

Online monitoring síťování a degradace polymer- ních filmů pomocí UV ozařování

Bc. Daniel Kohl

Diplomová práce
2016



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2015/2016

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Daniel Kohl**

Osobní číslo: **T14535**

Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**

Studijní obor: **Výrobní inženýrství**

Forma studia: **prezenční**

Téma práce: **Online monitoring síťování a degradace polymerních filmů pomocí UV ozařování**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma
2. Připravte vzorky polymerních filmů o různém složení
3. Provedte analýzu změny reologických parametrů odrážejících změny ve struktuře polymeru při UV ozařování a to v závislosti na složení polymerního filmu
4. Vyhodnoťte a diskutujte získané výsledky



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. NOROOZI, N. Rheology and Processing of Biodegradable Poly(ϵ -Caprolactone) Polyesters and their Blends with Polylactides: Ph.D. Dissertation. The University of British Columbia, 2013. 2. KOSA, C., SEDLACIK, M., FIEDLEROVA, A., CHMELA, S., BORSKA, K., MOSNACEK, J. Photochemically cross-linked poly(ϵ -caprolactone) with accelerated hydrolytic degradation. European Polymer Journal, 2015;68:601-608. 3. www: Vyhledávání v databázi Web of Science; <http://apps.isiknowledge.com>.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Michal Sedláčik, Ph.D.

Ústav výrobního inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

8. ledna 2016

Termín odevzdání diplomové práce:

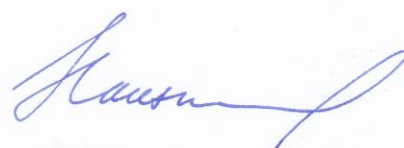
13. května 2016

Ve Zlíně dne 27. ledna 2016



doc. Ing. František Buňka, Ph.D.

děkan



prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.

ředitel ústavu

Příjmení a jméno: KOHL DANIEL

Obor: VI

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 7.5.2016

Kohl Daniel

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

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

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

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

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

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

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

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

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

ABSTRAKT

Práce se zabývá online sledováním síťovacích a degradačních procesů u polymerních filmů ozářených UV zářením. Teoretická část práce je zaměřena na polymery, jejich vlastnosti a popis použitých materiálů. Dále také na reologické měření vlastností polymerů a použité analytické metody. Praktická část se zabývá UV ozařováním poly (ϵ -kaprolaktonu) o různých koncentracích fotoaktivního dopantu benzofenonu a následným sledováním vlivu UV záření na tento polymer za pomoci klasických metod – infračervené spektroskopie a gelové permeační chromatografie. Důraz je zde kladen na online sledování změn vlastností poly (ϵ -kaprolaktonu) za pomoci reologických měření.

Klíčová slova: polykaprolakton, benzofenon, síťování, degradace, UV ozařování, reologie

ABSTRACT

The work deals with on-line monitoring of crosslinking and degradation processes for polymer films irradiated by UV irradiation. The theoretical part is aimed at polymers, their properties and description of the used materials. Also on the rheological measurements of polymer properties and used analytical methods. The practical part deals with UV irradiation of poly (ϵ -caprolactone) of various dopant concentrations in the form of photoactive benzophenone and subsequent monitoring of the impact of UV irradiation on the polymer with the help of classical methods - infrared spectroscopy and gel permeation chromatography. The emphasis here is on online tracking of properties changing of poly (ϵ -caprolactone) using rheological measurements.

Keywords: polycaprolactone, benzophenone, crosslinking, degradation, UV irradiation, rheology

Rád bych poděkoval vedoucímu mé diplomové práce Ing. Michalovi Sedláčkovi, Ph.D. za odborné vedení při vypracovávání této práce.

Tato práce byla také podpořena Interní grantovou agenturou Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně (grant č. IGA/CPS/2016/007).

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

Ve Zlíně, 7.5.2016

.....

Kohl Daniel

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 POLYMERNÍ MATERIÁLY	12
1.1 ROZDĚLENÍ POLYMERŮ	12
1.1.1 Termoplasty.....	12
1.1.2 Reaktoplasty.....	13
1.1.3 Elastomery.....	13
1.2 ROZDĚLENÍ POLYMERŮ DLE TVARU MAKROMOLEKULÁRNÍCH ŘETĚZCŮ	13
1.1.1. Lineární polymer	13
1.1.2. Rozvětvený polymer	14
1.1.3. Zesíťovaný polymer	14
1.1.4. Prostorově zesíťovaný polymer	14
1.3 ROZDĚLENÍ POLYMERŮ Z HLEDISKA APLIKACÍ	14
1.3.1 Standartní použití	15
1.3.2 Konstrukční plasty	15
1.3.3 High-tech plasty	15
1.4 VLASTNOSTI POLYMERŮ.....	16
1.4.1 Tepelná odolnost	16
1.4.2 Chemická odolnost.....	16
1.4.2.1 Odolnost proti korozi	16
1.4.3 Stárnutí – odolnost proti povětrnosti.....	16
1.4.4 UV záření	17
1.4.4.1 Typy UV záření	17
1.4.5 Fotochemická degradace.....	18
1.4.6 Tepelná degradace.....	18
1.4.7 Síťování polymerů.....	18
1.4.7.1 Chemické síťování a fotosíťování polymerů	19
2 POLYESTERY	20
2.1 ESTERIFIKACE	20
2.2 POLY (<i>E</i> -KAPROLAKTON).....	20
3 FOTOAKTIVNÍ DOPANT	22
3.1 BENZOFENON	22
4 REOLOGICKÁ MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ POLYMERŮ	23
4.1 VSKOZITA	23
4.2 RYCHLOST SMYKOVÉ DEFORMACE.....	23
4.3 DĚLENÍ MATERIÁLŮ Z HLEDISKA REOLOGIE	24
4.3.1 Newtonská látka	24
4.3.2 Nenewtonská látka	24
4.3.2.1 Pseudoplastické látky.....	25
4.3.2.2 Dilatantní látky	25
4.3.2.3 Tixotropní látky	26
4.3.2.4 Reopektické látky	26

4.4	VISKOELASTICITA	26
4.5	REOMETRIE	28
4.5.1	Rotační reometrie	28
4.5.1.1	Oscilační reometrie	29
4.5.1.2	Geometrie typu válec – válec.....	30
4.5.1.3	Geometrie typu kužel – deska.....	31
4.5.1.4	Geometrie typu deska – deska	31
4.5.2	Kapilární reometrie	32
5	ANALYTICKÉ METODY	34
5.1	CHROMATOGRAFIE.....	34
5.1.1	Gelová permeační chromatografie	34
5.2	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	35
5.3	UV/VIS SPEKTROSKOPIE.....	36
6	ZHODNOCENÍ STUDIJNÍ ČÁSTI	37
II	PRAKTICKÁ ČÁST	38
7	CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE	39
8	PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH FILMŮ	40
9	POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY	41
9.1	REOLOGICKÁ MĚŘENÍ.....	41
9.2	GELOVÁ PERMEAČNÍ CHROMATOGRAFIE	42
9.3	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	42
10	VÝSLEDKY A DISKUZE	44
10.1	FT-IR SPEKTROSKOPIE	44
10.2	GELOVÁ PERMEAČNÍ CHROMATOGRAFIE.....	46
10.3	REOLOGICKÁ MĚŘENÍ.....	47
10.3.1	Amplitude sweep.....	47
10.3.2	Frequency sweep	48
	ZÁVĚR	52
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	54
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	57
	SEZNAM OBRÁZKŮ	59
	SEZNAM TABULEK.....	61
	SEZNAM PŘÍLOH.....	62

ÚVOD

Polymery, které mají řízeně upravitelnou strukturu plastů představují v dnešní době výrazný směr výzkumu z důvodu rostoucího zatěžování životního prostředí odpadem. Přidání fotoaktivního dopantu, který při působení UV záření vytváří volné radikály, je velice perspektivní cesta pro řízení degradace nebo síťování. V závislosti na fotoaktivním dopantu a reakčních podmínkách tyto radikály způsobují síťování nebo degradaci makromolekul polymerů. Cílem předkládané diplomové práce je příprava polymerních filmů na bázi polykaprolaktonu obsahujících fotoaktivní dopant benzofenon o různých koncentracích. V práci je provedeno sledování jejich síťování nebo degradace pomocí online monitorování za použití rotačního reometru, jakožto alternativa k doposud používaným nepřímým metodám, jako jsou gelová permeační chromatografie nebo infračervená spektroskopie.

I. TEORETICKÁ ČÁST

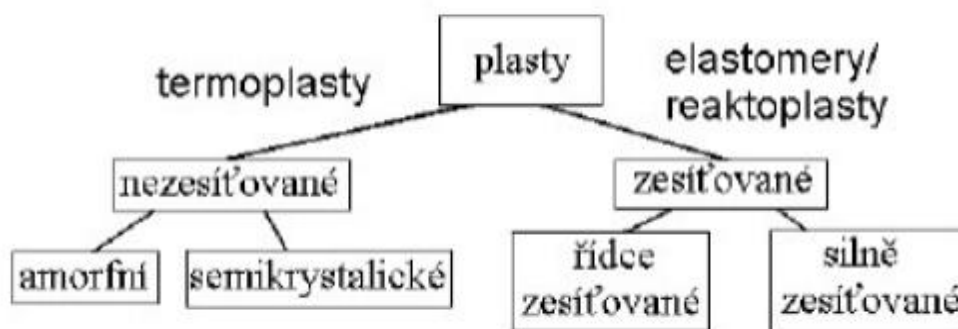
1 POLYMERNÍ MATERIÁLY

Slovo polymer znamená mnoho (poly) jednotek (mer) a pochází z řečtiny. Polymery jsou obecně chemické látky obsahující ve svých molekulách většinou atomy uhlíku, vodíku, kyslíku, dusíku, chlóru a jiných prvků. Tyto materiály mohou být v tuhém stavu (výrobek) nebo v určitém stádiu zpracování ve stavu tekutém. V tomto stavu většinou lze za zvýšené teploty a tlaku udělit budoucímu výrobku určitý tvar dle použití.

Polymery jsou makromolekulární látky. Makromolekula je základní stavební částice polymerů. Vzniká spojením molekul nízkomolekulárních látek (monomerů) chemickými vazbami. Jejich relativní molekulová hmotnost mající vztah k počtu monomerních jednotek v makromolekulárním řetězci se pohybuje od desítek tisíc do milionů. [1]

1.1 Rozdělení polymerů

Polymery je možné prvotně rozdělit na dvě skupiny (Obr. 1). První je skupina nezesíťovaných polymerů a druhá skupina je tvořena elastomery a reaktoplasty, tj. látkami, které mají zesíťovanou makromolekulární strukturu.



Obr. 1 Základní rozdělení polymerů

1.1.1 Termoplasty

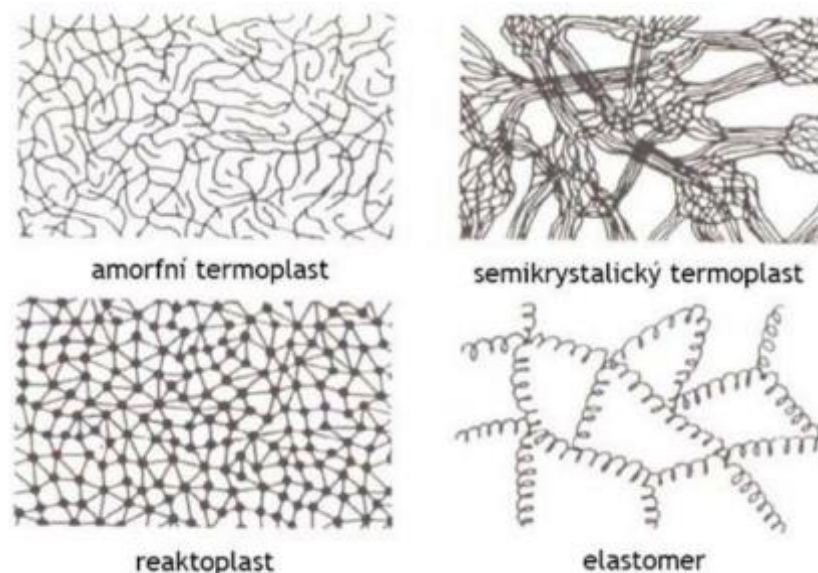
Polymerní materiály skládající se z lineárních makromolekul s dlouhým řetězcem. Lze je opakovaně převádět z tuhého stavu do plastického stavu. Řetězce jsou navzájem přitahovány mezimolekulárními interakcemi, jako jsou van der Waalsovy síly, vodíkové můstky a interakce dipól-dipól. Tyto interakce vlivem zahřátí slábnou a polymer měkne. Mezi termoplasty patří: polystyren (PS), polymethylmethakrylát (PMMA), polyethylén (PE) a další.

1.1.2 Reaktoplasty

Nedají se na rozdíl od termoplastů opakovaně tepelně zpracovávat, protože jejich teplota tání je nad teplotou degradace materiálu. Vytvářejí trojrozměrnou síť. Výsledek chemické reakce (zesíťování) za zvýšené teploty a tlaku je tedy nevratná změna. Mezi reaktoplasty patří: polyesterové pryskyřice, epoxidové pryskyřice a další.

1.1.3 Elastomery

Jsou to polymerní materiály schopné velké elastické (pružné) deformace při mechanickém zatížení. Po odlehčení se materiál vrací zpět do původního stavu. Mezi elastomery patří kaučuky, které mohou být přírodní nebo syntetické.



Obr. 2 Struktura polymerů [2]

1.2 Rozdělení polymerů dle tvaru makromolekulárních řetězců

Dle tvaru makromolekulárních řetězců se polymery dělá na lineární, rozvětvený, zesíťovaný a prostorově zesíťovaný polymer.

1.1.1. Lineární polymer

Vytvářejí jednoduchý řetězec, jednotlivé monomery jsou seřazeny vedle sebe (Obr. 3a). Mohou se přiblížit více k sobě a vyplnit tak kompaktnější prostor. Vyznačují se vyšší hustotou.

