

Fotodegradace větveného polypropylenu

Bc. Vendula Machů

Diplomová práce
2022

 Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Vendula Machů**
Osobní číslo: **T20794**
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**
Forma studia: **Prezenční**
Téma práce: **Fotodegradace větveného polypropylenu**

Zásady pro vypracování

Rozvětvení hlavního řetězce polypropylenu vede k výrazně vyšší pevnosti taveniny a umožňuje pak např. lepší zpěňování či tvarování. Nicméně může také ovlivňovat další vlastnosti polypropylenu, např. degradaci na povětrnostních podmínkách. Cílem této diplomové práce bude studium fotodegradace větveného polypropylenu (LCB-PP), směsí LCB-PP a lineárního polypropylenu (PP) a srovnávacího PP. Degradční změny se vyhodnotí pomocí infračervené spektroskopie, diferencální snímací kalorimetrie, širokouhlé rentgenografie a mikroskopu.

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

Seznam doporučené literatury:

1. J. Varga. Crystallization, Melting and Supermolecular Structure of Isotactic Polypropylene. In: J. Karger-Kocsis. Polypropylene: Structure, Blends and Composites, vol. 1. London: Chapman & Hall, 1995.
2. M. Rätzsch. Reaction mechanism to long-chain branched PP. Journal of Macromolecular Science –Pure and Applied Chemistry, 1999, 36:1759.
3. M. S. Rabello, J. R. White. The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene. Polymer Degradation and Stability, 1997, 56:55.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jana Navrátilová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **1. února 2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **13. května 2022**

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D. v.r.
děkan

L.S.

Ing. Jana Navrátilová, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 1. dubna 2022

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

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

Prohlašuji,

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

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta: Vendula Machů

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Diplomová práce se zabývá problematikou fotodegradace větveného polypropylenu, směsí větveného a lineárního polypropylenu a srovnávacího lineárního polypropylenu. Rozvětvení hlavního řetězce vede k výrazně vyšší pevnosti taveniny, nicméně může také ovlivňovat další vlastnosti polypropylenu, např. degradaci na povětrnostních podmínkách.

Cílem diplomové práce bylo zhodnotit vliv UV-záření na strukturu a vlastnosti lineárního a větveného polypropylenu a jejich směsí. Vzorky byly vystaveny UV-záření v degrační komoře v intervalu od 0 do 444 hodin.

Bylo zjištěno, že se větvený polypropylen vyznačoval vyšší odolností vůči UV-záření než lineární polypropylen. Vytváření směsí zvýšilo odolnost vůči fotodegradaci v počáteční fázi expozice UV-světlu.

Klíčová slova: větvený polypropylen, LCB-PP, polypropylen s dlouhými větvemi, fotodegradace, UV-záření.

ABSTRACT

This diploma thesis deals with the photodegradation of long-chain branched polypropylene, blends of branched and linear polypropylene and comparative linear polypropylene. This thesis aims to evaluate the effect of the UV-irradiation on the samples.

The samples were exposed to the UV radiation in a degradation chamber. Exposure times were selected in the interval from 0 to 444 hours.

It was determined that branched polypropylene has higher UV-resistance than linear polypropylene. The formation of mixtures increased the resistance to photodegradation in the initial phase of UV light exposure.

Keywords: branched polypropylene, LCB-PP, long chain branched polypropylene, photodegradation, UV-radiation.

PODĚKOVÁNÍ

Ráda bych poděkovala vedoucí mé diplomové práce, Ing. Janě Navrátilové, Ph.D., za její odborné vedení a pomoc při psaní této práce. Dále bych chtěla poděkovat Ing. Michalovi Kudláčkovi a paní Jiřině Dohnalové za pomoc při měření.

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

OBSAH

| | |
|---|-----------|
| ÚVOD | 10 |
| I TEORETICKÁ ČÁST | 11 |
| 1 POLYPROPYLEN | 12 |
| 1.1 POLYMERACE | 12 |
| 1.2 CHEMICKÁ STRUKTURA..... | 12 |
| 1.2.1 Izotaktický polypropylen | 13 |
| 1.2.2 Syndiotaktický polypropylen | 15 |
| 1.2.3 Ataktický polypropylen..... | 16 |
| 1.2.4 Polypropylen s dlouhými větvemi | 16 |
| 1.3 VLASTNOSTI A APLIKACE | 16 |
| 2 FOTODEGRADACE | 18 |
| 2.1 ENERGIE ZÁŘENÍ | 18 |
| 2.2 ABSORPCE ZÁŘENÍ..... | 19 |
| 2.2.1 Princip molekulové excitace | 20 |
| 2.3 FOTOCHEMIE | 21 |
| 2.4 FOTODEGRADACE POLYPROPYLENU | 21 |
| 2.4.1 Fotooxidace polypropylenu..... | 21 |
| 3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY | 24 |
| 3.1 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE..... | 24 |
| 3.2 ŠIROKOÚHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE..... | 25 |
| 3.3 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE | 26 |
| 3.3.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací..... | 27 |
| 3.4 STEREOREGULÁRNÍ MIKROSKOPIE..... | 28 |
| II PRAKTICKÁ ČÁST | 29 |
| 4 PŘÍPRAVA VZORKŮ | 30 |
| 4.1 POUŽITÉ MATERIÁLY | 30 |
| 4.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ..... | 30 |
| 4.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ | 31 |
| 5 METODY A ZAŘÍZENÍ | 32 |
| 5.1 PŘÍSTROJ PRO URYCHLENÉ STÁRNUTÍ..... | 32 |
| 5.2 ŠIROKOÚHLÝ RENTGENOVÝ DIFRAKTOMETR (WAXD)..... | 32 |
| 5.3 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETR (DSC) | 34 |
| 5.4 INFRAČERVENÝ SPEKTROMETR S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ (FTIR)..... | 35 |
| 5.5 SPEKTROFOTOMETR HUNTERLAB ULTRASCAN PRO..... | 35 |

| | | |
|------------|---|-----------|
| 5.6 | STEREOREGULÁRNÍ MIKROSKOP..... | 35 |
| III | VÝSLEDKY A DISKUZE..... | 36 |
| 6 | INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE | 37 |
| 6.1 | KARBONYL INDEX | 37 |
| 6.2 | IR SPEKTRA | 38 |
| 7 | ZÁKAL A INDEX ŽLUTOSTI..... | 42 |
| 7.1 | ZÁKAL..... | 42 |
| 7.2 | INDEX ŽLUTOSTI..... | 43 |
| 8 | ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE | 45 |
| 8.1 | VÝVOJ MORFOLOGIE | 45 |
| 8.2 | KRYSTALINITA | 48 |
| 9 | DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE | 51 |
| 9.1 | PRVNÍ TÁNÍ..... | 51 |
| 9.2 | KRYSTALIZACE | 56 |
| 10 | STEREOREGULÁRNÍ MIKROSKOPIE..... | 61 |
| | ZÁVĚR | 67 |
| | SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY..... | 69 |
| | SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK..... | 74 |
| | SEZNAM OBRÁZKŮ | 77 |
| | SEZNAM TABULEK..... | 79 |
| | SEZNAM PŘÍLOH..... | 80 |

ÚVOD

V současné době jsou polymerní materiály jedny z nejčastěji používaných materiálů. Lze je nalézt v celé řadě průmyslových odvětví. Existuje mnoho typů polymerních materiálů vhodných pro různé aplikace. Z komoditních termoplastických materiálů je jedním z nejrozšířenějších polypropylen. [1]

Polypropylen (PP) je univerzální termoplastický materiál, který se v hojné míře využívá v automobilovém, obalovém a textilním průmyslu. Je relativně levný, dobře odolává chemikáliím, pevnost v ohybu je poměrně vysoká a není navlhavý. Vyznačuje se nejvyšší teplotou tání ze všech komoditních termoplastů. Mezi hlavní nedostatky lineárního PP patří nízká pevnost taveniny, která souvisí s elongační viskozitou. Tato vlastnost je velkou nevýhodou právě v obalovém průmyslu, kde se PP zpracovává technologiemi, ve kterých dochází k elongačnímu toku a k protahování taveniny. V obalovém průmyslu je PP dále limitován z důvodu semikrystalické povahy, neboť způsobuje mléčné zakalení. V neposlední řadě je velkou nevýhodou snadné podléhání fotodegradaci na povětrnostních podmínkách. [1,2,8,9]

Degradace polymerních materiálů způsobuje změnu vlastností a hraje významnou roli v jejich životnosti. Velký vliv na degradaci polymerních materiálů má právě světlo, konkrétně ultrafialové (UV) záření, které je součástí slunečního světla. Energie UV-záření může způsobit přerušování vazeb mezi atomy, a tak může docházet ke štěpení řetězců nebo k síťování. Samotný PP je na povětrnostních podmínkách nestabilní a lehce podléhá fotooxidaci. Důvodem nestability je zejména přítomnost terciálního uhlíku, který je k oxidaci velice náchylný. [8,12-14]

Vlastnosti PP lze modifikovat změnou na molekulární úrovni nebo změnou morfologie. Jedním ze způsobů, jak minimalizovat či odstranit výše zmíněné slabiny PP, je porušit linearitu řetězců a vytvořit větvenou strukturu. Takový materiál se nazývá polypropylen s dlouhými větvemi (LCB-PP). V praxi jsou nejčastěji dlouhé větve zavedeny reaktivní extruzí lineárního PP v přítomnosti peroxydikarbonátu. Zavedení dlouhých větví má vliv nejen na pevnost taveniny, ale také na mechanické vlastnosti anebo degradaci na povětrnostních podmínkách. [8-11]

Hlavním cílem této diplomové práce je zhodnotit vliv UV-záření na strukturu a vlastnosti LCB-PP, směsi LCB-PP a lineárního PP a srovnávacího PP.

I. TEORETICKÁ ČÁST

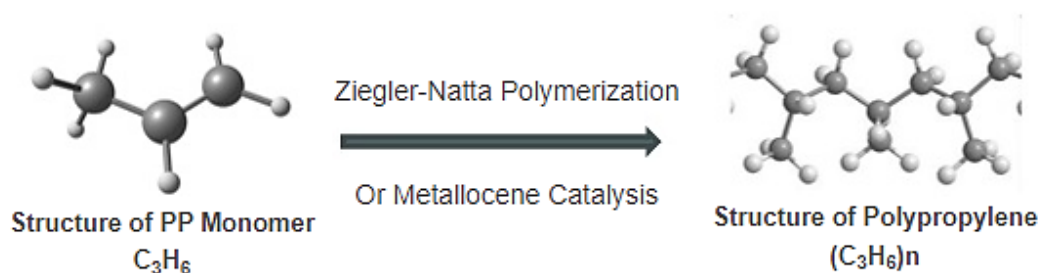
1 POLYPROPYLEN

PP je semikrystalický, termoplastický polymer, který se řadí mezi polyolefiny. Existuje celá řada různých typů PP vhodných pro různé aplikace (homopolymery, lineární, větvené, kopolymery).

PP je velice oblíbený kvůli své nízké ceně a snadné zpracovatelnosti. Lze jej zpracovávat téměř všemi metodami včetně vstřikování, vyfukování, vytlačování, lití nebo tvarování. [1]

1.1 Polymerace

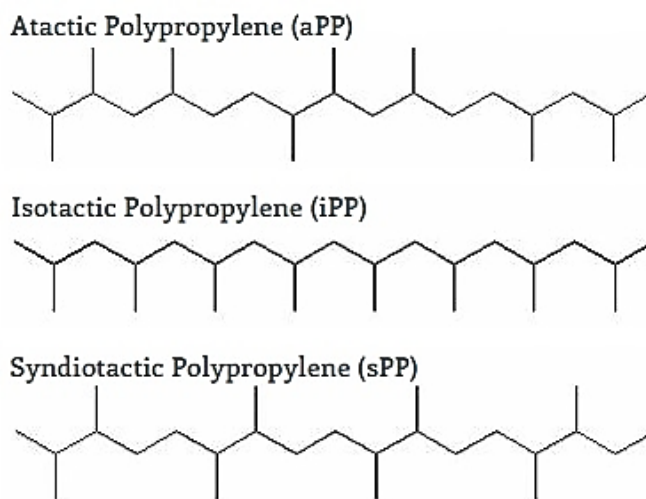
Základní surovinou pro výrobu PP je monomer propylen, vedlejší plynný produkt vznikající při rafinaci ropy za přítomnosti katalyzátorů, při pečlivě kontrolované teplotě a tlaku. Polymerační reakce, při které dochází ke spojování propylenových molekul, probíhá v přítomnosti Ziegler-Nattových katalyzátorů (ZN), díky kterým vzniká vysoce krystalický izotaktický polypropylen, který je v praxi nejběžnější (*Obr. č. 1*). ZN katalyzátory jsou organo-kovové sloučeniny nejčastěji na bázi titanu a hliníku. [1-3]



Obr. č. 1: Polymerace polypropylenu [3]

1.2 Chemická struktura

PP obsahuje metylovou skupinu napojenou na jeden z olefinických uhlíků. Tato nesymetrická povaha molekuly PP vede k několika možnostem vzájemného spojení polymerního řetězce. V přítomnosti ZN katalyzátorů je polymerační reakce vysoce stereospecifická. Vlastnosti PP značně závisí na takticitě, tedy na uspořádání bočních metylových skupin na hlavním řetězci. Rozlišujeme PP izotaktický (iPP), syndiotaktický (sPP) a ataktický (aPP) (*Obr. č. 2*). [1-3]



Obr. č. 2: Konfigurace PP (ataktický, izotaktický, syndiotaktický) [3]

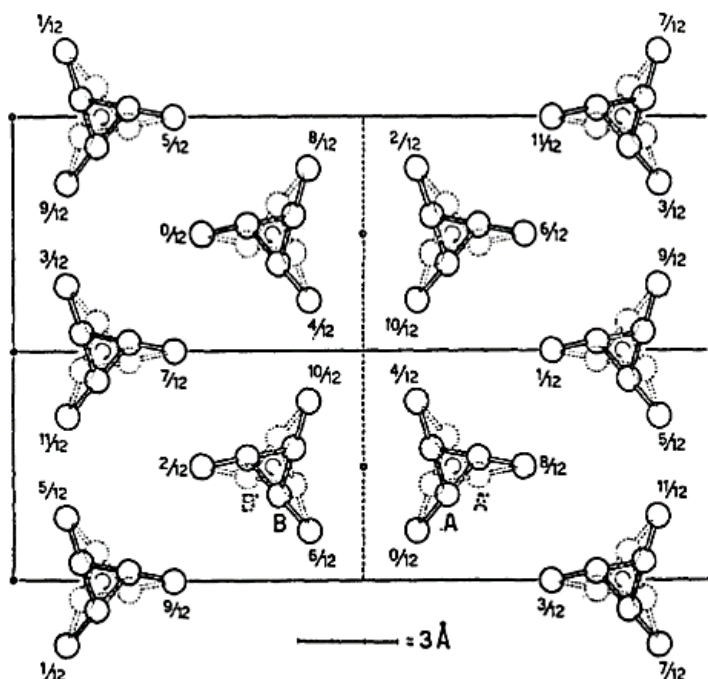
1.2.1 Izotaktický polypropylen

Izotaktický PP je polymer vykazující polymorfní chování. Boční metylové skupiny jsou orientovány na jednu stranu polymerního řetězce. Takový PP vykazuje nejvyšší stupeň krystalinity. Vyskytuje se ve třech krystalických modifikacích, které jsou závislé na podmínkách krystalizace (teplota, tlak, rychlost chlazení). [1]

α -modifikace

α -modifikace, vznikající při běžných zpracovatelských podmínkách, je nejběžnější a nejstabilnější krystalickou formou PP. Polymerní řetězce tvořící α -modifikaci iPP vytvářejí v monoklinické krystalické mřížce (Obr. č. 3) spirálovou strukturu, která má rozměry 2,08 nm x 0,66 nm x 0,65 nm. Tyto řetězce jsou skládány do lamel o tloušťce 5 až 20 nm. Lamelární struktura vytváří pozitivní, negativní a smíšený dvojlom. Růst lamel α -modifikace je dominantní v radiálním směru, pro který je typický negativní dvojlom. Pozitivní dvojlom je pozorován u sférolitů, kde dochází k tangenciálnímu růstu lamel. U sférolitů s pozitivním i negativním dvojlomem dochází ke vzniku tzv. „Maltézských křížů“, které jsou pozorovatelné v polarizovaném světle pod mikroskopem. U sférolitů se smíšeným dvojlomem nepřevládají tangenciální ani radiální lamely a nejsou zde formovány žádné Maltézské kříže. [1, 5, 6]

Teplota tání α -modifikace se pohybuje kolem 170 °C a hustota $\rho = 0,946 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. [4,6,8]



Obr. č. 3: Struktura krystalu α -modifikace iPP [6]

β -modifikace

β -modifikace se za běžných podmínek v iPP nevyskytuje. Vzniká za specifických podmínek, kterými jsou např. krystalizace v teplotním gradientu nebo působení smyku. Avšak nejjednodušší a průmyslově nejrelevantnější způsob získání iPP s převládající β -strukturou je použití specifických β -nukleačních činidel. [7]

Krystalografická mřížka β -modifikace iPP je trigonální s rozměry: $a = b = 1,101$ nm, $c = 0,65$ nm a obsahuje tři izochirální spirály. Lamely β -modifikace vytvářejí svazkovitou sférolitickou strukturu, která vykazuje lepší houževnatost a pevnost v tahu než α -modifikace, ale nižší modul pružnosti a napětí na mezi kluzu. [1, 6]

K největšímu nárůstu β -sférolitů dochází v intervalu teplot 141–105 °C, kde svou rychlostí růstu převládá nad rychlostí růstu α -sférolitů až o 70 %. [6]

β -modifikace je termodynamicky nestabilní a při ohřevu nebo mechanickém namáhání rekrystalizuje do stabilní α -modifikace. Teplota tání β -modifikace se pohybuje kolem 150 °C. β iPP má nižší hustotu ($\rho = 0,921$ g·cm⁻³) než α iPP. [1,4,6,8]

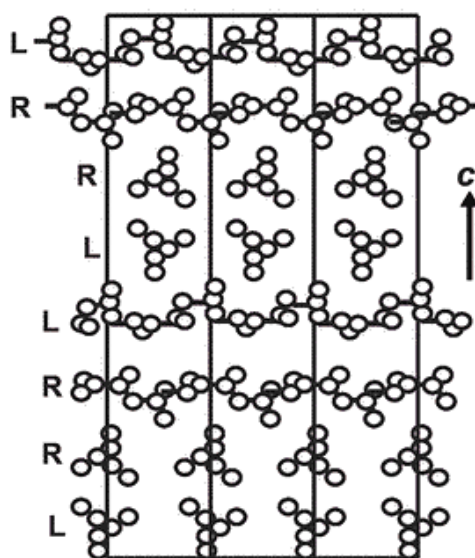
γ – modifikace

Vznik γ -modifikace nastává při vysokých tlacích, za použití materiálu s malou molekulovou hmotností ($M_n \cong 6\,000$) nebo v přítomnosti běžného defektu na řetězci, který vznikl

v důsledku použití metallocenových katalyzátorů. γ -modifikace vytváří ortorombickou mřížku s parametry: $a = 0,85 \text{ nm}$, $b = 0,994 \text{ nm}$, $c = 4,241 \text{ nm}$ (Obr. č. 4). [1,5,6]

γ -modifikace je přítomna vedle α -modifikace, která se typicky tvoří za atmosférických podmínek. S rostoucím tlakem se přítomnost γ -modifikace zvyšuje a po překročení kritického tlaku (200 MPa) se tato fáze stává dominantní. [1]

Teplota tání γ -krystalů se pohybuje kolem $135 \text{ }^\circ\text{C}$ a hustota je v důsledku podobnosti γ -krystalů s α -krystalů stejná ($\rho = 0,946 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$). [8]



Obr. č. 4: Krystalická struktura γ -modifikace iPP [5]

1.2.2 Syndiotaktický polypropylen

Pravidelně se střídající boční metylové skupiny po obou stranách polymerního řetězce jsou typické pro sPP, který je komerčně vyráběn za použití metallocenových katalyzátorů. Polymerní řetězce v závislosti na krystalizačních podmínkách zaujímají buď zig-zag konformaci nebo se vyskytují jako šroubovice stočené v různých směrech. [1,2]

Zvýšená flexibilita řetězce sPP, ve srovnání s iPP, umožňuje snadnější pohyb v tavenině. V důsledku zvýšené flexibility dochází k nárůstu molekulárních zapletenin v tavenině, jejichž důsledkem je zvýšení odolnosti materiálu vůči UV a gama záření, zvýšení elasticity a odolnosti proti přetržení. Syndiotaktické materiály jsou obecně měkčí, tužší a transparentnější než izotaktické materiály, ale vykazují podobné teploty tání (Tab. č. 1). [1,2]

Tab. č. 1: Srovnání vybraných vlastností sPP a iPP [2]

| | sPP | iPP |
|--|-------|-------|
| Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$] | 0,9 | 0,9 |
| Modul pružnosti [MPa] | 61 | 16,5 |
| Rázová houževnatost (-23 °C) [$\text{kJ}\cdot\text{m}^{-2}$] | 80 | 16 |
| Opacita [%] | 1,7 | 85 |
| Krystalinita [%] | 30–40 | 40–60 |
| Teplota tání [°C] | 168 | 163 |

1.2.3 Ataktický polypropylen

Náhodné uspořádání metylových skupin podél řetězce je charakteristické pro aPP. Jedná se o amorfní polymer, který je elastický a houževnatý. Dobře se rozpouští v alifatických a aromatických uhlovodících, a to i při pokojové teplotě. Používá se do tavných lepidel nebo jako přísada do asfaltu. [1,2]

1.2.4 Polypropylen s dlouhými větvemi

Běžný PP je využíván v širokém spektru aplikací. Vyrábí se nejen lineární PP, ale existují i další modifikované verze. Jednou z modifikovaných verzí je tzv. polypropylen s dlouhými větvemi (LCB-PP). [8]

Výroba LCB-PP spočívá v zavedení dlouhých větví na homopolymer PP. Větve se do sebe během zpracování zaplétají, což způsobuje zvýšení pevnosti taveniny. Větve jsou zaváděny buď v tavenině za pomoci peroxidů, zářením elektronového paprsku nebo přímou polymerací pomocí metallocenového katalyzátoru. [8,9]

V praxi je nejběžněji LCB-PP vyráběn pomocí reaktivní extruze lineárního PP v přítomnosti peroxydikarbonátu. Typ a množství použitého peroxydikarbonátu má přímý vliv na úroveň větvení PP. [10]

1.3 Vlastnosti a aplikace

Lineární PP je semikrystalický polymer, který se vyznačuje nejvyšší teplotou tání ze všech komoditních termoplastů ($T_m \sim 170$ °C). Je relativně levný, dobře odolný vůči chemikáliím, má poměrně vysokou pevnost v ohybu a není navlhavý. [8,9]

Mezi hlavní nedostatky lineárního PP patří nízká pevnost taveniny, která způsobuje problémy při zpracovatelských procesech, u kterých dochází k elongačnímu toku a

k protahování taveniny. Jedná se např. o výrobu pěny, tvarování či vyfukování. Kromě nízké pevnosti taveniny je další nevýhodou zvýšená citlivost k oxidaci a křehnutí pod teplotou 0 °C. V obalovém průmyslu bývá často problémem mléčné zakalení, způsobené semikrystalickou povahou polymeru. [8,10]

Zavedení dlouhých větví má vliv nejen na pevnost taveniny, ale i na mechanické vlastnosti. Polymer se stává tužším a odolnějším proti namáhání pod napětím. Vykazuje vyšší ohybový modul a vyšší tahové napětí na mezi kluzu než lineární PP. S přidavkem dlouhých větví klesá krystalinita, čímž je docíleno vyšší transparentnosti. [8, 11]

Samotný iPP se zpracovává všemi běžnými technologiemi, nejčastěji však vstřikováním a vytlačováním. LCB-PP se díky vysoké elongační viskozitě bez problémů zpracovává vyfukováním, vytlačováním pěny či tvarováním. [8]

V hojně míře se používá v automobilovém, obalovém a textilním průmyslu. V automobilovém průmyslu se jedná o nejpoužívanější polymer. Lze ho nalézt jak v interiéru, tak v exteriéru. [1]

PP je netoxický a chemicky inertní, čehož se využívá v široké škále lékařských aplikací. Jedná se např. o lékařské nástroje, obaly pro zdravotnické pomůcky, kryty na jehly, roztoky, léky a další. [1]

PP lze dobře zvláknovat, a proto se používá i v textilním průmyslu na výrobu kobereců, oděvů a netkaných textilií. Textilní aplikace představují asi 25 % celkového trhu PP v západní Evropě. [1]

2 FOTODEGRADACE

Polymerní materiály v důsledku působení vnějších vlivů mění své vlastnosti (změna barvy, změna mechanických vlastností, vznik povrchových prasklin, trhlin apod.). Tento jev se označuje jako degradace či stárnutí. Degradace polymerů je způsobena např. povětrnostními podmínkami, atmosférickým kyslíkem, vysokou teplotou, mechanickým napětím, mikroorganismy, reaktivními kapalinami/plyny nebo světlem. [12,13]

Velký vliv na degradaci polymerů má právě světlo, konkrétně UV-zářeni, které je součástí slunečního světla. Proces degradace spočívá v ozařování povrchu polymerního materiálu vysokoenergetickým UV-zářením. Paprsky UV-zářeni porušují vazby mezi atomy a vznikají vysoce reaktivní radikály, které reagují se vzdušným kyslíkem za vzniku nízkomolekulárních látek. Tento děj je označován jako fotodegradace nebo fotooxidace. Fotodegradace probíhá hlavně na povrchu, ale postupně se dostává i hlouběji do materiálu. Dochází ke štěpení řetězců, což vede ke zvýšené krystalizaci a ke vzniku vnitřních a povrchových dutin, které mají za následek praskliny, křehnutí, ztrátu lesku a zhoršení mechanických vlastností. [12-14]

Iniciace fotodegradace závisí hlavně na přítomnosti látek absorbujících UV-zářeni (chromoforů). Obecně nejvíce UV-zářeni absorbují organické molekuly obsahující dvojně vazby. Celkově degradace probíhá snadněji v amorfni fázi než v krystalické. [14]

2.1 Energie záření

Elektromagnetické záření je příčné postupné vlnění magnetického a elektrického pole. Druhy elektromagnetického záření se dělí podle vlnové délky a podle zdroje záření na rádiové vlny, infračervené záření, viditelné světlo, UV-zářeni, rentgenové záření a γ -záření. Mezi rychlostí šíření, vlnovou délkou a frekvencí platí vztah (1) [15,16]:

$$c = v \cdot \lambda = 3 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (1)$$

kde:

- c rychlost záření (ve vakuu),
- ν frekvence záření,
- λ vlnová délka záření.

