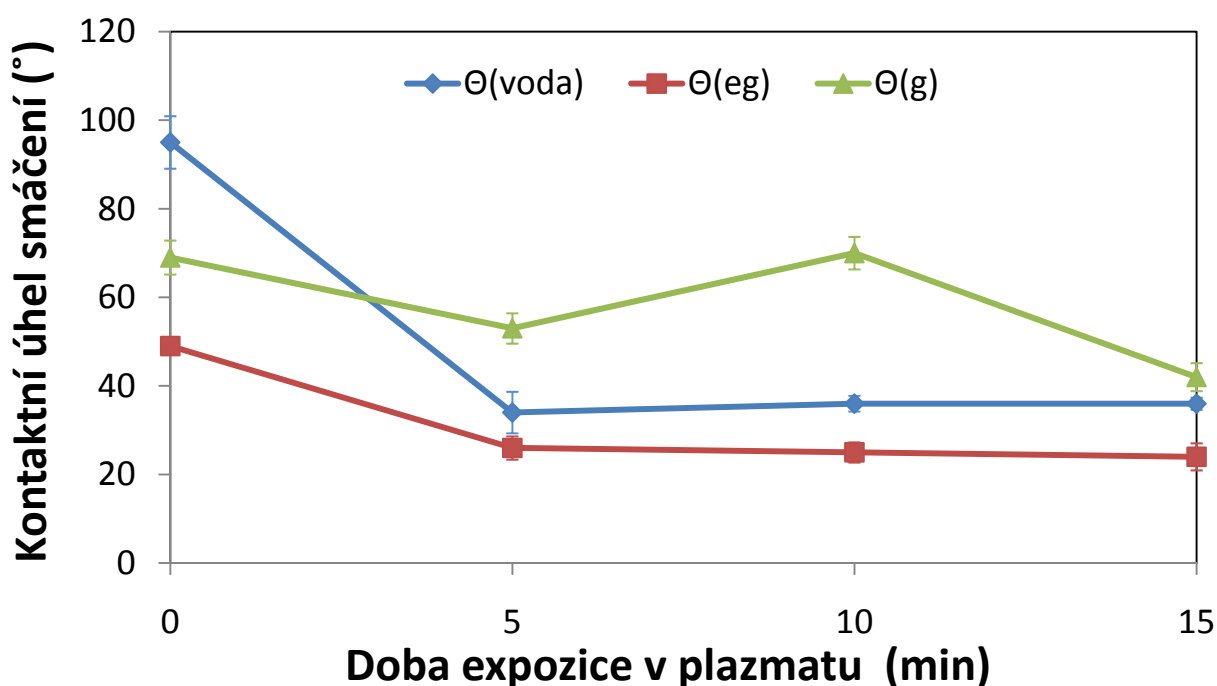
t(min)	Θ vody	Θ eg	Θ gl	γ_D (mJ/m ²)	γ_P (mJ/m ²)	γ_C (mJ/m ²)
0	95	49	69	41,8	1,4	43,2
5	34	26	53	13,7	50,6	64,4
10	36	25	70	7,7	54,8	62,5
15	36	24	42	8,5	51,9	60,4

Pozn.: Povrchové energie jednotlivých kombinací kapalin a směrodatné odchylky viz příloha.

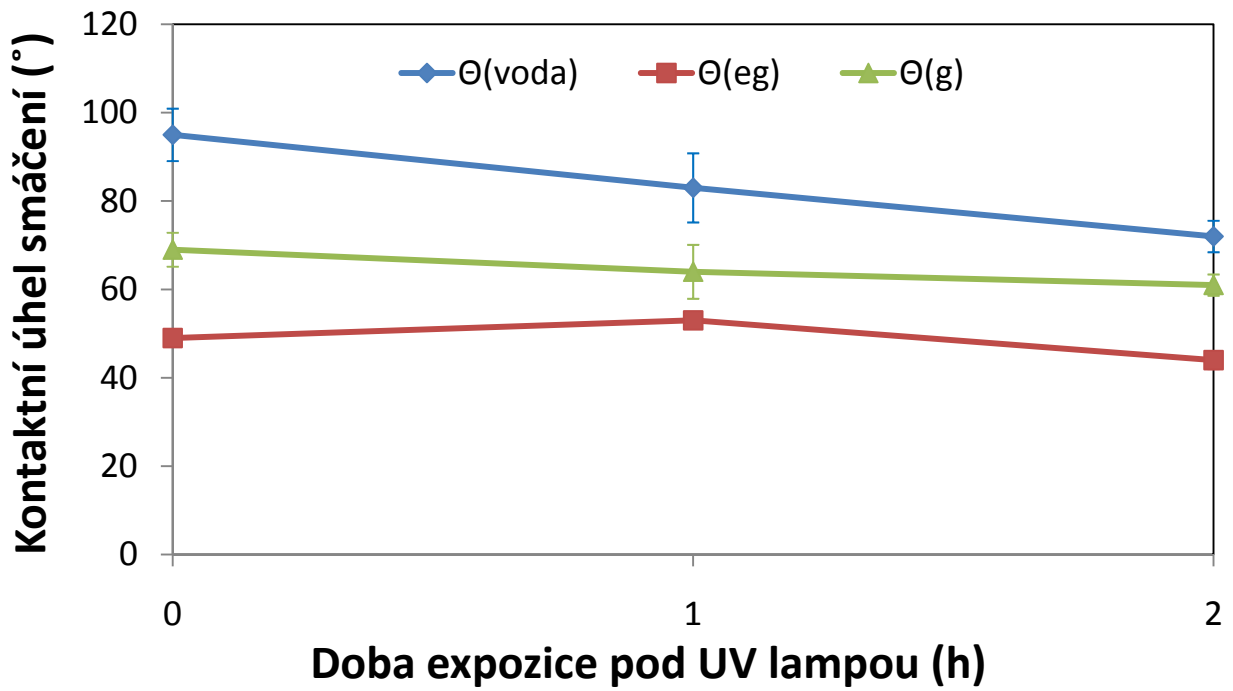
Tabulka 20: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PS pro různé časy ozáření UV lampou.

t(h)	Θ vody	Θ eg	Θ gl	γ_D (mJ/m ²)	γ_P (mJ/m ²)	γ_C (mJ/m ²)
0	95	49	69	41,8	1,4	43,2
1	83	53	64	8,5	51,9	60,4
2	89	51	67	22,6	12,9	35,5

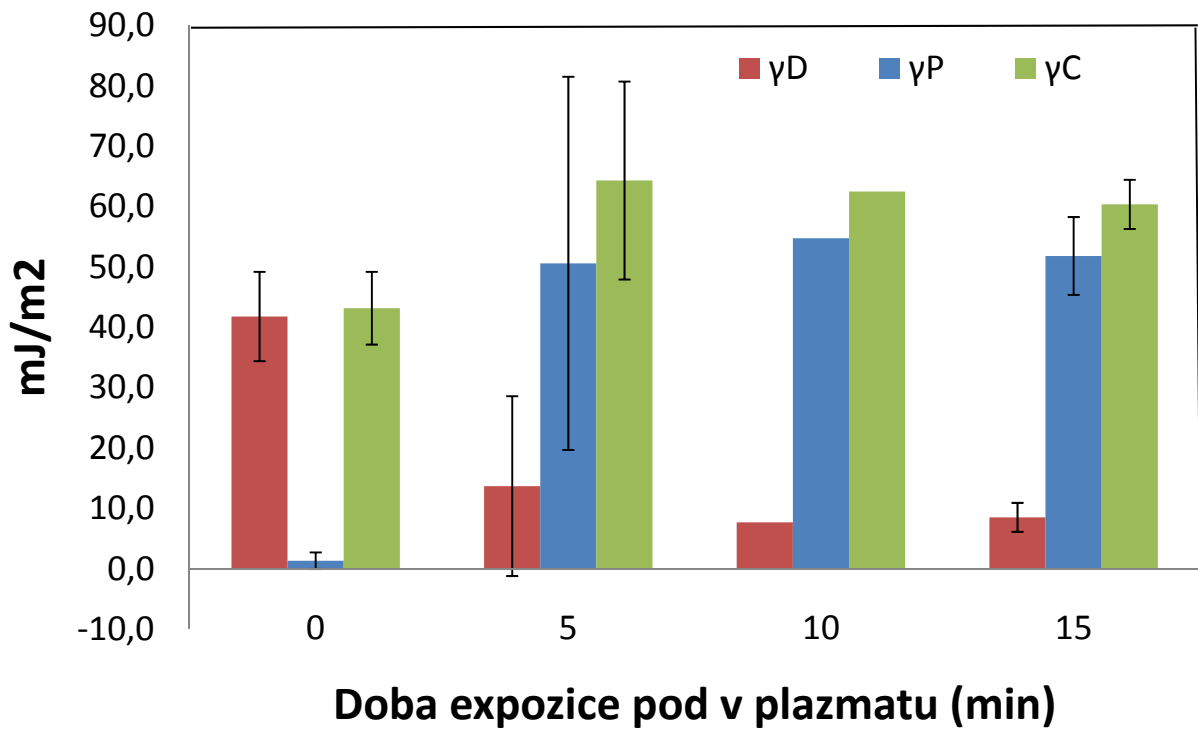
Pozn.: Povrchové energie jednotlivých kombinací kapalin a směrodatné odchylky viz příloha.



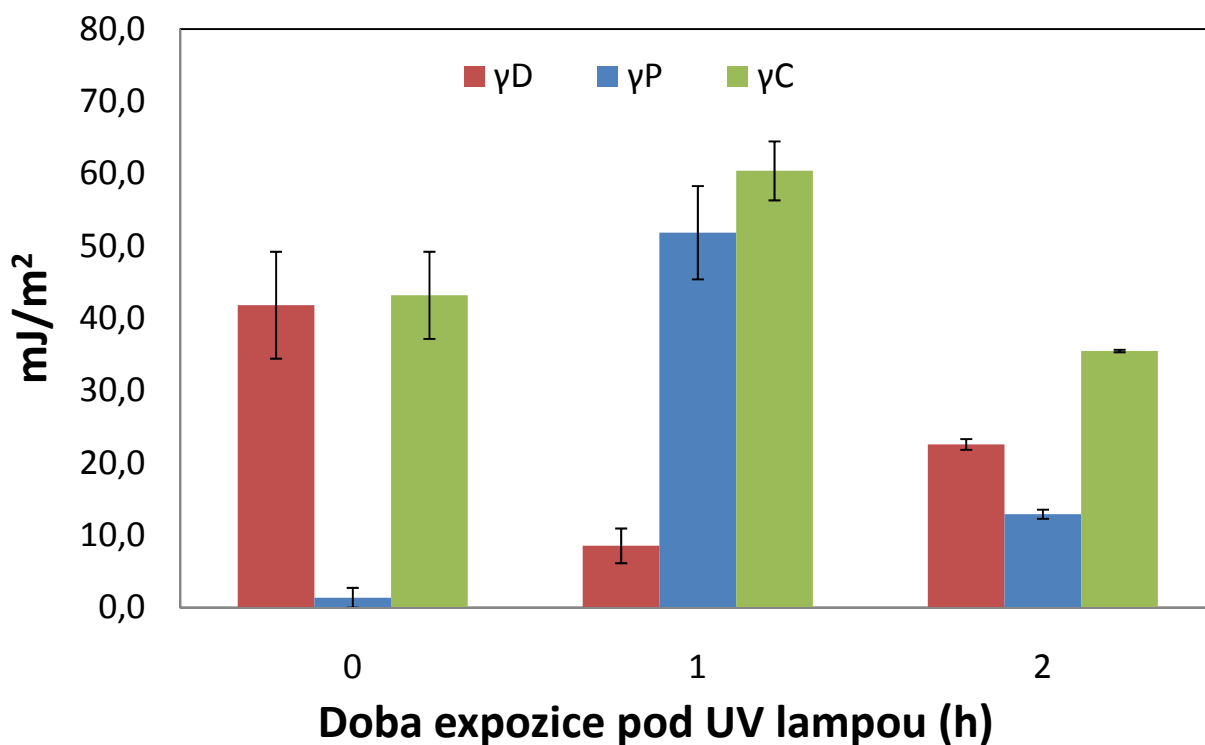
Obr. 49 Závislost úhlu smáčení na době expozice PS v plazmatu.