1.1.2. Rozvětvený polymer

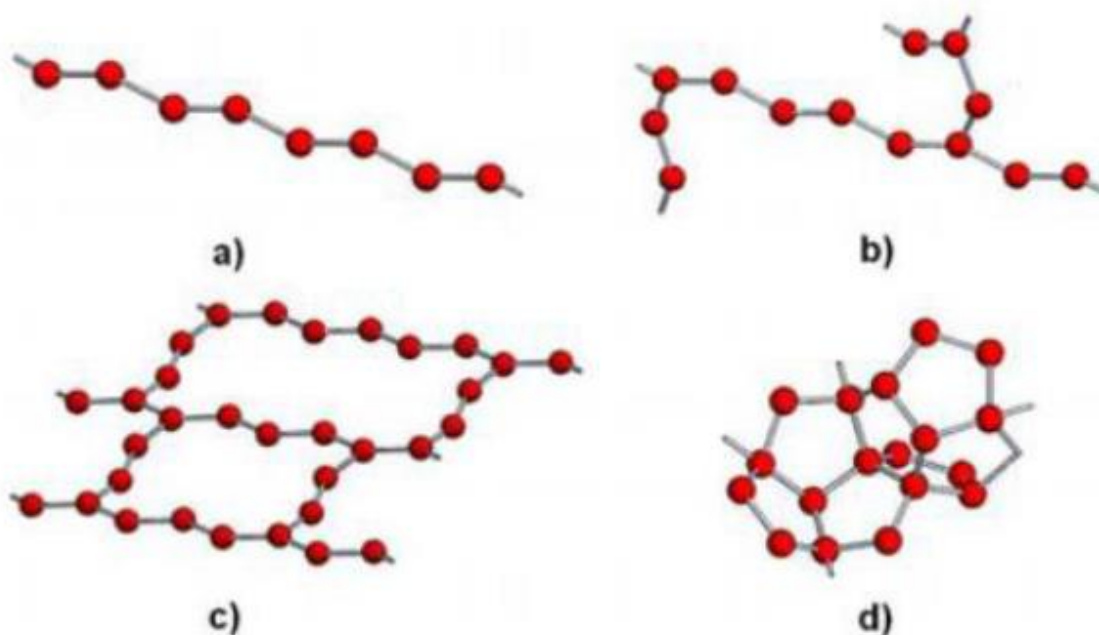
Na hlavním řetězci se nacházejí boční větve (Obr. 3b). Kvůli bočním větvím se rozvětvené makromolekuly nemohou k sobě více přiblížit a rozvětvené polymery mají tedy nižší hustotu.

1.1.3. Zesíťovaný polymer

Některé přímé nebo rozvětvené makromolekulární řetězce jsou mezi sebou spojeny chemickými vazbami (Obr. 3c). Vytvářejí jednu makromolekulu – prostorovou síť. Vyznačují se vysokou tuhostí, tvrdostí a jsou odolné proti zvýšené teplotě. Mají ovšem nízkou odolnost proti rázovému namáhání.

1.1.4. Prostorově zesíťovaný polymer

Jsou to trojrozměrné monomery, které mají tři aktivní kovalentní vazby – vytvářejí trojrozměrnou síť (Obr. 3d). Patří mezi ně např. fenolformaldehydy a epoxidy.



Obr. 3 Tvary makromolekulárních řetězců

1.3 Rozdělení polymerů z hlediska aplikací

Dle aplikace se polymery dělí na polymery pro standartní použití, konstrukční a high-tech plasty.

1.3.1 Standartní použití

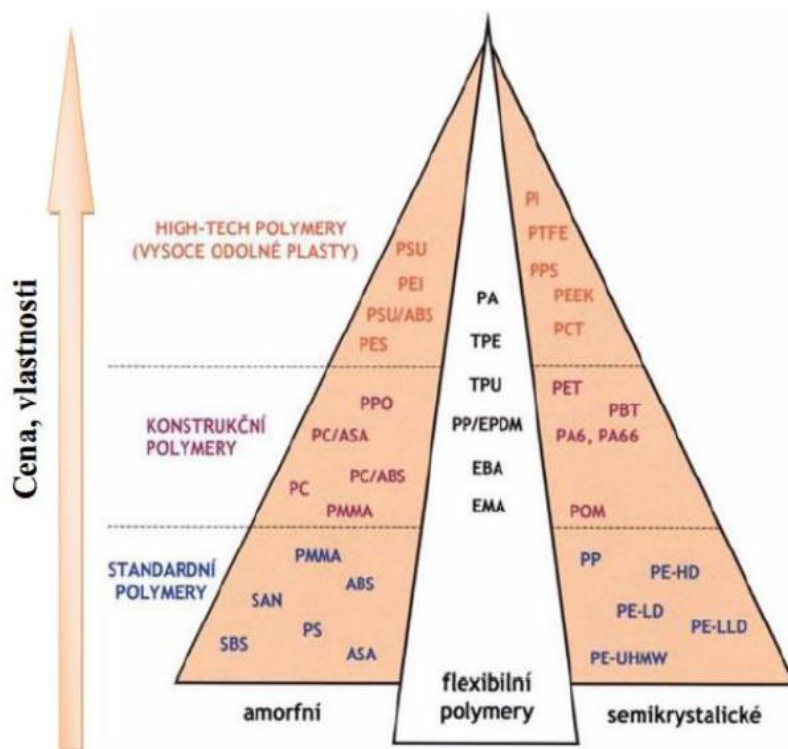
Jsou součástí běžného života například ve formě fólií, desek, vláken. Řadí se mezi ně polymery, jako jsou PE, PS, PP, PF, PVC a UF.

1.3.2 Konstrukční plasty

Používají se pro namáhavější součásti, kdy typickým příkladem mohou být ozubená kola z polyamidu, tyče a profily ve stavebnictví z POM, PMMA.

1.3.3 High-tech plasty

Tyto plasty odolávají vysokým teplotám, chemickým vlivům a velkému namáhání. Nejčastěji se používají v letectví, kosmickém, chemickém a automobilovém průmyslu. Řadí se mezi ně např. Polyethylenimin (PEI), Polybenzimidazol (PBI), Polysulfon (PSU), Polyphe-nylen sulfid (PPS) atd.



Obr. 4 Rozdělení polymerů dle jejich aplikace a nadmolekulární struktury

[3]

1.4 Vlastnosti polymerů

Vlastnosti polymerů ovlivňují tři základní faktory, kterými jsou chemická struktura, molekulová hmotnost a fázová struktura. Molekulovou hmotnost a chemickou strukturu lze ovlivnit už při výrobě. Fázovou strukturu ovlivníme až při zpracování polymeru.

1.4.1 Tepelná odolnost

V mnoha oblastech je odolnost proti zvýšeným teplotám rozhodujícím faktorem. Tepelná odolnost může být krátkodobá nebo se může jednat o tepelnou odolnost, která je trvalá. Nejde srovnávat vysoký bod tání s vysokou tepelnou odolností. Některé polymery z vysokým bodem tání a T_g jsou i přes to odbourávány při teplotách 100 – 200 °C. Takové polymery nelze považovat za tepelně odolné, například polyvinylalkohol (PVA). Naopak se lze setkat s polymery, jejichž T_m je pod 0 °C. Ty ztratí tvarovou stálost při nízkých teplotách, aniž by byla zaznamenána jejich degradace při relativně vysokých teplotách. Z tohoto důvodu je třeba rozlišovat, zda se jedná o chemickou stálost za tepla nebo stálost za tepla. [4]

1.4.2 Chemická odolnost

S chemickou odolností je úzce spjatá difúze. Vlivem tepelného pohybu částic dojde při difuzi k samovolnému pronikání molekul, atomů a iontů z oblasti s vysokou koncentrací do oblasti s nízkou koncentrací.

1.4.2.1 Odolnost proti korozi

Protože mají plasty vysokou odolnost proti korozi, používají se často pro ochranu kovových materiálů, stavebních hmot, dřeva apod. Korozi polymerů lze definovat jako nechtěná změna jejich vlastností a složení, kterou způsobí vnější vlivy, to vede k jejich znehodnocení. Korozi mohou způsobovat například agresivní chemická činidla, zvýšená teplota, UV záření atd.

1.4.3 Stárnutí – odolnost proti povětrnosti

Stárnutím polymerů dochází k fyzikálním změnám. Vyrůstá tvrdost a křehkost při klesající pevnosti, polymer se stává měkkým a lepí se. Na tyto změny má vliv teplo, světlo, voda, vzdušný kyslík a další faktory. Ve hmotě probíhají chemické pochody, díky kterým dochází ke změnám fyzikálně-mechanických vlastností. Tvoří se radikály a degradují řetězce molekul. Rozeznáváme dva základní pochody.

První pochod: Polymer křehne, ztrácí pružnost a ztvrdne. Řetězce se začnou rozvětvoovat a spojovat. Tvoří se cykly, způsobující vznik 3D struktury.

Druhý pochod: Polymer se stane lepkavým, změkne a ztratí mechanickou pevnost. Degraduje – dochází ke zkrácení řetězců a následně snížení relativní molekulové hmotnosti.

Odolnost proti povětrnostním vlivům se zkoumá ve stanovených podmínkách, které jsou uměle vytvořeny. Zkušební vzorek se například vystaví intenzivnímu ultrafialovému (UV) záření, světlu rtuťové výbojky nebo uhlíkového oblouku za zvýšené teploty. [5]

1.4.4 UV záření

U plastů dochází absorpcí světelné energie k fotochemickým reakcím. Tím dochází k odbourávání polymerních řetězců. Na plasty má největší vliv UV záření o vlnové délce 290 – 400 nm. Změna mechanických vlastností a hmotnostní úbytek polymerů je způsoben intenzitou dopadajícího záření. V zimním období dopadá na zem pouze 25 %, v letním období naopak 75 %. Polymery, které obsahují chromoforní skupiny, tudíž absorbují záření, chemicky reagují vlivem UV záření. Pokud molekula polymeru absorbuje část ultrafialového záření, přejde do nestabilního excitovaného stavu. [4]

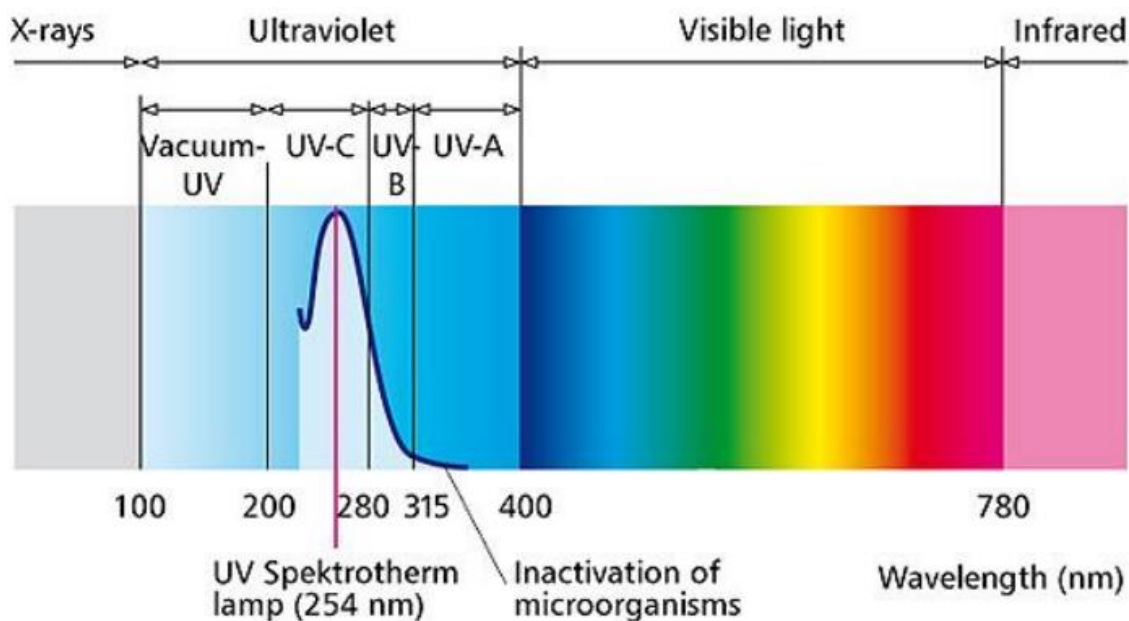
1.4.4.1 Typy UV záření

UV záření lze rozdělit podle biologických účinků do tří skupin.

Dlouhovlnné UV A záření: Tvoří 4 % z paprsků dopadajících na zemský povrch. Způsobuje pigmentaci kůže a vznik erytému. Oproti UV B proniká do hlubších vrstev kůže. Mimo jiné se používá v soláriích. Jeho vlnová délka je $\lambda = 315-400$ nm.

Středněvlnné UV B záření: Považuje se za biologicky nejvýznamnější. Působí vznik pigmentace kůže, erytém a podílí se na vzniku různých kožních nádorů. V terestrálním záření tvoří necelé 1 %. Jeho vlnová délka je $\lambda = 280-315$ nm.