K vysvětlení vlastností záření se používá Maxwellova teorie. Touto teorií ovšem některé vlastnosti záření nelze popsat, a proto byla zavedena matematická interpretace, založená na Planckově kvantové teorii, ze které vychází Planckův zákon (2) [15]:

$$E = h \cdot \nu \quad (2)$$

kde:

- E energie záření,
- h Planckova konstanta,
- ν frekvence záření.

2.2 Absorpce záření

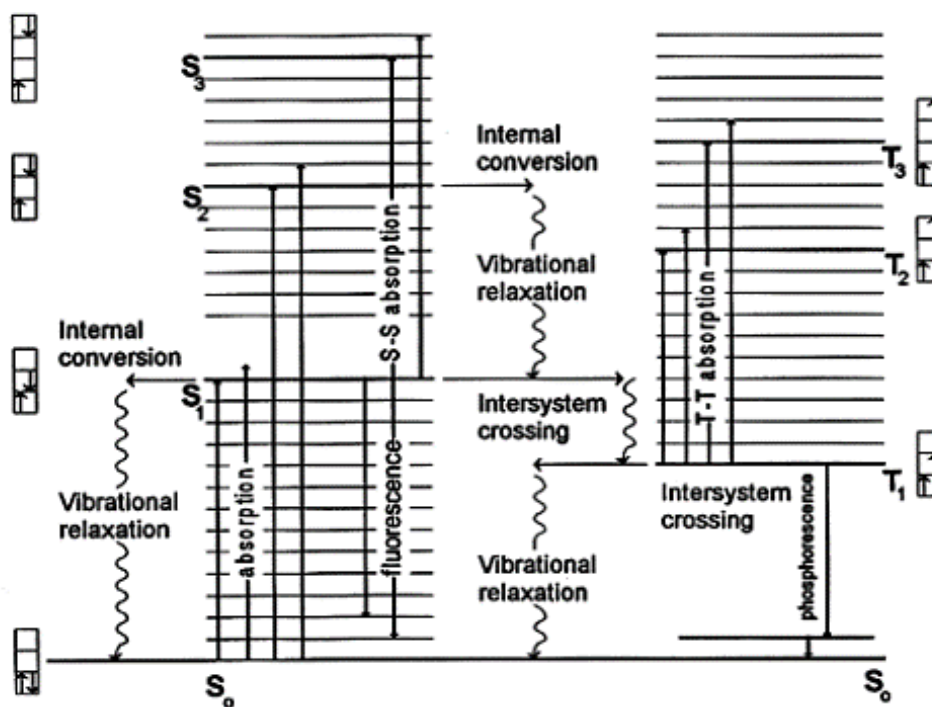
Materiály vystavené slunečnímu záření přijímají široké spektrum energetických hladin. Kvantum energie fotonu nelze rozdělit – veškerá energie z jednoho fotonu je buď absorbována nebo odmítnuta. Pokud molekula UV-záření absorbuje, dostává se do tzv. excitovaného stavu (přechod elektronů do neobsazeného orbitalu s vyšší energií). Množství absorbované energie určuje, zda bude vazba mezi atomy zachována nebo přerušena. Rozdíl energií mezi normálním a excitovaným stavem musí být roven $h\nu$. [13,15]

Energie záření má za následek odlišné molekulární přechody. Může se jednat o elektronové přechody, kde pozice elektronu způsobuje změnu molekulární soudržnosti nebo o přechody v rotačních, translačních a vibračních režimech, které již nevyžadují takové množství energie. Tyto přechody stanovují strukturu molekuly v jejím excitovaném stavu. [15]

2.2.1 Princip molekulové excitace

Elektronový stav molekul a přechod mezi nimi bývá znázorňován pomocí Jablonského diagramu (Obr. č. 5). Čtverce zde znázorňují molekulové orbitály a šipky elektrony s opačnými spiny. [15]

Většina organických molekul je za normálních podmínek v základním stavu (S_0). Nejnižší energetický stav těchto molekul je singletový stav, ve kterém se nachází v molekulových orbitalech elektrony s opačnými spiny. Pomocí mezisystémového křížení může dojít k přechodu ze singletového stavu do stavu tripletového, který je tvořen orbitaly s paralelními spiny. V závislosti na množství absorbované energie dochází k přechodu ze základního stavu (S_0) do stavu s vyšší energií (S_1, S_2, S_3). Přechod je doprovázen molekulovou disipací, izomerizací nebo oběma stavy zároveň, a to jak pro singletový, tak tripletový stav. [15]



Obr. č. 5: Jablonského diagram [15]

2.3 Fotochemie

Polymerní materiály obsahují funkční skupiny – chromofory, které mají schopnost absorbovat ultrafialové záření. Existence chromoforů v polymerech je předpokladem pro zahájení fotochemické reakce. Nejčastějšími chromofory v polymerech jsou karbonylové skupiny, karboxylové skupiny a nenasycené vazby. [17,18]

Fotochemické reakce způsobují štěpení řetězců nebo síťování. V přítomnosti kyslíku může docházet k fotooxidačním reakcím, které jsou u polymerních materiálů nejběžnější. [17]

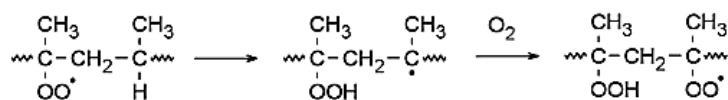
Fotooxidační reakce probíhá dvěma způsoby. Jeden způsob zahrnuje přímou reakci singletového kyslíku s povrchem materiálu a druhý vznik radikálu a následnou reakci s kyslíkem. Fotooxidace má svá charakteristická stádia, nazývaná: iniciace, propagace a terminace. Iniciace neboli zahájení, je reakce prvního volného radikálu s první molekulou polymeru. Radikál u fotodegradačních reakcí vzniká pomocí světelného kvanta. Během propagace dochází k dalším reakcím radikálu s kyslíkem a tvoří se peroxidy, které se dále mohou rozkládat a tvořit nové radikály. Ukončení řetězové reakce nastává v okamžiku, kdy velmi reaktivní radikál zaniká. [17,19]

2.4 Fotodegradace polypropylenu

Polypropylen je vzhledem k ostatním polymerním materiálům nestabilní vůči povětrnostním podmínkám, a to zejména kvůli přítomnosti terciálního uhlíku, který je náchylný k oxidaci. Při vystavení PP UV-záření jsou největší změny evokovány v rozmezí vlnových délek 330–370 nm (rozsah UVA) a 290–300 nm (rozsah UVB). [8,14]

2.4.1 Fotooxidace polypropylenu

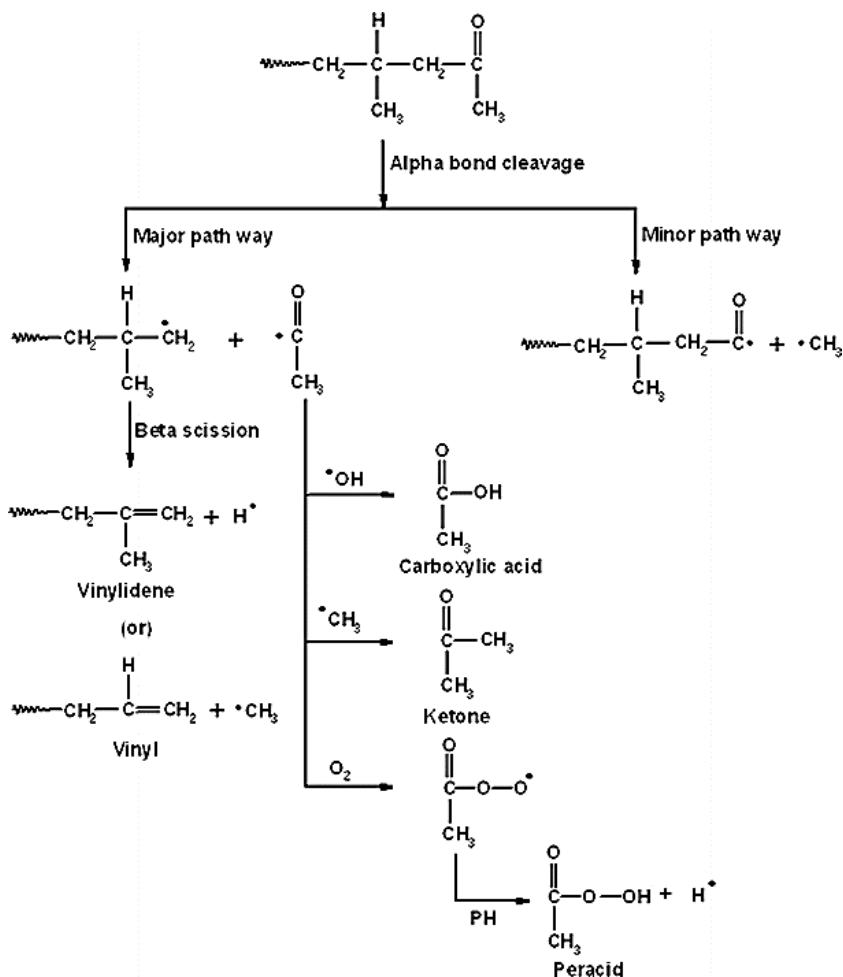
Fotooxidační reakce PP je iniciována skrze vodík, který je odtržen z terciálního uhlíku za pomoci vysokoenergetického záření. Po reakci s kyslíkem dochází ke vzniku hydroperoxidů, které jsou extrémně fotolabilní. Hydroperoxidy se tvoří podél celého polymerního řetězce v důsledku přítomnosti β -vodíku sousedícího s peroxy skupinou. Tomuto jevu se říká „back-biting proces“ a je zobrazen na *Obr. č. 6*. Vzniklé nestabilní hydroperoxidy další expozicí záření podléhají fotolýze a podporují vznik karbonylových skupin. [17,19-21]



Obr. č. 6: Back-biting proces [20]

Vedle fotolýzy hydroperoxidových skupin dochází ke ketonové fotolýze, která probíhá prostřednictvím dvou hlavních reakcí, nazývaných Norrish I a Norrish II. Ketony jsou na kostru polypropylenu zaváděny v důsledku fotooxidace, po vystavení záření absorbují fotony příslušné energie a rozbíjejí vazby uhlík-uhlík a štěpí řetězce polymeru. [17,22]

Výsledkem reakce typu **Norrish I** (Obr. č. 7) je jeden acylový a jeden alkylový radikál. Acylový radikál může dále rekombinovat s hydroxylovým radikálem za vzniku karboxylové kyseliny nebo za uvolnění oxidu uhelnatého, čímž se vytvoří další alkylový radikál. Reakce typu **Norrish II** je založena na přenosu vodíku z polymerního řetězce ke karbonylové skupině a následném β -štěpení řetězce. Výsledkem je methylketon a polymerní fragment s vinylovou koncovou skupinou. [21,22]



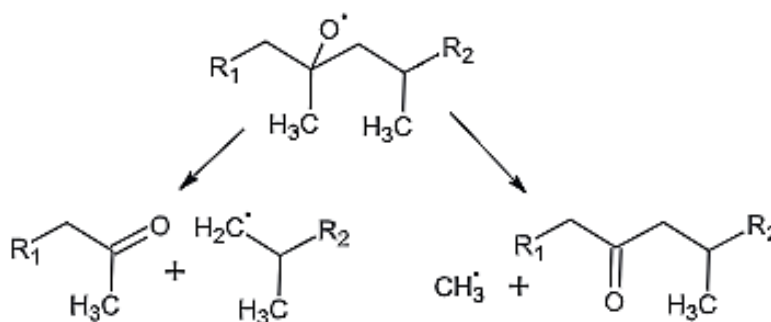
Obr. č. 7: Reakce typu Norrish I [21]

Mezi degradační produkty PP patří alkoholy, peroxidy, aldehydy, ketony, karboxylové kyseliny a anhydridy. Přibližně 70 % vzniklých hydroperoxidů konvertuje na aceton, kyselinu octovou a metanol. Zbývajících 30 % konvertuje na těkavé látky jako CO, CO₂ a další produkty. [20]

2.4.1.1 Sít'ování vs. štěpení polymerního řetězce

Vytvořený více či méně stabilní radikál buď dále podléhá fotooxidaci (viz. reakce typu Norrish I, II) nebo se v případě nepřítomnosti kyslíku podílí na vzniku vazby uhlík-uhlík v důsledku zesít'ování materiálu. [22]

Štěpení řetězce je způsobeno hlavně reakcí typu Norrish I a Norrish II, může k němu dojít ale také v důsledku rozkladu alkoxylového radikálu. Rozkladem takového radikálu vzniká keton a alkylový nebo metylový zbytek (Obr. č. 8). [22]



Obr. č. 8: Mechanismy rozkladu alkoxyradikálu v PP [22]

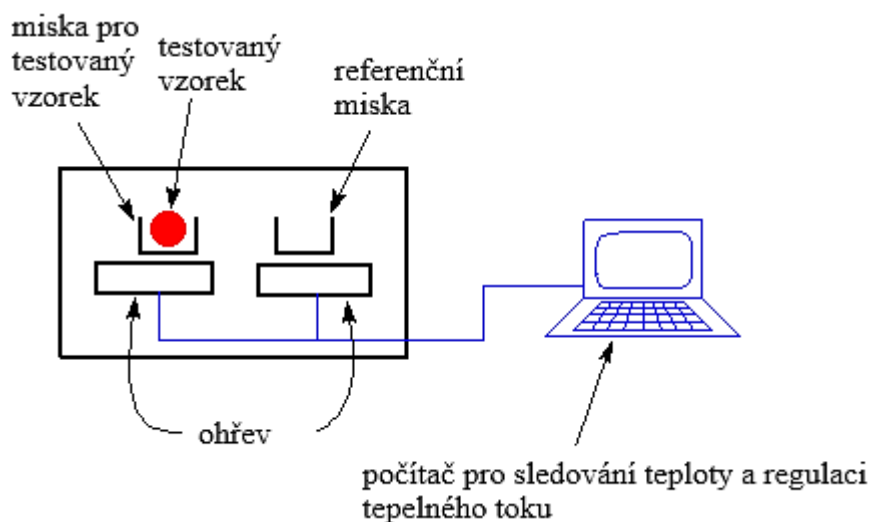
3 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

3.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Pro zjištění teplotního chování polymerů se využívá metod termické analýzy, do kterých se řadí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). Pomocí různých metod termické analýzy se sledují fyzikální a chemické vlastnosti materiálů. Zkušební vzorky jsou vystaveny nastavenému teplotnímu programu (ohřevu/chlazení) ve speciální cele při daných atmosférických podmínkách. Výsledkem je grafické zaznamenání teplotní nebo časové změny sledovaného parametru. [23]

Podstatou metody DSC je konstantní rychlost ohřevu či chlazení dvou misek, kdy jedna miska je referenční (prázdna) a druhá obsahuje testovaný vzorek. Měří se rozdíl tepelných toků mezi měřeným a referenčním vzorkem, zpravidla v závislosti na teplotě nebo na čase. Schéma DSC je zobrazeno na *Obr. č. 9*. [24,26]

DSC se používá pro zjištění fázových přechodů, jako např. teplota tání (T_m), teplota skelného přechodu (T_g) a teplota krystalizace (T_c). Dále lze měřením zjistit také měrné teplo (c_p), entalpii (H) nebo entropii (S). [25]



Obr. č. 9: Schéma diferenciální skenovací kalorimetrie [26]

3.2 Širokouhlá rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce je technika, která se používá pro analýzu atomových a molekulárních struktur krystalických materiálů. U polymerů se používá hlavně pro zjišťování jejich krystalické struktury. [27]

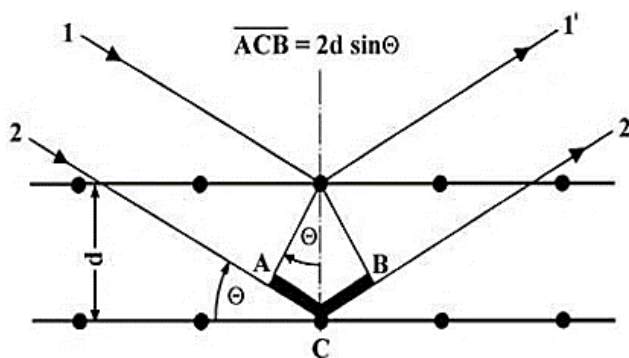
Při ozařování materiálu rentgenovým (RTG) zářením dochází k interakci mezi paprsky a hmotou, což vyvolává řadu procesů. Proto, aby došlo k difrakci, je nejdůležitějším procesem tzv. pružný rozptyl. Pružným rozptylem se rozumí, že vlnová délka rozptýlených fotonů je stejná jako vlnová délka fotonů dopadajících. Obecné pravidlo pro interferenci dvou paprsků vychází z Braggovy rovnice (3), která vyjadřuje, že dráhový rozdíl rozptýlených paprsků musí být roven celočíselnému násobku vlnové délky použitého RTG záření [28,29]:

$$2d \sin \theta = n \lambda \quad (3)$$

kde:

- d mezivinná vzdálenost sousedních atomových rovin,
- θ difrakční úhel (úhel mezi difraktovaným svazkem a atomovou rovinou),
- n řád reflexe,
- λ vlnová délka.

Na Obr. č. 10 je zobrazena Braggova difrakční podmínka. Součet délek úseček AC a CB zobrazuje dráhový rozdíl rozptýlených paprsků 1' a 2' difraktovaných od dvou atomových rovin, které spolu sousedí. [28]



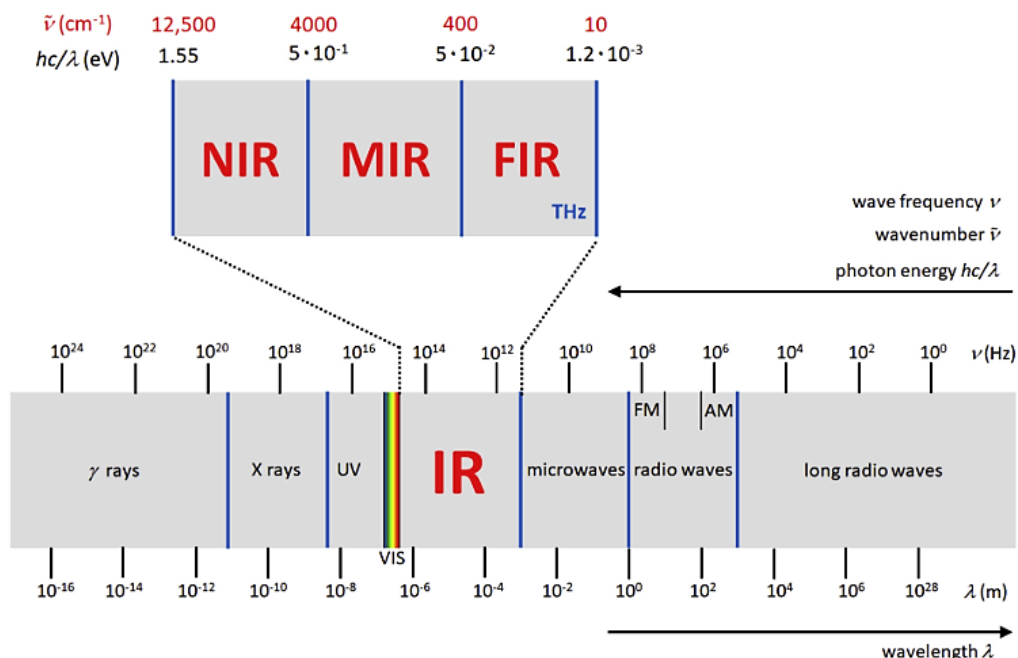
Obr. č. 10: Braggova difrakční podmínka [28]

3.3 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je nedestruktivní analytická metoda, využívaná především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických a anorganických látek. Hraje důležitou roli při sledování molekulové dynamiky a fyzikálních či chemických vlastností molekul. Metoda je založena na absorpci infračerveného záření analyzovaným materiálem. V důsledku absorpce dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. [30-32]

Infračerveným zářením se rozumí elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 800 nm až 0,5 mm nebo v rozsahu vlnočtů 12 500 až 10 cm^{-1} . Oblast infračerveného záření se dělí podle vlnových délek na tři části (*Obr. č. 11*) [30-32]:

- daleká infračervená oblast (FIR),
- střední infračervená oblast (MIR) - nejpoužívanější oblast pro identifikaci chemické struktury s rozsahem 4000 až 200 cm^{-1} ,
- blízká infračervená oblast (NIR).