Obr. 50 Závislost úhlu smáčení na době expozice PS pod UV lampou.



Obr. 51 Závislost povrchové energie PS na době expozice v plazmatu.



Obr. 52 Závislost povrchové energie PS na době expozice pod UV lampou.

8.6 Infračervená spektroskopie

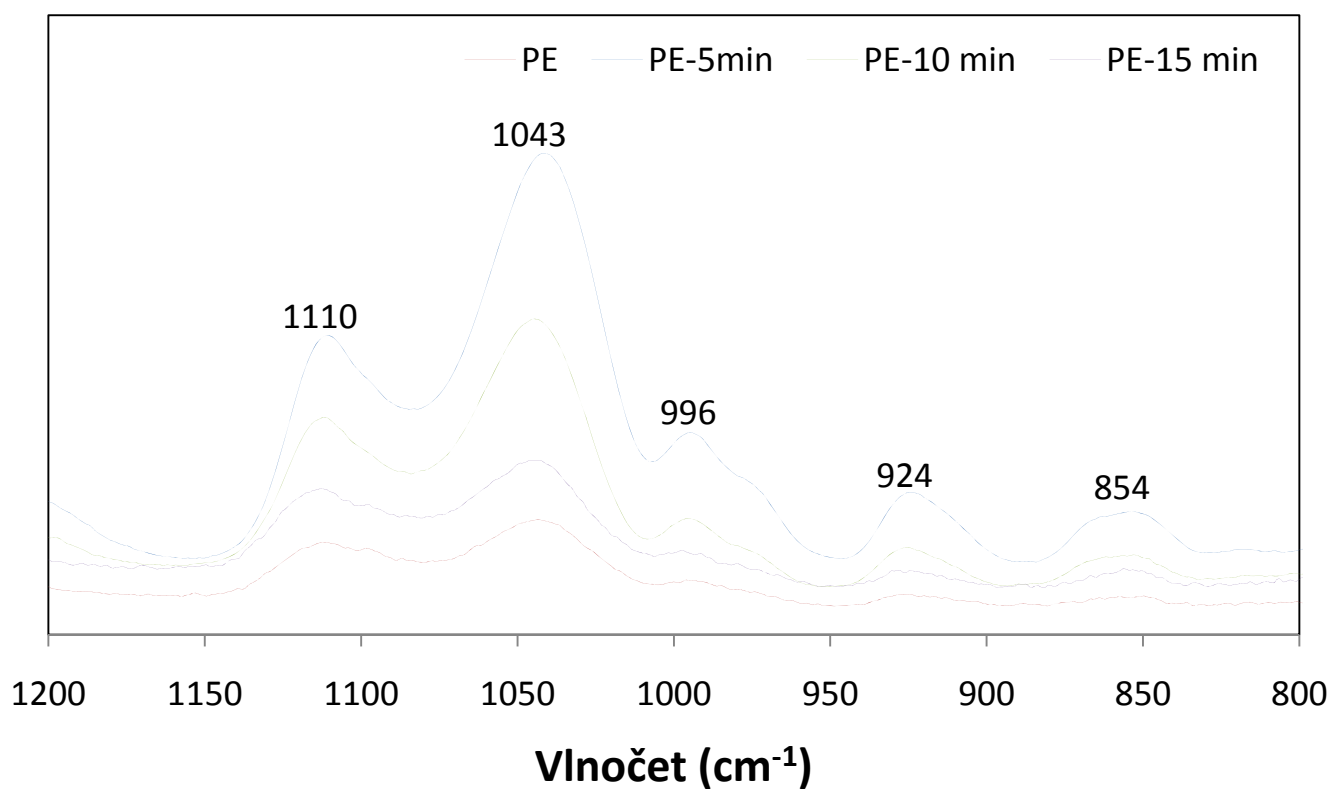
Postup měření:

Vzorky vystavené různým dobám účinku UV záření nebo plazmatu byly přiloženy na krystal v IČ spektrometru FTIR-8601PC a metodou ATR změřeny IČ spektra těchto vzorků. U vzorku PS po UV záření nebylo možné změřit IČ spektrum z důvodu špatné přiléhavosti ke krystalu.

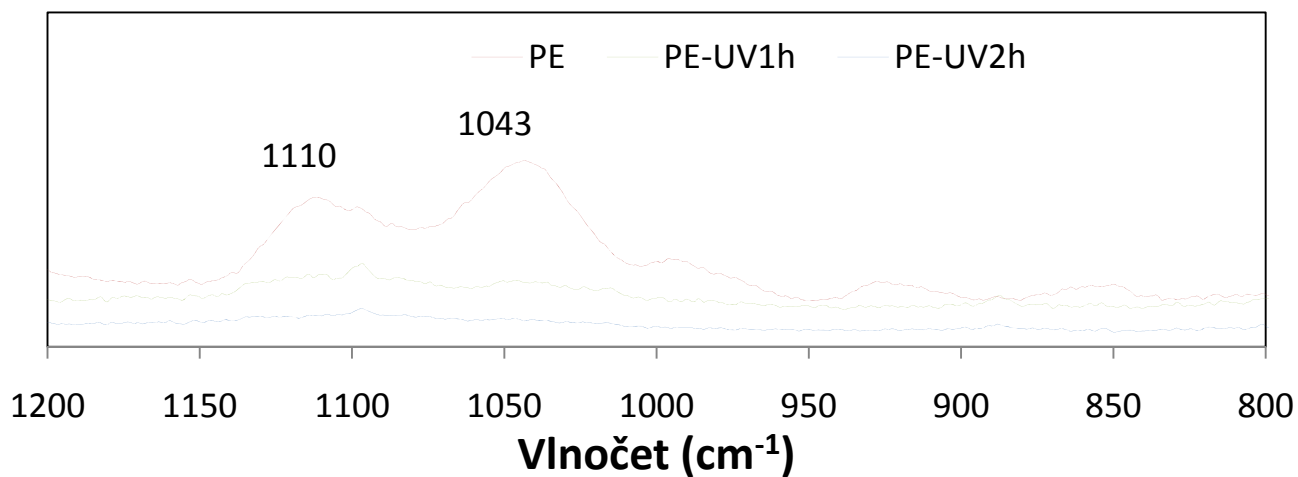
8.6.1 Polyetylen

Vyhodnocení výsledků měření:

Nárůst píku na hodnotě vlnočtu 1110 cm^{-1} odpovídá vzniku skupin sekundárních alkoholů a pík na hodnotě 1043 cm^{-1} odpovídá vzniku primárních alkoholů nebo éterů. Po 5 minutách plazmování dochází k maximálnímu růstu těchto skupin a poté dochází vlivem ablace ke snižování obsahu. Během UV záření dochází k úplnému odbourávání těchto alkoholových skupin.



Obr. 53 Detail IČ spektra PE při různých časech expozice v plazmatu.

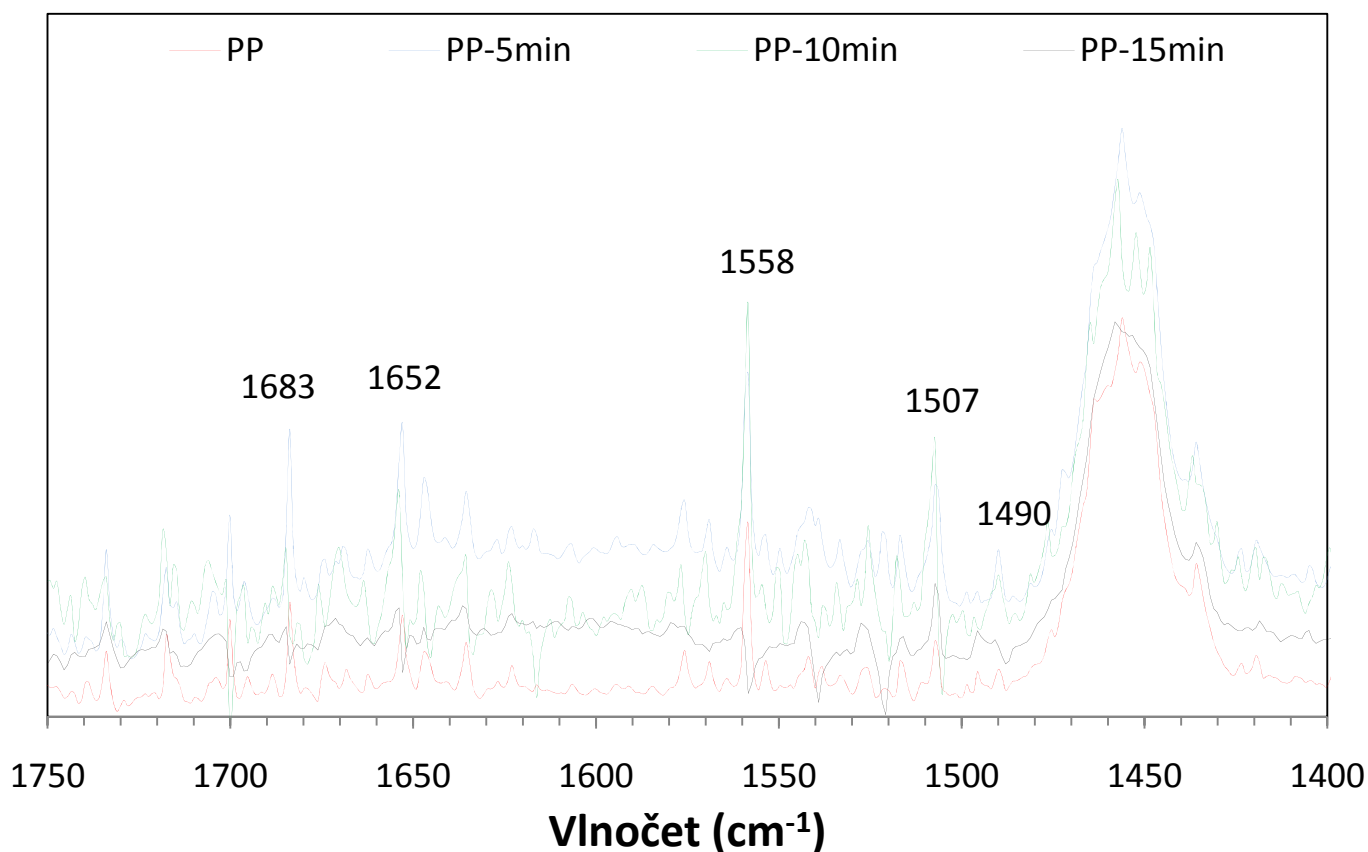


Obr. 54 Detail IČ spektra PE při různých časech expozice UV záření.