Krátkovlnné UV C záření: Někdy nazýváno germicidním, používá se k dezinfekci. Oproti ostatním pásmům má nejvyšší energii. Nedostává se na zemský povrch, protože je filtrováno ozonovou vrstvou. Vlnová délka je $\lambda < 280$ nm. [6]



Obr. 5 Rozdělení UV záření [6]

1.4.5 Fotochemická degradace

Používá se pro studium životnosti plastů při použití v přírodě. Na makromolekulární sloučeninách dochází působením světla k určitým změnám. První se rozštěpí makromolekuly. Další reakce jsou způsobeny vzniklými aktivovanými molekulami. U fotochemicky degradovaného polymeru tyto chemické změny způsobí změnu jeho původních vlastností. [5]

Až 5 % slunečního záření dopadajícího na povrch země má vlnovou délku v rozptýlu 300 – 400 nm. Toto záření má nežádoucí vliv na polymery. [7]

1.4.6 Tepelná degradace

S rostoucí teplotou se zvyšuje stupeň degradace, při určité teplotě nastává rozpad na původní monomer, tzv. depolymerace. S růstem relativní molekulové hmotnosti stálost polymerů prudce klesá. Za vyšších teplot dochází na koncích makromolekul k roztržení řetězců. [5]

1.4.7 Síťování polymerů

Řetězce síťovaných polymerů jsou propojeny chemickými vazbami, které tvoří 3D síť. Proces síťování se dá dělit na dvě fáze. V první fázi dojde k nárůstu hmotnosti, aniž by vznikly 3D sítě, to je důsledkem zavedením menšího počtu příčných vazeb do lineárního

polymeru. Důsledkem této koncentrace příčných vazeb se v druhé fázi začne tvořit 3D struktura obsahující gel. Zvyšováním koncentrace dochází ke vzniku dvou složek. Gel, který je nerozpustný v rozpouštědlech, a rozpustného solu. Nezesíťovaný polymer lze tvářet. Po určitém stupni zesíťování již nelze polymer tvarovat. [1]

1.4.7.1 Chemické síťování a fotosíťování polymerů

Zesíťováním lze zlepšit některé mechanické vlastnosti. Například vysokoteplotní rozměrovou stabilitu, nebo odolnost proti tečení. Také je možno ovlivnit modul pevnosti v tahu (E) a poměrné prodloužení při přetržení polymeru (ε). Síťování lze provádět buďto chemicky za pomoci peroxidů nebo zářením za použití UV nebo gama záření. [8]

V průběhu ozařování probíhají současně dvě reakce – polymer buď síťuje nebo degraduje, kde jedna z nich převažuje v závislosti na podmínkách reakce. Síťování a degradaci je možné řídit přidáním fotoaktivních dopantů. Fotoaktivní dopanty působením UV záření tvoří volné radikály. Radikály způsobí degradování nebo zesíťování makromolekul. To probíhá v závislosti na použitém fotoaktivním dopantu a reakčních podmínkách (inertní plyn a vzduch). [9]

2 POLYESTERY

Jsou to polymery které charakterizuje přítomnost vazeb esteru v hlavních řetězcích. Dělí se na:

Reaktoplastické polyestery – rozvětvené,

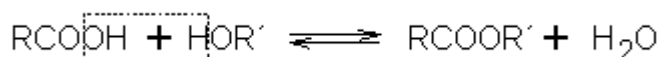
- Polykarbonáty,
- Termoplastické polyestery – lineární (polyestery kyseliny tereftalové a uhličité),
- Alkydy – alkydové pryskyřice. Alkydy jsou jednoduché nebo mohou být modifikovány oleji, typickým příkladem jsou nenasycené polyesterové pryskyřice. [4]

2.1 Esterifikace

Funkční deriváty jsou estery karboxylových kyselin. Lze je připravit vznikem reakce karboxylových kyselin s alkoholy popřípadě fenoly. Pro přípravu esterů je výhodné využít vyšší alifatické kyseliny nebo aromatické kyseliny.

Za určitou dobu nastane při esterifikaci rovnovážný stav. V obou směrech je rychlost reakce stejná. Pro reakci ve prospěch esterů, musíme porušit rovnovážný stav. Například se vzniklý ester nebo voda z reakčního systému odstraňuje. Při nižším bodu varu se ester oddestiluje. Reakce se urychluje katalyzátory, např. koncentrovaná kyselina sírová.

Nejčastější postup při esterifikaci je takový, že v baňce obsahující teploměr a zpětný nebo sestupný chladič se zahřívá daná směs alkoholu a organické kyseliny s koncentrovanou kyselinou sírovou. Alkoholy a tuhé kyseliny se esterifikují tak, že se rozpustí v indiferentním rozpouštědle (rozpouštědlo nereaguje s kyselinou ani alkoholem) a zavede se suchý chlorovodík. Místo karboxylové kyseliny lze použít její sůl, halogenid, amid, anhydrid apod. [10]

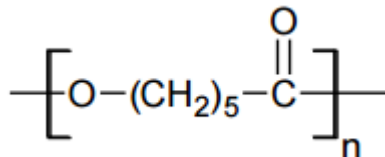


Obr. 6 Esterifikace [10]

2.2 Poly (ϵ -kaprolakton)

Poly(ϵ -kaprolakton (PCL) (Obr. 7) je semikrystalický lineární alifatický polyester. Připravuje se katalytickou polymerací otevřením kruhu ϵ -kaprolaktonu. Používá se k výrobě ϵ -kaprolaktamu – reaguje s amoniakem za vyšší teploty. Velká část poly(ϵ -kaprolaktamu) se

používá pro syntézu Polyamidu 6 a to přímou polymerací nebo hydrolýzou následující polykondenzací skrz kyselinu ω -aminokapronovou. Je považován za biologicky rozložitelný polymer, má dlouhou dobu degradaci (3 – 4 roky) kvůli své hydrofobnosti a krystalinitě.



Obr. 7 Chemická struktura PCL [11]

Hydrolytická degradace Poly(ϵ -kaprolaktonu) se děje hydrolýzou esteru ve vodném prostředí. Závisí na velikosti a tvaru krystalů a na stupni krystalinity. Přednostně rozklad probíhá v amorfní oblasti. Přidáním nanoplňiva lze zvýšit rozložitelnost PCL.

Mezi výhody PCL patří dobrá biodegradovatelnost a pružnost. Nevýhody jsou pak nízká teplota tání, která se pohybuje kolem 50 – 65 °C, tendence praskat a nízká stabilita. Považuje se za dobře biologicky odbouratelný polymer.

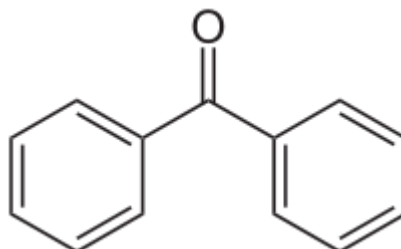
Jeho zesíťováním se změní fyzikální i mechanické vlastnosti, které selepší. Mezi tyto vlastnosti patří např. odolnost vůči tečení a rozměrovou stabilitu za vysokých teplot. Zesíťováním se také ovlivní další vlastnosti jako je tahová pevnost a poměrné prodloužení při přetržení. [12]

3 FOTOAKTIVNÍ DOPANT

3.1 Benzofenon

Benzofenon je organická sloučenina se vzorcem $(C_6H_5)_2CO$. Široce se používá jako stavební blok v 4-methylmethkathinonorganické chemii, zejména jako prekurzor pro diarylketony.

Benzofenon lze využít jako fotoiniciátor ve směsích, které se vytvrzují pomocí UV záření. Například v inkoustech či nátěrech v tiskařském průmyslu. [13]



Obr. 8 Benzofenon [13]

Tab. 1 Vlastnosti benzofenonu

Vlastnosti	
Molární hmotnost	182.217 g/mol
Vzhled	White solid
Hustota	1.11 g/cm ³ , pevný
Bod tání	47.9 °C
Bod varu	305.4 °C
Rozpustnost ve vodě	Nerzpustný
Rozpustnost ve vodě	Benzen, THF, ethanol,propylen glycol

4 REOLOGICKÁ MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ POLYMERŮ

Používají se ke zjištění, jaké tokové vlastnosti má zkoušený materiál. Ten je vystaven vnějším silám. Deformace vyvolaná vnějšími silami se dělá na:

- deformace elastická,
- deformace viskoelastická,
- viskózní tok.

Zařízení, která se používají pro reologická měření lze rozdělit na:

- kapilární – patří mezi ně např. výtlačné plastometry (materiál se vytlačuje kapilárou nebo štěrbinou za určitých nastavených podmínek). Jejich výsledky lze srovnávat s tokovým chováním materiálu při procesu vstřikováním nebo vytlačování polymerů.
- rotační – otáčí se kužel, válec, nebo deska, která je v kontaktu většinou s polymerní taveninou uzavřenou do měřicí geometrie. [14]

4.1 Viskozita

Pro polymery je typické viskoelastické chování. Tavenina se chová jako kapalina (viskózně) a zároveň jako pružná látka (elasticky). Viskozita charakterizuje viskózní vlastnosti kapalin. Popisujeme ji jako míru vnitřního odporu při toku. K udržení toku je třeba hnací síla. Velikost hnací síly závisí mimo jiné na molekulové hmotnosti a velikosti makromolekul daného polymeru. [15]

4.2 Rychlost smykové deformace

Čím je větší vnější síla a čím menší jsou vnitřní síly, které působí proti toku, tím je rychlost toku kapaliny vyšší. Při laminárním proudění mezi dvěma deskami při malé rychlosti proudění tok kapaliny vykonává smykovou deformaci. Tato smyková deformace popisuje změnu materiálu při smykovém napětí. Při laminárním proudění kapaliny ve stykové ploše dvou vrstev, pohybujícími se různou rychlostí, v , vznikne tečné napětí, τ . Toto je způsobeno mezimolekulárními silami působícími ve stykové ploše.

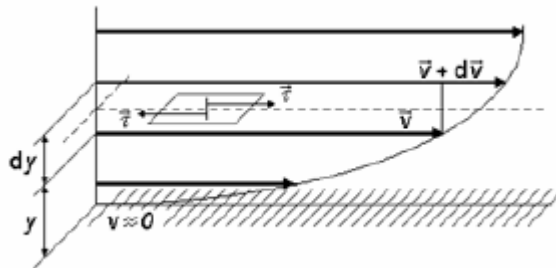
Dle Newtona je toto tečné napětí přímo úměrné gradientu rychlosti, $\frac{dv}{dy}$, který je nazýván rychlost smykové deformace (Obr. 9). Pro smykové napětí poté platí vztah:

$$\tau = \eta \frac{dv}{dy} \quad (1)$$

Kde: v [$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$] je rychlost,

τ [Pa] je smykové (tečné) napětí paralelní s laminárním tokem,

η [Pa.s] je dynamická viskozita.



Obr. 9 Rychlostní profil v proudící kapalině [16]

Gradient rychlosti a tečného napětí udává směrnice tečny v každém bodě tohoto rychlostního profilu. Pokud ve vztahu (1) platí přímá úměrnost, jedná se o látky Newtonské. Pokud zde přímá úměrnost neplatí, jedná se o látky Neneutonské.

4.3 Dělení materiálů z hlediska reologie

Z pohledu závislosti dynamické viskozity na rychlosti smykové deformace a čase lze materiály dělit na níže popisované skupiny. Neneutonské kapaliny se dále dělí podle toho, jaká je závislost jejich napěťové odezvy na deformaci v čase. Pokud je deformace na čase nezávislá, avšak je závislá na rychlosti smykové deformace, může se jednat o dilatantní nebo pseudoplastické kapaliny. V případě že je odezva závislá na čase při konstantní rychlosti smykové deformace, může se jednat o reopektické nebo tixotropní kapaliny. [17]

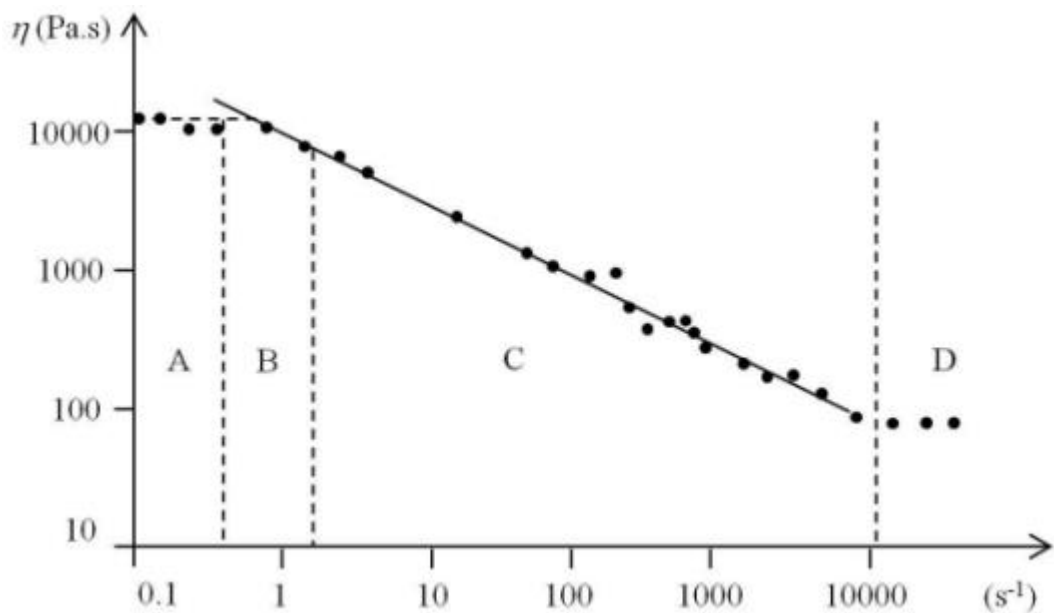
4.3.1 Newtonská látka

Newtonská látka je charakterizována Newtonovým zákonem o viskozitě. To je míra úměrnosti mezi napětím a rychlostí smykové deformace. Má rozměr Pa.s. Pro tyto látky je viskozita materiálovou konstantou. Viskozita se mění s teplotou, tlakem a závisí na molekulárních parametrech zkoumané látky. [17]

4.3.2 Neneutonská látka

Většina polymerních látek se chová během toku newtonsky při velmi nízkých rychlostech smykové deformace, jak je uvedeno v Obr. 10 (Oblast A, první newtonské plató). Ze zvyšující se rychlostí smykové deformace přestává být viskozita na této proměnné závislá.

Může klesat (typické chování polymerní taveniny) nebo stoupat. V přechodové oblasti (oblast B) se mění směrnice závislosti, ale postupně se ustaluje do konstantní hodnoty. Ta určuje stupeň neneutonského chování (oblast C). Poslední oblast D uzavírá popis tokové křivky – druhé newtonské plató. To je charakterizováno ustálením viskozity, která nezávisí na stále se zvyšující rychlosti smykové deformace a ze strukturního hlediska lze tvrdit, že veškeré makromolekulární řetězce jsou orientovány ve směru toku.



Obr. 10 Toková křivka pro polymerní taveniny [17]

Nenewtonské kapaliny se dále dělí podle toho, jaká je závislost jejich napěťové odezvy na deformaci v čase. Pokud je deformace na čase nezávislá, může se jednat o diletantní nebo pseudoplastické kapaliny. V případě že je odezva závislá na čase, může se jednat o reopektické nebo tixotropní kapaliny. [17]

4.3.2.1 Pseudoplastické látky

Jsou charakterizovány poklesem smykové viskozity s rostoucí rychlostí smykové deformace. Patří mezi ně hlavně polymerní roztoky a polymerní taveniny. Lze ale mezi ně zařadit také např. jogurt, krev, kečup. [18] Pseudoplasticita snižuje energetickou náročnost při proudění kapalin v potrubí nebo při míchání kapalin a je tedy vítanou vlastností.