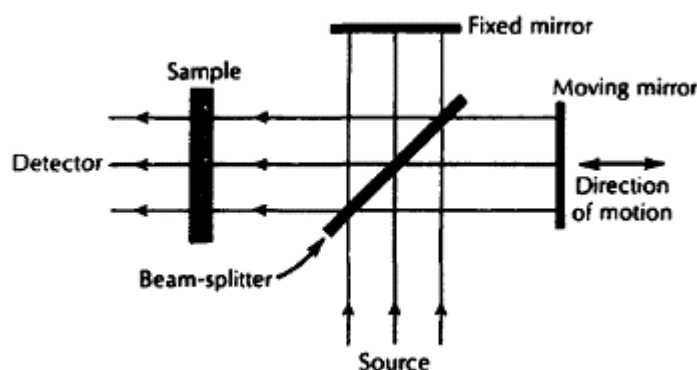
Obr. č. 11: Elektromagnetické spektrum [31]

Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které zobrazuje grafickou závislost transmitance (T) nebo absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance je definována jako poměr intenzity záření procházející vzorkem k intenzitě záření vycházející ze zdroje. Absorbance udává, kolik záření bylo vzorkem pohlceno a je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. Z grafické závislosti lze identifikovat přítomné funkční skupiny. V příslušných tabulkách každé funkční skupině přísluší intervaly vlnočtů, ve kterých se daná funkční skupina projevuje absorpcí. Absorbční pásy s píky v intervalu 4 000 až 1 500 cm^{-1} jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin např. $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$, CH_3 aj. [30,32]

3.3.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Existují dva typy spektrometrů, disperzní a Fourier-transformační. Výstupem Fourier-transformačního spektrometru je, na rozdíl od disperzního typu, interferogram modulovaného svazku záření. [31,32]

Obr. č. 12 zobrazuje schéma Fourier-transformačního spektrometru (FTIR). Takový spektrometr obsahuje rozdělovač paprsků (beam splitter), který rozděluje záření ze zdroje (source) do pevného (fixed mirror) a pohyblivého zrcadla (moving mirror). V důsledku rozdělovače paprsky podléhají konstruktivní a destruktivní interferenci. Kolísání intenzity způsobené interferenčním efektem je měřeno detektorem (detector) a výsledkem je již zmíněný interferogram, obsahující spektrální informace týkající se vzorku. Pro získání klasického spektrálního záznamu je nutné provést Fourierovu transformaci. Nedílnou součástí přístroje FTIR je tedy počítač, který je schopen tuto operaci provést. [33]



Obr. č. 12: Schéma základních součástí FTIR [33]

3.4 Stereoregulární mikroskopie

Optický mikroskop využívá viditelné světlo k přímému osvětlení vzorků v systému se dvěma čočkami. Jedná se o oční čočku, která je umístěna v okuláru a o čočku objektivu. Optický mikroskop slouží pro zobrazení a přiblížení širokého spektra materiálů. Umožňuje rozeznat struktury, které jsou pouhým okem neviditelné. [34,35]

Stereoregulární mikroskop je optický mikroskop, který poskytuje trojrozměrnou vizualizaci zkoumaného vzorku. Je tvořen dvěma samostatnými mikroskopy, kdy jeden slouží pravému oku a druhý levému. Výsledkem je vznik samostatné optické dráhy pro každé oko. Mírně odlišné pohledy vytvářejí 3D obraz. [36]

Základními charakteristikami stereoregulárního mikroskopu jsou: dva oddělené objektivy, dvě oddělené optické dráhy, využití světla odraženého od objektu a trojrozměrný obraz. [36]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍPRAVA VZORKŮ

4.1 Použité materiály

Pro experiment byly jako výchozí materiály použity komerčně dostupné polypropyleny dodávané firmou Borealis Company (materiálové listy lze nalézt v příloze této diplomové práce – P I a P II):

- **Borclean™ HC310BF** jako zástupce lineárního homopolymeru polypropylenu.
- **Daploy™ WB140HMS** jako zástupce polypropylenu s dlouhými větvemi. Dlouhé větve byly začleněny na homopolymer polypropylenu roubováním monomeru radikálovým mechanismem pomocí peroxidů.

4.2 Příprava směsí

Směsi obsahující různé množství lineárního a větveného polypropylenu byly míchány pomocí dvoušnekového vytlačovacího stroje Brabender. Vytlačené struny byly následně ochlazeny vzduchem a poté granulovány. Podmínky vytlačování byly následující: rychlost míchání: 65 min^{-1} , teploty jednotlivých zón vytlačovacího stroje: 190, 200 a 210 °C. Čisté polypropyleny (lineární a větvený) byly zpracovány stejným způsobem, aby mohlo dojít ke srovnání s připravenými směsi. Složení jednotlivých směsí je zobrazeno v *Tab. č. 2*. Použité směsi nebyly vyrobeny v rámci této diplomové práce, ale byly připraveny již dříve pro výzkum Gajzlerové a kol. [45]. Označení jednotlivých vzorků: L-PP (lineární polypropylen), LCB-PP (polypropylen s dlouhými větvemi), SM 1 (směs 1), SM 5 (směs 5), SM 10 (směs 10).

Tab. č. 2: Složení připravených směsí

| Vzorek [hm. %] | <i>L-PP</i> | <i>LCB-PP</i> | <i>SM 1</i> | <i>SM 5</i> | <i>SM 10</i> |
|----------------|-------------|---------------|-------------|-------------|--------------|
| <i>L-PP</i> | 100 | 0 | 99 | 95 | 90 |
| <i>LCB-PP</i> | 0 | 100 | 1 | 5 | 10 |

4.3 Příprava vzorků

Vzorky, přesněji fólie, určené k degradaci a následnému vyhodnocení pomocí diferenciálního skenovacího kalorimetru, širokoúhlého rentgenového difraktometru, infračerveného spektrometru a stereoregulárního mikroskopu byly vyrobeny vytlačováním. Vytlačování probíhalo na vytlačovacím stroji LCR-350 HD firmy Labtech Engineering Co., Ltd.

Procesní podmínky vytlačování byly následující: otáčky: 110 ot/min, teploty: 190, 200, 210, 220, 225 °C, teplota vytlačovací hlavy: 225 °C, teplota chladících válců: 80 °C.

Z vytlačených fólií byly vystříženy vzorky o rozměrech 30x10 mm, které se napevno upnuly do kovových rámečků. Rámečky byly vkládány do Xenotestu, kde docházelo k ozařování UV-zářením. V určitých časových intervalech byly tyto rámečky z degradační komory odebírány a sledovány pomocí širokoúhlého rentgenového difraktometru, infračerveného spektrometru a stereoregulárního mikroskopu. Kovové rámečky byly s těmito přístroji kompatibilní, tudíž nedocházelo k žádné manipulaci se vzorky.

Naproti tomu vzorky pro vyhodnocení na diferenciálním skenovacím kalorimetru, pro sledování zákalu a indexu žlutosti byly po každém vystavení záření z kovového rámečku vyjmuty. Vzorky byly uchyceny pomocí svorek, což je zobrazeno na *Obr. č. 13*. Pro měření na diferenciálním skenovacím kalorimetru bylo potřeba ze vzorku pomocí skalpelu odříznout 4–7 mg. Navážené množství bylo vloženo do hliníkové pánvičky, která je určena pro měření na tomto přístroji.



Obr. č. 13: Uchycení vzorků

5 METODY A ZAŘÍZENÍ

5.1 Přístroj pro urychlené stárnutí

Připravené vzorky byly ozařovány v přístroji Xenotest ATLAS (Obr. č. 14) při teplotě 50 °C. Zdrojem záření byla xenonová lampa. [37]

Zkoumané vzorky umístěné v kovových držácích byly celkově ozařovány po dobu 444 hodin. Během této doby byly v určitých časových intervalech (0, 48, 84, 120, 156, 192, 228, 264, 300, 336, 372, 408, 444 h) odebírány a podrobeny měření.



Obr. č. 14: Xenotest ATLAS [37]

5.2 Širokoúhlý rentgenový difraktometr (WAXD)

Širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXS) poskytuje informace o morfologii zkoumaných vzorků. K tomuto účelu se použil přístroj Panalytical X'Pert PRO, Malvern Panalytical, Velká Británie. Měření probíhalo v transmisním módu s monochromatickým zářením $\text{CuK}\alpha$ a niklovým filtrem. Radiální snímky intenzity na difrakčním úhlu byly zaznamenány v rozmezí od 5 do 30 °.

Metodou bylo zjištěno polymorfní složení vzorků, a také jejich krystalinita.

Krystalinita (X_c) byla vypočítána z difraktogramů jako podíl plochy pod difrakčními píky (I_c – vyjadřuje krystalickou fázi) a celkové plochy ($I_c + I_A$ – vyjadřuje krystalickou a amorfní fázi):

$$X_c = \frac{I_c}{(I_c + I_A)} \cdot 100 [\%] \quad (4)$$

Pro zjištění polymorfního složení vzorků byly v programu definovány píky, které jsou charakteristické pro α -, β - a γ -fázi. Pro α -fázi jsou charakteristické píky při úhlech $2\theta = 14,20^\circ$, $17,00^\circ$ a $18,80^\circ$. β -fáze je charakteristická píkem při úhlu $2\theta = 16,20^\circ$.

Vyhodnocení polymorfního složení ve dvoufázovém systému α/β modifikací bylo provedeno podle Turner-Jonsových výpočtů [38]:

$$B = \frac{H_\beta}{(H_{\alpha_1} + H_{\alpha_2} + H_{\alpha_3} + H_\beta)} \cdot 100 [\%] \quad (5)$$

kde H_{α_1} , H_{α_2} , H_{α_3} jsou intenzity α -difrakčních píků odpovídající úhlům charakteristickým pro α -fázi. H_β je intenzita β -píku při $2\theta = 16,20^\circ$. B tedy vyjadřuje procentuální podíl β -modifikace v krystalickém podílu.

Reflexe dvoufázového systému α/γ modifikací jsou v úhlech $2\theta = 14,20^\circ$ a $17,0^\circ$ (H_{α_1} , H_{α_2}) a jsou typické pro obě modifikace (α - i γ -modifikaci). Z tohoto důvodu se podíl γ -modifikace (G) v krystalické fázi počítá podle Pae [39] pouze z intenzit α_3 reflexe při $2\theta = 18,80^\circ$ (H_{α_3}) a γ reflexe při $2\theta = 20,05^\circ$ (H_γ). Ty jsou specifické pro každou z modifikací.

$$G = \frac{H_\gamma}{(H_{\alpha_3} + H_\gamma)} \cdot 100 [\%] \quad (6)$$

Pokud se jedná o třífázový krystalický systém $\alpha/\beta/\gamma$, tak se vyhodnocení provádí podle Obadala [40]:

V prvním kroku se stanoví obsah β -modifikace v daném systému:

$$K_{\beta} = \frac{H_{\beta}}{(H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3} + H_{\beta} + H_{\gamma})} \cdot 100 [\%] \quad (7)$$

Následně se vypočítá společný podíl α - a γ -modifikace ($K_{\alpha+\gamma}$):

$$K_{\alpha+\gamma} = 1 - K_{\beta} \quad (8)$$

Vztah mezi α/γ modifikací (G) je již definovaný v rovnici (6). Obsah α -modifikace (K_{α}) a γ -modifikace (K_{γ}) se ve třífázovém systému $\alpha/\beta/\gamma$ stanoví následovně:

$$K_{\gamma} = G \cdot K_{\alpha+\gamma} \quad (9)$$

$$K_{\alpha} = 1 - K_{\beta} - K_{\gamma} \quad (10)$$

5.3 Diferenciální skenovací kalorimetr (DSC)

Tepelné vlastnosti zkoumaných vzorků byly sledovány pomocí diferenciálního skenovacího kalorimetru typu DSC1 Mettler Toledo (Mettler-Toledo AG, Analytical, Švýcarsko).

Měření probíhalo v dusíkové atmosféře s průtokem 20 ml/s a teplotní režim byl následující:

1. ohřev z 25 °C na 220 °C rychlostí 10 °C/min (první tání),
2. setrvání na teplotě 220 °C po dobu 5 min,
3. chlazení z 220 °C na 25 °C rychlostí 10 °C/min (krystalizace),
4. setrvání na teplotě 25 °C po dobu 1 min,
5. ohřev z 25 °C na 220 °C rychlostí 10 °C/min (druhé tání).

Z termogramů byly zjištěny teploty tání a teploty krystalizace.

5.4 Infračervený spektrometr s Fourierovou transformací (FTIR)

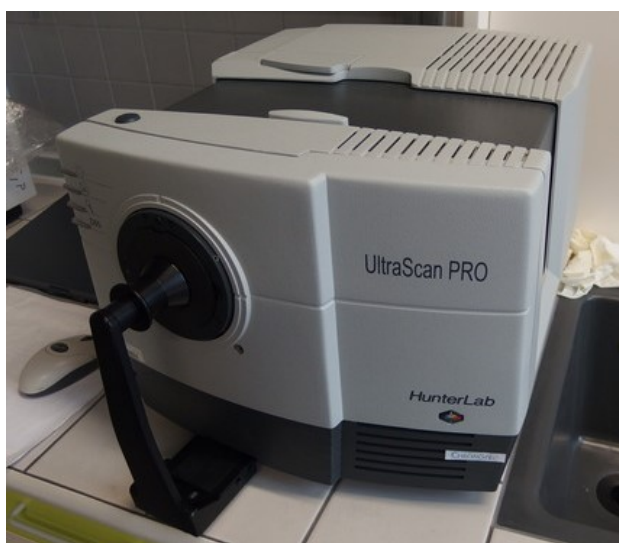
Infračervená spektra byla měřena pomocí spektrometru FT-IR ATR Nicolet v transmisním módu s nominálním rozlišením 2 cm^{-1} a součtem 32 snímání.

Molekulární degradace byla vyjádřena pomocí Karbonyl indexu (CI). Ten se vypočítal jako plocha karbonylových absorpčních pásů A_C v rozmezí $1\ 650\text{--}1\ 850\text{ cm}^{-1}$ vztažená k ploše referenčního pásu A_R v rozmezí $2\ 700\text{--}2\ 750\text{ cm}^{-1}$. [41]

$$\text{Karbonyl index} = \frac{A_C}{A_R} \quad (11)$$

5.5 Spektrofotometr HunterLab UltraScan Pro

Zákal a index žlutosti daných vzorků byl měřen na spektrofotometru HunterLab UltraScan Pro (Obr. č. 15). [37]



Obr. č. 15: Spektrofotometr HunterLab UltraScan Pro [37]

5.6 Stereoregulární mikroskop

Pro optické pozorování povrchových změn vznikajících v důsledku ozařování byl použit stereoregulární mikroskop Carl Zeiss STEMI 2000-C. Snímky byly pořízeny fotoaparátem SONY F-717.

III. VÝSLEDKY A DISKUZE

6 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE

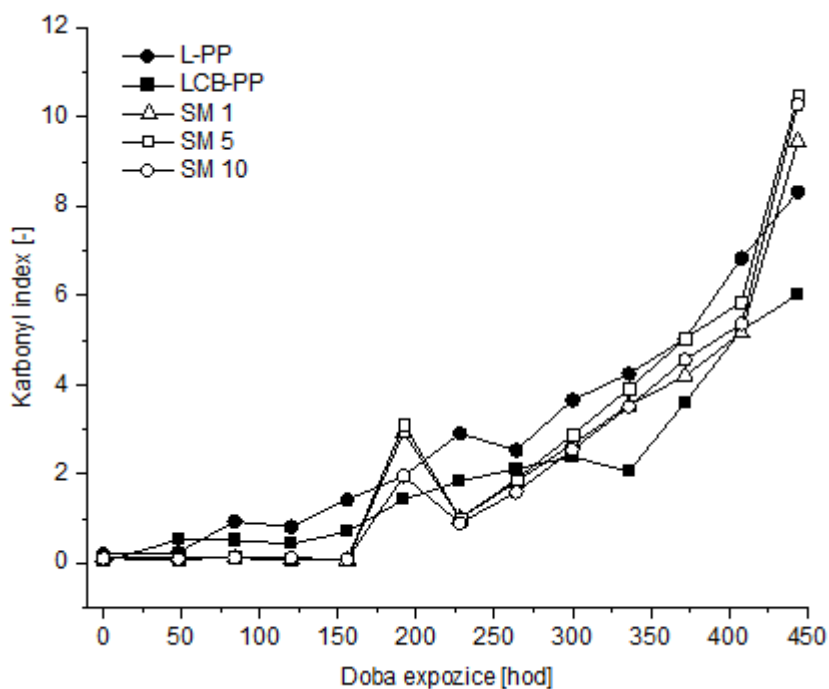
6.1 Karbonyl index

Obr. č. 16 zobrazuje vývoj molekulární degradace materiálu vyjádřené pomocí Karbonylového indexu. Karbonylový index je plocha pod píkem v oblasti absorpce karbonylových skupin v rozmezí $1\ 650\ \text{cm}^{-1}$ až $1\ 850\ \text{cm}^{-1}$ vztažená k ploše pod referenčním píkem v rozmezí $2\ 700\ \text{cm}^{-1}$ až $2\ 750\ \text{cm}^{-1}$. Karbonylový pás je obecně široký, protože zahrnuje různé degradační produkty. Referenční pás je spojený s ohýbáním CH a napínáním CH_3 . Není ovlivněn fotooxidací ani krystalinitou. [41]

Na *Obr. č. 16* je vidět růst Karbonyl indexu s rostoucím časem ozařování. Lze říci, že nárůst jednotlivých karbonylových skupin u zkoumaných vzorků nebyl na počátcích ozařování nijak výrazný. Pro L-PP a LCB-PP lze výraznější nárůst karbonylových skupin pozorovat od 156. hodiny ozařování. Materiál LCB-PP vykazuje menší hodnotu Karbonylového indexu, oproti materiálu L-PP. Z toho vyplývá, že LCB-PP vykazuje zvýšenou odolnost vůči UV-záření v porovnání s L-PP. U větveného polypropylenu by se však dala očekávat spíše větší citlivost k UV-degradaci vzhledem k přítomnosti míst větvení na hlavním řetězci. Významnou roli zde zřejmě hraje morfologie.

Směsi vykazují na počátcích degradace nižší Karbonyl index než čisté PP. Zdá se tedy, že vytvářením směsí se zvyšuje odolnost vůči fotodegradaci v počáteční fázi UV-ozařování (cca do 250 h expozice). V čase 192 hodin expozice lze vidět skokový nárůst Karbonyl indexu, který v dalším čase expozice klesl a dále již pozvolna stoupal až do 444 hodin ozařování. Tato vybočující hodnota je zřejmě způsobena chybou měření, a proto na ni nebude brán zřetel. Po posledním vystavení UV-záření lze u všech směsí pozorovat velký nárůst Karbonylového indexu, a to skoro o 50 % od posledního měření. Ve srovnání s čistými PP dosáhly všechny směsi větší hodnoty Karbonylového indexu.

Vypočítané hodnoty Karbonyl indexu jsou uvedeny v přehledné tabulce, která je přílohou P III této práce.



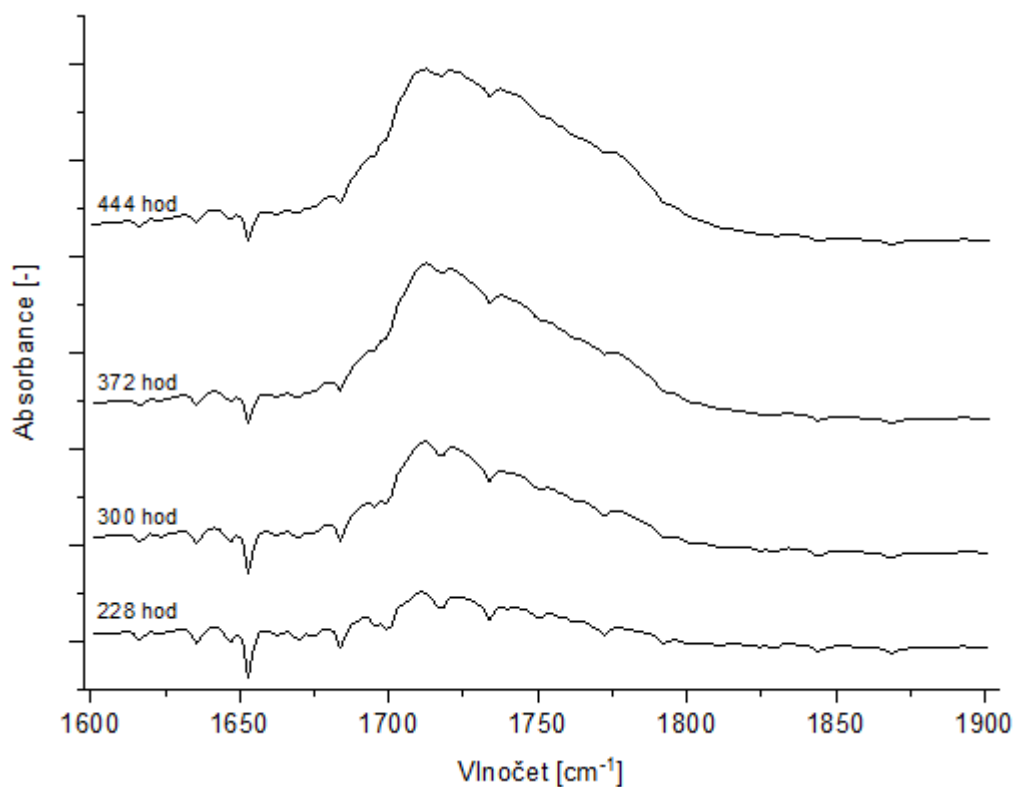
Obr. č. 16: Vliv UV-záření na molekulární degradaci vzorků

6.2 IR spektra

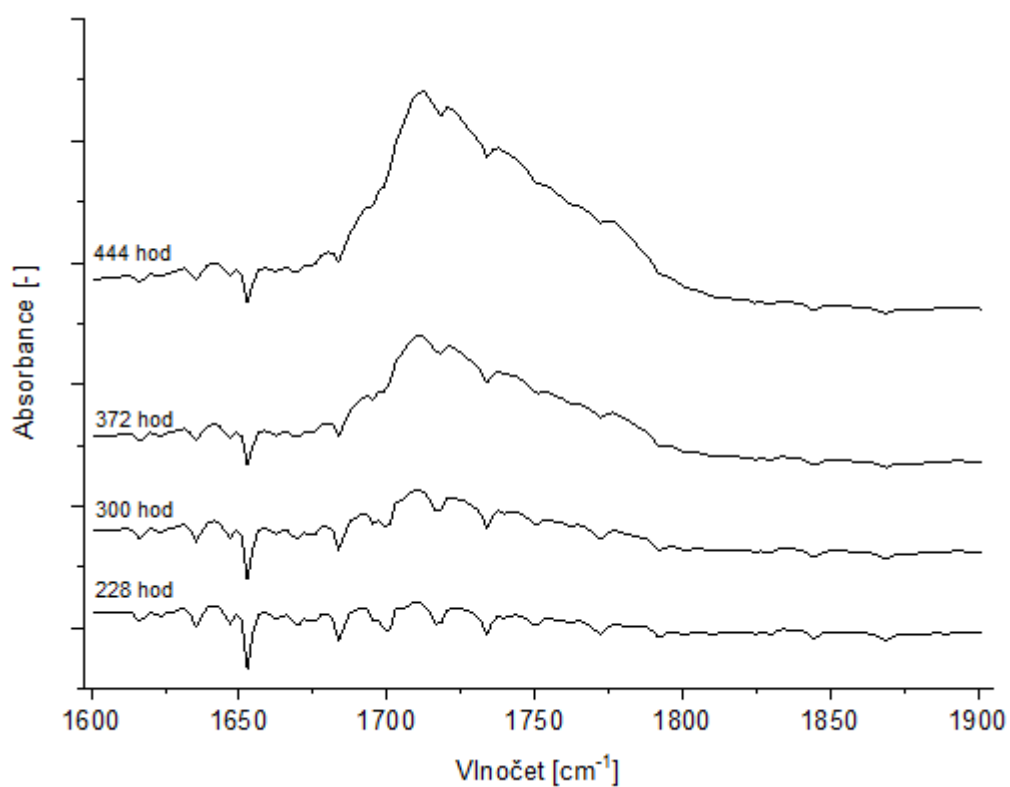
Vývoj IR spekter jednotlivých vzorků v oblasti absorpce karbonylových skupin ($1\ 650\text{ cm}^{-1}$ až $1\ 850\text{ cm}^{-1}$) je zobrazen na Obr. č. 17–21. Absorbční pásy v tomto rozmezí jsou připisovány karbonylovým skupinám vznikajícím v důsledku fotodegradace; jedná se např. o karboxylové kyseliny, ketony, perestery a laktony. [41]

Je důležité zmínit, že měření probíhalo v daných časových intervalech, jak bylo zmíněno v kapitole 5.1, ale kvůli přehlednosti nejsou v grafech zobrazena všechna měření. V oblasti typické pro výskyt karbonylových skupin se až do 228 hodin expozice v zásadě nic nedělo. Vývoj IR spekter je zobrazen v časech 228, 300, 372 a 444 hodin expozice.