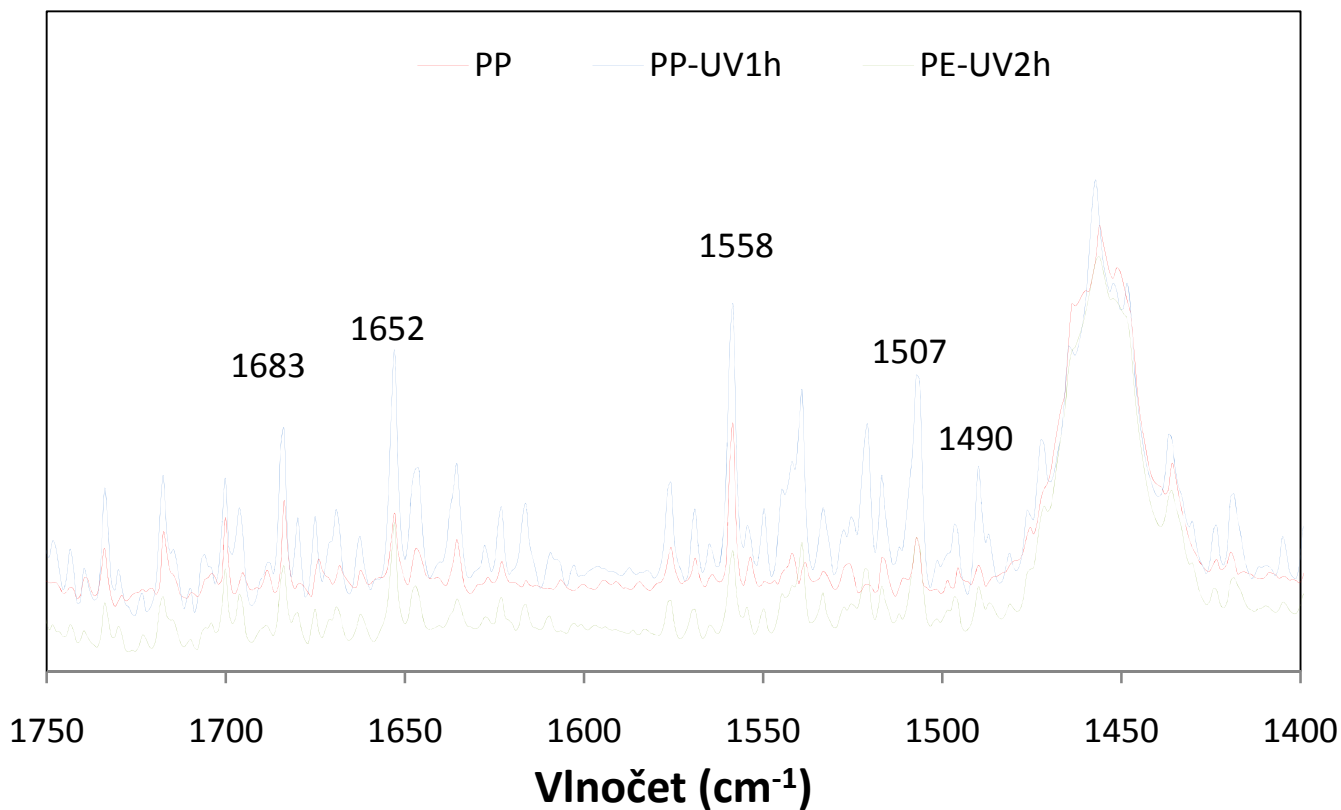
8.6.2 Polypropylen

Vyhodnocení výsledků měření:

Ze získaných spekter jsou patrné změny v oblasti vlnočtu 1683 cm^{-1} kde absorbují karboxylové skupiny. Pás při 1558 cm^{-1} je typický pro vibrace skupiny $\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{O}$. Z obrázku 55 je vidět nárůst těchto skupin během prvních 10 minut plazmování vlivem oxidace. Po 15 minutách dochází k ablaci povrchu a zničení těchto skupin[26].



Obr. 55 Detail IČ spektra PP při různých časech expozice v plazmatu.



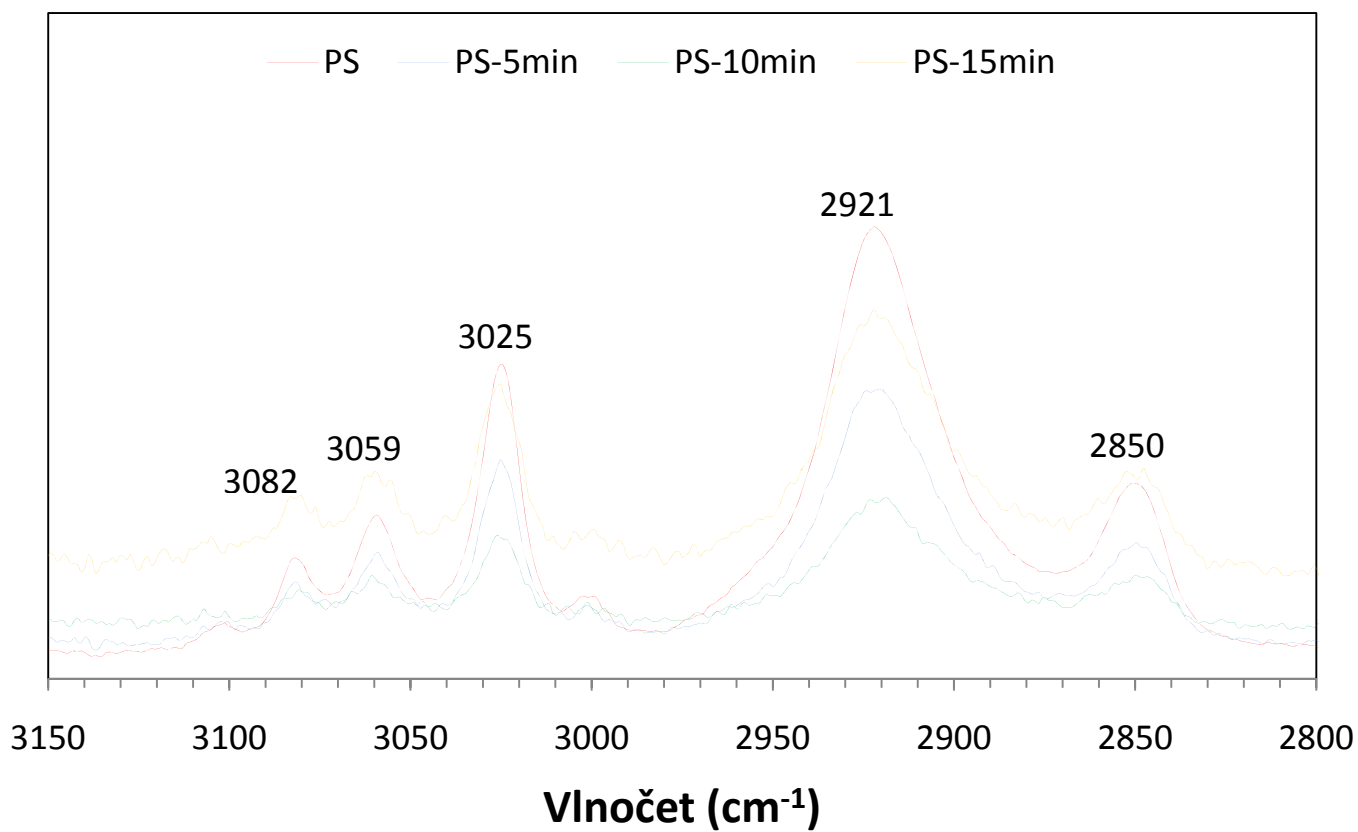
Obr. 56 Detail IČ spektra PP při různých časech ozáření UV lampou.

8.6.3 Polystyren

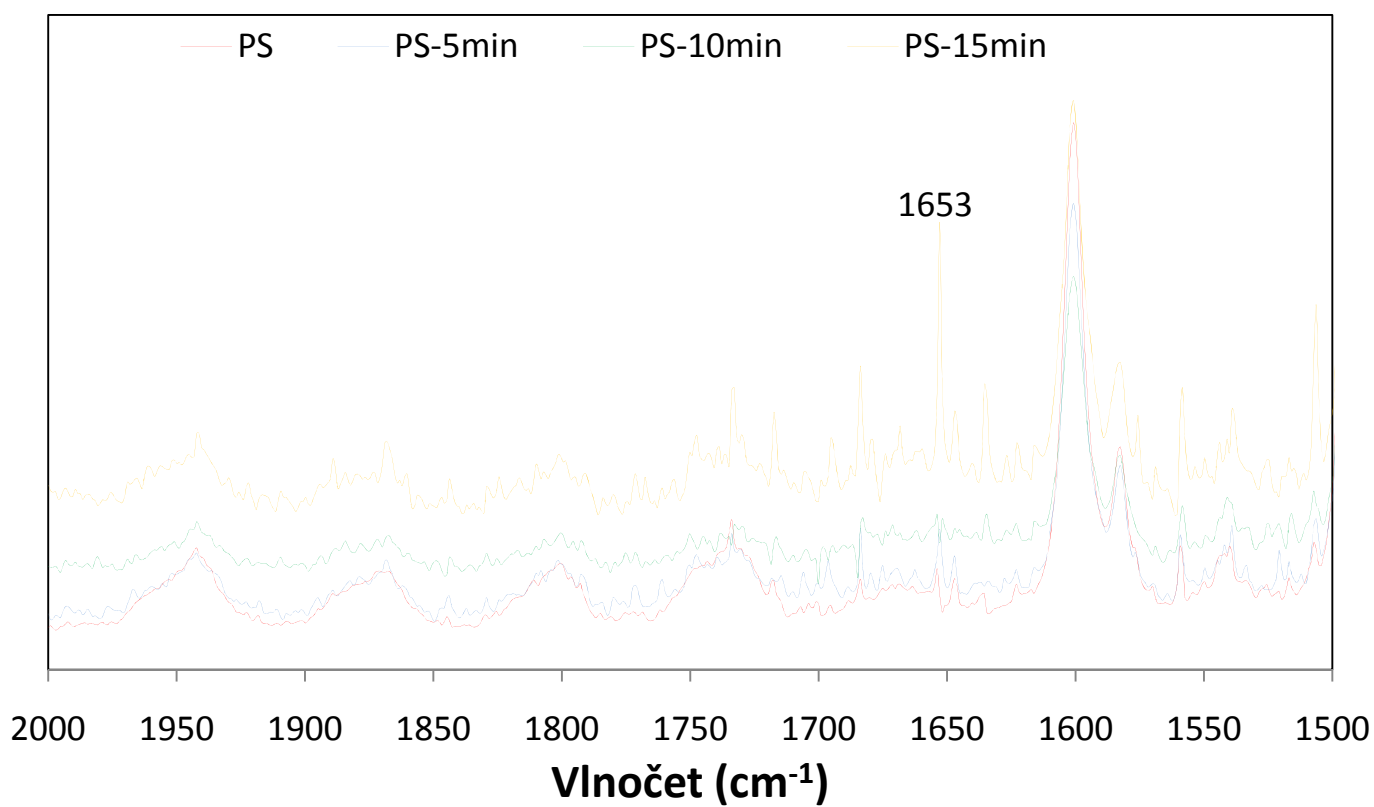
Vyhodnocení výsledků měření:

Ze získaných spekter lze pozorovat, že u PS neprobíhají tak viditelné změny jako u PE nebo u PP. Na obrázku 58 je vidět ostrý pás při 1653cm⁻¹, který ukazuje přítomnost skupiny C=O. Tento pás se ukázal až po 15 minutové expozici v plazmatu.[27]

Na obrázku 57 lze pozorovat útlum intenzit v oblasti vibrací aromatických C–H vazeb 3025-3082 cm⁻¹ což dokazuje zapojení aromatického jádra do fotooxidačních reakcí [28].