4.3.2.2 Dilatantní látky

Dilatantní chování je charakterizováno nárůstem viskozity se vzrůstající rychlostí smykové deformace. Patří mezi ně hlavně suspenze (pevná látka v kapalně fázi), kdy typickým

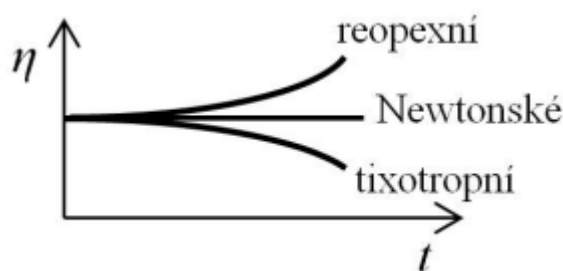
příkladem je kukuřičný škrob rozpuštěný ve vodě. Výskyt dilatantních tekutin v technické praxi je spíše sporadický.

4.3.2.3 Tixotropní látky

Pokud se u dané kapaliny viskozita v čase při konstantním namáhání snižuje (např. mícháním), jedná se o tixotropní kapalinu. V případě ukončení mechanického namáhání dojde k obnově struktury kapaliny a viskozita se vrátí na původní hodnotu. V průmyslu se tixotropní vlastnosti uplatňují především u nátěrových barev.

4.3.2.4 Reopektické látky

Reopektické látky jsou charakteristické tím, že viskozitu při konstantním namáhání v čase zvyšují. Jsou tedy opakem k látkám tixotropním. Mezi reopektické látky patří např. sádra, beton, inkousty a lubrikanty.



Obr. 11 Závislost viskozity na čase [19]

4.4 Viskoelasticita

Je studována pomocí dynamické mechanické analýzy. Popisujeme ji jako aplikaci oscilující síly na vzorek a sledování odezvy materiálu na tuto sílu. Svě chování viskoelastické materiály vykazují mezi viskózním a elastickým materiálem, a mají určité zpoždění v napětí (Obr. 12). Vztah mezi oscilačním napětím a deformací reprezentuje dynamický smykový modul pružnosti, G^* .

Pro komplexní smykový modul (skládá se z reálné a imaginární části) platí:

$$G^* = G' + iG'' \quad (2)$$

Pro jednotlivé složky poté platí:

$$G' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \cos \delta \quad (3)$$

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} \sin \delta \quad (4)$$

Kde:

$$i^2 = -1,$$

G' - elastický (soufázový) modul,

G'' - viskózní (ztrátový) modul,

σ_0 – amplituda napětí,

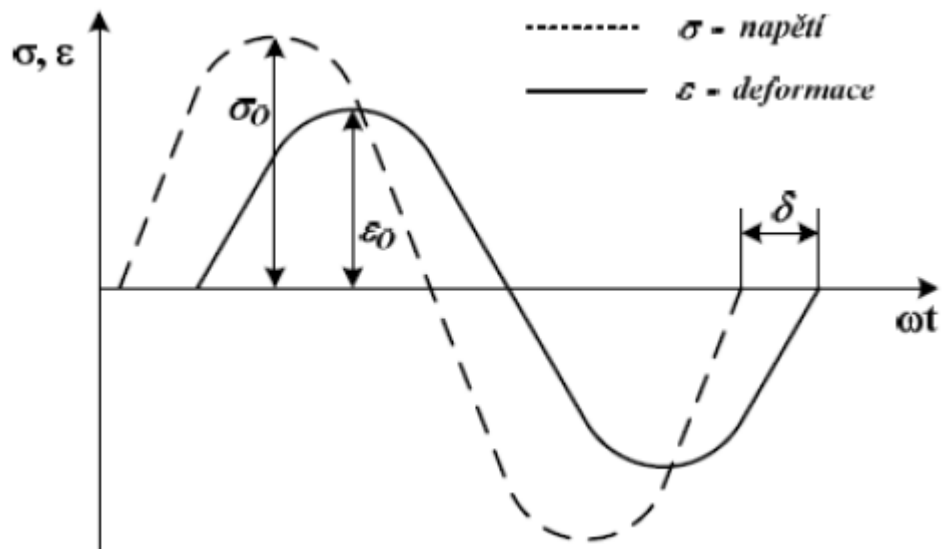
ε_0 – amplituda deformace,

δ – fázový posun mezi amplitudami.

Rozdělení modulu popisuje dva nezávislé procesy uvnitř materiálu. Elasticita, která je vratná, má schopnost akumulovat energii, a viskozita, která je ztrátová – představuje ztráty energie v průběhu zatěžování materiálu.

Mezi těmito moduly je fázový úhel:

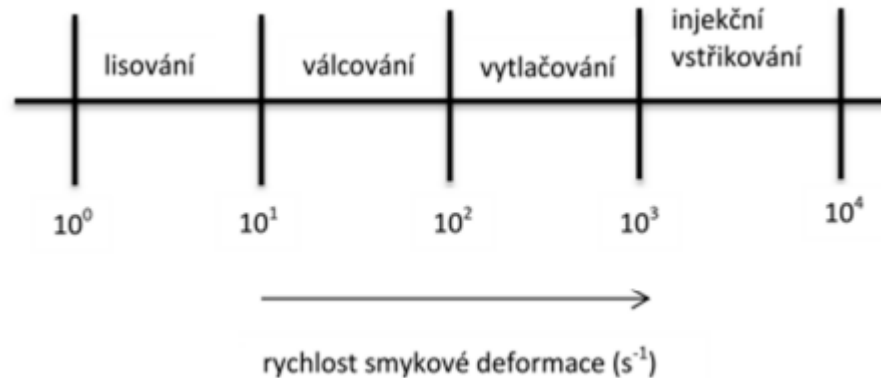
$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (5)$$



Obr. 12 Průběh napětí a deformace pro viskoelastický materiál [20]

4.5 Reometrie

Reometrie má za úkol experimentálně stanovit základní reologické veličiny a slouží také k hodnocení materiálů v tekutém stavu. Smyková viskozita lze měřit několika způsoby. Vždy je ale nutno stanovit rychlost smykové deformace a napětí v měřeném vzorku. Tyto údaje se získávají z měřících přístrojů – reometrů (viskozimetrů). Lze je rozdělit na rotační (válec – válec, paralelní desky, kužel – deska) a na kapilární reometry.



Obr. 13 Rozmezí rychlostí smykové deformace při běžných zpracovatelských procesech

4.5.1 Rotační reometrie

Rotační reometry se nejčastěji používají pro materiály s vyšší viskozitou a měření probíhají při nižších rychlostech smykové deformace. Rotační reometry jsou často konstruovány jak pro měření reologických charakteristik v ustáleném toku tak i pro měření viskoelastických charakteristik v oscilačním módu. Dle principu měření můžeme rotační reometry rozdělit podle způsobu měření na případy kdy:

- konstantní smykové napětí určuje výslednou rychlost smykové deformace,
- konstantní rychlost smykové deformace určuje výsledné smykové napětí.

Podle tvaru použité geometrie lze dále reometry dělit na:

- kužel – deska,
- deska – deska,
- válec – válec.

Při měření viskozity rotačními reometry je potřeba zohlednit vliv volného povrchu zkoumaného materiálu.

4.5.1.1 Oscilační reometrie

Protože se polymerní materiály chovají viskoelasticky, je žádoucí stanovit kromě smykové viskozity také míru viskoelastického chování. Na toto se využívá oscilační reometrie, která je v podstatě dynamická mechanická spektroskopie aplikovaná na polymerní taveniny. Toto měření lze provádět na většině rotačních reometrů a na všech typech geometrií.

U oscilační reometrie jedna z geometrií osciluje okolo nulové polohy. Oscilační reometrie je velmi citlivá na strukturu měřeného polymerního materiálu v oblasti nelineární deformace (oblast ve které je napětí nepřímo úměrné deformaci), ale také v oblasti lineární deformace (napětí je přímo úměrné deformaci). Oblast, ve které bude měření prováděno, je dáno amplitudou oscilace.

Oscilační chování polymerních tavenin se popisuje těmito základními veličinami:

$$\omega = 2 \pi f \quad (6)$$

Kde ω [rad.s⁻¹] je úhlová frekvence a f [s⁻¹] je frekvence.

Dále deformace, γ [-], je definována podle:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (7)$$

Kde γ_0 vyjadřuje amplitudu deformace a t je čas

Amplitude sweep

Provádí se u neznámého vzorku za účelem stanovení lineární visko-elastické oblasti. Frekvence je konstantní, amplituda smykového napětí se mění. Elastický modul, G' , a viskózní modul, G'' , jsou při nízkých hodnotách deformace konstantní, struktura vzorku je nenarušená. Jde o lineární visko-elastickou oblast. Pokud visko-elastické moduly začnou klesat, je struktura narušena. Informaci o charakteristice vzorku poskytuje poměr uváděných modulů. Pokud je G' vyšší než G'' vzorek chová spíše jako elastická látka s vratnou deformací. Při vyšším viskózním modulu má naopak vzorek vlastností spíše viskózní tekutiny – převládá nevratná deformace. [21]

Frequency sweep

Jako další se provádí frequency sweep. Zde je konstantní deformace určená z testu amplitude sweep, která se nachází v oblasti lineární viskoelastivity a mění se frekvence. Freque-

ncy sweep je experimentální reologický režim vhodný pro polymerní taveniny. Chování materiálu při rychlém zatížení se zkoumá při vysokých frekvencích. Chování vzorků při pomalých změnách napětí se naopak zkoumá při nízkých frekvencích. [21]

4.5.1.2 Geometrie typu válec – válec

Tento typ geometrie viskozimetru je založen na unášivém toku mezi paralelními deskami, které představují válcovou nádobu o poloměru R_0 , v níž se válec o poloměru R_i ponořený do kapaliny otáčí úhlovou rychlostí ω . Druhý válec je stacionární. Kapalina je smykově namáhána mezi dvěma soustřednými válci. Protože se nádobky a válce čistí obtížně, není tento reometr vhodný pro polymerní taveniny. Vhodný je především pro nízkoviskózní materiály z důvodu svého geometrického uspořádání, kdy materiál neopouští systém ani při vysokých rychlostech smykové deformace vlivem generovaných odstředivých sil.

U rotačního reometru se rychlost smykové deformace mění s polohou (poloměrem r).

$$\dot{\gamma} = r \frac{d\omega}{dr} \quad (8)$$

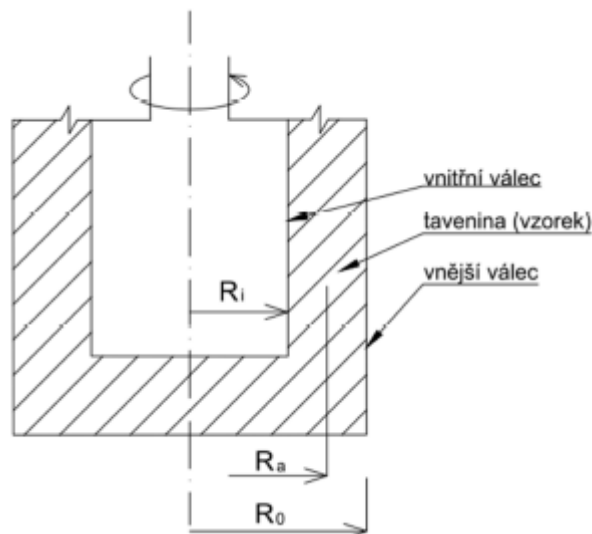
Smykové napětí je vyjádřeno:

$$\tau = \frac{M}{2 \pi r^2 L} \quad (9)$$

Kde

ω – úhlová rychlost na poloměru r ,

M – kroutící moment.

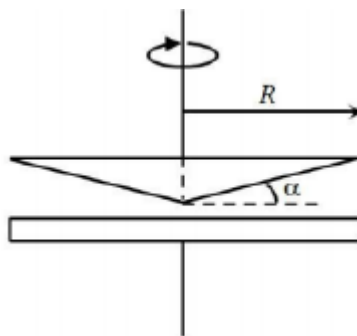


Obr. 14 Geometrie typu válec – válec [22]

4.5.1.3 Geometrie typu kužel – deska

Reometry využívající geometrii typu kužel – deska jsou vhodné pro měření při malém množství vzorku a pro vysokoviskózní materiály. Na rotačním reometru lze také změřit reakci měřeného materiálu v normálovém směru. Ta je způsobena snahou materiálu oddálit od sebe jednotlivé části geometrie, tj. kužel a desku.

Kužel rotuje kolem své osy, má konstantní úhlovou rychlost a deska je stacionární. Pokud je úhel mezi deskou a kuželem malý, řádově jednotky stupňů, jsou hodnoty rychlosti smykové deformace a smykového napětí nezávislé na pozici mezi kuželem a deskou – točkové pole ve vzorku je homogenní. Protože dochází k vytékání vzorku z prostoru mezi geometriemi, je tímto reometrem velmi obtížné měřit vyšší hodnoty rychlosti smykové deformace.



Obr. 15 Schéma geometrie typu kužel – deska [22]

4.5.1.4 Geometrie typu deska – deska

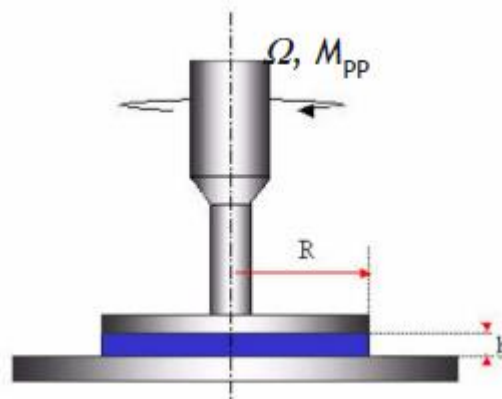
Geometrie typu deska – deska je vhodná pro měření malého množství vzorku vysokoviskózních materiálů, jako jsou např. pasty, masti, polymerní taveniny. Na rozdíl od geometrie válec – válec je zde problémem vytékání měřeného materiálu z prostoru mezi geometriemi. Dále pak problémem může být přítomnost skluzu na stěně geometrie, ten se vyskytuje především u vysoce plněných materiálů. Vzorky se připravují nejčastěji lisováním. Poté se vysekají nebo vyvrtají kruhové vzorky o průměru, který odpovídá průměru geometrie.