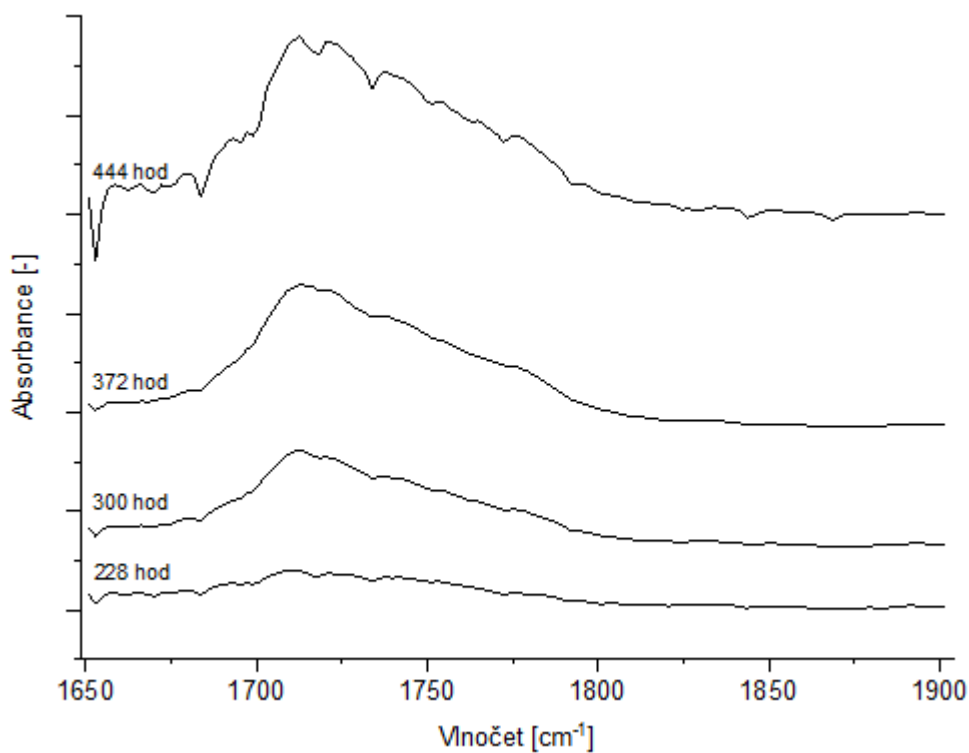
Z grafů lze vidět, že nárůst karbonylových skupin u zkoumaných vzorků nebyl na počátcích ozařování nijak výrazný. První pozvolný nárůst sledujeme u vzorku L-PP, a to v 228 hodinách expozice (Obr. č. 17). Dochází ke tvorbě karboxylových kyselin, které se vyznačují typickým absorpčním pásem při 1712 cm^{-1} . U směsí (SM 1, SM 5, SM 10) a materiálu LCB-PP tento nárůst sledujeme až po 300 hodinách expozice (Obr. č. 18–21). Z toho vyplývá, že materiál L-PP rychleji podléhá molekulární degradaci. Dalším vystavením UV-záření jsou absorpční pásy rozšiřovány, dochází ke tvorbě dalších degradačních produktů (ketonů, laktonů). Sledujeme zde nárůst absorpčních pásů v rozmezí 1720 cm^{-1} až 1790 cm^{-1} .



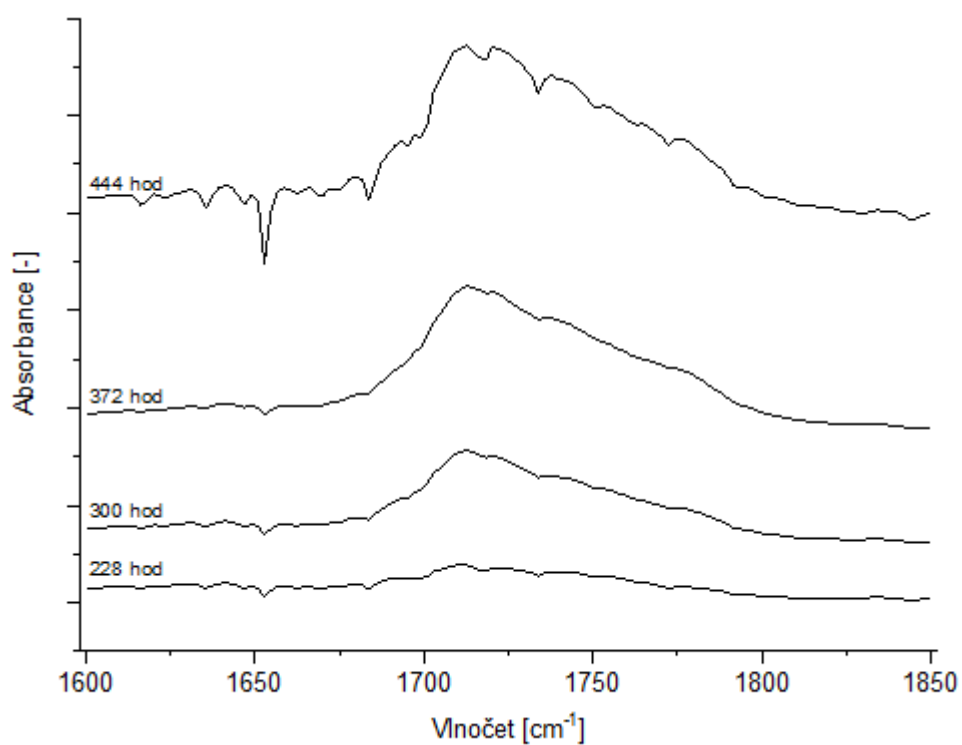
Obr. č. 17: Vývoj IR spekter vzorku L-PP v oblasti absorpce karbonylových skupin



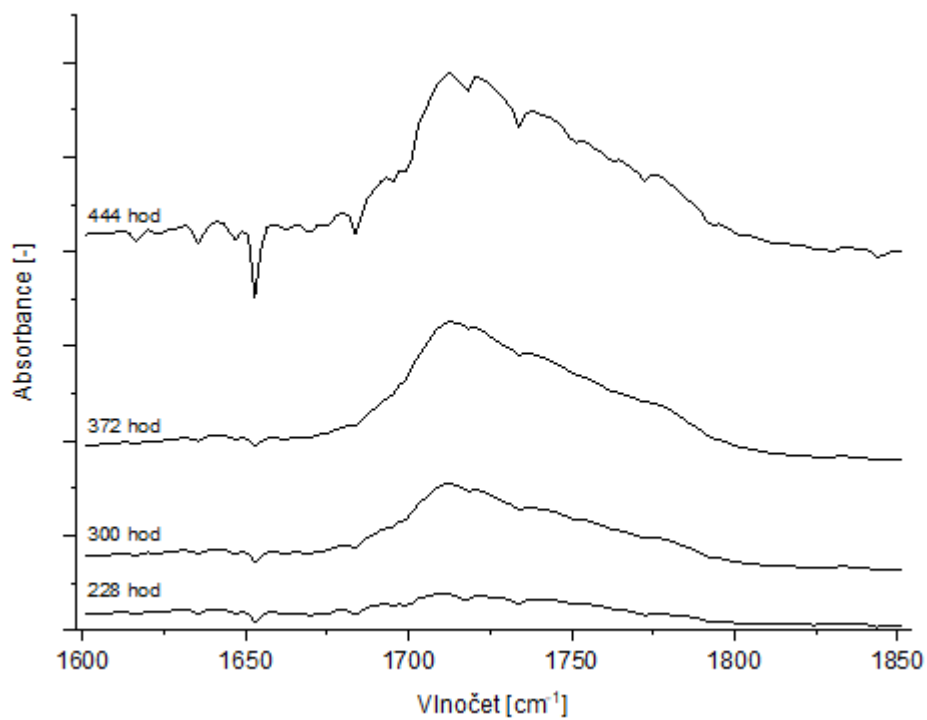
Obr. č. 18: Vývoj IR spekter vzorku LCB-PP v oblasti absorpce karbonylových skupin



Obr. č. 19: Vývoj IR spekter vzorku SM 1 v oblasti absorpce karbonylových skupin



Obr. č. 20: Vývoj IR spekter vzorku SM 5 v oblasti absorpce karbonylových skupin



Obr. č. 21: Vývoj IR spekter vzorku SM 10 v oblasti absorpce karbonylových skupin

7 ZÁKAL A INDEX ŽLUTOSTI

7.1 Zákal

Zákal je definován jako procento procházejícího světla rozptýleného v úhlu větším než 2,5 °. [42] Zákal byl měřen před zahájením fotodegradace a následně po každém vystavení UV-záření až do doby expozice 264 hodin. Další měření už nebylo možné provést, neboť vzorky podrobené takové expozici byly již velmi křehké a při manipulaci došlo ke zlomení.

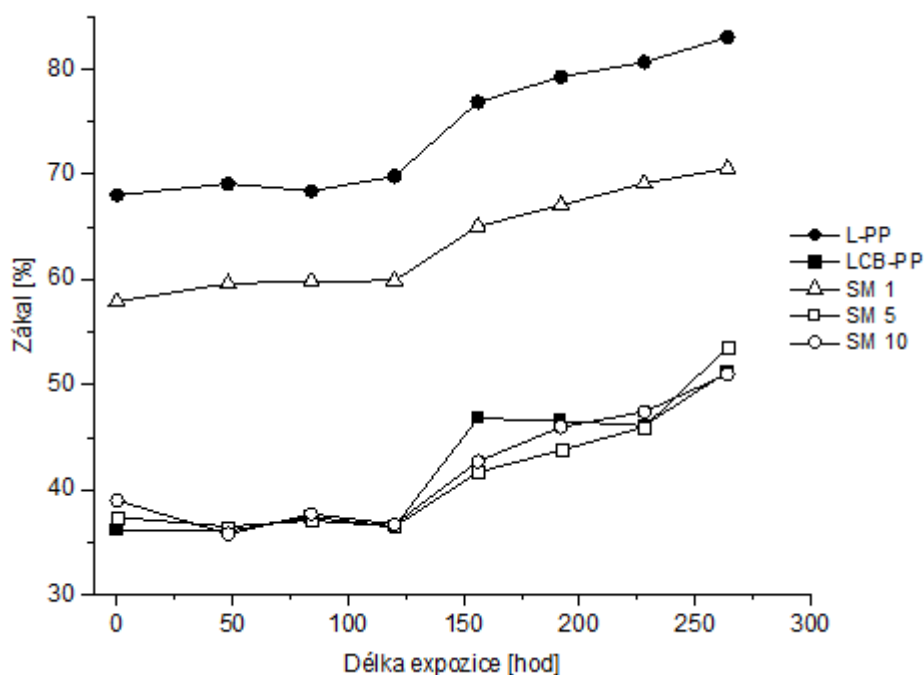
Naměřené hodnoty zákalu jsou zobrazeny v *Tab. č. 3* a grafické znázornění lze vidět na *Obr. č. 22*.

Tab. č. 3: Zákal vzorků v průběhu degradace

| Délka expozice [hod] | Zákal [%] | | | | |
|-------------------------|-------------|---------------|-------------|-------------|--------------|
| | <i>L-PP</i> | <i>LCB-PP</i> | <i>SM 1</i> | <i>SM 5</i> | <i>SM 10</i> |
| 0 | 68,0 | 36,2 | 57,9 | 37,4 | 39,0 |
| 48 | 69,1 | 36,1 | 59,6 | 36,5 | 35,8 |
| 84 | 68,4 | 37,4 | 59,8 | 37,1 | 37,7 |
| 120 | 69,8 | 36,5 | 59,9 | 36,5 | 36,7 |
| 156 | 76,9 | 46,8 | 65,0 | 41,7 | 42,7 |
| 192 | 79,2 | 46,6 | 67,1 | 43,8 | 46,0 |
| 228 | 80,6 | 46,1 | 69,1 | 46,0 | 47,4 |
| 264 | 83,0 | 51,2 | 70,5 | 53,5 | 51,0 |

Před zahájením fotodegradace se největším zákalem vyznačoval vzorek L-PP (68 %), naopak nejmenší zákal byl pozorován u vzorku LCB-PP (36 %). Z toho vyplývá, že LCB-PP byl nejprůhlednější. Ze směsí se nejvyšším zákalem (58 %) vyznačovala SM 1, která obsahuje 99 % L-PP a 1 % LCB-PP. Obecně ale přídavek LCB-PP do L-PP vede ke snížení zákalu. Směs s 5 a 10 % LCB-PP vykazuje již velmi podobné hodnoty s čistým LCB-PP.

Intenzita zakalení závisí na stupni krystalinity, která v průběhu fotodegradace roste (viz níže). Zákal tedy pozvolna u všech vzorků vzrůstal. Nejvyšší nárůst zákalu lze pozorovat u SM 5, a to o skoro 43 %. SM 1, která se před zahájením fotodegradace vyznačovala nejvyšším zákalem ze všech směsí, měla naopak nejmenší navýšení zákalu (cca o 22 %).



Obr. č. 22: Vliv UV-záření na zákal vzorků

7.2 Index žlutosti

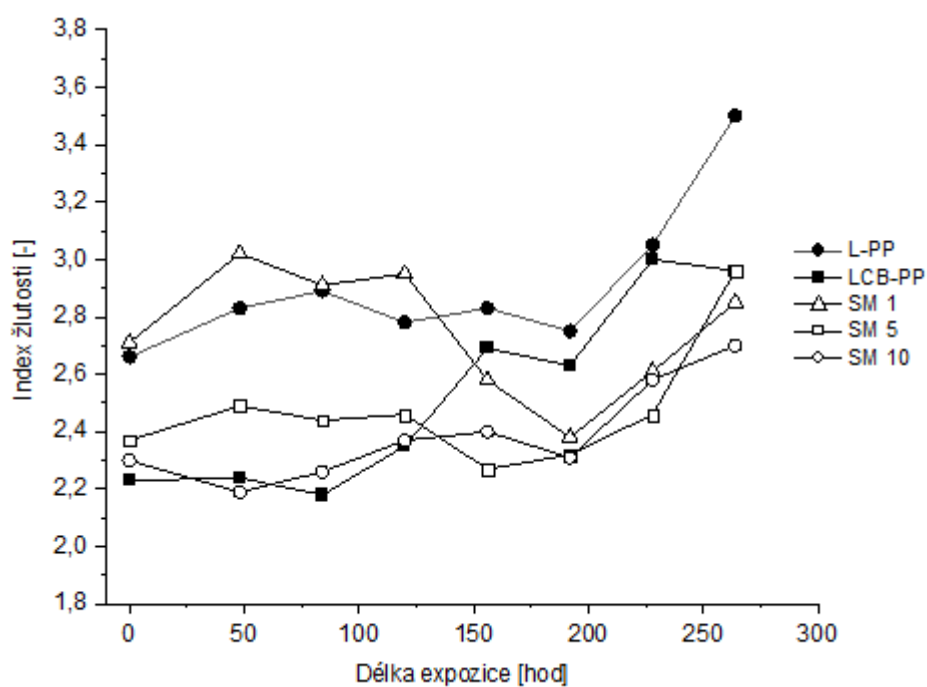
Index žlutosti (YI) byl měřen před zahájením fotodegradace a následně po každém vystavení UV-záření až do doby expozice 264 hodin, a to ze stejného důvodu jako při měření zákalu. Další vystavení UV-záření způsobilo velké zkřehnutí a popraskání vzorků, tudíž už nebylo možné provést další měření.

Naměřené hodnoty indexu žlutosti jsou zobrazeny v Tab. č. 4, grafické znázornění lze vidět na Obr. č. 23. Pro lepší posouzení byla vypočítána změna YI, která udává procentuální změnu žlutosti vzorku po fotodegradaci vůči hodnotě před fotodegradací. Žloutnutí ozářených vzorků bylo způsobeno fotochemickou oxidační reakcí, v jejímž důsledku došlo ke tvorbě chromoforických skupin (jednalo se např. o karbonylové skupiny či hydroperoxydy). [43] Větvený PP v porovnání s lineárním PP vykazoval menší index žlutosti, a to už před expozicí. Z výsledků vyplývá, že k výraznějšímu zežloutnutí dochází až při vysokých časech expozice, tedy 228 a 264 hodin, zejména u čistých polypropylenů. Konečná změna YI byla nejvyšší u vzorku L-PP, u větveného PP byla o něco menší. Všechny směsi vykazovaly menší konečnou změnu YI než čisté PP. Zavedení větveného PP do

lineárního PP tedy snížilo žloutnutí směsí. Směs s 1 % větveného PP zežloutla nejméně, zřejmě se zde během fotodegradace vytvořilo nejméně dvojných vazeb.

Tab. č. 4: Naměřené hodnoty indexu žlutosti v průběhu degradace

| Délka expozice [hod] | L-PP | | LCB-PP | | SM 1 | | SM 5 | | SM 10 | |
|----------------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|--------|-------------|
| | YI [-] | Δ YI | YI [-] | Δ YI | YI [-] | Δ YI | YI [-] | Δ YI | YI [-] | Δ YI |
| 0 | 2,66 | 0 | 2,23 | 0 | 2,71 | 0 | 2,37 | 0 | 2,30 | 0 |
| 48 | 2,83 | 0,17 | 2,24 | 0,01 | 3,02 | 0,31 | 2,49 | 0,12 | 2,19 | -0,11 |
| 84 | 2,89 | 0,23 | 2,18 | -0,05 | 2,91 | 0,2 | 2,44 | 0,07 | 2,26 | -0,04 |
| 120 | 2,78 | 0,12 | 2,35 | 0,12 | 2,95 | 0,24 | 2,46 | 0,09 | 2,37 | 0,07 |
| 156 | 2,83 | 0,17 | 2,69 | 0,46 | 2,58 | -0,13 | 2,27 | -0,10 | 2,40 | 0,10 |
| 192 | 2,75 | 0,09 | 2,63 | 0,4 | 2,38 | -0,33 | 2,32 | -0,05 | 2,31 | 0,01 |
| 228 | 3,05 | 0,39 | 3,00 | 0,77 | 2,61 | -0,1 | 2,46 | 0,09 | 2,58 | 0,28 |
| 264 | 3,50 | 0,84 | 2,96 | 0,73 | 2,85 | 0,14 | 2,96 | 0,59 | 2,70 | 0,40 |



Obr. č. 23: Závislost indexu žlutosti na délce expozice

8 ŠIROKOÚHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE

8.1 Vývoj morfologie

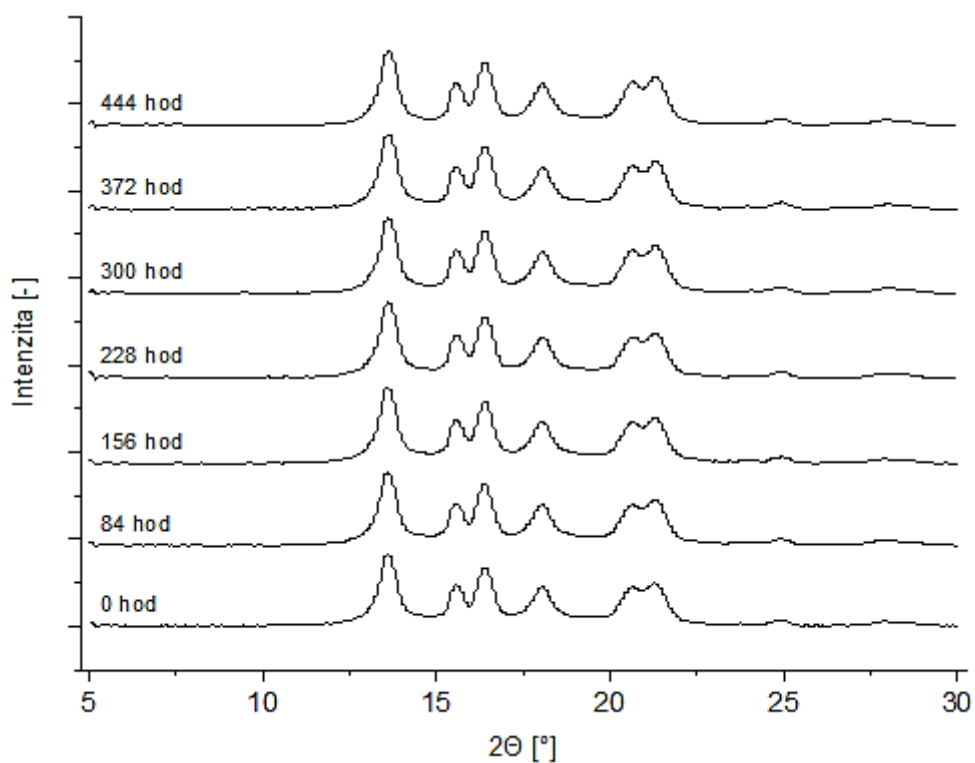
Na *Obr. č. 24–28* je znázorněn vývoj rentgenogramů zkoumaných vzorků během ozařování. Je důležité zmínit, že měření probíhalo v daných časových intervalech, jak bylo řečeno v kapitole 5.1, ale kvůli přehlednosti nejsou v grafech zobrazena všechna měření. Jsou znázorněna měření v časech 0, 84, 156, 228, 300, 372 a 444 hodin expozice (tedy vždy ob jedno měření).

Ve všech difraktogramech jsou vidět typické reflexe pro monoklinickou α -modifikaci při $2\theta = 14,20^\circ$; $17,0^\circ$ a $18,80^\circ$.