Obr. 57 Detail IČ spekter PS při různých časech expozice v plazmatu.



Obr. 58 Detail IČ spekter PS při různých časech expozice v plazmatu.

8.7 Termická analýza

Postup měření:

Ze vzorků vystavených plazmatu nebo UV VIS záření po různé časy byl vyříznut kousek o hmotnosti cca 10mg pro změření DTA a DTG na stroji DTG-60, kde se sledoval při vzrůstu teploty vzorku v porovnání s referenčním materiálem tepelné zabarvení rozkladné reakce a úbytek hmotnosti v závislosti na teplotě v atmosféře dusíku.

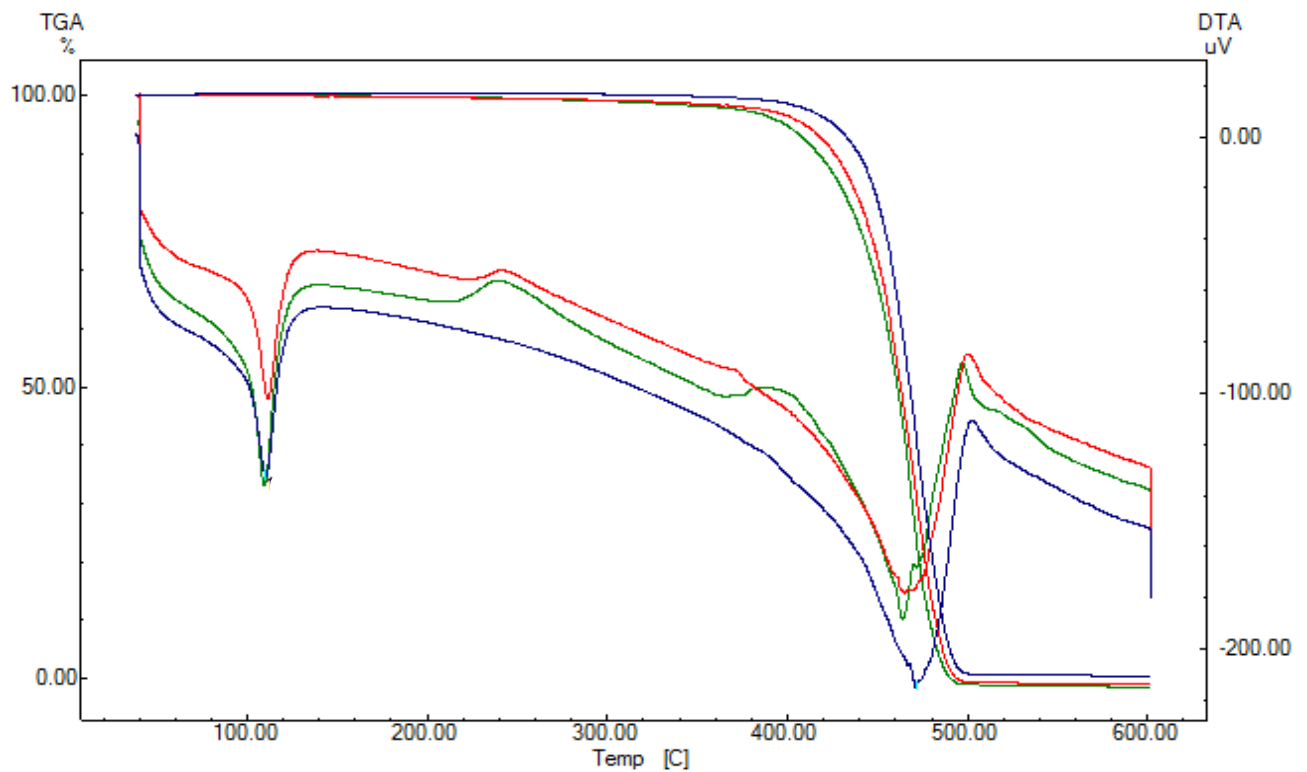
Vyhodnocení výsledků měření:

Z měření DTA a DTG vzorku PE vyplývá, že vlivem oxidačního stárnutí a degradace dochází k mírnému poklesu teploty měknutí. U plazmovaného PE došlo k termické degradaci při vyšší teplotě než u neopracovaného PE. U vzorku PE ozářeného UV VIS zářením došlo ke snížení teploty startu termické degradace z důvodu degradace UV zářením.

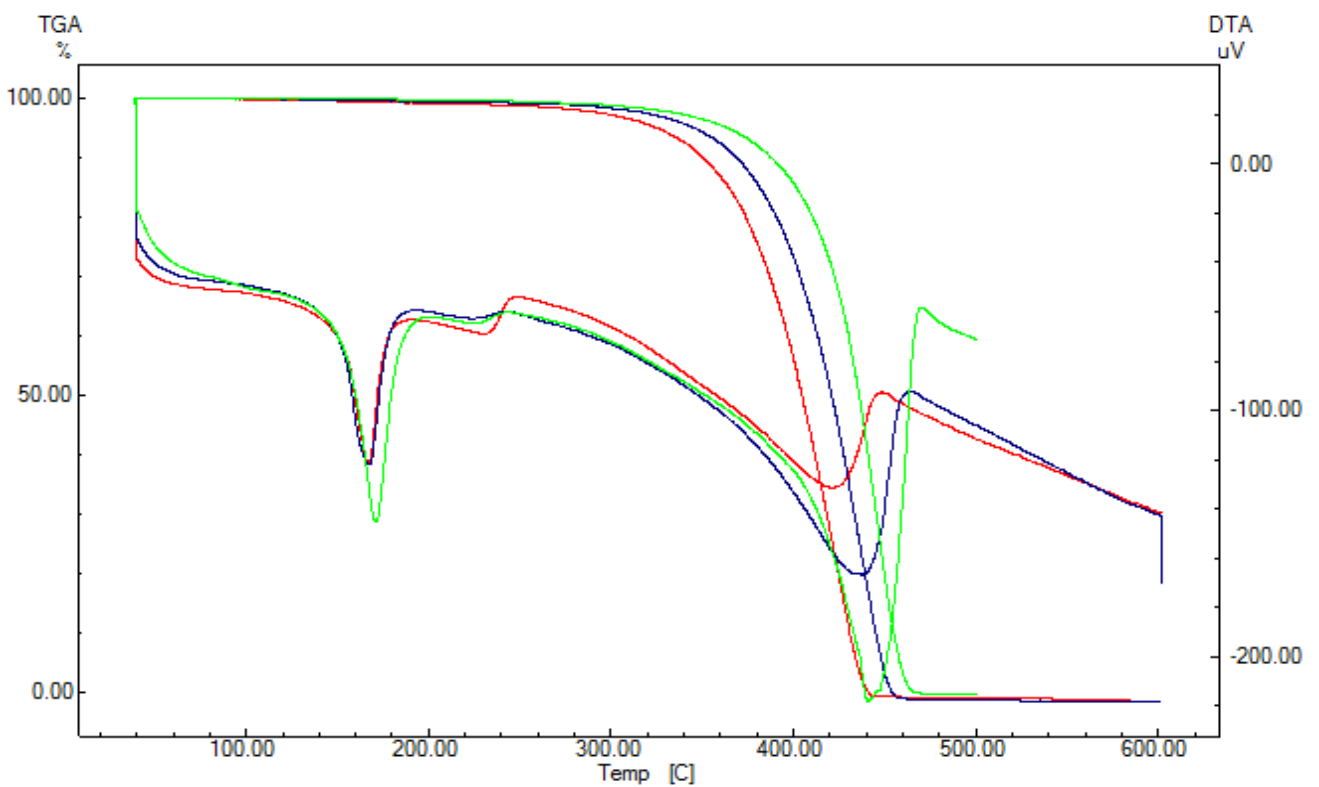
U vzorku PP dochází také k poklesu teploty měknutí po opracování plazmatem i po ozáření UV VIS lampou. U vzorku plazmovaného PP dochází k poklesu teploty termické degradace na rozdíl od PE pravděpodobně z důvodu větší reaktivnosti terciárního uhlíku v řetězci.

Tabulka 21: T_m – teplota měknutí, T_{td} – teplota termické degradace pro PE a PP neopracovaný, plazmovaný 15 min a ozařovaný UV VIS 2h

	T_m (°C)	T_{td} (°C)		T_m (°C)	T_{td} (°C)
PE	111,6	465,2	PP	170,9	440,8
PE 15 min	110,4	471,2	PP 15 min	167,0	421,6
PE UV2h	109,5	464,1	PP UV2h	167,4	437,6



Obr. 59 Graf DTA a TGA PE. — PE nepracovaný, — PE plazmovaný 15 min,
— PE ozařovaný UV lampou 2h.



Obr. 60 Graf DTA a TGA PP. — PP nepracovaný, — PP plazmovaný 15 min,
— PP ozařovaný UV lampou 2h.

ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo posoudit vliv oxidačního stárnutí na vybrané mechanické a fyzikálně-chemické vlastnosti polymerních materiálů. Oxidační stárnutí bylo provedeno v nízkoteplotním plazmovém reaktoru v atmosféře vzduchu a ozařováním UV VIS lampou.

Vzhledem k tomu, že působení plazmatu upravuje hlavně povrchovou vrstvičku materiálu a UV VIS záření nepůsobilo takovou dobu, aby došlo k výraznějším změnám v nitru průřezu materiálu, mechanické vlastnosti se měnili jen málo. Výrazné byly změny povrchových energií, zvýšení adheze při testu pevnosti lepeného spoje a změny v IČ spektrech.

U plazmovaného PE došlo ke zvýšení tažnosti, snížení tvrdosti a zvýšení houževnatosti což je způsobeno degradací povrchových molekul polymeru. Výrazný byl nárůst povrchové energie a adheze materiálu v důsledku vzniku polárních skupin na povrch materiálu v důsledku oxidačních procesů. Došlo také k mírnému zvýšení termické stability a k poklesu teploty měknutí. V případě PE ozářeného UV lampou došlo pouze ke snížení tažnosti a mírnému zvýšení maximálního napětí, což bylo způsobeno zkrěhnutím materiálu vlivem UV záření pravděpodobně v důsledku rekrystalizace povrchové vrstvičky. Povrchová energie se snížila v důsledku degradace povrchových molekul materiálu. Vlivem degradace došlo také ke snížení termické stability PE.