Rychlost smykové deformace je u rotačního reometru typu deska – deska závislá na vzdálenosti mezi deskami, h :

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega R}{h} \quad (10)$$

Z kroutícího momentu získáme smykové napětí:

$$\tau = \frac{M}{2 \pi r^3} \quad (11)$$



Obr. 16 Geometrie typu deska – deska [23]

4.5.2 Kapilární reometrie

Jedná se o nejstarší a nejrozšířenější metodu, kterou se měří viskozita. Nejjednodušší typ kapilárního reometru je zobrazen na Obr. 17. Pomocí tohoto zařízení se měří index toku taveniny ITT.

Kapilárním reometrem je možno měřit celou tokovou křivku především v oblasti vysokých rychlostí smykové deformace. Vztahy pro rychlost smykové deformace a napětí lze vyjádřit následujícími vztahy:

$$\dot{\gamma} = \frac{dv}{dr} = \frac{4\dot{Q}}{\pi R^3} \quad (12)$$

$$\tau = \frac{\Delta p R}{2 L} \quad (11)$$

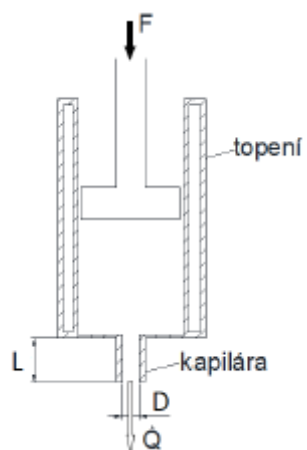
Kde:

\dot{Q} – objemový průtok v kapiláře,

L – délka kapiláry,

Δp – tlakový spád v kapiláře,

R – poloměr kapiláry.



Obr. 17 Schéma kapilárního reometru

5 ANALYTICKÉ METODY

Tyto metody se zabývají rozbořem složitějších látek a odhalením jejich složení a budou v práci dále použity jako doplňkové pro analýzu průběhu UV sítování resp. degradace zkoumaných vzorků.

5.1 Chromatografie

Chromatografie je primární separační metoda. Využívá se při ní mnohokrát opakované ustanovení rovnováhy mezi dvěma nemísitelnými fázemi. Je to mnohostranná technika. Dokáže v jednom kroku separovat směs na individuální složky a zároveň získat kvantitativní i kvalitativní informace. Kromě určení složení směsi lze stanovit i koncentraci jednotlivých složek.

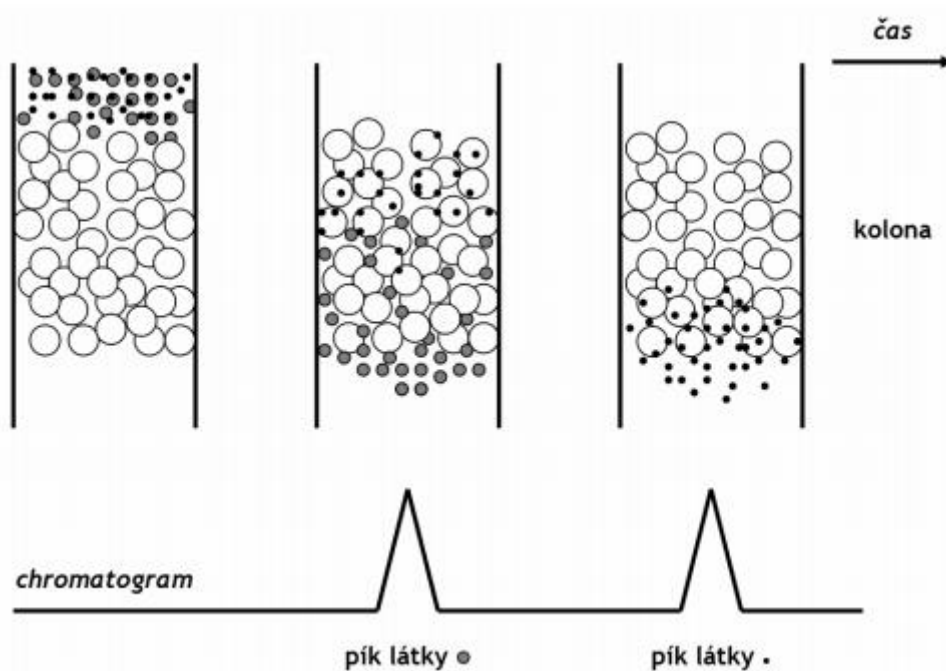
Podstata chromatického procesu je distribuce složek směsi mezi dvěma fázemi. Jedna se označuje jako mobilní a druhá jako stacionární. Jako mobilní fáze se využívá plyn nebo kapalina. Stacionární má rozdílnou formu podle typu chromatografie, např. částice, tuhá fáze atd. [24]

5.1.1 Gelová permeační chromatografie

Je zvláštní typ kapalinové chromatografie. Separují se při ní molekuly podle své velikosti a tvaru. Je to rozdělovací chromatografie, kde stacionární fáze je kapalina zakotvená v gelu (inertní polymerní nosič), tím je zajištěna nemísitelnost s mobilní fází. Stejná kapalina tvoří mobilní fázi protékající mezi částicemi gelu. Částice gelu obsahují póry o známé velikosti a mají kulovitý tvar. Gel nesmí obsahovat nosiče nábojů ani absorbující skupiny, aby se zabránilo separaci jiným mechanismem. Separace jednotlivých složek směsi je dána její schopností molekul procházet póry stacionární fáze. Molekuly jsou zpomalovány úměrně své schopnosti prostupovat částicemi gelu.

Póry jsou hodně nepravidelné, důležitou roli hraje jejich velikost a dostupnost jednotlivých částí. Příliš velké molekuly neprojdou pórem gelu, zůstanou v mobilní fázi a současně s ní se vylučují. Uvnitř gelu mobilní fáze neproudí, pokud jsou molekuly uvnitř částice, nejsou unášeny proudem kapaliny. Jakmile vydifundují ven, jsou odneseny mobilní fází do další gelové částice. Všechny částice tak postupují chromatografickou náplní. Větší mnohem rychleji než menší v důsledku zpomalení. Takto se jednotlivé složky směsi uvolňují ze sloupce v pořadí klesající velikosti molekul. (Obr. 18)

Nejčastěji se gelová chromatografie provádí v systému voda – voda. Používají se hydrofilní gely. Gelovou chromatografií se dosáhne dokonalé separace látek ve směsi. Volbou vhodných experimentálních podmínek např. typem gelu, velikostí částic, rozměry sloupce atd. lze dosáhnout dobrého rozlišení. [24]

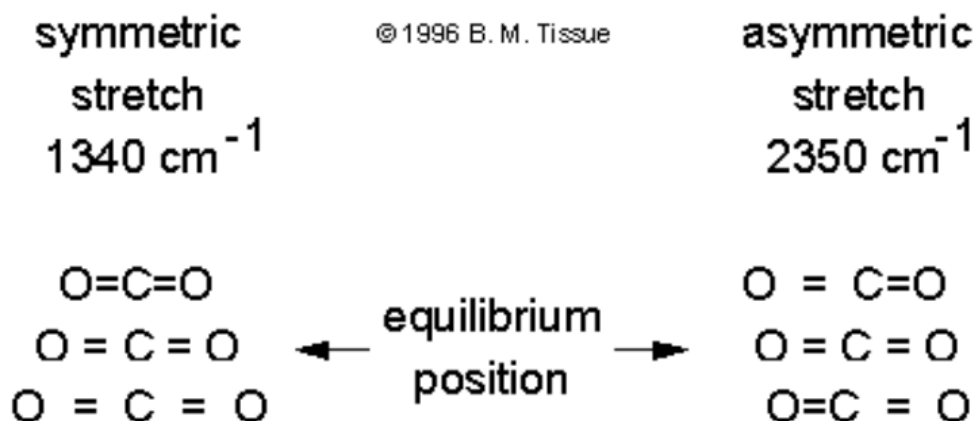


Obr. 18 Schéma gelové permeační chromatografie [24]

5.2 Infračervená spektroskopie

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem. Při ní dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Je to analytická technika, která se používá především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a anorganických látek. Měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem.

Infračervené záření je elektromagnetické záření. Rozsah jeho vlnových délek je 0,78–1000 nm. Analyzované vzorky mohou být velmi malé. Aby došlo k absorpci infračerveného záření, musí během vibrace dojít ke změně dipólového momentu. Ke změně dochází pouze u vazeb, které se roztahují asymetricky. [25]



Obr. 19 Princip metody [25]

5.3 UV/VIS spektroskopie

Řadí se mezi nejstarší a nejvyužívanější fyzikálně-chemické metody. Charakterizuje ji rychlost, přesnost, citlivost a experimentální nenáročnost. Sleduje absorpci elektromagnetického záření v intervalu 200–800 nm. Často se používá na studium barevných sloučenin. Barva látky je určena vlnovou délkou viditelného světla, které není absorbované. [26]

Metody pro měření UV/VIS spektroskopie:

Kolorimetrie – nejstarší optická metoda. Vizualně se porovnává intenzita zbarvení vzorků a standardu. Porovnává se roztok vzorku se sadou různě koncentrovaných roztoků při stejných tloušťkách absorpční vrstvy nebo se mění tloušťka absorbující vrstvy, než se dosáhne shodné absorbance.

Fotometrie – objektivní měření prošlého zářivého toku. Pro měření se využívají buď jednodušší fotometry, nebo spektrofotometry, které obsahují monochromátor. Přístroje jsou jednopaprskové nebo dvoupaprskové.

Látky absorbující záření s vlnovou délkou menší než 380 nm se projevují jako bezbarvé. Látky absorbující z bílého slunečního záření vlnové délky v rozsahu 380 až 770 nm se projevují jako barevné. Oblast záření o vlnové délce 200 nm a menší se označuje jako vakuová ultrafialová oblast. [26]

6 ZHODNOCENÍ STUDIJNÍ ČÁSTI

Ve studijní části byly popsány polymerní materiály, jejich rozdělení, vlastnosti a jejich odolnosti např. vůči UV záření a dále pak síťování a degradace polymerů. Byly také popsány polyestery se základními principy esterifikace a v práci studovaný poly(ϵ -kaprolakton). V části o reologických měření vlastností polymerů byly nadefinovány základní reologické parametry jako viskozita, rychlost smykové deformace, dále pak bylo provedeno dělení materiálů z hlediska reologie, viskoelasticity a popsány základní principy reometrie. Poslední kapitolou studijní části jsou analytické metody. V nich byla pozornost věnována chromatografii – gelová permeační chromatografie, infračervené spektroskopii a UV/VIS spektroskopii.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

7 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

Cíl této diplomové práce je připravit vzorky polymerních filmů z poly(ϵ -kaprolaktanu) s různou koncentrací fotoaktivního dopantu benzofenonu. Tyto vzorky následně vystavit UV záření a poté vyhodnotit vlastnosti vzorků po ozáření za pomoci metod jako IR a GPC. Hlavním cílem práce je poté sledovat v reálném čase důsledky UV ozařování připravených filmů pomocí rotační reometrie v oscilačním smykovém toku a na základě získaných výsledků posoudit, zda dané systémy účinky UV záření síťují nebo naopak degradují.

8 PŘÍPRAVA POLYMERNÍCH FILMŮ

Základním polymerním materiálem je biodegradovatelný PCL ($M_w = 80,000$ g/mol, Sigma Aldrich). Jako fotoaktivní dopant je v diplomové práci použit benzofenon (Sigma Aldrich) a jako rozpouštědlo pro přípravu polymerních filmů byl použit chloroform (p.a., Penta).

Polymerní filmy z PCL, které obsahují fotoaktivní dopant benzofenon, byly pro diplomovou práci připraveny v koncentracích benzofenonu 0; 0,2; 0,5; 1; 2; 4 a 8 hm.%.

Příprava filmů probíhala tak, že se napřed rozpustil granulát PCL v chloroformu na koncentraci 0,1 g/ml. Následně byl přidán fotoaktivní dopant benzofenon v uvedených koncentracích. Dále probíhalo několikahodinové míchání a následné rozlití do Petriho misek pro každou koncentraci zvlášť. Po odpaření rozpouštědla se musely vzorky přelísovat na hydraulickém lisu při teplotě 85 °C na tloušťku 0,5 mm pro další použití v reometru. Veškerá manipulaci s filmy i jejich skladování muselo probíhat v zatemněných místnostech z důvodu zabránění chemických reakcí pomocí UV záření v běžném světle.

9 POUŽITÉ EXPERIMENTÁLNÍ METODY

9.1 Reologická měření

Online monitorování síťovacích nebo degradačních procesů za stálého ozařování polymer-
ních filmů o různých koncentracích fotoaktivního dopantu UV zářením probíhalo na rotač-
ním reometru Anton Paar – Modular Compact Rheometer MCR 502.

Jako zdroj UV světla byla použita rtuťová lampa Lumen Dynamics - OmniCure® series
1000 připojená k reometru a ovládaná softwarem reometru. Filtr pro vlnovou délku byl u
UV lampy použit s maximy transparence pro 334, 366, 405, 408 a 436 nm a UV záření bylo
aplikováno o intenzitě 18,5 mW/cm².

Teplotní jednotka pro regulaci teploty byla použita Anton Paar – TC 30 Temperature Con-
trol Unit. Jako její příslušenství bylo použito UV light Accessory for CTD 600. Jednotlivá
měření byla prováděna při 40 °C.

Geometrie byla pro měření v oscilačním režimu použita deska-deska o průměru 25 mm
(PP25) a výška mezery, ve které byl vzorek smýkán, byla 0,5 mm.



Obr. 20 Reometr Anton Paar – Modular Compact Rheometer MCR 502 [27]

9.2 Gelová permeační chromatografie

Měření změn molekulové hmotnosti u filmů PCL obsahujících různé koncentrace fotoaktivního dopantu benzofenonu ozařovaných po různou dobu UV zářením o definované vlnové délce za účelem posouzení změn v molekulární struktuře bylo prováděno pomocí gelové permeační chromatografie na přístroji Agilent HT – GPC 220. Jako mobilní fáze (rozpuštědlo) byl použit tetrahydrofuran s koncentrací 1,5 mg/ml. Vzorek se pro účely měření rozpouštěl 48 hodin. Použity byly tři kolony (1xPL gel-mixed-B a 2x PL gel-mixed-D (300 × 7,8 mm)), zapojeny byly sériově. Přítomny byly také dva detektory - RI (index lomu) a viskozimetrický detektor. Teplota při analýze byla 40 °C, průtok mobilní fáze 1,0 ml/min a objem nástřiku 100 µl. Kalibrace byla univerzální za použití polystyrenu.