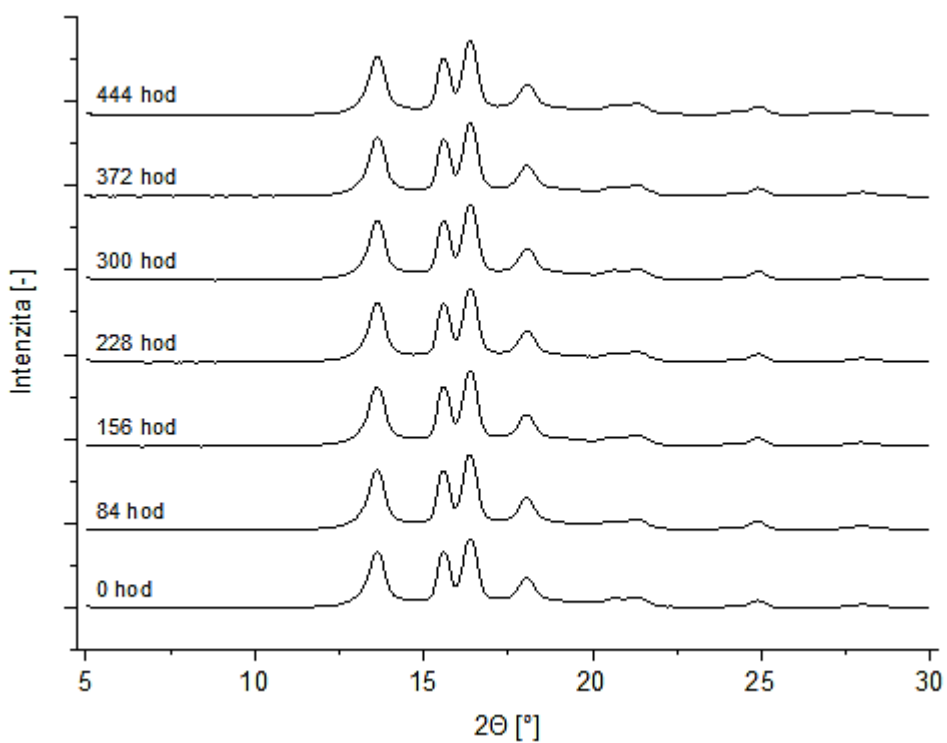
U vzorků L-PP a LCB-PP (*Obr. č. 24 a 25*) je zřetelný difrakční pík při $2\theta = 16,20^\circ$, který odpovídá trigonální β -modifikaci. Vzorek LCB-PP se vyznačuje vyšší intenzitou β -píku v porovnání s L-PP. Bylo zjištěno, že obsahuje nejvyšší obsah β -modifikace, a to kolem 22 %. Slabý β -pík je pozorován i u vzorků SM 1, SM 5, SM 10 (*Obr. č. 26–28*) a postupně se zmenšuje se zvyšujícím se množstvím LCB-PP.

Ortorombická γ -modifikace, která je typická reflexí při $2\theta = 20,05^\circ$, se v žádném ze vzorků neobjevila. Dala by se očekávat ve větveném PP, neboť místa větvení jsou v podstatě defekty ve struktuře a takový materiál má pak zvýšenou tendenci krystalizovat do této modifikace.

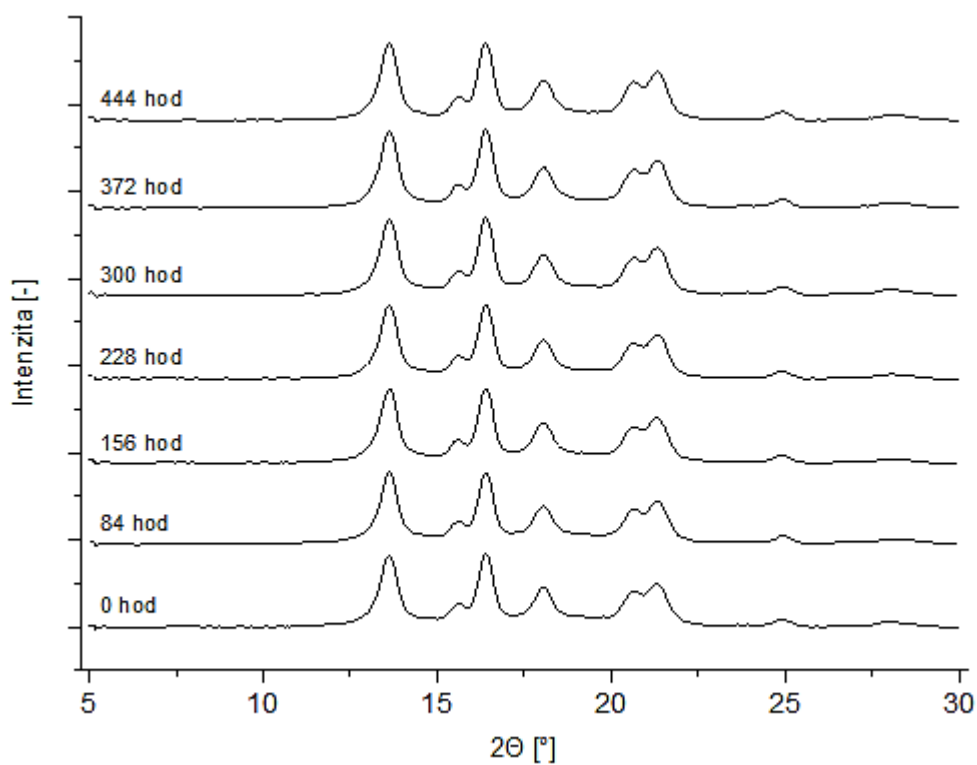
U difraktogramů lze pozorovat monotónní vývoj, tzn. že se vzrůstajícím časem expozice UV-záření nemá žádný vliv na nějaké zásadní změny pozic a tvarů píků.



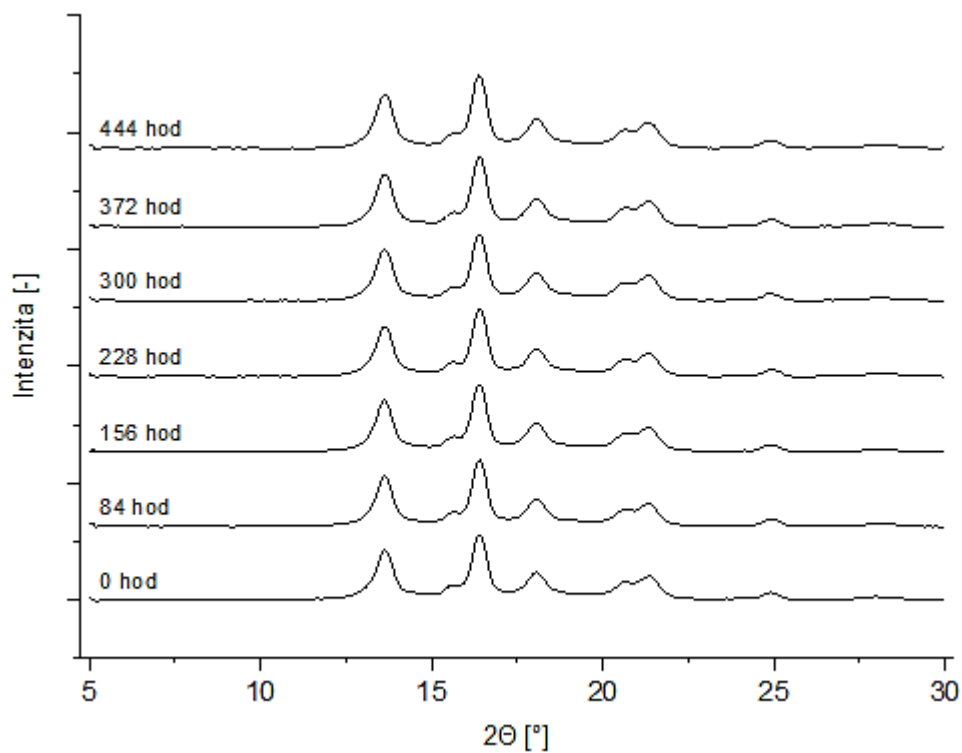
Obr. č. 24: Vývoj rentgenogramů vzorku L-PP během UV-ozáření



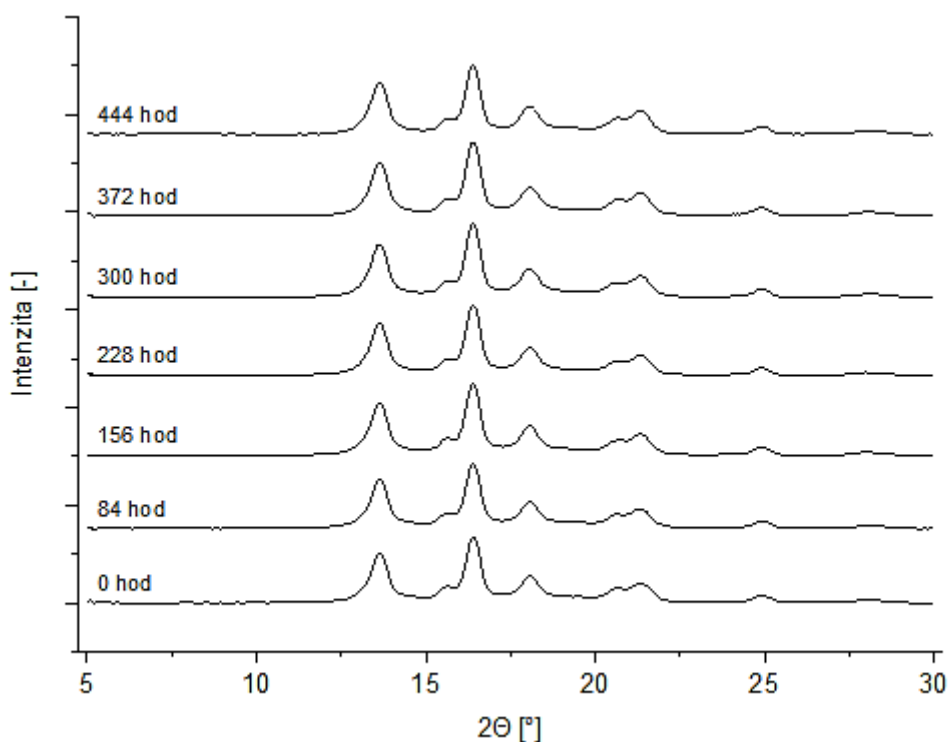
Obr. č. 25: Vývoj rentgenogramů vzorku LCB-PP během UV-ozáření



Obr. č. 26: Vývoj rentgenogramů vzorku SM 1 během UV-ozáření



Obr. č. 27: Vývoj rentgenogramů vzorku SM 5 během UV-ozáření



Obr. č. 28: Vývoj rentgenogramů vzorku SM 10 během UV-ozařování

8.2 Krystalinita

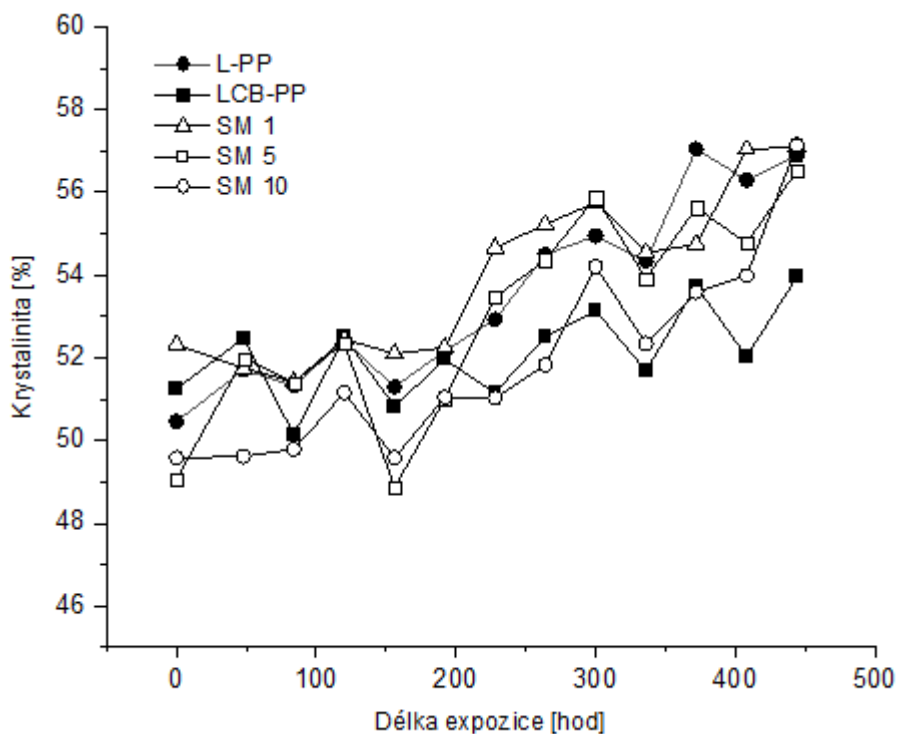
Z difraktogramů znázorněných na Obr. č. 24–28 byla pomocí programu X'Pert HighScore vypočítána krystalinita a polymorfní složení jednotlivých vzorků v průběhu ozařování. Průběh krystalinity v závislosti na expoziční době je zobrazen na Obr. č. 29 a zjištěné hodnoty krystalinity a jednotlivých fází jsou zaznamenány v Tab. č. 5.

Krystalinita (X_c) byla z rentgenogramů vypočítána jako podíl plochy pod píky k celkové ploše. Hodnoty krystalinity všech vzorků byly velmi podobné, před začátkem ozařování se pohybovaly kolem 51 % u všech vzorků. Z Obr. č. 29 je patrné, že X_c pozvolna rostla s rostoucím časem ozařování. Příčinou tohoto jevu je proces nazývaný chemikrystalizace, kde vlivem štěpení molekulárních řetězců v amorfni fázi dochází k dokrystalizování uvolněných konců makromolekul v pevném stavu. [41]

Polymorfní složení vzorků je jasně vidět v Tab. č. 5. Jak již bylo zmíněno, nejvyšší podíl β -modifikace byl sledován u vzorku LCB-PP (22 %). Vzorek L-PP obsahoval asi 14 % β -fáze a jednotlivé vzorky směsí kolem 4 %. Ani v jednom případě nebyla dokázána přítomnost γ -modifikace. Přítomnost malého podílu β -fáze vedle termodynamicky

stabilnější α -fáze je u izotaktického polypropylenu běžně pozorována. Vzniká zejména v důsledku krystalizace ve smykovém poli či teplotním gradientu (ve větším množství v případě použití selektivních nukleačních činidel). Při procesu vytlačování fólií za použití širokošěrbinové vytlačovací hlavy se dá přítomnost β -fáze očekávat. Vytváření směsí v tomto případě vedlo k potlačení vzniku β -fáze.

Obsah β -fáze během ozařování u vzorků klesal, s výjimkou vzorku SM 5. Pokles nebyl ale nijak výrazný, tudíž stabilita β -fáze byla během ozařování dobrá. Výraznější zastoupení β -fáze by mohlo ovlivnit proces fotodegradace, tedy vést k pomalejšímu procesu degradace. [44] Tuto skutečnost lze pozorovat u vzorku LCB-PP při srovnání s výsledky z infračerveného spektrometru (Kapitola 6.1). Materiál LCB-PP vykazoval menší hodnotu Karbonylového indexu než materiál L-PP, tudíž měl vyšší odolnost vůči UV-záření, což by mohlo souviset s přítomností β -fáze. U směsí neměla přítomnost β -fáze na proces stárnutí žádný výrazný vliv, neboť zde byl přítomen pouze zanedbatelný podíl (4 %).



Obr. č. 29: Vliv UV-záření na krystalinitu vzorků

Tab. č. 5: Krystalinita a obsah jednotlivých polymorfních fází všech vzorků

| Délka expozice [hod] | <i>L-PP</i> | | | <i>LCB-PP</i> | | | <i>SM 1</i> | | | <i>SM 5</i> | | | <i>SM 10</i> | | |
|----------------------------|-----------------------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|-----------------------|----------|----------|
| | X _c [%] | α [%] | β [%] | X _c [%] | α [%] | β [%] | X _c [%] | α [%] | β [%] | X _c [%] | α [%] | β [%] | X _c [%] | α [%] | β [%] |
| 0 | 50 | 84,1 | 15,9 | 51 | 77,4 | 22,6 | 52 | 93,8 | 6,2 | 49 | 96,9 | 3,1 | 50 | 95,7 | 4,3 |
| 48 | 52 | 85,7 | 14,3 | 52 | 77,2 | 22,8 | 52 | 95,1 | 4,9 | 52 | 96,7 | 3,3 | 50 | 95,7 | 4,3 |
| 84 | 51 | 86,6 | 13,4 | 50 | 76,0 | 24,0 | 51 | 93,7 | 6,3 | 51 | 96,9 | 3,1 | 50 | 95,6 | 4,4 |
| 120 | 52 | 84,6 | 15,4 | 53 | 77,2 | 22,8 | 52 | 94,4 | 5,6 | 52 | 96,1 | 3,9 | 51 | 96,7 | 3,3 |
| 156 | 51 | 85,2 | 14,8 | 51 | 77,5 | 22,5 | 52 | 94,1 | 5,9 | 49 | 96,8 | 3,2 | 50 | 96,4 | 3,6 |
| 192 | 52 | 85,7 | 14,3 | 52 | 78,2 | 21,8 | 52 | 95,1 | 4,9 | 51 | 97,2 | 2,8 | 51 | 95,8 | 4,2 |
| 228 | 53 | 83,6 | 16,4 | 51 | 78,6 | 21,4 | 55 | 94,9 | 5,1 | 53 | 96,7 | 3,3 | 51 | 95,8 | 4,2 |
| 264 | 55 | 85,5 | 14,5 | 53 | 78,4 | 21,6 | 55 | 94,7 | 5,3 | 54 | 97,2 | 2,8 | 52 | 96,3 | 3,7 |
| 300 | 55 | 85,9 | 14,1 | 53 | 77,3 | 22,7 | 56 | 95,9 | 4,1 | 56 | 97,1 | 2,9 | 54 | 96,6 | 3,4 |
| 336 | 54 | 86,6 | 13,4 | 52 | 78,4 | 21,6 | 55 | 94,8 | 5,2 | 54 | 96,8 | 3,2 | 52 | 96,3 | 3,7 |
| 372 | 57 | 86,5 | 13,5 | 54 | 78,9 | 21,1 | 55 | 95,3 | 4,7 | 56 | 96,7 | 3,3 | 54 | 96,3 | 3,7 |
| 408 | 56 | 86,6 | 13,4 | 52 | 79,2 | 20,8 | 57 | 96,0 | 4,0 | 55 | 97 | 3 | 54 | 96,2 | 3,8 |
| 444 | 57 | 86,7 | 13,3 | 54 | 78,9 | 21,1 | 57 | 95,3 | 4,7 | 57 | 96,9 | 3,1 | 57 | 96,4 | 3,6 |

9 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE

DSC metoda byla použita pro charakterizaci prvního tání a krystalizace. Vyhodnocení naměřených křivek bylo provedeno v programu Mettler Toledo STARE Evaluation Software.

Veškerá zjištěná data jsou uvedena v přehledné tabulce, která je přílohou P IV této práce.

9.1 První tání

Termogramy tání poskytly informaci o teplotě tání (vrchol píku) a také o polymorfním složení (charakter křivky). Dále byla odečtena plocha pod píkem, čímž byla zjištěna hodnota tepla tání ΔH_m .

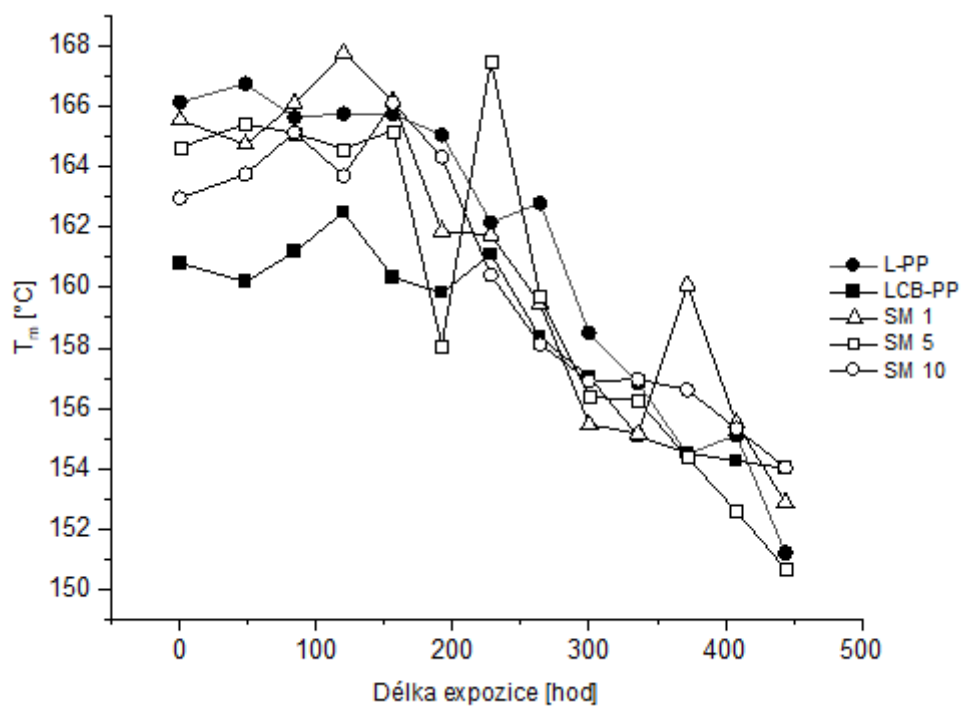
Tab. č. 6 zobrazuje vývoj teploty tání všech vzorků během fotodegradace. Grafické znázornění je zobrazeno na *Obr. č. 30*.

Teplota tání (T_m) je před začátkem ozařování nejvyšší u materiálu L-PP (cca 166 °C), naopak nejnižší je u materiálu LCB-PP (cca 161 °C). Směsi se vyznačují T_m kolem 164 °C. V průběhu ozařování dochází k postupnému posuvu endotermů k nižším teplotám. Pokles teploty tání je způsoben erozí povrchu krystalitů, která má za následek snížení jejich termodynamické stability [46]. Teplota tání u vzorku L-PP klesla po 444 hodinách ozařování o skoro 15 °C, u vzorku LCB-PP o 7 °C a u směsi v průměru o 12 °C. S rostoucím časem expozice lze dále pozorovat postupné rozšiřování endotermů, vytváření různých ramen a zvětšování plochy pod píky, tedy entalpii tání ΔH_m , což koresponduje s růstem krystalinity (viz. *Obr. č. 29*). Zjištěné hodnoty entalpie tání ΔH_m jsou zobrazeny v tabulce, která je přílohou P IV této práce.

Na *Obr. č. 30* u vzorků SM 5 a SM 1 lze pozorovat vybočující hodnoty teploty tání u času expozice 228 a 372 h, co se každé směsi týče. Toto může být způsobeno tím, že vzorky se odebíraly postupně z ozařovaného fólie a degradace nemusela probíhat ve všech místech stejně, případně ani vyrobená fólie nemusela mít úplně homogenní morfologii.