U plazmovaného PP došlo ke snížení modulu pružnosti a mírnému poklesu tvrdosti vlivem degradace materiálu. Výrazný byl nárůst povrchové energie a adheze materiálu v důsledku vzniku polárních skupin na povrch materiálu. U PP ozářeného UV lampou došlo k výraznějšímu poklesu modulu pružnosti, kleslo i maximální napětí a tvrdost povrchu. Změny byly výraznější než u PE, protože PP řetězec obsahuje nestabilní terciární uhlík. Povrchová energie se snížila v důsledku degradace povrchu materiálu. Z termické analýzy vyplývá, že došlo k poklesu termické stability u obou druhů opracování.

Plazmovaný PS vykazoval snížení modulu pružnosti a snížení maximálního napětí, což ale může být způsobeno vzniklými vruby při řezání na pile (proto pro přesná měření by bylo vhodné použití vodního paprsku pro přípravu zkušebních těles). U povrchové energie byl pozorován nárůst, ale adheze při lepení byla vysoká již před opracováním, takže pozorované změny není možné jednoznačně připisat na vrub účinku povrchové úpravy. V případě PS ozářeného UV lampou došlo ke snížení modulu pružnosti, snížení maximálního napětí a zvýšení tvrdosti povrchu. U povrchové energie došlo nejdříve k nárůstu a poté k prudkému poklesu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. **Lapčík L., Raab M.** *Nauka o materiálech II.* Zlín : Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2004. 80-7318-229.
2. **Doležel, B.** *Odolnost plastů a pryží.* Praha : SNTL, 1981.
3. **Mleziva J., Šňupárek J.** *Polymery- výroba, struktura, vlastnosti a použití .* Brno : Nakladatelství Sobotáles, 2000. 80-85920-72-7.
4. **Stoklasa K.** *Makromolekulární chemie II.*
5. **HA J. W., CHU K. J.** *Molecular weight distribution of syndiotactic polystyrenes prepared over different kinds of catalysts.* Materials Letters 33, 1997, str. 149-152
6. **Pavlovská, M.** *Polymorfie syndiotaktického polystyrenu.* Diplomová práce na UTB ve Zlíně , 2006.
7. **VŠCHT Koroze materiálů pro restaurátory** [cit 2010-04-14] Dostupný z www: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kad_m/html/polymerni_mat.htm
8. **Rabek, J. F.** *Mechanisms of photophysical processes and photochemical reactions in polymers.* Chivester: John Wiley and sons Ltd., 1987. 0-471-91180-1
9. **Schnabel, W.** *Polymers and light.* Weinheim : WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007. 978-3-527-31866-7.
10. **Dlabaja R.** *Plazmová modifikace materiálových vlastností.* Teze disertační práce. Zlín: UTB ve Zlíně, 2004
11. **Lehocký M., Drnovská H., Lapčíková B., Barros-Timmons A.M., Trindade T., Zembala M., Lapčík L., Jr.** *Plasma surface modification od polyetylene.* Colloids and Surfaces A:Physicochem. Eng. Aspects 222. 2003
12. **Carrino L., Moroni G., Poliny W.** *Cold plasma treatment of polypropylene surface.* Journal of Materials Processing Technology 121. 2002
13. **Guruvenket S., Rao G.M., Komath M., Raichur A.M.,** *Plasma surface modification of polystyrene and polyetylene.* Applied surface science 236. 2004
14. **Jindrová P.** *Vliv procenta talku ve směsi PP na jeho mechanické vlastnosti.* Diplomová práce, UTB ve Zlíně 2007

15. **Česká technická norma**, *Plasty- stanovení tahových vlastností – Část 1: Základní principy*, ČSN EN ISO 527-1, Srpen 1997
16. **Česká technická norma**, *Plasty- stanovení tvrdosti – Část 1: Metoda vtlačení kuličky*, ČSN EN ISO 2039-1, Duben 1998
17. **Foltýn P., Lapčík L. Jr.**, *Adhezivní spoj kompozit-kov I*. Materiálové inženýrstvo, roč.11, č.2 2004
18. **Marák M.**, *Vlastnosti lepených spojů-polymery*. Bakalářská práce, UTB ve Zlíně 2008
19. **Vlach B., Langer P.** *Zkouška rázem v ohybu*. Učební text, VUT FS Brno 2004
20. **Bartovská L., Šišková M.** *Co je co v povrchové a koloidní chemii*. [cit. 2010-04-01]. Dostupný z www: <http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_es001/motor/main.obsah.-html>.
21. **VŠCHT Infračervená spektroskopie**, [cit. 2010-04-01]. Dostupný z www: <<http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>>
22. **VŠCHT Termická analýza**, [cit 2010-04-02] Dostupný z www: <http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/fm_termicka_analyza/index.htm>
23. **Vaniček J.**, *Metody termické analýzy*. Katedra textilních materiálů, TU Liberec 2005
24. **Lapčíková B., Lapčík Jr. L., Smolka P., Dlabaja R., Hui D.** *Application of radio frequency glow discharge plasma for enhancing adhesion bonds in polymer/polymer joints*. Wiley InterScience, 2005
25. **Urban P.**, *Program pro výpočet povrchové energie a její component SECC 1.1 v LabVIEW systému (National Instruments)*. UFMI FT UTB ve Zlíně.
26. **Peterková P.**, *Modifikace povrchových vlastností polypropylenu a jeho biokompatibilizace systémy na bázi atelokolagenu*. Dizertační práce, VUT Brno 2000
27. **Meichsner J.**, *In Situ Characterisation of Polymer Surfaces and Thin Organic Films in Plasma Processing*. Contrib. plasma Phys. 39, 1999
28. **Zhang D., Dougal S. M., Yeganeh M. S.**, *Effects of UV irradiation and plasma treatment on a polystyrene surface studied by IR-visible sum frequency generation spectroscopy*. Langmuir 16, 2000

29. Coates J., *Interpretation of infrared spectra, A practical approach*. Chichester : John Wiley and sons Ltd 2000. Dostupný z www: http://infrared.als.lbl.gov/BLManual/IR_Interpretation.pdf
30. Švorčík V., Kotál V., Slepíčka P., Bláhová O., Špírková M., Sajdl P., Hnatowitz V., *Modification of surface properties of polyethylene by Ar plasma discharge*. NIM J., 2006

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ΔL	změna délky tělesa [mm]
A	absorbance
Å	$1\text{Å}=10^{-10}\text{ m}$
ABS	kopolymer akrylonitrilu butadienu a styrenu
E	modul pružnosti [MPa]
eg	etylenglykol
F	síla [N]
g, gl	glycerol
H	tvrdost vtlačením kuličky [N/mm^2]
HDPE	Vysokohustotní polyetylen
L_0	původní délka [mm]
LDPE	Nízkohustotní polyetylen
LLDPE	Lineární nízkohustotní polyetylen
M_w	střední molární hmotnost
PE	Polyetylen
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
S	plocha [m^2]
T	transmitance
T_g	teplota skelného přechodu
T_m	teplota měknutí
UV	ultra fialové
W	práce, houževnatost [J/mm^3]
γ_c	celkové povrchové napětí [mJ/m^2]

γ_d	disperzní složka povrchové energie [mJ/m ²]
γ_p	polární složka povrchové energie [mJ/m ²]
ε	poměrné prodloužení [%]
Θ	kontaktní úhel smáčení [°]
σ	napětí [MPa]
$\tilde{\nu}$	vlnočet [cm ⁻¹]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Struktura řetězce LDPE.....	12
Obr. 2 Struktura řetězce HDPE.....	12
Obr. 3 Struktura řetězce LLDPE.....	13
Obr. 4 a) izotaktický polypropylen b) syndiotaktický polypropylen.....	13
Obr. 5 Fotodegradace ABS při 30°C. Závislost rázové houževnatosti materiálu na době vystavení simulovanému přírodnímu záření (xenonová výbojka, 0,55Wm ⁻² při 340nm)[9].	22
Obr. 6 Závislost spotřeby kyslíku na době reakce.	23
Obr. 7 Obsah karbonylových a hydroxylových skupin fotodegradovaného PP v závislosti na době expozice.	24
Obr. 8: Závislost střední elektronové energie na elektronové hustotě u různých typů plazmatu.	34
Obr. 9 Příklad rfGD zdroje s kapacitní vazbou.	40
Obr. 10 Diagram tahové zkoušky.	42
Obr. 11 Průběh smykového napětí v lepeném spoji při zatížení.	44
Obr. 12 Tahový diagram: Plocha pod křivkou udává deformační práci spotřebovanou až do přetržení tělesa, je mírou houževnatosti materiálu.	45
Obr. 13 Kapka kapaliny na povrchu pevné látky [20].	46
Obr. 14 Schéma uspořádání při měření úhlu smáčení [20].	46
Obr. 15 Několika násobný odraz ATR systému.	47
Obr. 16 Trhací stroj pro tahové zkoušky Ultra-High-Precision Universal Testing Machine AG-X (Shimadzu, Japan).	49
Obr. 17 Závislost modulu pružnosti PE v tahu na době expozice v plazmatu.	51
Obr. 18 Závislost modulu pružnosti PE v tahu na době expozice pod UV zářením.	51
Obr. 19 Závislost tažnosti PE na době expozice v plazmatu.	52
Obr. 20 Závislost tažnosti na době expozice pod UV lampou.....	52
Obr. 21 Závislost modulu pružnosti PP v tahu na době expozice v plazmatu.....	54
Obr. 22 Závislost modulu pružnosti PP v tahu na době expozice pod UV zářením.....	54
Obr. 23 Závislost hodnoty maximálního napětí PP na době expozice v plazmatu.....	55
Obr. 24 Závislost hodnoty maximálního napětí PP na době expozice pod UV lampou.....	55
Obr. 25 Závislost modulu pružnosti PS v tahu na době expozice v plazmatu.....	57
Obr. 26 Závislost modulu pružnosti PS v tahu na době expozice pod UV zářením.....	57

Obr. 27 Závislost změny tvrdosti PE na době expozice v plazmatu.....	59
Obr. 28 Závislost změny tvrdosti PE na době expozice pod UV lampou.	59
Obr. 29 Závislost změny tvrdosti PP na době expozice v plazmatu.....	60
Obr. 30 Závislost změny tvrdosti PP na době ozáření UV lampou.....	60
Obr. 31 Závislost změny tvrdosti PS na době expozice v plazmatu.....	61
Obr. 32 Závislost změny tvrdosti PS na době expozice pod UV lampou.....	61
Obr. 33 Vliv plazmování a UV záření na houževnatost PE. (PE-neopracovaný, PE-15 vzorek plazmovaný 15 min, PE-2 vzorek ozařovaný 2h UV lampou).....	63
Obr. 34 Vliv plazmování a UV záření na houževnatost PP. (PP-neopracovaný, PP-15 vzorek plazmovaný 15 min, PP-2 vzorek ozařovaný UV lampou 2h).....	63
Obr. 35 Vliv plazmování a UV záření na houževnatost PS. (PS-neopracovaný, PS-15 vzorek plazmovaný 15 min, PS-2 vzorek ozařovaný UV lampou 2h).....	64
Obr. 36 Závislost maximální zátěže na době expozice PE ve vzdušném plazmatu.	65
Obr. 37 Závislost maximální zátěže na době expozice PP ve vzdušném plazmatu.....	66
Obr. 38 Závislost maximální zátěže na době expozice PS ve vzdušném plazmatu.....	67
Obr. 39 Lom na obou stranách lepeného spoje u PS.	67
Obr. 40 See systém – zařízení pro měření kontaktního úhlu sedící kapky.....	68
Obr. 41 Závislost úhlu smáčení na době expozice PE v plazmatu.	69
Obr. 42 Závislost úhlu smáčení na době expozice PE pod UV lampou.	70
Obr. 43 Závislost povrchové energie PE na době expozice v plazmatu.....	70
Obr. 44 Závislost povrchové energie PE na době expozice pod UV lampou.....	71
Obr. 45 Závislost úhlu smáčení na době expozice PP v plazmatu.	72
Obr. 46 Závislost úhlu smáčení na době expozice PP pod UV lampou.	73
Obr. 47 Závislost povrchové energie PP na době expozice v plazmatu.	73
Obr. 48 Závislost povrchové energie PP na době expozice pod UV lampou.....	74
Obr. 49 Závislost úhlu smáčení na době expozice PS v plazmatu.	75
Obr. 50 Závislost úhlu smáčení na době expozice PS pod UV lampou.	76
Obr. 51 Závislost povrchové energie PS na době expozice v plazmatu.	76
Obr. 52 Závislost povrchové energie PS na době expozice pod UV lampou.....	77
Obr. 53 Detail IČ spektra PE při různých časech expozice v plazmatu.	78
Obr. 54 Detail IČ spektra PE při různých časech expozice UV záření.	78
Obr. 55 Detail IČ spektra PP při různých časech expozice v plazmatu.....	79
Obr. 56 Detail IČ spektra PP při různých časech ozáření UV lampou.....	80