Obr. 21 Agilent HT - GPC 220

9.3 Infračervená spektroskopie

Pro měření infračervené spektroskopie byl použit přístroj FT-IR spektrometr – Nicolet iS5. Měření probíhalo pomocí germaniového krystalu. Každý vzorek byl snímán 30x. Jako software byl použit Thermo Scientific™ OMNIC™ software.



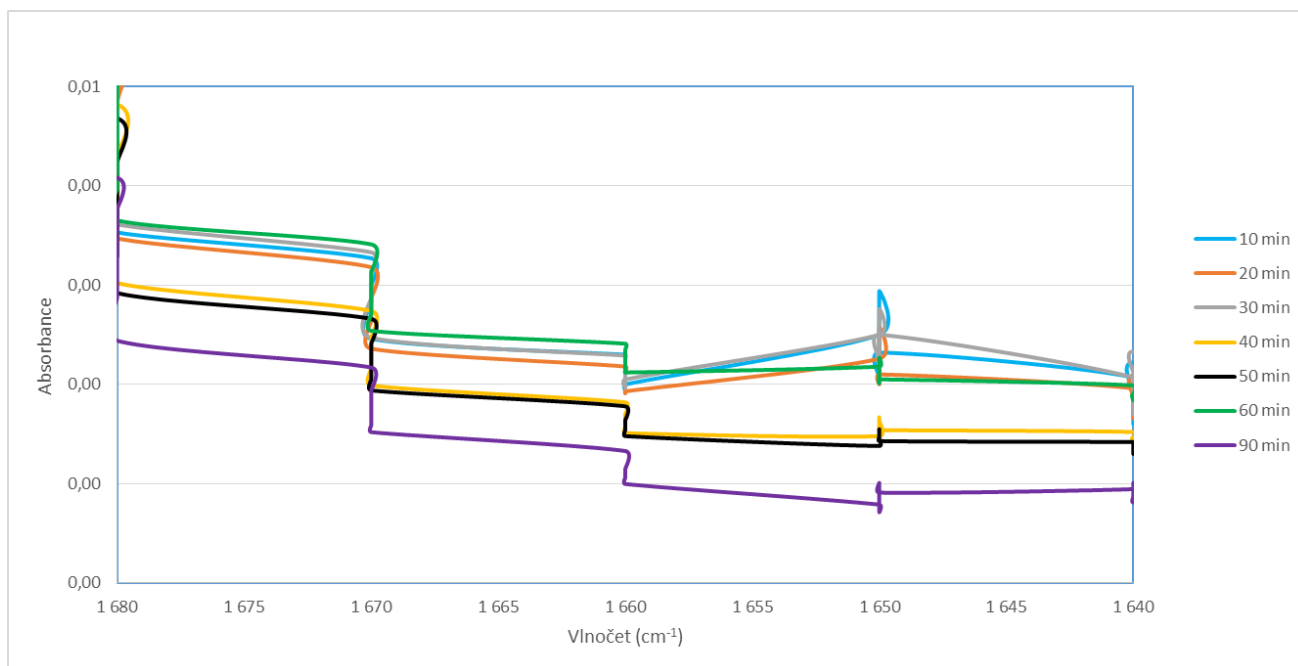
Obr. 22 Spektrometr Nicolet iS5 [28]

10 VÝSLEDKY A DISKUZE

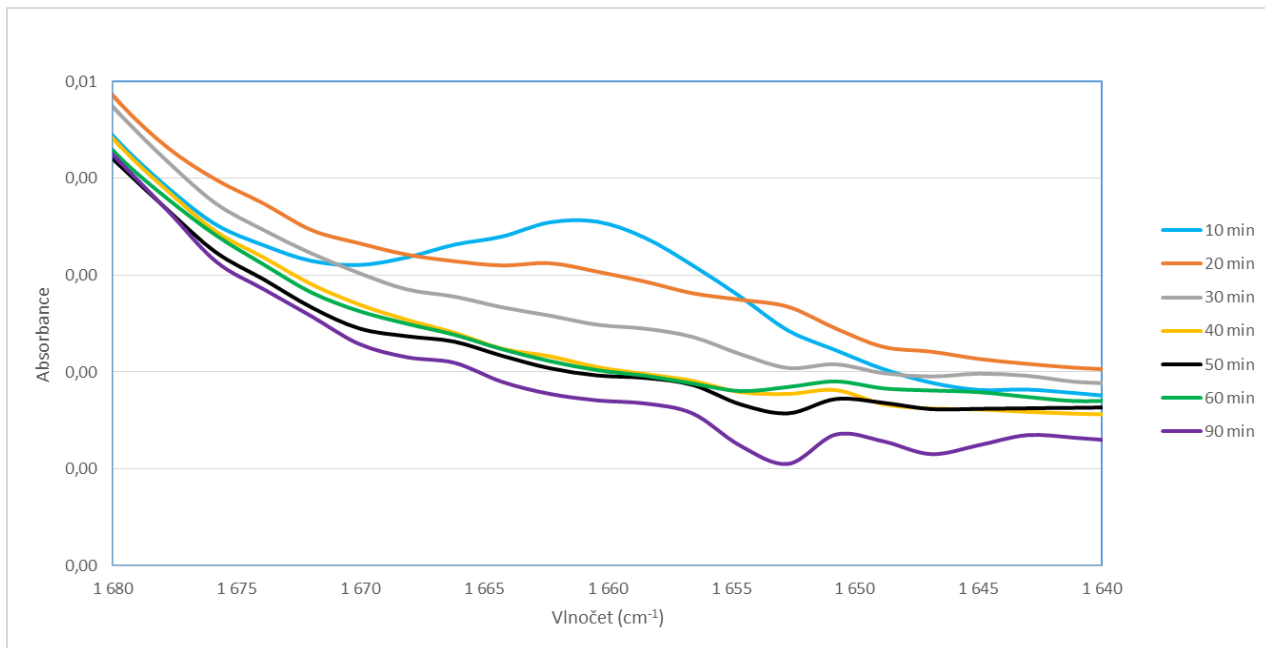
Diplomová práce je založena na posouzení průběhu síťovacích nebo degradačních procesů. O procesu může rozhodovat spousta faktorů. Nejdůležitější z nich jsou typ fotoaktivního dopantu, druh atmosféry a intenzita a vlnová délka UV záření. Pozorování probíhá u fóliových materiálů tvořených PCL obsahujících dále různé koncentrace fotoaktivního dopantu benzofenonu pomocí online monitoringu za využití rotačního reometru. Za účelem srovnání a doplnění jsou studovány výsledky fotochemické reakce také pomocí FT-IR spektroskopie a gelové permeační chromatografie.

10.1 FT-IR spektroskopie

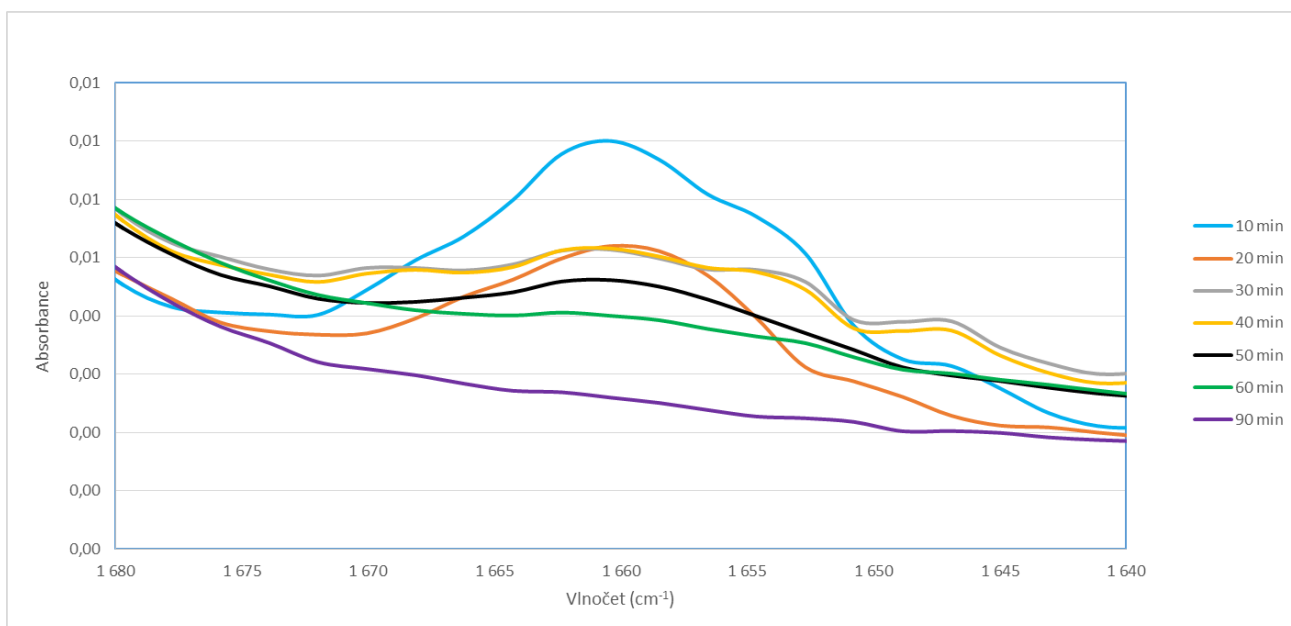
Spotřeba benzofenonu v PCL matricích během ozařování byla sledována pomocí FT-IR spektroskopie. Jak je znázorněno na Obr. 25, ozařování filmu PCL obsahujícího 8 hm.% benzofenonu snížilo charakteristický táhnoucí pás karbonylové skupiny v oblasti $1640 - 1680 \text{ cm}^{-1}$. Nicméně, u vzorků s koncentrací benzofenonu nižší než 2 hm.% (viz. Obr. 23 pro čistý film z PCL), byla absorbance karbonylových skupin příliš nízká na sledování fotochemických procesů. Z Obr. 24 a 25 je patrné, že se peaky benzofenonu s rostoucí dobou ozařování zmenšují a to z důvodu spotřebovávání této látky.



Obr. 23 FTIR absorpční spektra pro PCL film o koncentraci dopantu BF 0 hm.% ozařovaných UV zářením o daných vlnových délkách.



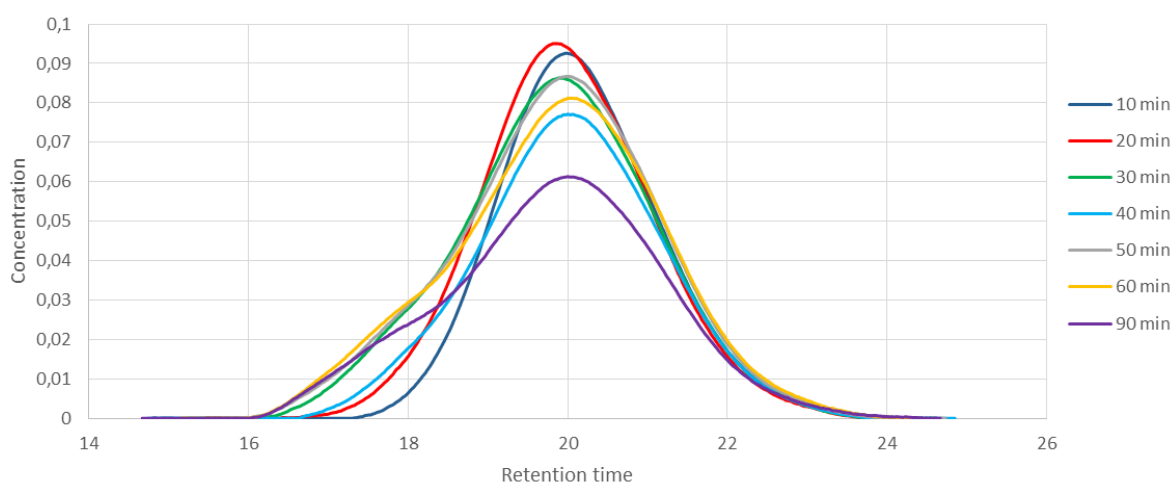
Obr. 24 FTIR absorpční spektra pro PCL film o koncentraci dopantu BF 4 hm.% ozařovaných UV zářením o daných vlnových délkách.



Obr. 25 FTIR absorpční spektra pro PCL film o koncentraci dopantu BF 8 hm.% ozařovaných UV zářením o daných vlnových délkách

10.2 Gelová permeační chromatografie

Vzhledem k tomu, že během fotochemické transformace benzofenonu v PCL filmech nastává síťování nebo degradace, se změny v molekulární struktuře ozářených PCL filmů s benzofenonem zkoumá pomocí metody GPC. Typické změny po různém čase ozařování pro PCL film o koncentraci BF 0,2 hm.% jsou znázorněny na Obr. 26. V případě že peak záznamu chromatogramu začíná na nižším retenčním čase, znamená to, že daný vzorek síťuje. V opačném případě se jedná o degradaci, tj. peak záznamu na chromatogramu má svůj náběh při vyšším čase. Šířka peaku poté udává stupeň polydisperzity. Pro většinu filmů s jiným obsahem BF se nepovedlo vzorky rozpustit v rozpouštědle z důvodu příliš velkého zesíťování, tudíž nemohlo být měření provedeno a lze konstatovat, že tato metoda není vhodná. V Tab. 1 jsou zobrazeny parametry molekulárních řetězců polymeru PCL obsahujícího definované počáteční koncentrace fotoaktivního dopantu BF v různých časech ozáření definovaných filmů UV zářením o dané vlnové délce a v daném čase. Pro vzorek PCL obsahující 0,2 hm.% BF je zřejmé, že důsledkem UV záření docházelo u vzorku k jeho síťování, jelikož se jeho M_w zvyšovalo a úměrně tomuto se zvyšoval také stupeň polydisperzity. Naopak u vzorku PCL s 0 hm.% BF se výrazně parametry molekulárních řetězců M_n a M_w v průběhu ozařování neměnily a lze tedy konstatovat, že samotný PCL je vůči UV záření o daných parametrech a době ozařování inaktivní.