Tab. č. 6: Vývoj teploty tání (T_m) všech vzorků během fotodegradace

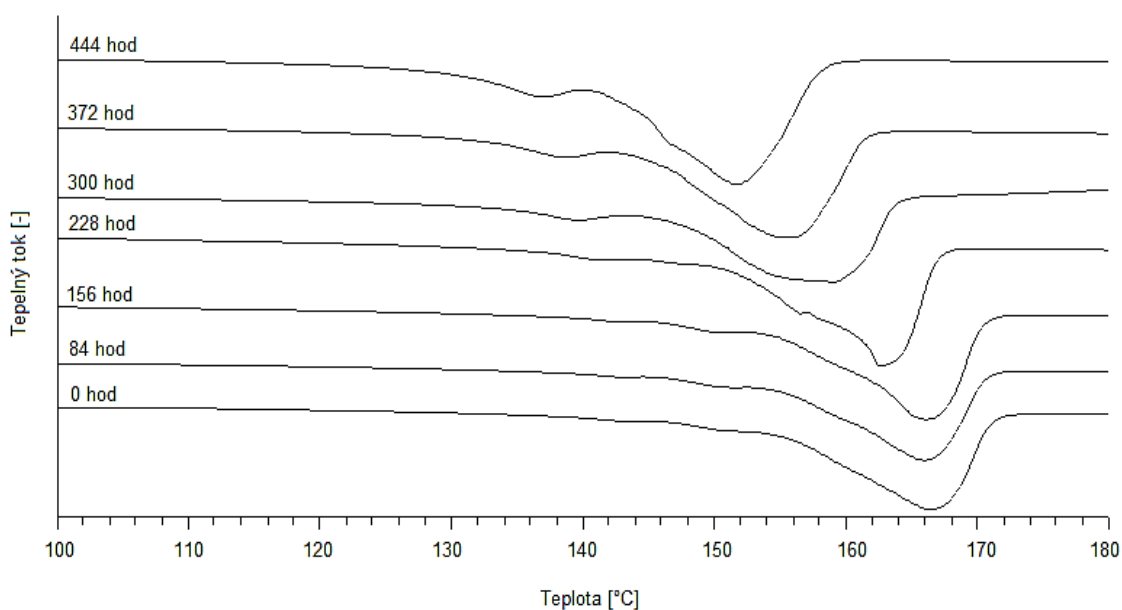
| Délka expozice [hod] | T_m [°C] | | | | |
|----------------------|-------------|---------------|-------------|-------------|--------------|
| | <i>L-PP</i> | <i>LCB-PP</i> | <i>SM 1</i> | <i>SM 5</i> | <i>SM 10</i> |
| 0 | 166,13 | 160,81 | 165,55 | 164,63 | 162,96 |
| 48 | 166,74 | 160,19 | 164,73 | 165,41 | 163,75 |
| 84 | 165,62 | 161,18 | 166,09 | 165,1 | 165,13 |
| 120 | 165,75 | 162,5 | 167,76 | 164,59 | 163,7 |
| 156 | 165,73 | 160,34 | 166,18 | 165,19 | 166,11 |
| 192 | 165,05 | 159,82 | 161,87 | 158,07 | 164,31 |
| 228 | 162,15 | 161,1 | 161,73 | 167,5 | 160,41 |
| 264 | 162,8 | 158,35 | 159,47 | 159,7 | 158,13 |
| 300 | 158,5 | 157,06 | 155,47 | 156,38 | 156,9 |
| 336 | 156,85 | 155,08 | 155,17 | 156,26 | 156,96 |
| 372 | 154,49 | 154,53 | 160,08 | 154,39 | 156,62 |
| 408 | 155,12 | 154,27 | 155,52 | 152,6 | 155,34 |
| 444 | 151,22 | 154,02 | 152,89 | 150,7 | 154,04 |



Obr. č. 30: Vývoj teploty tání všech vzorků během fotodegradace

Na Obr. č. 31–35 jsou znázorněny endotermy tání všech vzorků v daných časech expozice. V prvních fázích ozařování došlo u všech vzorků kromě L-PP k mírnému nárůstu T_m . Tento nárůst mohl být spojen s procesem chemikrystalizace [46,47]. Zlom nastal v rozmezí 120 až 156 hodin expozice, kdy už dále T_m pouze postupně klesala.

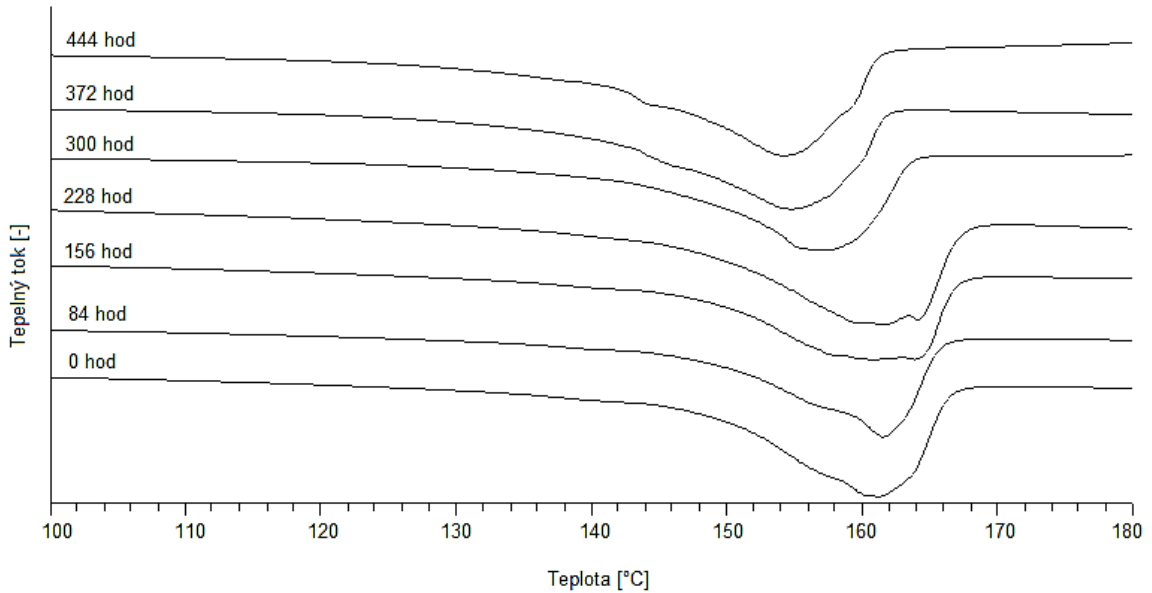
Obr. č. 31 zobrazuje vývoj termogramů prvního tání vzorku L-PP během fotodegradace. Byly zde viditelné tři píky. Jednalo se o pík odpovídající tání α -fáze (kolem 166 °C), další se vyznačoval T_m kolem 150 °C, což je typické pro trigonální β -modifikaci. Třetí pík byl velice malý a jeho T_m se pohybovala kolem 140 °C. Taková teplota tání PP je charakteristická pro přítomnost γ -modifikace, která ale nebyla detekována pomocí širokoúhlého rentgenového difraktometru. Teploty postupně klesaly s rostoucím časem expozice.



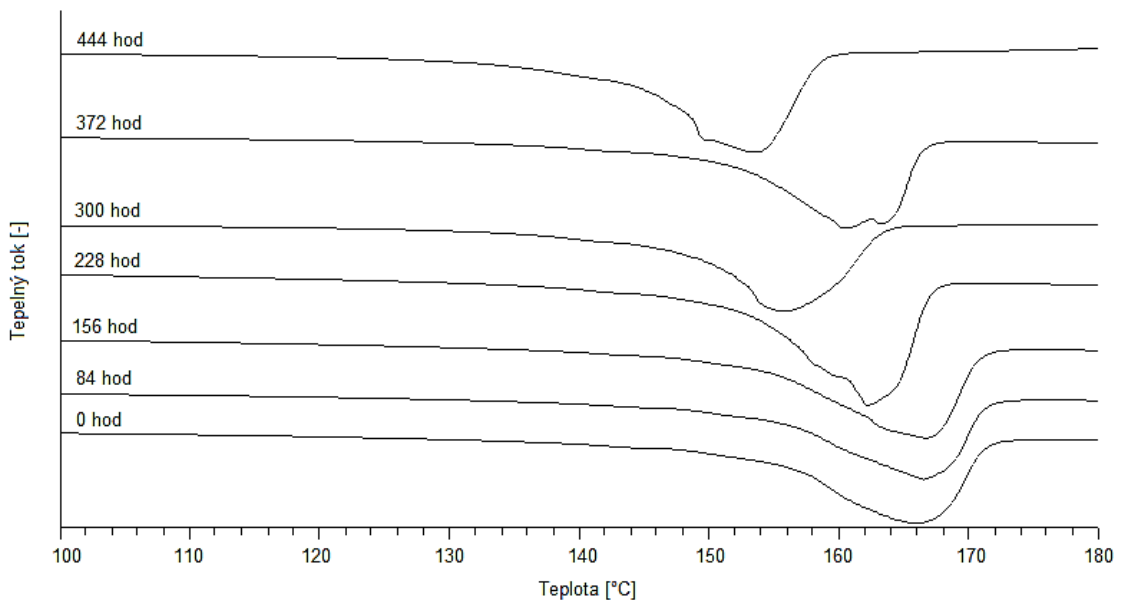
Obr. č. 31: Vývoj termogramů prvního tání materiálu L-PP během fotodegradace

U vzorků LCB-PP a SM 1 (Obr. č. 32 a 33) byly v určitých časech expozice taktéž sledovány až tři píky, a to s podobnými teplotami tání jako u materiálu L-PP (cca 166, 160 a 140 °C). Tyto teploty taktéž naznačují přítomnost α -, β - i γ -modifikace. Při teplotě 140 °C se jedná spíše o náznak dalšího píku.

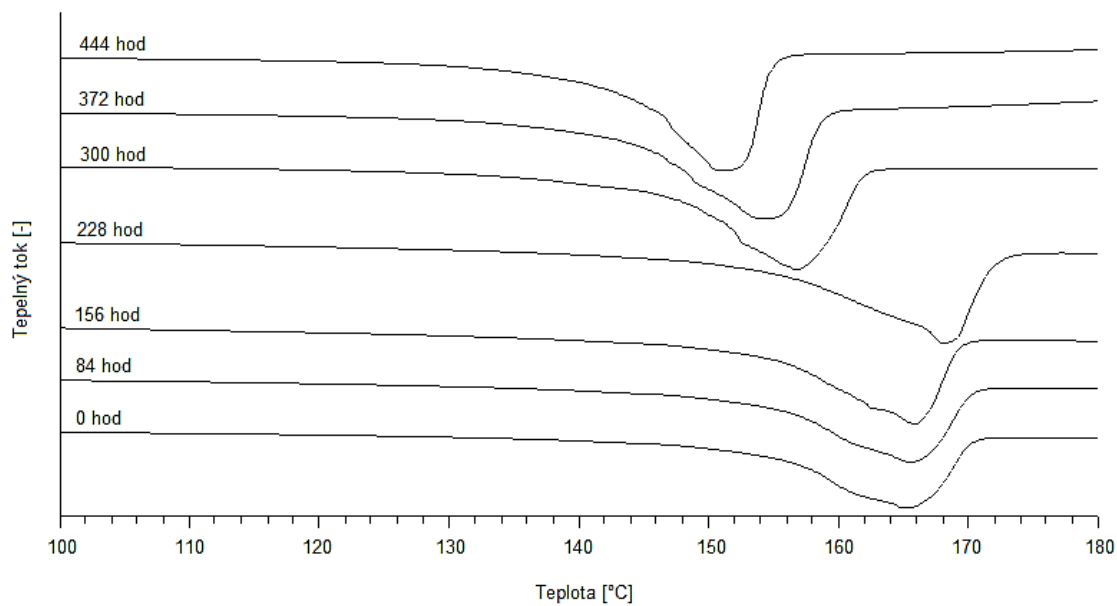
SM 10 (Obr. č. 35) se vyznačuje ve většině případů jedním dominantním píkem při teplotě cca 160 °C, který se ale s rostoucím časem expozice rozšiřuje a dochází ke tvorbě více vrcholů. Postupně se také píky posouvají k nižším teplotám.



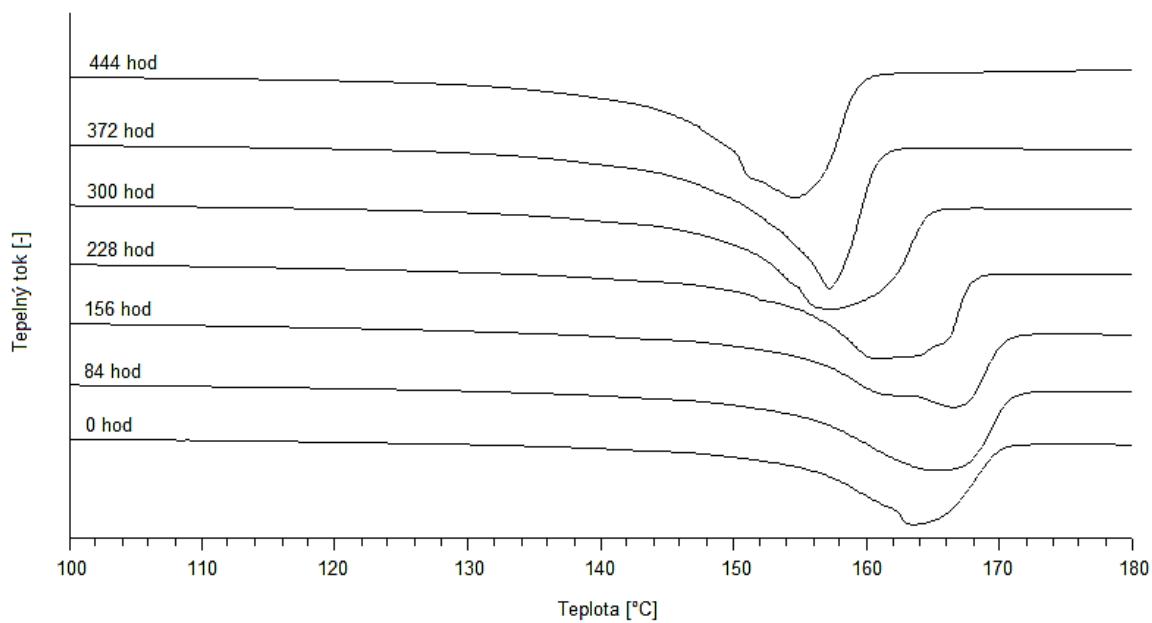
Obr. č. 32: Vývoj termogramů prvního tání materiálu LCB-PP během fotodegradace



Obr. č. 33: Vývoj termogramů prvního tání materiálu SM 1 během fotodegradace



Obr. č. 34: Vývoj termogramů prvního tání materiálu SM 5 během fotodegradace



Obr. č. 35: Vývoj termogramů prvního tání materiálu SM 10 během fotodegradace

9.2 Krystalizace

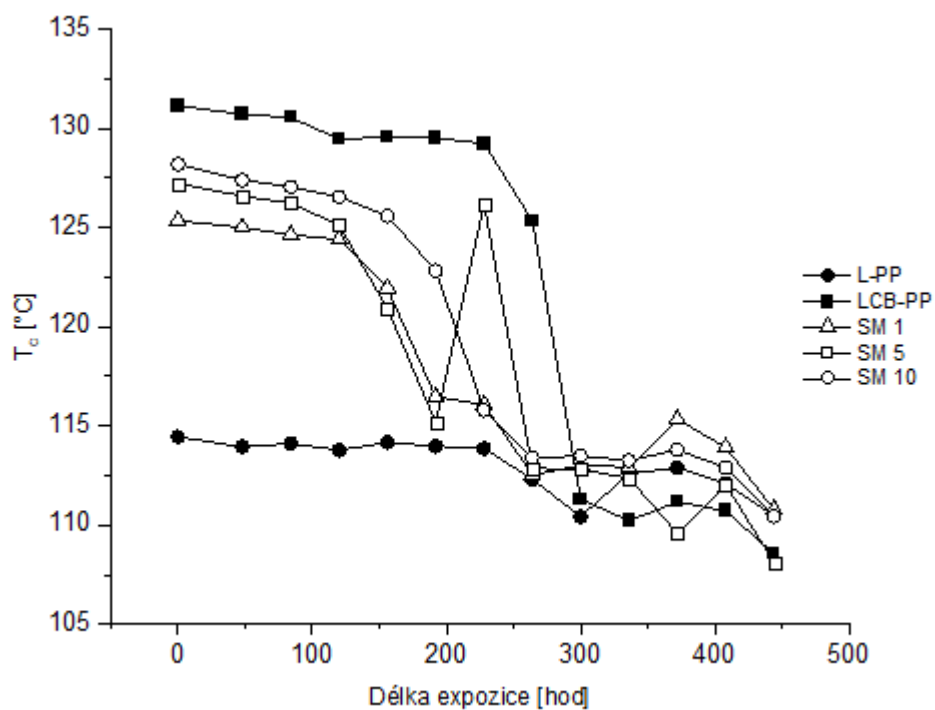
Termogramy krystalizace poskytly informaci o teplotě krystalizace a také o teplotě krystalizace (ΔH_c) během degradace. Za teplotu krystalizace (T_c) se považuje maximum krystalizačního píku.

Tab. č. 7 zobrazuje vývoj teploty krystalizace všech vzorků během fotodegradace. Grafické znázornění je zobrazeno na *Obr. č. 36*. Ze zjištěných hodnot vyplývá, že ještě před zahájením degradace se nejvyšší T_c vyznačoval vzorek LCB-PP (131 °C) a nejnižší vzorek L-PP (114 °C). Čistý větvený PP se může chovat jako by obsahoval heterogenní nukleační zárodky. Některé studie uvádějí, že právě větve LCB-PP hrají roli nukleačních činidel [49,50]. Přídavek nukleačních činidel do materiálu obecně vede ke zvýšení teploty krystalizace. Zavedení LCB-PP do L-PP výrazně zvýšilo teplotu krystalizace, a to o více než 10 °C.

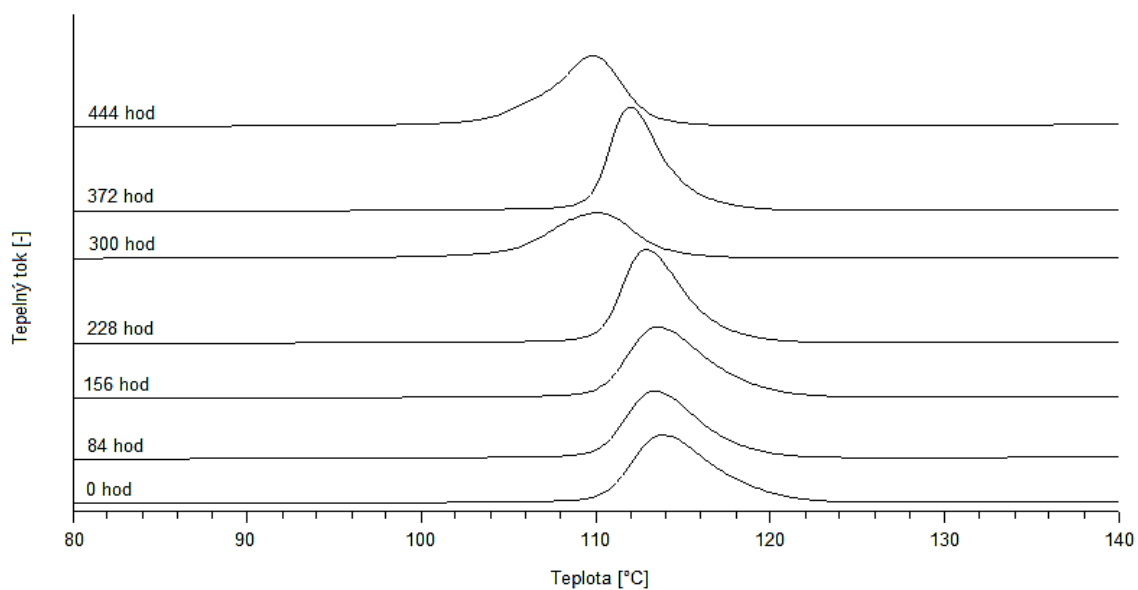
Na *Obr. č. 37–41* jsou znázorněny exotermie krystalizace všech vzorků a je jasné vidět, že s délkou ozařování docházelo k posouvání exotermů k nižším teplotám krystalizace. Tento vývoj je také dobře vidět na *Obr. č. 36*. Důvodem je začlenění nepravidelností do makromolekulárních řetězců vlivem UV-záření [42,47,48]. U L-PP docházelo k velmi postupnému snižování teploty krystalizace a celkový pokles je cca o 4 °C. Největší pokles teploty krystalizace je pozorován u LCB-PP, kdy se po cca 300 h dostává na hodnotu L-PP, tedy homogenní nukleace. Největší změna u tohoto materiálu nastala při čase ozařování právě 300 h, kdy došlo k poklesu o cca 14 °C, ve srovnání s časem 264 h. Teplota krystalizace směsí SM 1 a SM 5 postupně klesala až do času 156 h expozice, pak došlo k dramatickému poklesu a dále od času 264 h opět teplota krystalizace klesala pozvolna. Vzorek SM 5 vykazuje vybočující hodnotu při 228 h, což může být způsobeno nehomogenní připravené fólie. Směs SM 10 vykazuje stejný trend, avšak se zpožděním. Konečná teplota krystalizace po ukončení ozařování je velmi podobná pro všechny materiály cca. 110 °C.