Obr. 57 Detail IČ spekter PS při různých časech expozice v plazmatu.....	81
Obr. 58 Detail IČ spekter PS při různých časech expozice v plazmatu.....	81
Obr. 59 Graf DTA a TGA PE. — PE neopracovaný, — PE plazmovaný 15 min, — PE ozařovaný UV lampou 2h.....	83
Obr. 60 Graf DTA a TGA PP. — PP neopracovaný, — PP plazmovaný 15 min, — PP ozařovaný UV lampou 2h.....	83

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1: Vlastnosti a struktura různě taktických PS [5]	15
Tabulka 2: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PE pro různé časy plazmatického opracování.....	50
Tabulka 3: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PE pro různé časy ozáření UV lampou.	50
Tabulka 4: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PP pro různé časy plazmatického opracování.....	53
Tabulka 5: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PP pro různé časy ozáření UV lampou.	53
Tabulka 6: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PS pro různé časy plazmatického opracování.....	56
Tabulka 7: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PS pro různé časy ozáření UV lampou.	56
Tabulka 8: Sumární výsledky měření tvrdosti vzorku PE pro různé časy plazmatického opracování a ozáření UV lampou.....	58
Tabulka 9: Sumární výsledky měření tvrdosti vzorku PP pro různé časy plazmatického opracování a ozáření UV lampou.....	58
Tabulka 10: Sumární výsledky měření tvrdosti vzorku PS pro různé časy plazmatického opracování a ozáření UV lampou.....	58
Tabulka 11: Sumární výsledky měření houževnatosti vzorků PE, PP a PS. (PE,PP,PS-neopracované, PE-P15,PP-P15,PS-P15 – vzorky exponované 15 minut v plazmatu, PE-UV2,PP-UV2,PS-UV2 – vzorky ozařované 2 hodiny pod UV lampou).....	62
Tabulka 12: Sumární výsledky měření pevnosti lepeného spoje pro PE v závislosti na době expozice v plazmatu.	65
Tabulka 13: Sumární výsledky měření pevnosti lepeného spoje PP v závislosti na době expozice v plazmatu.	66
Tabulka 14: Sumární výsledky měření pevnosti lepeného spoje PS v závislosti na době expozice v plazmatu.	67
Tabulka 15: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PE pro různé časy opracování plazmatem.	69

Tabulka 16: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PE pro různé časy ozáření UV lampou.	69
Tabulka 17: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PP pro různé časy opracování plazmatem.	72
Tabulka 18: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PP pro různé časy ozáření UV lampou.	72
Tabulka 19: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PS pro různé časy opracování plazmatem.	75
Tabulka 20: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PS pro různé časy ozáření UV lampou.	75
Tabulka 21: T_m – teplota měknutí, T_{td} – teplota termické degradace pro PE a PP neopracovaný, plazmovaný 15 min a ozařovaný UV VIS 2h	82

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: FTIR PE v různých časech opracování plazmatem

Příloha P II: FTIR PE v různých časech ozáření UV lampou

Příloha P III: FTIR PP v různých časech opracování plazmatem

Příloha P IV: FTIR PP v různých časech ozáření UV lampou

Příloha P V: FTIR PS v různých časech opracování plazmatem

Příloha P VI: Směrodatné odchyly pro zkoušku tahem

Příloha P VII: Směrodatné odchyly pro tvrdost

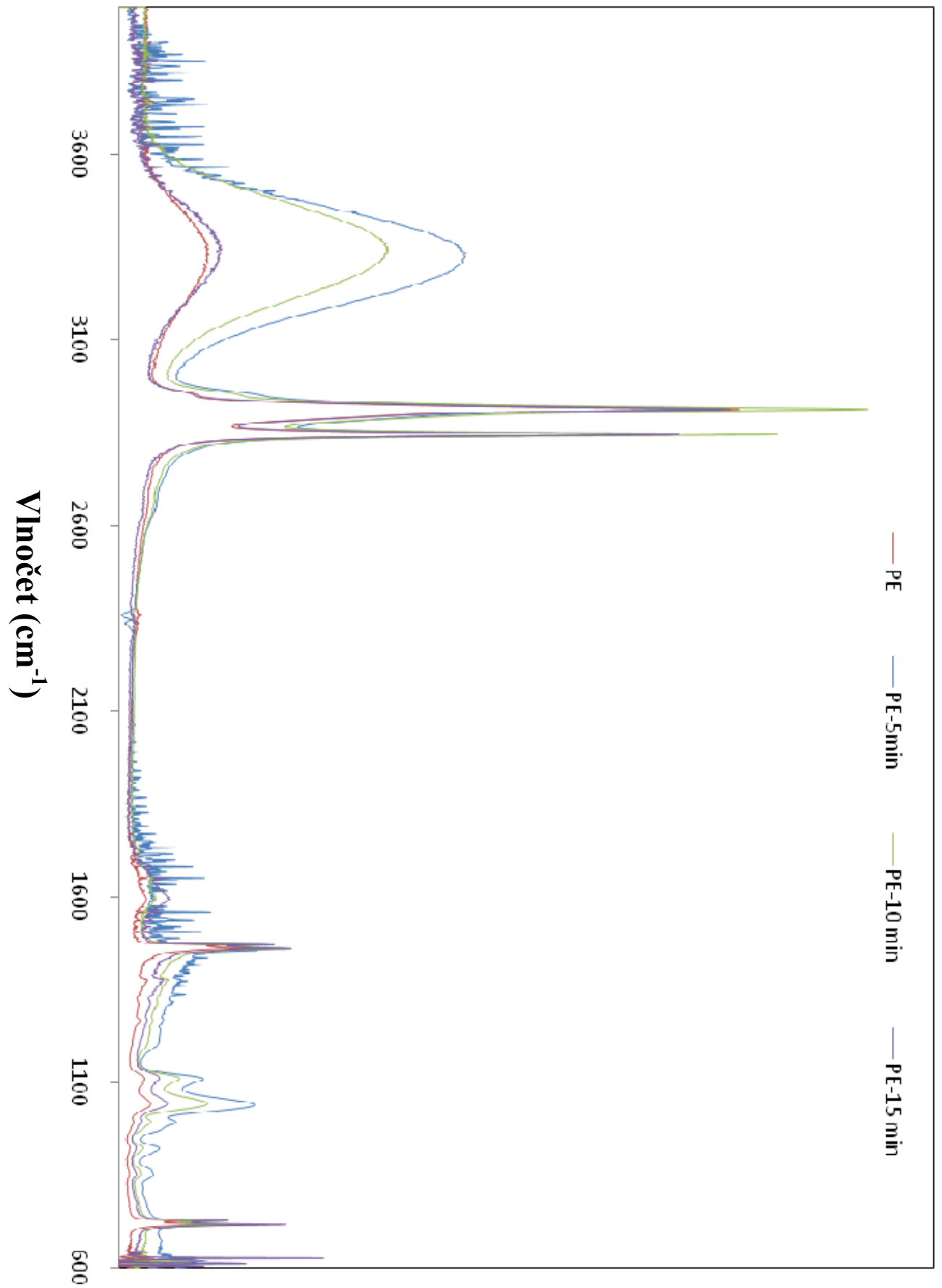
Příloha P VIII: Směrodatné odchyly pro houževnatost

Příloha P IX: Směrodatné odchyly pro pevnost lepeného spoje

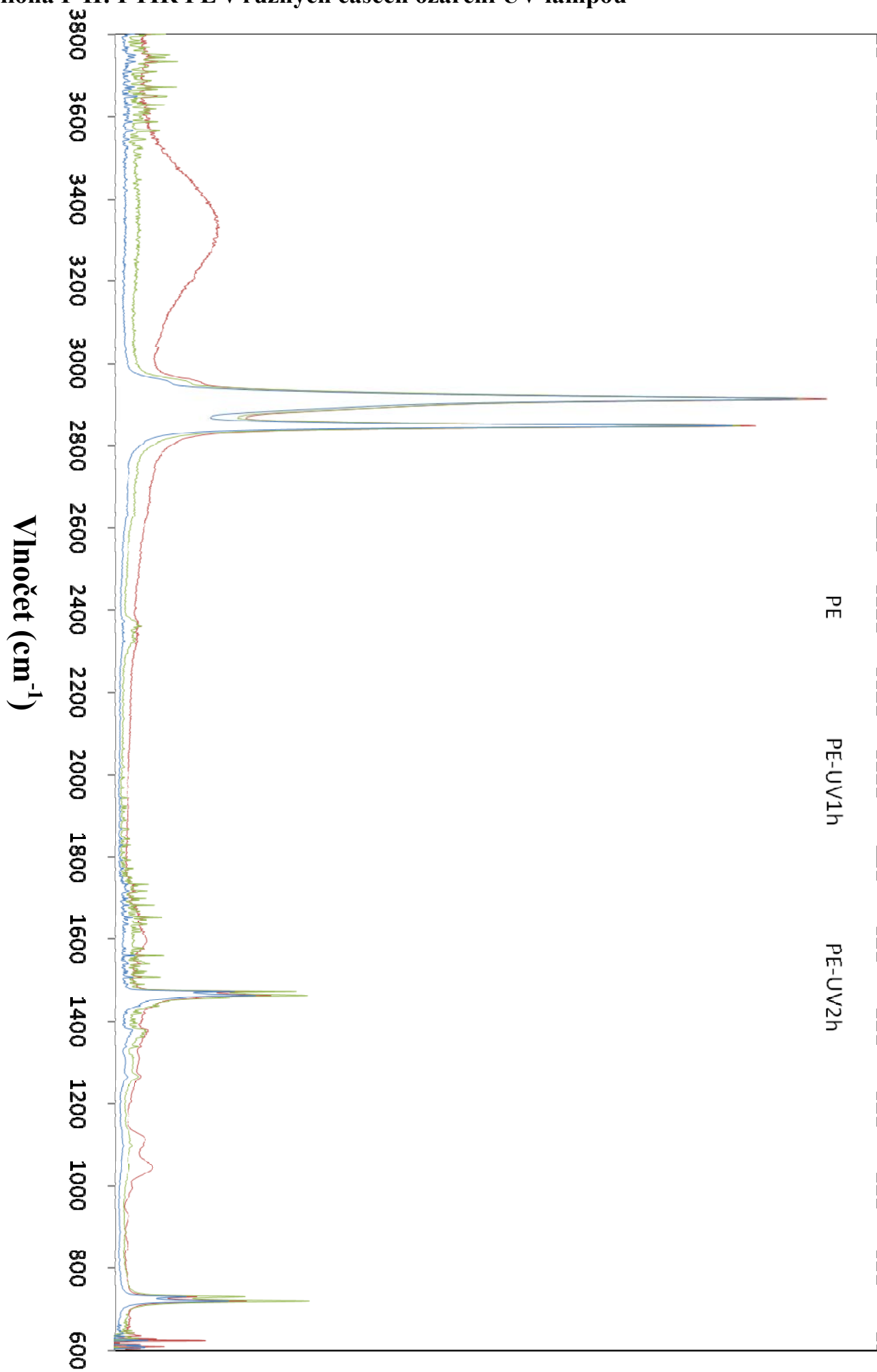
Příloha P X: Směrodatné odchyly pro kontaktní úhly kapalin