Obr. 26 Chromatogram pro PCL film o koncentraci BF 0,2 hm.% ozařovaných UV zářením o daných vlnových délkách po daný časový interval

Tab. 2 Molekulární parametry filmů PCL o definovaných koncentracích BF ozařovaných definovaným UV zářením zjištěné pomocí GPC

Koncentrace BF (%)	Doba ozáření (min)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	disperzita
0	10	30 380	99 599	3,27847
0	20	33 903	105 975	3,12579
0	30	39 900	140 746	3,52746
0	40	45 921	192 558	4,19316
0	50	38 315	108 053	2,82005
0	90	43 826	138 628	3,16315
0,2	10	31 267	83 730	2,6779
0,2	20	47 227	159 906	3,38587
0,2	30	42 766	243 598	5,69603
0,2	40	39 899	149 869	3,75617
0,2	50	32 176	233 360	7,25292
0,2	60	33 150	297 560	8,97596
0,2	90	29 993	303 052	10,1038
0,5	10	43 382	125 396	2,89049
1	10	53 961	168 261	3,11817
8	50	38 862	107 867	2,77564

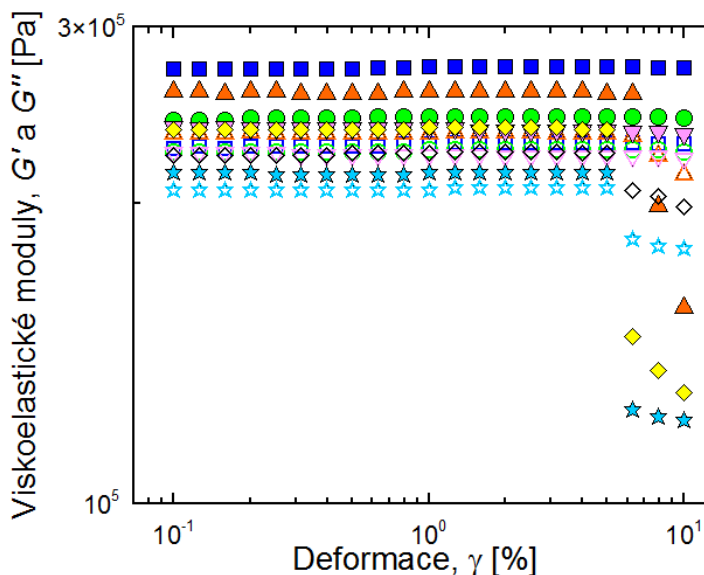
10.3 Reologická měření

Reologické online pozorování dějů při současném ozařování UV zářením různých PCL filmů o daných koncentracích fotoaktivního dopantu benzofenonu bylo nejdříve prováděno pomocí oscilačního režimu. Ten vypovídá o dynamických změnách v systému, např. elasticitě. Dále byly prováděny experimenty v ustáleném smykovém poli, pomocí kterých byly v čase zaznamenávány změny viskozit pro jednotlivé vzorky – tím bylo usuzováno, zda docházelo k degradaci nebo síťování.

10.3.1 Amplitude sweep

Na obr. 27 je zobrazen amplitude sweep pro počáteční PCL filmy o všech koncentracích bez aplikovaného UV ozařování. Měření amplitude sweep bylo prováděno za účelem určení oblasti, ve které jsou viskoelastické moduly materiálu nezávislé na aplikovaném zatížení (za konstantní frekvence). Graf ukazuje elastický modul, G' , reprezentující elastické chování systému, a vizkózní (ztrátový) modul, G'' , reprezentující vizkózní chování, naproti zatížení pro PCL filmy obsahující různé koncentrace benzofenonu při absenci předem aplikovaného UV záření. Výsledek ukazuje na lineární viskoelastickou oblast. G' bylo vyšší než G'' pro všechny vzorky. To poukazuje na jejich poměrně pružnější charakter v pozorované oblasti zatížení. Dále lze v grafu pozorovat, že lineární viskoelastická oblast, definovaná jako úsek

aplikovaných deformací, u nichž jsou oba zmiňované moduly nezávislé, mírně klesá s rostoucí koncentrací benzofenonu. Viskoelastické moduly se tedy za touto oblastí stávají závislé na aplikovaném zatížení při vyšších hodnotách.

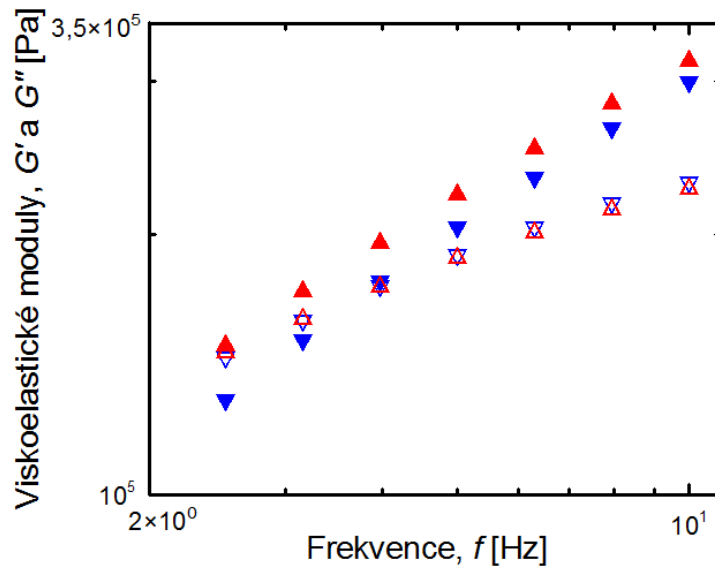


Obr. 27 Závislost elastického, G' , (plné symboly) a viskózního, G'' , (prázdné symboly) modulu na deformaci, γ , pro vzorky o různých koncentracích (hm.%)

BF: 0 (■, □), 0,5 (▲, ▼), 1 (●, ○), 2 (▼, ▽), 4 (◆, ◇), a 8 (★, ☆).

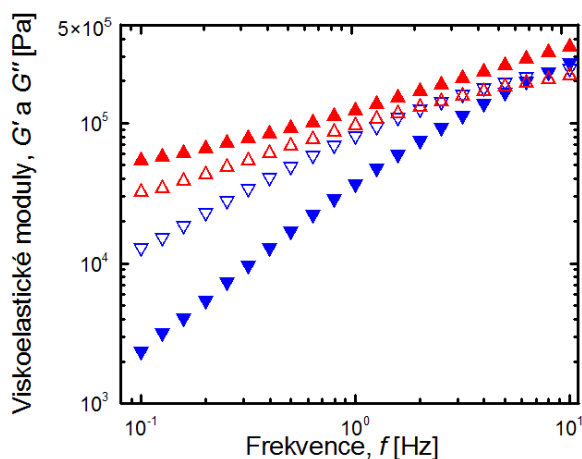
10.3.2 Frequency sweep

Za pomoci frequency sweep se měří způsob odezvy v chování materiálu v širokém časovém rozsahu při jeho namáhání. Obr. 28 zobrazuje frequency sweep pro vzorek obsahující 0 % benzofenonu. U neozářených vzorků je při nízkých frekvencích vyšší G'' . Z toho lze usuzovat, že materiál se chová spíše jako tekutina a stíhá při daných frekvencích těci. Při zvýšení aplikované frekvence se materiál se svojí viskózní odezvou už nestíhá těmto frekvencím přizpůsobovat a začne se chovat spíše jako elastická látka, tedy G' je vyšší než G'' . Méně ohebné makromolekulární řetězce neumožňují materiálu se pohybovat v dostatečné míře, se zvyšujícím stupněm zesíťování se dominance G' posouvá do nižších frekvencí. Po UV ozáření se průsečík G' a G'' (převaha elastického chování nad viskózním) v závislosti na frekvenci posunul pouze mírně do nižších frekvencí díky nárůstu G' . Z toho lze usoudit, že k určitým strukturním změnám u pozorovaného vzorku došlo, ovšem nelze hovořit o skutečném procesu síťování.

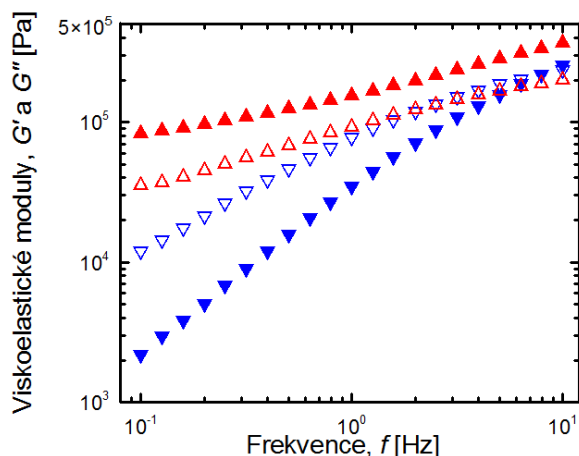


Obr. 28 Závislost elastického, G' , (plné symboly) a viskózního, G'' , (prázdné symboly) modulu na frekvenci, f , pro vzorek BF 0 hm.% před (\blacktriangledown , \triangleleft) a po UV ozařování (\blacktriangle , \triangleright) po dobu 60 min.

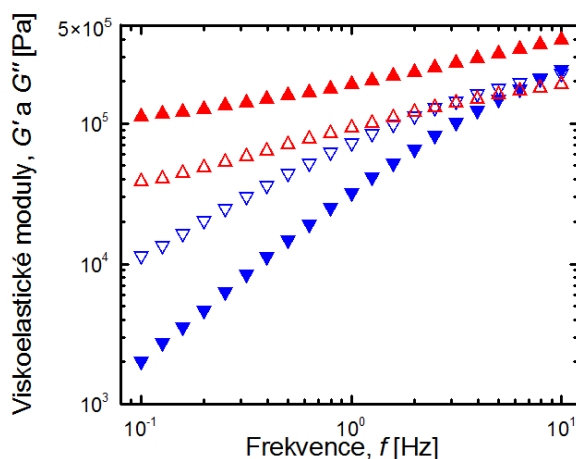
K zesíťování ovšem nepochybně došlo u všech vzorků, které obsahují benzofenon. V původních vzorcích se G' a G'' protíná v rozsahu 0,1 – 10 Hz. Nicméně, po 1 hodině ozařování vzrostlo G' nad G'' v celém frekvenčním rozsahu. To znamená, že všechny vzorky výrazně projevovaly větší elastické vlastnosti díky síťování. Je také zřejmé, že nárůst G' nad G'' se zvyšuje s narůstající koncentrací benzofenonu. Následující grafy přehledně ukazují možné případy průběhu viskoelastických modulů a tak pro přehlednost další koncentrace nejsou zahrnuty.



Obr. 29 Závislost elastického, G' , (plné symboly) a viskózního, G'' , (prázdné symboly) modulu na frekvenci, f , pro vzorek BF 0,5 hm.% před (\blacktriangledown , \triangleleft) a po UV ozařování (\blacktriangle , \triangleright) po dobu 60 min.



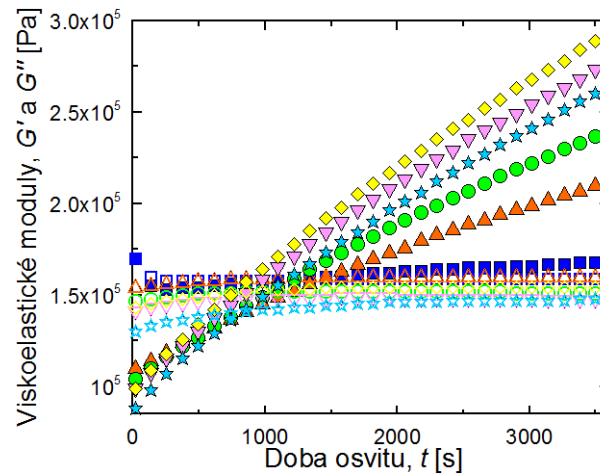
Obr. 30 Závislost elastického, G' , (plné symboly) a viskózního, G'' , (prázdné symboly) modulu na frekvenci, f , pro vzorek BF 1 hm.% před (\blacktriangledown , \triangleleft) a po UV ozařování (\blacktriangle , \triangleleft) po dobu 60 min.



Obr. 31 Závislost elastického, G' , (plné symboly) a viskózního, G'' , (prázdné symboly) modulu na frekvenci, f , pro vzorek BF 2 hm.% před (\blacktriangledown , \triangleleft) a po UV ozařování (\blacktriangle , \triangleleft) po dobu 60 min.

Obr. 32 ukazuje sledování účinku fotochemických procesů na vlastnostech PCL, který obsahuje různé koncentrace benzofenonu v reálném čase. Ze změny v G' s časem ozařování je zřejmé, že stupeň vytvrzování byl závislý na koncentraci benzofenonu. G' byl během ozařování čistého PCL téměř beze změny. Navíc, při 3,16 Hz, je průsečík G' a G'' způsoben tím, že ve vzorku došlo k výměně dominujícího modulu a tím i vlastnostem ze spíše viskózního charakteru na charakter spíše elastický po přibližně 800 sekundách ozařování. Čas po-

třebný k vznikutí průsečíku mezi G' a G'' se snížil s koncentrací benzofenonu. Mírné zvýšení nebo i nepatrné snížení G' bylo pozorováno po zvýšení benzofenonu z 2 na 4 nebo 8 hm. %



Obr. 32 Závislost elastického, G' , modulu na době expozice vzorku UV záření.

Symbolsy pro různé koncentrace BF (hm.%) jsou následující: 0 (■), 0,2 (▲),

0,5 (●), 1 (▼), 2 (◆), a 8 (★).

ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo připravit polymerní filmy na bázi biodegradovatelného poly (ϵ -kapolaktonu) s různými koncentracemi fotoaktivního dopantu benzofenonu. Po přípravě vzorků byly tyto vzorky vystaveny UV záření o předem definovaných parametrech. Nejprve byly změny ve struktuře zkoumány pomocí metod k tomuto standardně používanými – infračervenou spektroskopií a gelovou permeační chromatografií. Pomocí infračervené spektroskopie se potvrdil úbytek fotoaktivního dopantu s dobou záření u koncentrací s obsahem benzofenonu 4 a 8 hm. %. U vzorků s koncentrací benzofenonu nižší než 2 hm.% byla absorbance karbonylových skupin příliš nízká na sledování fotochemických procesů. Pomocí gelové permeační chromatografie se potvrdila skutečnost, že polymerní filmy síťovaly v závislosti na použité koncentraci fotoaktivního dopantu za působení UV záření. Nicméně tato metoda nebyla zcela vhodná, protože se spoustu vzorků nepodařilo rozpustit v rozpouštědle z důvodu přílišného zesíťování, tudíž nemohlo být provedeno měření.