Tab. č. 7: Vývoj teploty krystalizace (T_c) během fotodegradace

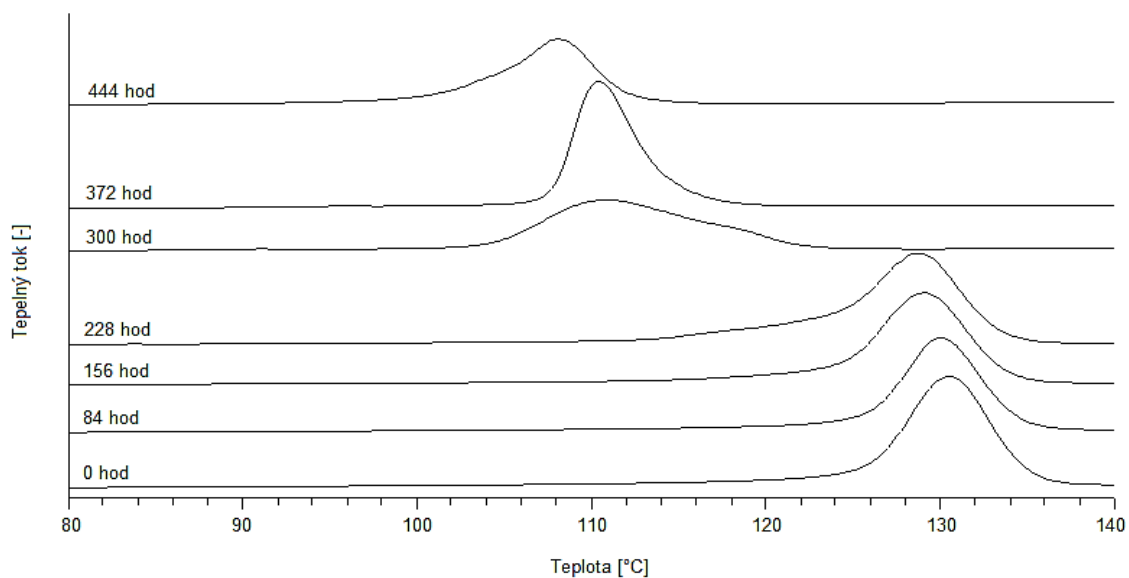
| Doba expozice [hod] | T_c [°C] | | | | |
|---------------------|------------|--------|--------|--------|--------|
| | L-PP | LCB-PP | SM 1 | SM 5 | SM 10 |
| 0 | 114,44 | 131,13 | 125,34 | 127,21 | 128,19 |
| 48 | 113,94 | 130,71 | 124,99 | 126,59 | 127,39 |
| 84 | 114,11 | 130,54 | 124,63 | 126,21 | 127,05 |
| 120 | 113,78 | 129,46 | 124,39 | 125,12 | 126,54 |
| 156 | 114,16 | 129,55 | 121,94 | 120,9 | 125,58 |
| 192 | 113,98 | 129,51 | 116,46 | 115,19 | 122,82 |
| 228 | 113,85 | 129,23 | 116,07 | 126,17 | 115,79 |
| 264 | 112,3 | 125,32 | 112,53 | 112,86 | 113,38 |
| 300 | 110,43 | 111,3 | 113,01 | 112,79 | 113,49 |
| 336 | 112,57 | 110,21 | 112,91 | 112,37 | 113,25 |
| 372 | 112,89 | 111,16 | 115,33 | 109,57 | 113,79 |
| 408 | 112,08 | 110,71 | 113,91 | 112,05 | 112,89 |
| 444 | 110,48 | 108,55 | 110,77 | 108,11 | 110,43 |



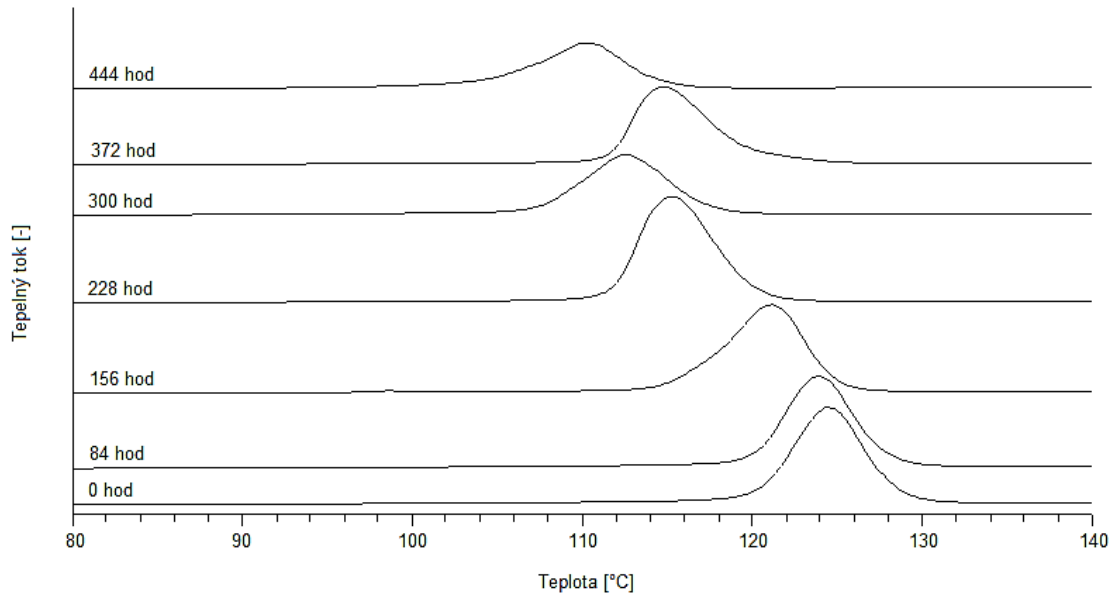
Obr. č. 36: Vývoj teploty krystalizace všech vzorků během fotodegradace



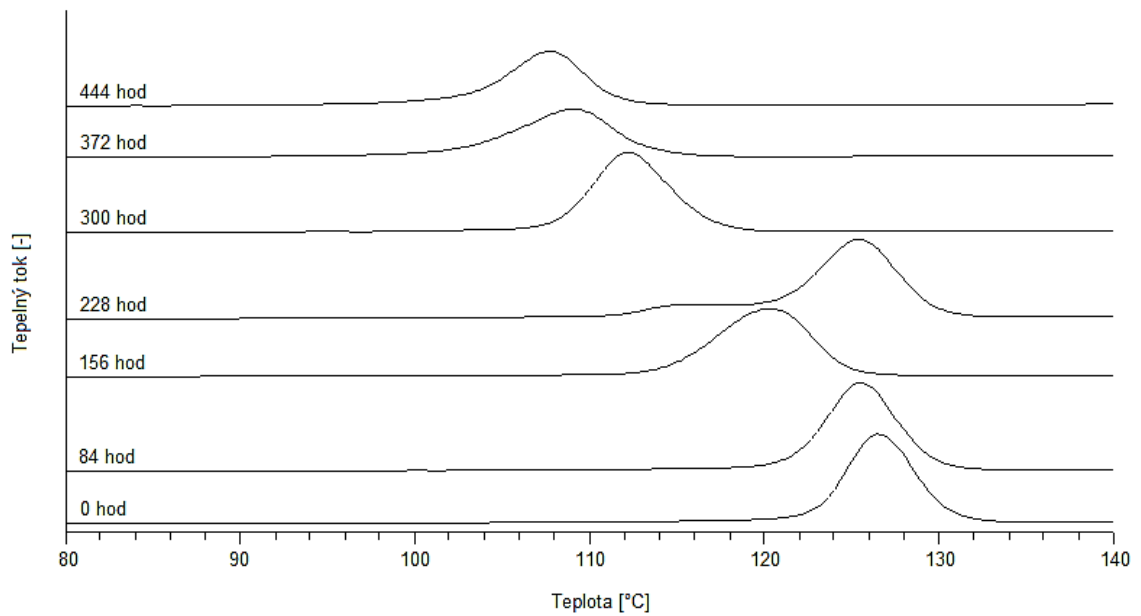
Obr. č. 37: Vývoj termogramů krystalizace materiálu L-PP během fotodegradace



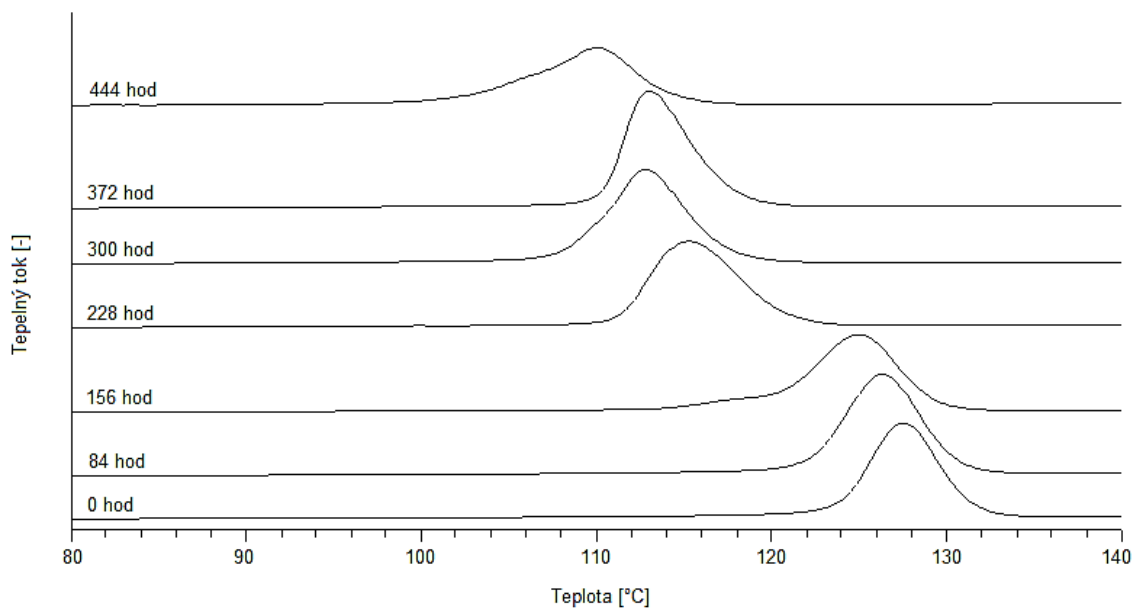
Obr. č. 38: Vývoj termogramů krystalizace materiálu LCB-PP během fotodegradace



Obr. č. 39: Vývoj termogramů krystalizace materiálu SM 1 během fotodegradace



Obr. č. 40: Vývoj termogramů krystalizace materiálu SM 5 během fotodegradace



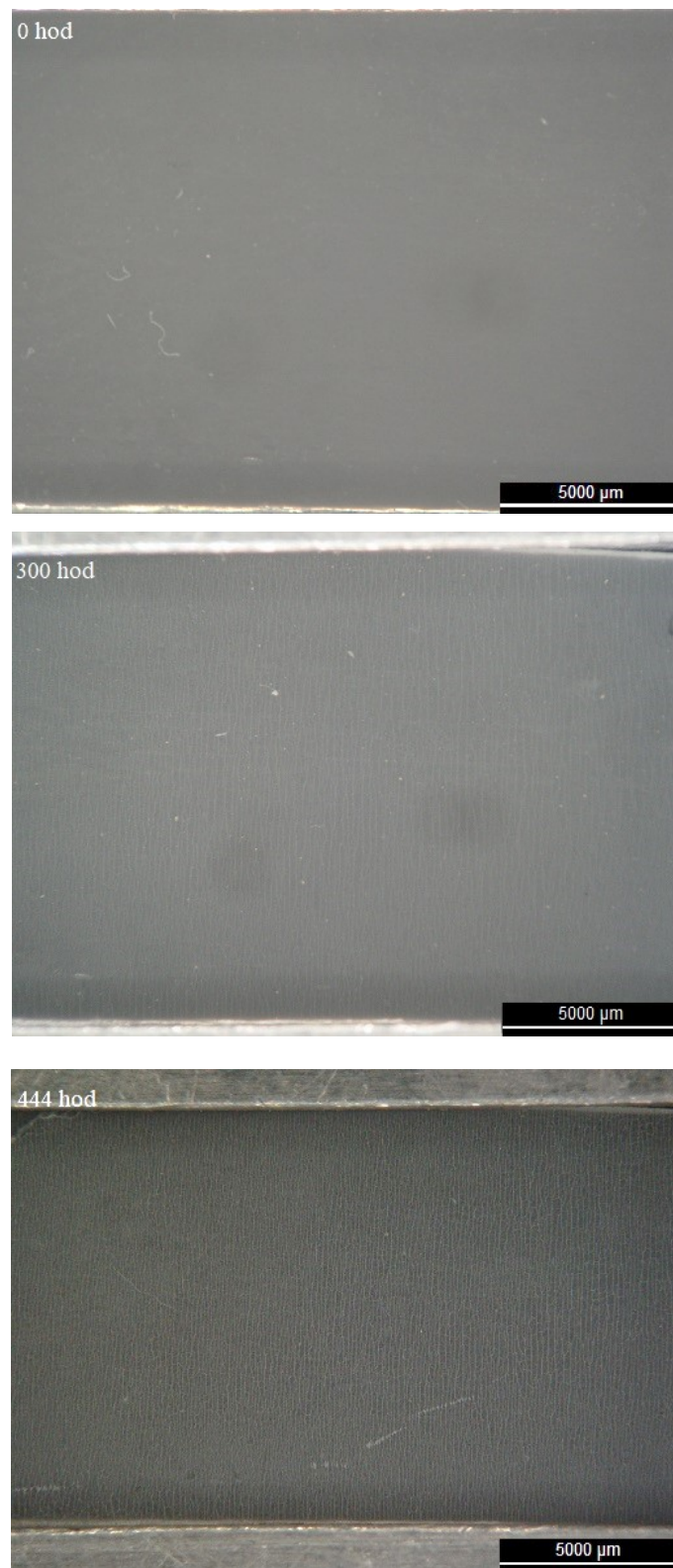
Obr. č. 41: Vývoj termogramů krystalizace materiálu SM 10 během fotodegradace

10 STEREOREGULÁRNÍ MIKROSKOPIE

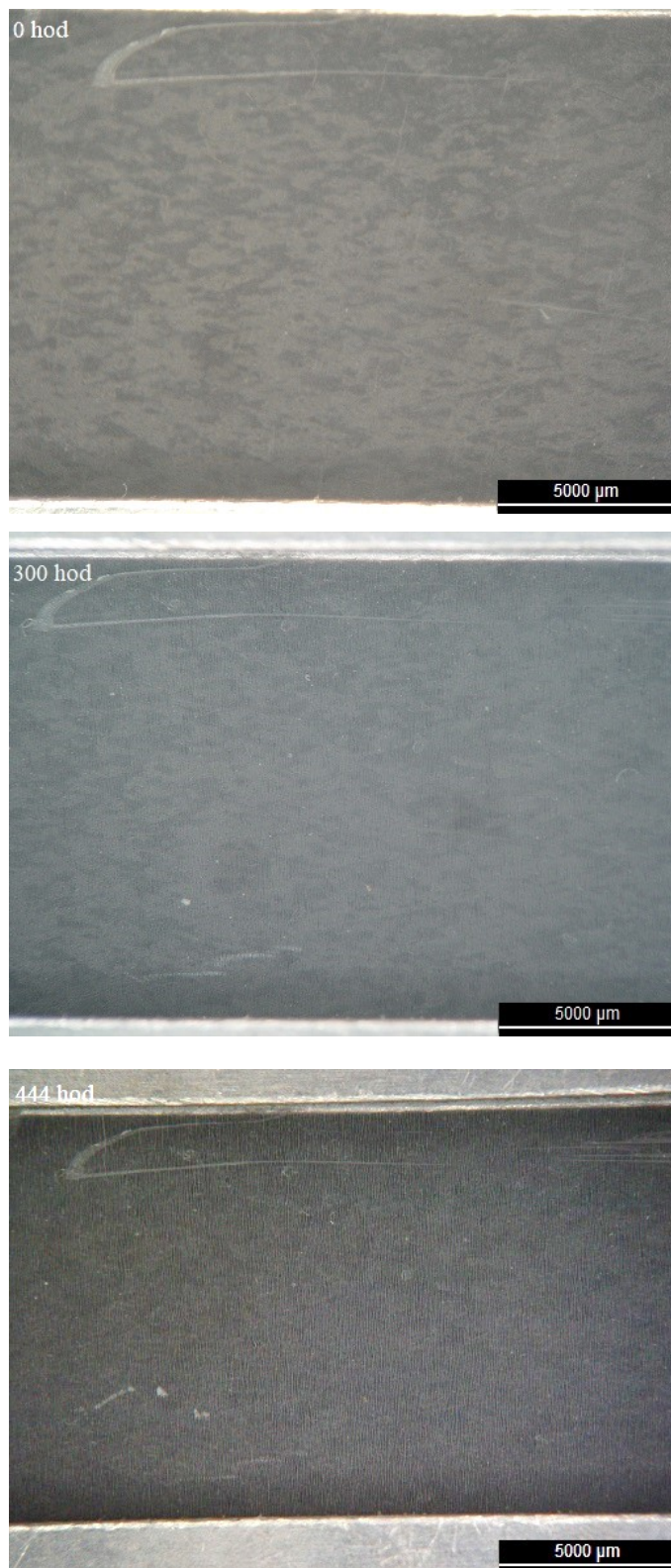
Na *Obr. č. 42–46* jsou zobrazeny povrchy jednotlivých vzorků pomocí snímků ze stereomikroskopu. Jsou zde srovnány povrchy vzorků před degradací, po 300 hodinách degradace a na konci degradace (po 444 hodinách ozařování). Na počátku degradace, tedy v čase 0 hod, byl povrch všech vzorků hladký, bez trhlin a jiných defektů.

Žádné výraznější změny na površích vzorků nebyly sledovány, a to až do času 300 hodin ozařování. V tomto čase se struktura začala měnit. Degradovaný povrch vzorků lze přirovnat k husté síti, která je v čase 444 hodin degradace ještě zřetelnější, a to hlavně u vzorků L-PP, LCB-PP a SM 1, kde lze pozorovat i makroskopické trhliny.

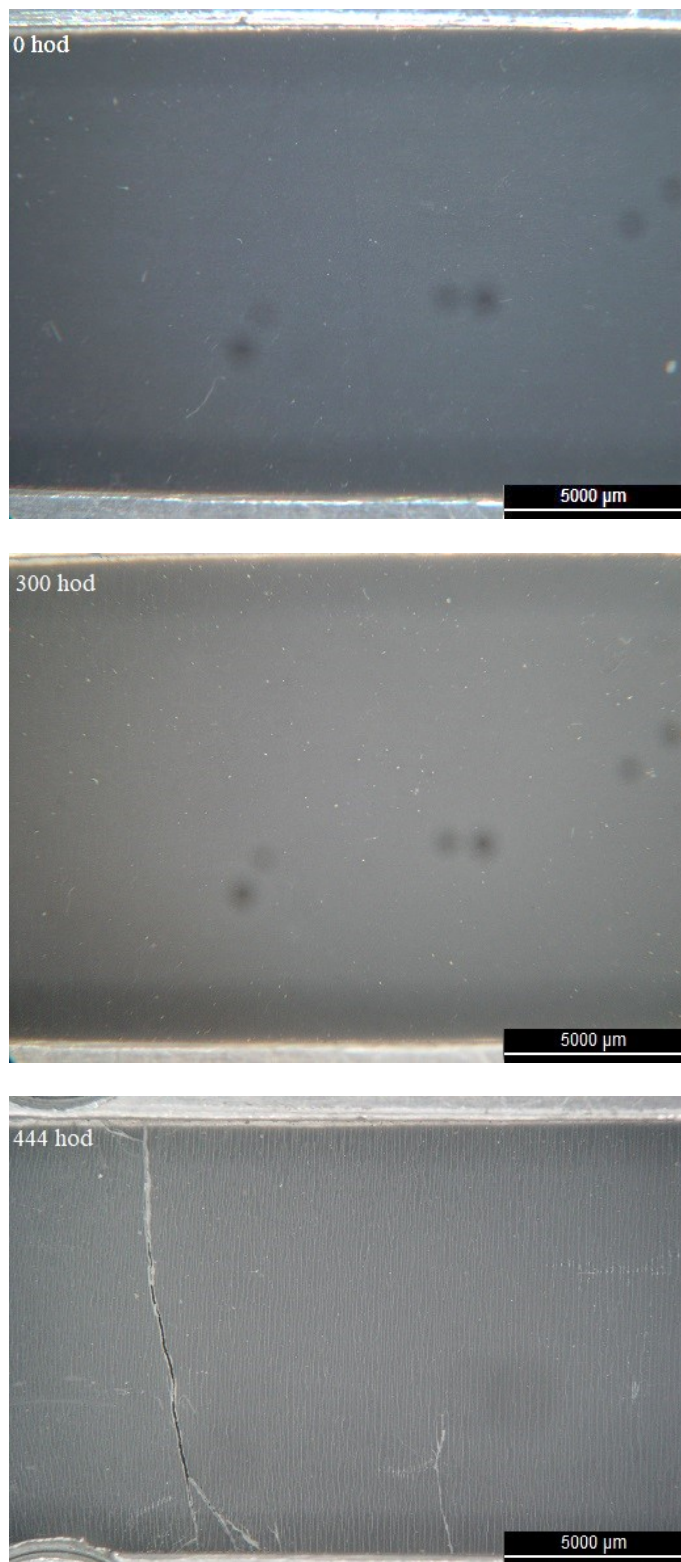
S rostoucím časem ozařování směsí lze sledovat vznik trhlin a prasklin, které jsou již dobře viditelné, což je patrné z *Obr. č. 44–46*. Malá prasklina byla sledována i u materiálu L-PP (*Obr. č. 42*). Na snímcích povrchu materiálu LCB-PP (*Obr. č. 43*) nebyly ani po 444 hodinách ozařování sledovány žádné makroskopické praskliny či trhliny. Materiály po 444 hodinách byly vyjmuty z držáků, a i na dotek bylo zřetelně cítit, že vzorek LCB-PP je spíše elastický než křehký, oproti ostatním vzorkům. Vzorek L-PP byl velice křehký a při manipulaci se z držáku celý vysypal. U vzorků směsí bylo vidět, že s přidavkem LCB-PP se křehkost materiálu snižovala.



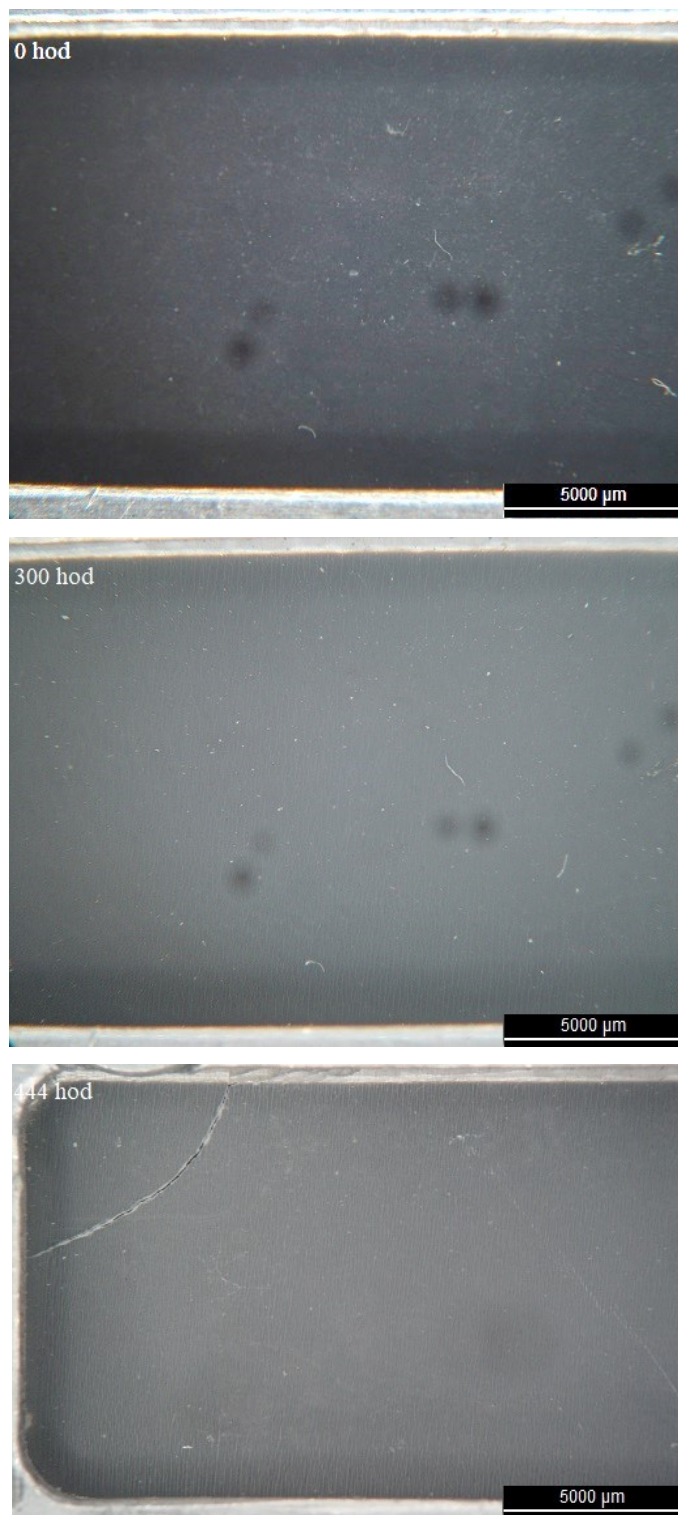
Obr. č. 42: Snímky povrchu vzorku L-PP po 0, 300 a 444 hodinách degradace