Příloha P XI: Vypočtené povrchové energie pro různé kombinace kapalin

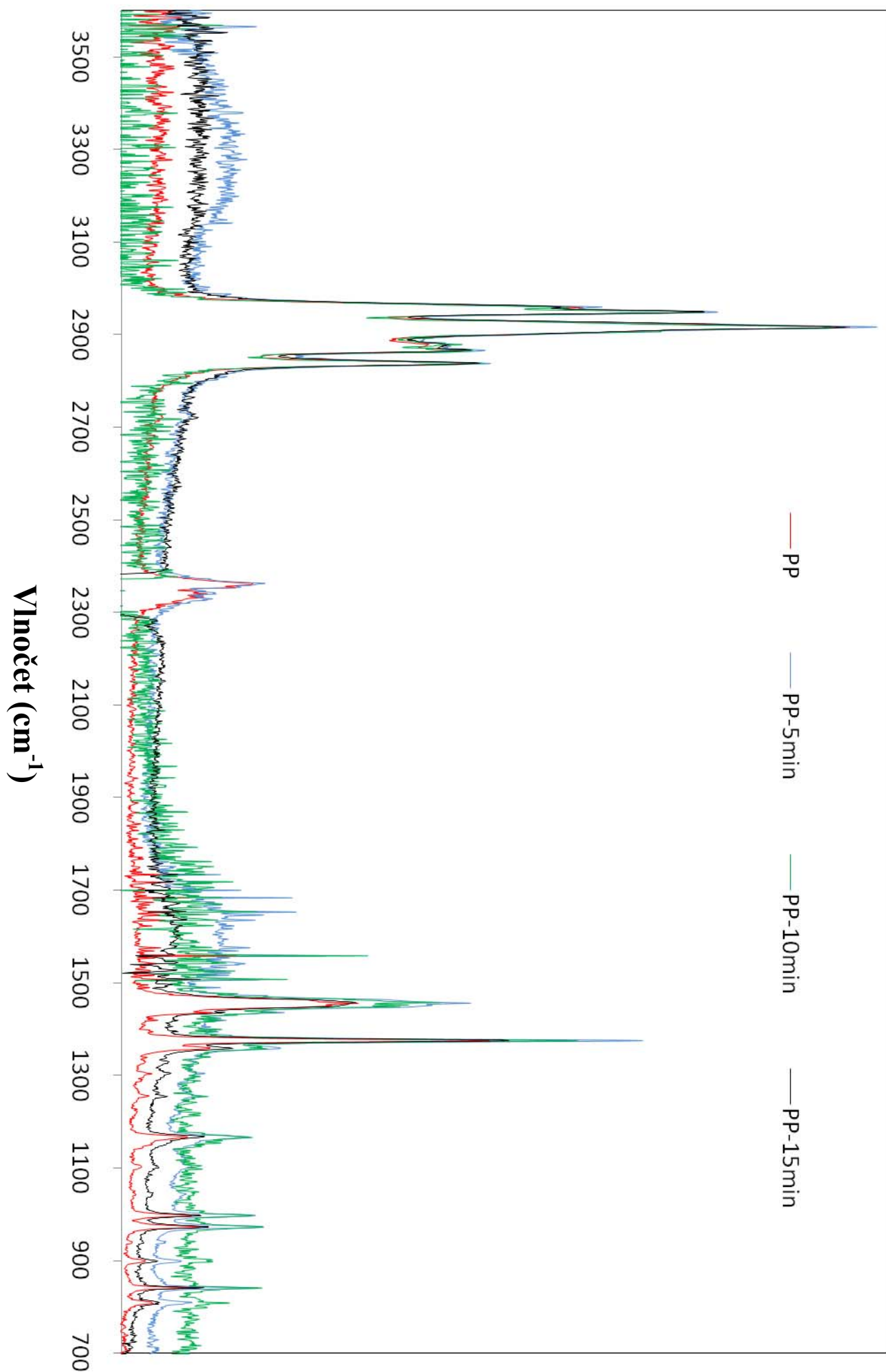
Příloha P I: FTIR PE v různých časech opracování plazmatem



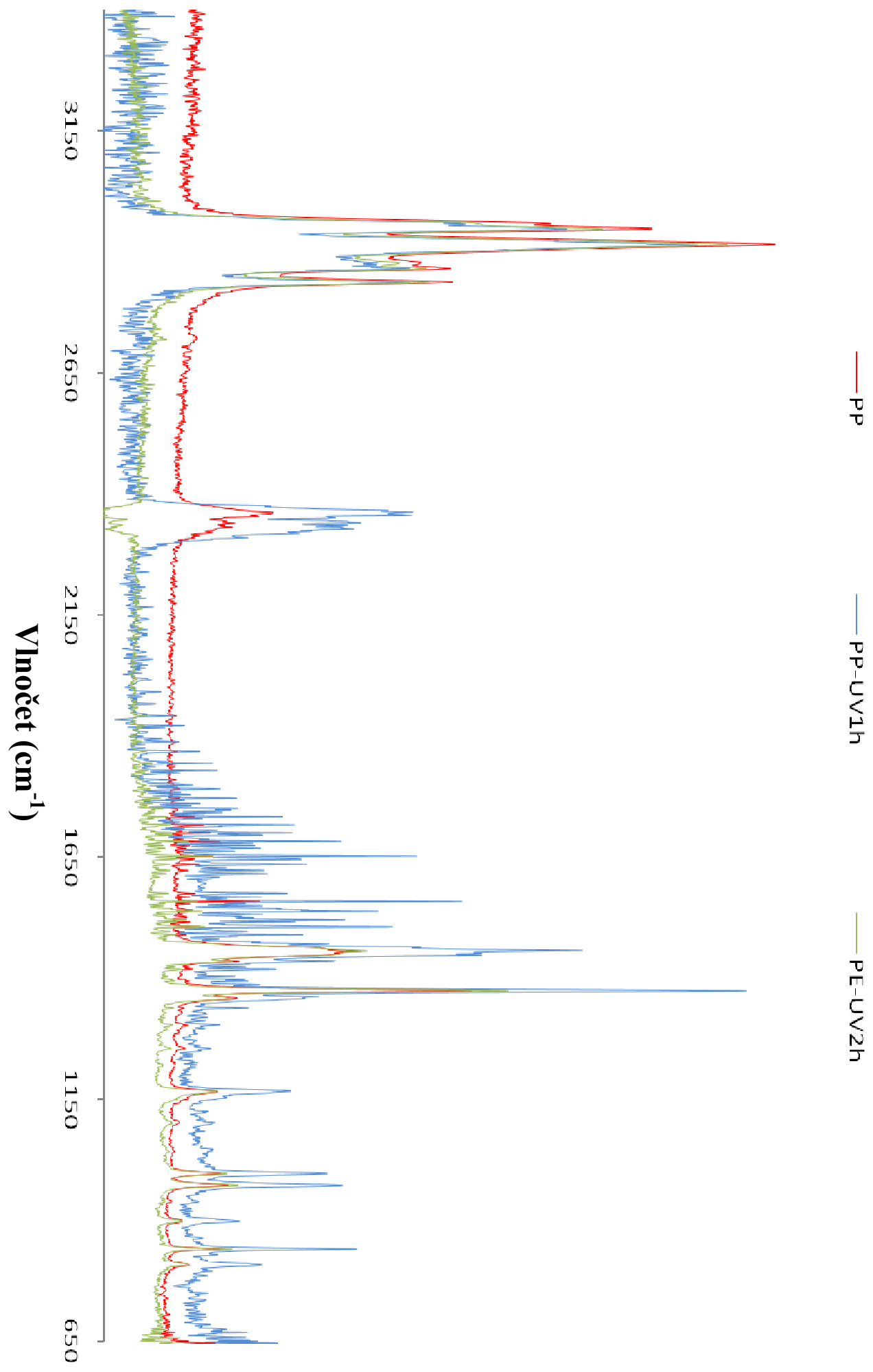
Příloha P II: FTIR PE v různých časech ozáření UV lampou



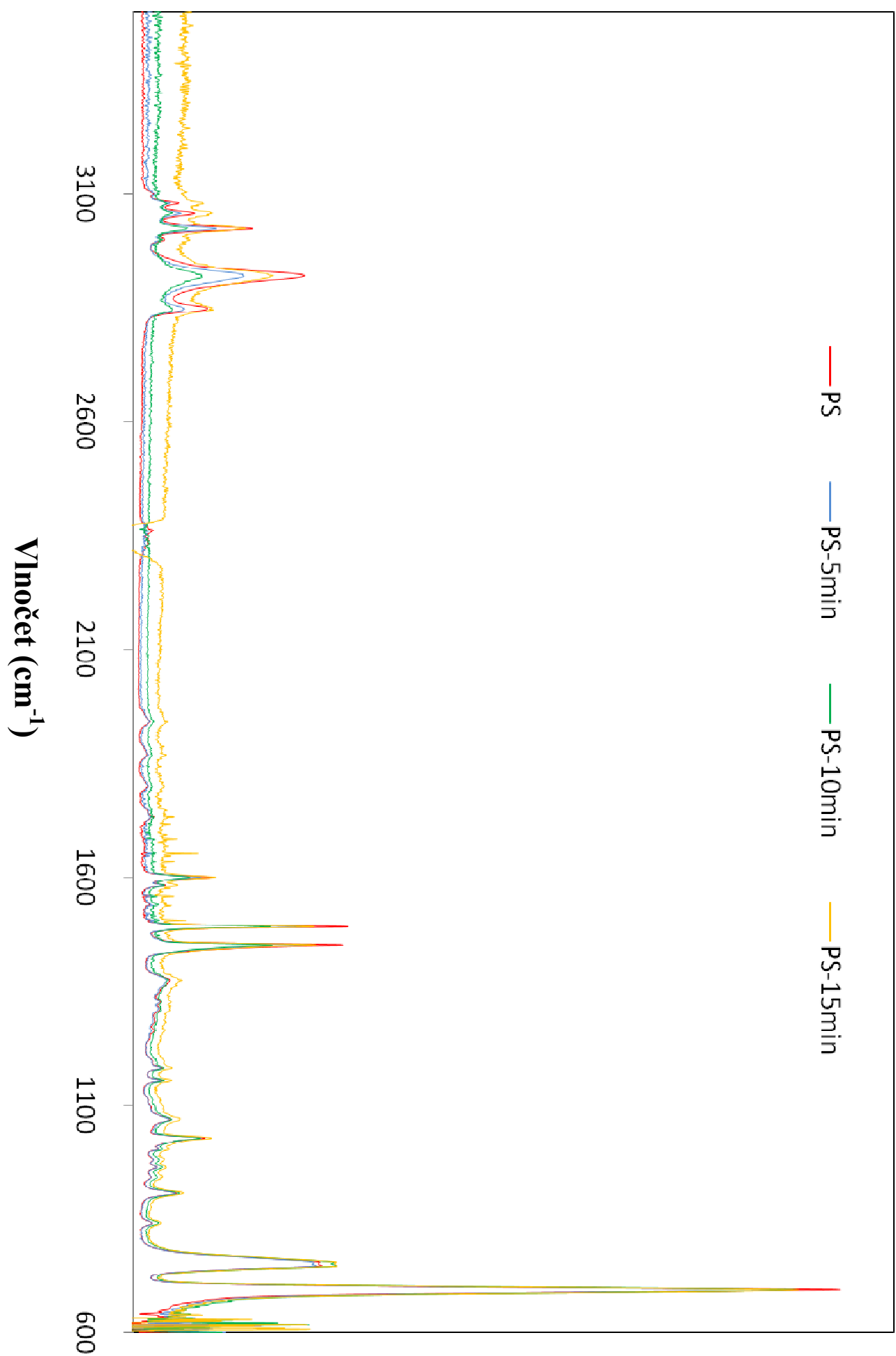
Příloha P III: FTIR PP v různých časech opracování plazmatem