Hlavním cílem diplomové práce bylo otestovat možnosti online sledování procesů, které se odehrávají při UV ozařování vzorků pomocí reologických měření. Z tohoto důvodu bylo provedeno měření v oscilačním režimu a v ustáleném smykovém poli. Nejprve bylo prováděno měření amplitude sweep pro počáteční PCL filmy o všech koncentracích bez aplikovaného UV záření. Toto měření bylo provedeno za účelem určení oblasti, ve které jsou viskoelastické moduly materiálu nezávislé na aplikovaném zatížení za konstantní frekvence. Výsledek ukázal na viskoelastickou oblast pro všechny vzorky a tudíž na jejich poměrně pružnější charakter v pozorované oblasti zatížení. Dále bylo možné pozorovat, že lineární viskoelastická oblast, definovaná jako úsek aplikovaných deformací, u nichž jsou oba zmínované moduly nezávislé, mírně klesá s rostoucí koncentrací benzofenonu. Dále byly porovnány výsledky testu frequency sweep – při konstantní deformaci byla kontrolovaně zvyšována frekvence v zjištěné oblasti lineární viskoelasticity. U neozářených vzorků při nízkých frekvencích se materiál choval spíše jako tekutina. Zvýšením aplikované frekvence se materiál začne chovat spíše jako elastická látka. Po UV ozáření byla zpozorována mírná převaha elastického chování nad viskózním, z toho lze usoudit, že k určitým minimálním strukturním změnám u vzorku došlo, nelze ovšem v tomto smyslu hovořit o procesu síťování. K zesíťování ovšem nepochybně došlo o všech vzorků obsahujících benzofenon. Všechny vzorky výrazně projevovaly větší elastické vlastnosti díky síťování po dané době působení UV záření. Jako závěrečné měření reologických parametrů bylo provedeno již sa-

motné sledování procesů nastávajících ve vzorcích PCL o různých definovaných koncentracích fotoaktivního dopantu BF v průběhu jejich vystavení UV záření o definovaných parametrech v reálném čase pomocí stanovení reologických parametrů v ustáleném smykovém toku. V souladu s výsledky získanými pomocí standardně používaných metod pro vyhodnocování změny ve struktuře makromolekulárních řetězců v průběhu jejich vystavení účinkům UV záření, tj. infračervená spektroskopie a gelová permeační chromatografie, bylo potvrzeno, že všechny vzorky obsahující fotoaktivní dopant BF podléhají v závislosti na koncentraci dopantu a době působení UV záření síťovacím procesům. Nicméně reologické pozorování v reálném čase umožnilo vyhodnotit i takové vzorky, u kterých z důvodů limitace jednotlivých standardně používaných metod nebylo možné tyto procesy relevantně vyhodnotit. Dále bylo zjištěno, že při vyšších koncentracích fotoaktivního dopantu BF již ve vzorcích PCL filmů docházelo k současnému procesu síťování a degradace, kdy část přebytečného dopantu způsobovala štěpení makromolekulárních řetězců. Nicméně, v celkovém kontextu zde stále převažoval proces síťování.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006, 278 s. ISBN 80-708-0617-6.
- [2] OVSIK, Martin. *Výzkum možností nových metod měření tvrdosti polymerů*. Zlín, 2013. 196 s. *Disertační práce*. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. b.r.
- [3] *Plasty a jejich zpracovatelské vlastnosti* [online]. b.r. [cit. 2016-01-20]. Dostupné z: http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/skripta_tkp/sekce_plasty/01.htm
- [4] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000, 537 s. ISBN 80-859-2072-7.
- [5] PECH, Jaroslav. *Výroba plastů*. Praha: SNTL, 1977. ISBN 04-624-77. b.r..
- [6] *DISTRIBUCE UV ZÁŘENÍ V PROSTŘEDÍ, ENVIRONMENTÁLNÍ ANALÝZA* [online]. b.r. [cit. 2016-01-19]. Dostupné z: <http://sosa.sk/wp-content/uploads/2015/05/11.-DISTRIBUCE-UV-Z%C3%81%C5%98EN%C3%8D-V-PROST%C5%98ED%C3%8D-ENVIRONMENT%C3%81LN%C3%8D-ANAL%C3%9DZA.pdf>
- [7] ŠTĚPEK, Jiří, Jiří ZELINGER a Antonín KUTA. *Technologie zpracování a vlastnosti plastů*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1989. ISBN L16-C3-IV-41/68074. b.r.
- [8] HAN, Xianghai RAN, Xuan SU, Kunyu ZHANG, Nanan LIU a Lisong DONG. *Effect of pe-oxide crosslinking on thermal and mechanical properties of poly(ϵ -caprolactone)*. Čína, 2007. *Scientific article*. b.r..
- [9] SCHNABEL, W. *Polymers and light: Fundamental and technical applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH and Co. KGaA, 2007. ISBN 9783527318667. b.r..
- [10] *Esterifikace* [online]. b.r. [cit. 2016-01-19]. Dostupné z: http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ester/ester_teorie.htm

- [11] KUCHARCZYK, Pavel. *Příprava a modifikace biodegradabilních polyesterů pro medicínské aplikace*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2009, 90 s. Do-stupné také z: <http://hdl.handle.net/10563/27267>. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Fakulta technologická, Centrum polymerních materiálů. Vedoucí práce Sedlařík, Vladimír. b.r..
- [12] KLATT, Rudolf. *Polyamidové vlákna: nylon : silon : perlon*. 1. vyd. Bratislava: Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, 1959, 186 s., [1] s. obr. příl.
- [13] SIEGEL, Harro a Manfred EGGERSDORFER. Ketones. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* [online]. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000 [cit. 2016-05-10]. DOI: 10.1002/14356007.a15_077. ISBN 9783527306732. Dostupné z: http://doi.wiley.com/10.1002/14356007.a15_077
- [14] SPURNÍK, Vladimír. *Technologie plastických hmot pro 3. ročník odborných učilišť a učňovských škol: učební obor plastikář*. 3., přeprac. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1971, 91 s., obr. příl. Řada chemické literatury.
- [15] MAŇAS, Miroslav a Jiří VLČEK. *Aplikovaná reologie*. Vyd. 1. Zlín: Univerzita Tomáše Bati, 2001, 144 s. Učební texty vysokých škol. ISBN 80-731-8039-1.
- [16] *Stanovení viskozity roztoků*. Vscht.cz. 2009. Dostupné z: http://www.vscht.cz/met/stranky/vyuka/labcv/labor/res_stanoveni_viskozity_roztoku/teorie.htm [online]. b.r. [cit. 2015-11-29].
- [17] *Internetový portál ústavu fyziky a materiálového inženýrství, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, fakulta technologická [online studijní materiály]*. Zlín: Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2010 [online]. b.r. [cit. 2015-11-29].
- [18] MACOSKO, Christopher. *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. New York: VCH Publishers, 1993, 550 s. ISBN 1560815795.
- [19] *Závislost viskozity na procesních a molekulárních parametrech* [online]. b.r., , 3 [cit. 2016-01-19]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/fyzika_pol/FP_03.pdf
- [20] POLANSKÝ, Radek. *Viskoelastické chování reaktoplastických kompozitních materiálů při mechanickém zatížení*. 2010. b.r..

- [21] *Rheology. Wee-solve.de* [online]. b.r. [cit. 2016-01-19]. Dostupné z: <http://www.wee-solve.de/English/Rheologie/index.htm>
- [22] *Měření tokových vlastností. UTB Zlín, 2010* [online]. b.r. [cit. 2016-01-20]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=fyzika_pol
- [23] *TROJAN, M.: Nové metody přípravy protonizovaných aminokyselin a jejich interakce s polyelektrolyty. Brno, 2012. 67 s. Diplomová práce (Ing.), VUT FCH v Brně.* b.r..
- [24] *CHROMATOGRAFIE* [online]. b.r. [cit. 2016-01-19]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_07.pdf
- [25] *Infračervená spektroskopie* [online]. b.r. [cit. 2016-01-20]. Dostupné z: http://www.sci.muni.cz/~sulovsky/Vyuka/Lab_metody/Infracervena_spektroskopie.pdf
- [26] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody. 2., upr. a dopl. vyd.* Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.
- [27] *MCR Rheometer Series* [online]. b.r. [cit. 2016-05-09]. Dostupné z: <http://www.anton-paar.com/corp-en/products/details/mcr-rheometer-series/>
- [28] *ThermoFisher* [online]. b.r. [cit. 2016-05-09]. Dostupné z: <https://www.thermo-fisher.com/order/catalog/product/IQLAADGAAGFAHDMAZA#/legacy=thermoscientific.com>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PS	polystyren
PMMA	polymethylmethakrylát
PE	polyethylen
PEI	polyethylenimin
PBI	polybenzimidazol
PSU	polysulfon
PPS	polyethylen sulfid
PVC	polyvinylchlorid
PP	polypropylen
POM	polyoxymetylén
T_g	teplota skelného přechodu
PVA	polyvinylalkohol
T_m	teplota tání
PCL	poly(ϵ -kaprolakton)
PA6	polyamid 6
v	rychlost
τ	smykové (tečné) napětí paralelní s laminárním tokem
η	dynamická viskozita
G'	elastický (soufázový) modul
G''	viskózní (ztrátový) modul
σ_0	amplituda napětí
γ_0	amplituda deformace
δ	fázový posun mezi amplitudami
ω	úhlová frekvence

f	frekvence
γ	deformace
t	čas
M	kroucí moment
\dot{Q}	objemový průtok v kapiláře
L	délka kapiláry
Δp	tlakový spád v kapiláře
r	poloměr kapiláry
λ	vlnová délka

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1 Základní rozdělení polymerů</i>	12
<i>Obr. 2 Struktura polymerů [2]</i>	13
<i>Obr. 3 Tvary makromolekulárních řetězců</i>	14
<i>Obr. 4 Rozdělení polymerů dle jejich aplikace a nadmolekulární struktury [3]</i>	15
<i>Obr. 5 Rozdělení UV záření [6]</i>	18
<i>Obr. 6 Esterifikace [10]</i>	20
<i>Obr. 7 Chemická struktura PCL [11]</i>	21
<i>Obr. 8 Benzofenon [13]</i>	22
<i>Obr. 9 Rychlostní profil v proudící kapalině [16]</i>	24
<i>Obr. 10 Toková křivka pro polymerní taveniny [17]</i>	25
<i>Obr. 11 Závislost viskozity na čase [19]</i>	26
<i>Obr. 12 Průběh napětí a deformace pro viskoelastický materiál [20]</i>	27
<i>Obr. 13 Rozmezí rychlostí smykové deformace při běžných zpracovatelských procesech</i>	28
<i>Obr. 14 Geometrie typu válec – válec [22]</i>	30
<i>Obr. 15 Schéma geometrie typu kužel – deska [22]</i>	31
<i>Obr. 16 Geometrie typu deska – deska [23]</i>	32
<i>Obr. 17 Schéma kapilárního reometru</i>	33
<i>Obr. 18 Schéma gelové permeační chromatografie [24]</i>	35
<i>Obr. 19 Princip metody [25]</i>	36
<i>Obr. 20 Reometr Anton Paar – Modular Compact Rheometer MCR 502 [27]</i>	41
<i>Obr. 21 Agilent HT - GPC 220</i>	42
<i>Obr. 22 Spektrometr Nicolet iS5 [28]</i>	43
<i>Obr. 23 FTIR absorpční spektra pro PCL film o koncentraci dopantu BF 0 hm.% ozařovaných UV zářením o daných vlnových délkách.</i>	44
<i>Obr. 24 FTIR absorpční spektra pro PCL film o koncentraci dopantu BF 4 hm.% ozařovaných UV zářením o daných vlnových délkách.</i>	45
<i>Obr. 25 FTIR absorpční spektra pro PCL film o koncentraci dopantu BF 8 hm.% ozařovaných UV zářením o daných vlnových délkách</i>	45
<i>Obr. 26 Chromatogram pro PCL film o koncentraci BF 0,2 hm.% ozařovaných UV zářením o daných vlnových délkách po daný časový interval</i>	46

- Obr. 27 Závislost elastického, G' , (plné symboly) a viskózního, G'' , (prázdné symboly) modulu na deformaci, γ , pro vzorky o různých koncentracích (hm.%) BF: 0 (■, □), 0,5 (▲, ▽), 1 (●, ○), 2 (▼, ▽), 4 (◆, ◇), a 8 (★, ☆).48
- Obr. 28 Závislost elastického, G' , (plné symboly) a viskózního, G'' , (prázdné symboly) modulu na frekvenci, f , pro vzorek BF 0 hm.% před (▼, ▽) a po UV ozařování (▲, ▽) po dobu 60 min.49
- Obr. 29 Závislost elastického, G' , (plné symboly) a viskózního, G'' , (prázdné symboly) modulu na frekvenci, f , pro vzorek BF 0,5 hm.% před (▼, ▽) a po UV ozařování (▲, ▽) po dobu 60 min.49
- Obr. 30 Závislost elastického, G' , (plné symboly) a viskózního, G'' , (prázdné symboly) modulu na frekvenci, f , pro vzorek BF 1 hm.% před (▼, ▽) a po UV ozařování (▲, ▽) po dobu 60 min.50
- Obr. 31 Závislost elastického, G' , (plné symboly) a viskózního, G'' , (prázdné symboly) modulu na frekvenci, f , pro vzorek BF 2 hm.% před (▼, ▽) a po UV ozařování (▲, ▽) po dobu 60 min.50
- Obr. 32 Závislost elastického, G' , modulu na době expozice vzorku UV záření. Symboly pro různé koncentrace BF (hm.%) jsou následující: 0 (■), 0,2 (▲), 0,5 (●), 1 (▼), 2 (◆), a 8 (★).51

SEZNAM TABULEK

<i>Tab. 1 Vlastnosti benzofenonu</i>	<i>22</i>
<i>Tab. 2 Molekulární parametry filmů PCL o definovaných koncentracích BF ozařovaných definovaným UV zářením zjištěné pomocí GPC</i>	<i>47</i>

SEZNAM PŘÍLOH

CD-ROM obsahující plný text práce