Příloha P IV: FTIR PP v různých časech ozáření UV lampou



Příloha P V: FTIR PS v různých časech opracování plazmatem



PŘÍLOHA P VI: SMĚRODATNÉ ODCHYLKY PRO ZKOUŠKU TAHEM

Doplněk tabulky 2: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PE pro různé časy plazmatického opracování.

Doba oplazmování (min)	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ε (%)
0	10	0,2	9
5	13	0,7	19
10	4	0,6	10
15	16	0,5	11

Doplněk tabulky 3: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PE pro různé časy ozáření UV lampou.

Doba ozáření UV lampou (h)	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ε (%)
0	10	0,2	9
1	21	0,8	19
2	7	0,8	21

Doplněk tabulky 4: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PP pro různé časy plazmatického opracování.

Doba oplazmování (min)	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ε (%)
0	26	0,6	0,9
5	64	1,3	0,4
10	33	0,3	0,4
15	97	0,8	0,6

Doplněk tabulky 5: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PP pro různé časy ozáření UV lampou.

Doba ozáření UV lampou (h)	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ε (%)
0	26	0,6	0,9
1	81	0,6	0,6
2	124	1,0	0,7

Doplněk tabulky 6: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PS pro různé časy plazmatického opracování.

Doba oplazmování (min)	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ε (%)
0	92	0,9	0,4
5	127	1,4	0,5
10	32	5,1	0,7
15	189	2,6	0,7

Doplněk tabulky 7: Sumární výsledky měření pevnosti v tahu vzorku PS pro různé časy ozáření UV lampou.

Doba ozáření UV lampou (h)	E (MPa)	σ_{\max} (MPa)	ε (%)
0	92	0,9	0,4
1	98	4,6	0,5
2	72	2,2	0,3

PŘÍLOHA P VII: SMĚRODATNÉ ODCHYLKY PRO TVRDOT

Doplněk tabulky 8: Sumární výsledky měření tvrdosti vzorku PE pro různé časy plazmatického opracování a ozáření UV lampou.

PE	Plazma (min)				UV lampa (h)	
t (min, h)	0	5	10	15	1	2
H (N.mm ²)	0,11	0,16	0,16	0,18	0,07	0,15

Doplněk tabulky 9: Sumární výsledky měření tvrdosti vzorku PP pro různé časy plazmatického opracování a ozáření UV lampou.

PP	Plazma (min)				UV lampa (h)	
t (min, h)	0	5	10	15	1	2
H (N.mm ²)	1,0	0,4	1,2	1,6	1,4	0,5

Doplněk tabulky 10: Sumární výsledky měření tvrdosti vzorku PS pro různé časy plazmatického opracování a ozáření UV lampou.

PS	Plazma (min)				UV lampa (h)	
t (min, h)	0	5	10	15	1	2
H (N.mm ²)	1,4	2,0	3,3	3,8	2,7	1,3

PŘÍLOHA P VIII: SMĚRODATNÉ ODCHYLKY PRO HOUŽEVNATOST

**Doplněk tabulky 11: Sumární výsledky měření houževnatosti vzorků PE, PP a PS.
(PE,PP,PS-neopracované, PE-P15,PP-P15,PS-P15 – vzorky exponované 15 minut
v plazmatu, PE-UV2,PP-UV2,PS-UV2 – vzorky ozařované 2 hodiny pod UV lampou)**

	W (J/mm ³)		W (J/mm ³)		W (J/mm ³)
PE	98	PP	35	PS	10,4
PE-P15	53	PP-P15	26	PS-P15	7,8
PE-UV2	345	PP-UV2	28	PS-UV2	0,8

PŘÍLOHA P IX: SMĚRODATNÉ ODCHYLKY PRO PEVNOST LEPENÉHO SPOJE

**Doplněk tabulky 12: Sumární výsledky měření pevnosti lepeného spoje pro PE
v závislosti na době expozice v plazmatu.**

t (min)	0	5	10	15
F (N)	3	4	5	25

**Doplněk tabulky 13: Sumární výsledky měření pevnosti lepeného spoje PP v závislosti
na době expozice v plazmatu.**

t (min)	0	5	10	15
F (N)	0	22	15	14

**Doplněk tabulky 14: Sumární výsledky měření pevnosti lepeného spoje PS v závislosti
na době expozice v plazmatu.**

t (min)	0	5	10	15
F (N)	44	35	17	32

PŘÍLOHA P X: SMĚRODATNÉ ODCHYLKY PRO KONTAKTNÍ ÚHLÝ KAPALIN

Doplněk tabulky 15: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PE pro různé časy opracování plazmatem.

t(min)	Θ vody	Θ eg	Θ gl
0	4	2	2
5	2	5	4
10	5	1	5
15	3	1	4

Doplněk tabulky 16: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PE pro různé časy ozáření UV lampou.

t(h)	Θ vody	Θ eg	Θ gl
0	4	2	2
1	4	4	2
2	5	4	2

Doplněk tabulky 17: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PP pro různé časy opracování plazmatem.

t(min)	Θ vody	Θ eg	Θ gl
0	5	2	9
5	3	1	3
10	3	2	2
15	3	5	3

Doplněk tabulky 18: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PP pro různé časy ozáření UV lampou.

t(h)	Θ vody	Θ eg	Θ gl
0	5	2	9
1	9	2	4
2	1	5	3

Doplněk tabulky 19: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PS pro různé časy opracování plazmatem.

t(min)	Θ vody	Θ eg	Θ gl
0	6	2	4
5	5	3	3
10	2	2	4
15	1	3	3

Doplňěk tabulky 20: Sumární výsledky měření kontaktních úhlů a povrchových energií PS pro různé časy ozáření UV lampou.

t(h)	Θ vody	Θ eg	Θ gl
0	6	2	4
1	8	1	6
2	4	2	2

PŘÍLOHA P XI: VYPOČTENÉ POVRCHOVÉ ENERGIE PRO RŮZNÉ KOMBINACE KAPALIN

PE v čase 0

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	19,48	56,17	0,01	25,2	23,3
γ_P	7,05	0,41	74,53	27,3	33,5
γ_C	26,53	56,58	74,54	52,6	19,8

PE po 5 min expozice v plazmatu

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	12,56			12,6	0,0
γ_P	39,14			39,1	0,0
γ_C	51,7			51,7	0,0

PE po 10 min expozice v plazmatu

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	5,67		66,05	35,9	30,2
γ_P	63,97		0	32,0	32,0
γ_C	69,64		66,05	67,8	1,8

PE po 15 min expozice v plazmatu

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	5,36		40,2	22,8	17,4
γ_P	60,98		5,02	33,0	28,0
γ_C	66,34		45,22	55,8	10,6

PE po 1h ozařování pod UV lampou

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	13,68	27,45	2,37	14,5	10,3
γ_P	16,68	9,46	50,02	25,4	17,7
γ_C	30,36	36,91	52,39	39,9	9,2

PE po 2h ozařování pod UV lampou

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	19,22	19,8	18,41	19,1	0,6
γ_P	4,59	4,41	5,16	4,7	0,3
γ_C	23,81	24,21	23,57	23,9	0,3

PP v čase 0

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	13,68	12,38	15,62	13,9	1,3
γ_P	17,38	18,38	14,58	16,8	1,6
γ_C	31,06	30,76	30,2	30,7	0,4

PP po 5 min expozice v plazmatu

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	31,38	2,84		17,1	14,3
γ_P	8,55	30,08		19,3	10,8
γ_C	39,93	32,92		36,4	3,5

PP po 10 min expozice v plazmatu

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	34,58	7,91		21,2	13,3
γ_P	7,06	21,74		14,4	7,3
γ_C	41,64	29,65		35,6	6,0

PP po 15 min expozice v plazmatu

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	42,42	11,15		26,8	15,6
γ_P	2,97	14,43		8,7	5,7
γ_C	45,39	25,58		35,5	9,9

PP po 1h ozařování pod UV lampou

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	34,28	7,88		21,1	13,2
γ_P	1,61	10,64		6,1	4,5
γ_C	35,89	18,52		27,2	8,7

PP po 2h ozařování pod UV lampou

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	28,96	11,34		20,2	8,8
γ_P	1,29	6,01		3,7	2,4
γ_C	30,25	17,35		23,8	6,5

PS v čase 0

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	49,22		34,43	41,8	7,4
γ_P	0		2,74	1,4	1,4
γ_C	49,22		37,17	43,2	6,0

PS po 5 min expozice v plazmatu

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	6,66	0,06	34,45	13,7	14,9
γ_P	58,3	84,07	9,51	50,6	30,9
γ_C	64,96	84,13	43,96	64,4	16,4

PS po 10 min expozice v plazmatu

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	7,73			7,7	0,0
γ_P	54,8			54,8	0,0
γ_C	62,53			62,5	0,0

PS po 15 min expozice v plazmatu

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	8,06	5,88	11,7	8,5	2,4
γ_P	54,23	58,29	43,04	51,9	6,4
γ_C	62,29	64,17	54,74	60,4	4,1

PS po 1h ozařování pod UV lampou

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	8,06	5,88	11,7	8,5	2,4
γ_P	54,23	58,29	43,04	51,9	6,4
γ_C	62,29	64,17	54,74	60,4	4,1

PS po 2h ozařování pod UV lampou

	v+eg	v+g	eg+g	Průměr	Smoch
γ_D	22,66	23,43	21,62	22,6	0,7
γ_P	12,67	12,3	13,79	12,9	0,6
γ_C	35,33	35,73	35,41	35,5	0,2