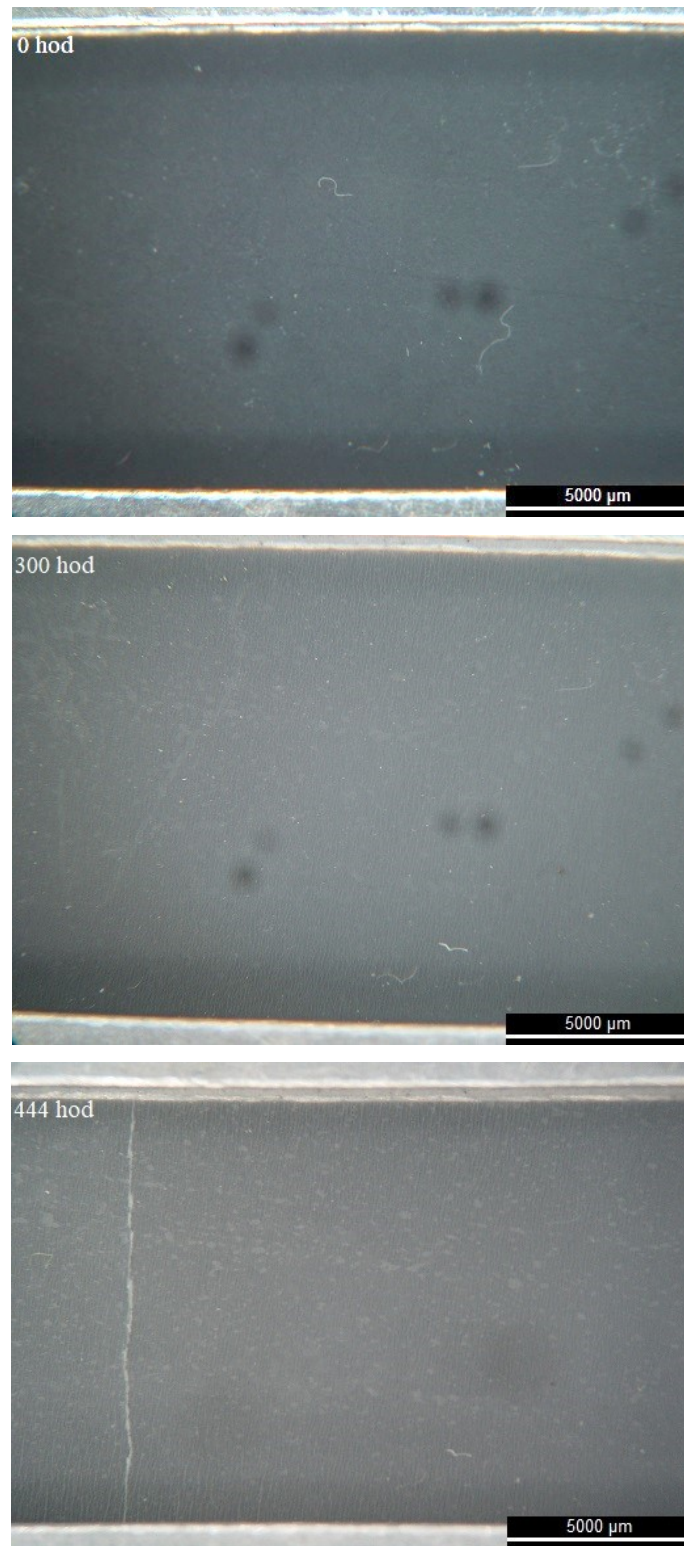
Obr. č. 43: Snímky povrchu vzorku LCB-PP po 0, 300 a 444 hodinách degradace



Obr. č. 44: Snímky povrchu vzorku SM 1 po 0, 300 a 444 hodinách degradace



Obr. č. 45: Snímky povrchu vzorku SM 5 po 0, 300 a 444 hodinách degradace



Obr. č. 46: Snímky povrchu vzorku SM 10 po 0, 300 a 444 hodinách degradace

ZÁVĚR

Úkolem této diplomové práce bylo zhodnotit vliv UV-záření na strukturu a vlastnosti lineárního a větveného PP a jejich směsí. Vzorokly byly vystaveny UV-záření v dekadační komoře v intervalu od 0 do 444 hodin a v určitých časových intervalech byly analyzovány. Pomocí infračervené spektroskopie byl sledován nárůst karbonylových skupin v jednotlivých vzorcích. Vzorek LCB-PP se vyznačoval vyšší odolností vůči UV-záření než vzorek L-PP. Vykazoval totiž nižší hodnotu Karbonyl indexu, a to nejspíš z důvodu výrazně odlišné morfologie. Karbonyl index směsí byl na počátcích degradace nižší než u čistých PP. Lze tedy usoudit, že vytvoření směsí zvýšilo odolnost vůči fotodegradaci v počáteční fázi. Po posledním vystavení UV-záření dosáhly směsi větší hodnoty Karbonylového indexu ve srovnání s čistými PP.

U zkoumaných vzorků byl dále sledován zákal a index žlutosti. Největší zákal byl před zahájením fotodegradace pozorován u vzorku L-PP, naopak nejmenší u vzorku LCB-PP. U směsí obecně přidavek LCB-PP do L-PP vedl ke snížení zákalu. Zákal v průběhu degradace rostl z důvodu zvyšování krystalinity a v pozdější fázi i z důvodu vzniku mikrotrhlin. Nejvyšší nárůst byl pozorován u materiálu SM 5, nejnižší naopak u materiálu SM 1. Větvený PP v porovnání s lineárním PP vykazoval menší index žlutosti, a to už před expozicí. Všechny směsi se vyznačovaly menší konečnou změnou indexu žlutosti než čisté PP. Zavedení LCB-PP do L-PP tedy snížilo žlutnutí směsí. Nejvyšší konečná změna indexu žlutosti byla sledována u vzorku L-PP.

Z výsledků širokouhlé rentgenové difrakce vyplývá, že ve všech difraktogramech byly přítomny typické reflexe pro monoklinickou α -modifikaci a trigonální β -modifikaci. Nejvyšší obsah β -modifikace byl sledován u vzorku LCB-PP. Ortorombická γ -modifikace se v žádném ze vzorků neobjevila. Se vzrůstajícím časem expozice UV-záření nezpůsobilo žádné zásadní změny pozic a tvarů píků.

Výsledky širokouhlé rentgenové difrakce prokázaly, že krystalinita byla u všech materiálů přibližně stejná a s přibývajícím časem expozice pozvolna rostla. Příčinou tohoto jevu byl tzv. proces chemikrystalizace.

Diferenciální skenovací kalorimetrie byla použita pro sledování tepelného chování vzorků. Výsledky prvního tání ukázaly, že v průběhu ozařování docházelo k postupnému rozšiřování endotermů, vytváření ramen, ke zvyšování entalpie tání, a také k posuvu endotermů k nižším teplotám, přičemž nejvyšší pokles byl sledován u vzorku L-PP. Nejvyšší teplota krystalizace, ještě před zahájením fotodegradace, byla sledována u vzorku LCB-PP, nejnižší u vzorku

L-PP. Zavedení větveného PP do lineárního PP výrazně zvýšilo teplotu krystalizace; LCB-PP vykazuje samonukleační efekt. S délkou ozařování docházelo k postupnému posouvání exotermů k nižším teplotám krystalizace. Největší pokles teploty krystalizace byl sledován u materiálu LCB-PP. Po 300 hodinách degradace se dostal na hodnotu vzorku L-PP. Lze tedy předpokládat, že po delším čase UV-expozice LCB-PP ztrácí schopnost samonukleace. Snímky ze stereomikroskopu zobrazují vývoj trhlin jednotlivých vzorků v průběhu ozařování. Až do 300 hodin ozařování nebyly na površích vzorků viditelné žádné výraznější změny, při dalším ozáření se začala tvořit hustá síť. S rostoucím časem ozařování směsi docházelo ke vzniku trhlin a prasklin. Na vzorku LCB-PP nebyly detekovány žádné makroskopické trhliny, a to ani po 444 hodinách degradace.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MAIER, C., CALAFUT, T., *Polypropylene – The Definitive User’s Guide and Databook*, Plastics Design Library, 1998, 452 p, ISBN 978-1-884207-58-7.
- [2] BRYDSON, J., *Plastics Materials (7th Edition)*, Elsevier, 1999, 920 p, ISBN 978-0-7506-4132-6.
- [3] The Definitive Guide to Polypropylene, Omnexus, [online], [cit. 2022-03-01].
<https://omnexus.specialchem.com/selection-guide/polypropylene-pp-plastic>
- [4] FU, J., LI, X., ZHOU, M., HONG, R., ZHANG, J., *The α -, β -, And γ -Polymorphs of Polypropylene–Polyethylene Random Copolymer Modified by Two Kinds of β -Nucleating Agent*, Polymer Bulletin, 2019, Vol. 76, pp. 865–881.
<https://doi.org/10.1007/s00289-018-2413-z>
- [5] WHITE, J. L., CHOI, D. D., *Polyolefins – Processing, Structure Development, and Properties*, Hanser Publishers, 2005, 271 p, ISBN 978-1-56990-369-8.
- [6] LOTZ, B., WITTMANN, J. C., LOVINGER, A. J., *Structure and Morphology of Poly(propylenes): A Molecular Analysis*, Polymer, 1996, Vol. 37, Is. 22, pp. 4979–4992.
[https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)00370-9](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)00370-9)
- [7] KERSCH, M., SCHMIDT, H.-W., ALTSTÄDT V., *Influence of Different Beta-Nucleating Agents on The Morphology of Isotactic Polypropylene and Their Toughening Effectiveness*, Polymer, 2016, Vol. 98, pp. 320–326.
<https://doi.org/10.1016/j.polymer.2016.06.051>
- [8] NAVRÁTILOVÁ, J., *Makromolekulární chemie II – přednášky*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2019.
- [9] BORSIG, E., VAN DUIN, M., GOTSIS, A. D., PICCHIONI, F., *Long Chain Branching on Linear Polypropylene by Solid State Reactions*, European Polymer Journal, 2008, Vol. 44, Is. 1, pp. 200–212.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2007.10.008>
- [10] LAGENDIJK, R. P., HOGT, A. H., BUIJTENHUIJS, A., GOTSIS, A. D., *Peroxydicarbonate Modification of Polypropylene and Extensional Flow Properties*, Polymer, 2001, Vol. 42, Is. 25, pp. 10035–10043.
[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00553-5](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00553-5)

- [11] FENGYUAN, Y., ZHANG, H., LIAO, R., ZHENG, H., YU, W., ZHOU, CH., *Flow Induced Crystallization of Long Chain Branched Polypropylenes Under Weak Shear Flow*, European Polymer Journal, 2009, Vol. 45, Is. 7, pp. 2110–2118.
<https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.03.011>
- [12] BĚHÁLEK, L., *Polymery*, Brno, Code Creator, s. r. o., 2015, ISBN 978-80-88058-68-7.
- [13] KALEDOVÁ, A., *Únava a stárnutí polymerů – přednášky*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Fakulta technologická, 2021.
- [14] TOLINSKI, M., *Ultraviolet Light Protection and Stabilization*, Additives for Polyolefins (Second Edition), Elsevier, 2015, pp. 32–43.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-323-35884-2.00004-1>
- [15] WYPYCH, G., *Handbook of Material Weathering (6th Edition)*, ChemTec Publishing, 2018, 982 p, ISBN 978-1-927885-31-4.
- [16] Elektromagnetické spektrum, WikiSkripta, [online], [cit. 2022-03-05].
https://www.wikiskripta.eu/w/Elektromagnetick%C3%A9_spektrum
- [17] YOUSIF, E., HADDAD, R., *Photodegradation and Photostabilization of Polymers, Especially Polystyrene: Review*, SpringerPlus, 2013, Vol. 2, No. 398.
<https://doi.org/10.1186/2193-1801-2-398>
- [18] HE, Y., LI, H., XIAO, X., ZHAO, X., *Polymer Degradation: Category, Mechanism and Development Prospect*, E3S Web of Conferences, 2021, Vol. 290, No. 01012.
<https://doi.org/10.1051/e3sconf/202129001012>
- [19] STOKLASA, K., *Makromolekulární chemie I*, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, 2005, 106 p.
- [20] WYPYCH, G., *Handbook of UV Degradation and Stabilization (2nd Edition)*, ChemTec Publishing, 2015, 430 p, ISBN 978-1-895198-86-7.
- [21] RAJAKUMAR, K., SARASVATHY, V., CHELVAN, A. T., CHITRA, R., VIJAYAKUMAR, C. T., *Natural Weathering Studies of Polypropylene*, Journal of Polymers and the Environment, 2009, Vol. 17, No. 191.
<https://doi.org/10.1007/s10924-009-0138-7>
- [22] GRAUSE, G., CHIEN, M.-F., INOUE, CH., *Changes During the Weathering of Polyolefins*, Polymer Degradation and Stability, 2020, Vol. 181, No. 109364.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109364>

- [23] Termické analýzy, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, [online], [cit. 2022-03-10].
https://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_06.pdf?fbclid=IwAR3sg4KljxkuzeWLKNrJc1yzJTn1TtiJ8nVmqbFYMy6UlpNeMEnRE6x1sqQ
- [24] Diferenciální skenovací kalorimetrie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, [online], [cit. 2022-03-11]
<https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/cwl2js87vLAsPwUA.pdf?redirected>
- [25] SCHICK, C., *Differential Scanning Calorimetry (DSC) of Semicrystalline Polymers*, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, Vol. 395, No. 1589.
<https://doi.org/10.1007/s00216-009-3169-y>
- [26] What is a differential scanning calorimeter, Socratic, [online], [cit. 2022-03-15].
<https://socratic.org/questions/what-is-a-differential-scanning-calorimeter>
- [27] WU, H., STACEY, D., *Small- and Wide-Angle X-Ray Scattering (SAXS/WAXS) with Temperature-Controlled Stages Makes Phase Identification Faster than Ever*, Microscopy Today, 2021, Vol. 29, Is. 6, pp. 30–36.
<https://doi.org/10.1017/S1551929521001358>
- [28] RTG difrakce v materiálovém výzkumu, Technická univerzita v Liberci, [online], [cit. 2022-03-16].
http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/MSS/Vyukove_texty_XRD.pdf
- [29] Identifikace materiálů pomocí metod rentgenové práškové difrakce, Masarykova univerzita Brno, [online], [cit. 2022-03-16].
https://www.sci.muni.cz/chemsekce/c8870/pdf/Uloha10_RTG.pdf
- [30] Infračervená spektrometrie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, [online], [cit. 2022-03-16]
<https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>
- [31] BEĆ, K. B., GRABSKA, J., HUCK, W., *Biomolecular and Bioanalytical Applications of Infrared Spectroscopy – A Review*, Analytica Chimica Acta, 2020, Vol. 1133, pp. 150–177.
<https://doi.org/10.1016/j.aca.2020.04.015>
- [32] Infračervená spektroskopie, Masarykova univerzita Brno, [online], [cit. 2022-03-16].
https://is.muni.cz/el/sci/podzim2013/C3804/Infracervena_Spektroskopie_VSCHT.pdf

- [33] VAN DE VOORT, F. R., *Fourier Transform Infrared Spectroscopy Applied to Food Analysis*, Food Research International, 1992, Vol. 25, Is. 5, pp. 397–403.
[https://doi.org/10.1016/0963-9969\(92\)90115-L](https://doi.org/10.1016/0963-9969(92)90115-L)
- [34] SANDLE, T., *Microbiology Laboratory Techniques*, Pharmaceutical Microbiology, 2016, pp. 63–80.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100022-9.00006-2>
- [35] Optická (světelná) mikroskopie, Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, [online], [cit. 2022-03-20]
https://fchi.vscht.cz/files/uzel/0010367/8_cFAA.pdf?redirected
- [36] What is a stereomicroscope, Microscopeinternational, [online], [cit. 2022-03-25]
<https://microscopeinternational.com/what-is-a-stereo-microscope/>
- [37] Přístrojové vybavení, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, [online], [cit. 2022-04-1].
<https://ft.utb.cz/ustav-inzenyrstvi-polymeru/veda-a-vyzkum/pristrojove-vybaveni/>
- [38] JONES, A. T., AIZLEWOOD, J. M., BECKETT, D. R., *Crystalline Forms of Isotactic Polypropylene*, Die Makromolekulare Chemie, 1964, Vol. 75, Is. 1, pp. 134–158.
<https://doi.org/10.1002/macp.1964.020750113>
- [39] SAUER, J. A., PAE, K. D., *Structure and Thermal Behavior of Pressure-crystallized Polypropylene*, Journal of Applied Physics, 1968, Vol. 39, pp. 4959–4968.
<https://doi.org/10.1063/1.1655893>
- [40] OBADAL, M., ČERMÁK, R., STOKLASA, K., *Tailoring of Three-Phase Crystalline Systems in Isotactic Poly(propylene)*, Macromolecular Rapid Communications, 2005, Vol. 26, Is. 15, pp. 1253–1257.
<https://doi.org/10.1002/marc.200500272>
- [41] VÝCHOPŇOVÁ, J., OBADAL, M., ČERMÁK, R., RAAB, M., *Vývoj Struktury α - a β -Polypropylenu Během Fotodegradace*, 2006, Plasty a kaučuk, Vol. 43, Is. 11-12, pp. 6–11., ISSN 0322-7340.
- [42] VÝCHOPŇOVÁ, J., OBADAL, M., ČERMÁK, R., RAAB, M., VERNEY, V., COMMEREUC, S., *The Role of Specific Nucleation in Polypropylene Photodegradation*, Polymer Degradation and Stability, 2007, Vol. 92, Is. 10, pp. 1763–1768.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2007.07.010>

[43] THORAT, H. B., PRABHU, C. S., KUMAR, S. K., PANDYA, M. V., *γ -Ray-Induced Degradation: A Comparative Study for Homo- and Copolymers of Polypropylene*, Journal of Applied Polymer Science, 1998, Vol. 65, Is. 13, pp. 2715–2720.

[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970926\)65:13<2715::AID-APP12>3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970926)65:13<2715::AID-APP12>3.0.CO;2-W)

[44] OBADAL, M., ČERMÁK, R., RAAB, M., VERNEY, V., COMMEREUC, S., FRAISSE, F., *Structure Evolution of α - and β -Polypropylenes Upon UV Irradiation: A Multiscale Comparison*, Polymer Degradation and Stability, 2005, Vol. 88, Is. 3, pp. 532–539.

<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.014>

[45] GAJZLEROVÁ, L., NAVRÁTILOVÁ, J., RYZÍ, A., SLABĚŇÁKOVÁ, T., *Joint effects of long-chain branching and specific nucleation on morphology and thermal properties of polypropylene blends*, Express Polymer Letters, 2020, Vol. 14, Is. 10, pp. 952–961.

<https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2020.77>

[46] RABELLO, M. S., WHITE, J. R., *The Role of Physical Structure and Morphology in the Photodegradation Behaviour of Polypropylene*, Polymer Degradation and Stability, 1997, Vol. 56, Is. 1, pp. 55–73.

[https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(96\)00202-9](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(96)00202-9)

[47] RABELLO, M. S., WHITE, J.R., *Crystallization and Melting Behaviour of Photodegraded Polypropylene – I. Chemi-Crystallization*, Polymer, 1997, Vol. 38, Is. 26, pp. 6379–6387.

[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00213-9](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00213-9)

[48] RABELLO, M. S., WHITE, J. R., *Crystallization and Melting Behaviour of Photodegraded Polypropylene – II. Re-Crystallization of Degraded Molecules*, Polymer, 1997, Vol. 38, Is. 26, pp. 6389–6399.

[https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(97\)00214-0](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(97)00214-0)

[49] AURIEMMA, F., DE ROSA, C., BOSCATO, T., CORRADINI, P., *The Oriented γ -Form of Isotactic Polypropylene*, Macromolecules, 2001, Vol. 34, Is. 14, pp. 4815–4826.

<https://doi.org/10.1021/ma0100504>

[50] AURIEMMA, F., ALFONSO, G. C., DE ROSA, C., *Polymer Crystallization I, From Chain Microstructure to Processing*, Advances in Polymer Science, 2017, Vol. 276.

<https://doi.org/10.1007/978-3-319-49203-2>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

| | |
|-----------------|---|
| PP | polypropylen |
| UV | ultrafialové (záření) |
| LCB-PP | polypropylen s dlouhými větvemi |
| ZN | Ziegler-Nattovy katalyzátory |
| iPP | izotaktický polypropylen |
| sPP | syndiotaktický polypropylen |
| aPP | ataktický polypropylen |
| M_n | molekulová hmotnost |
| ρ | hustota |
| T_m | teplota tání |
| c | rychlost záření (ve vakuu) |
| ν | frekvence záření |
| λ | vlnová délka záření |
| E | energie záření |
| h | Planckova konstanta |
| ν | frekvence záření |
| S_0 | základní stav molekul |
| S_1, S_2, S_3 | stavy molekul s vyšší energií |
| UVA | ultrafialové záření o vlnové délce 320-400 nm |
| UVB | ultrafialové záření o vlnové délce 290-320 nm |
| CO | oxid uhelnatý |
| CO ₂ | oxid uhličitý |
| DSC | diferenciální skenovací kalorimetrie |
| T_g | teplota skelného přechodu |
| T_c | teplota krystalizace |

| | |
|-----------------|---|
| c_p | měrné teplo |
| H | entalpie |
| S | entropie |
| RTG | rentgenové (záření) |
| d | mezirovinná vzdálenost sousedních atomových rovin |
| θ | difrakční úhel (úhel mezi difraktovaným svazkem a atomovou rovinou) |
| n | řád reflexe |
| λ | vlnová délka |
| FIR | daleká infračervená oblast |
| MIR | střední infračervená oblast |
| NIR | blízká infračervená oblast |
| T | transmitance |
| A | absorbance |
| 1/T | dekadický logaritmus transmitance |
| -OH | hydroxylová skupina |
| C=O | karbonylová skupina |
| N-H | aminoskupina |
| CH ₃ | methyl |
| FTIR | infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací |
| L-PP | lineární polypropylen |
| SM 1 | směs 1 |
| SM 5 | směs 5 |
| SM 10 | směs 10 |
| WAXS | širokoúhlá rentgenová difrakce |
| X_c | krystalinita |
| I_c | krystalická fáze |

| | |
|------------------------------------|--|
| I_A | amorfní fáze |
| B | procentuální podíl β -modifikace v krystalickém podílu |
| $H_{\alpha 1, \alpha 2, \alpha 3}$ | intenzity α -difrakčních píků |
| H_β | intenzita β -difrakčního píku |
| G | podíl γ -modifikace |
| H_γ | γ -reflexe |
| K_β | podíl β -modifikace |
| $K_{\alpha+\gamma}$ | podíl α - a γ -modifikace |
| K_α | podíl α -modifikace |
| K_γ | podíl γ -modifikace |
| CI | Karbonyl index |
| A_c | plocha karbonylových absorpčních pásů |
| A_R | plocha referenčního pásu |
| CH | vazba uhlík-vodík |
| IR | infračervená (spektra) |
| YI | index žlutosti |
| ΔH_m | entalpie tání |
| ΔH_c | entalpie krystalizace |

SEZNAM OBRÁZKŮ

| | |
|--|----|
| <i>Obr. č. 1: Polymerace polypropylenu [3]</i> | 12 |
| <i>Obr. č. 2: Konfigurace PP (ataktický, izotaktický, syndiotaktický) [3]</i> | 13 |
| <i>Obr. č. 3: Struktura krystalu α-modifikace iPP [6]</i> | 14 |
| <i>Obr. č. 4: Krystalická struktura γ-modifikace iPP [5]</i> | 15 |
| <i>Obr. č. 5: Jablonského diagram [15]</i> | 20 |
| <i>Obr. č. 6: Back-biting proces [20]</i> | 22 |
| <i>Obr. č. 7: Reakce typu Norrish I [21]</i> | 22 |
| <i>Obr. č. 8: Mechanismy rozkladu alkoxyradikálu v PP [22]</i> | 23 |
| <i>Obr. č. 9: Schéma diferenciální skenovací kalorimetrie [26]</i> | 24 |
| <i>Obr. č. 10: Braggova difrakční podmínka [28]</i> | 25 |
| <i>Obr. č. 11: Elektromagnetické spektrum [31]</i> | 26 |
| <i>Obr. č. 12: Schéma základních součástí FTIR [33]</i> | 27 |
| <i>Obr. č. 13: Uchycení vzorků</i> | 31 |
| <i>Obr. č. 14: Xenotest ATLAS [37]</i> | 32 |
| <i>Obr. č. 15: Spektrofotometr HunterLab UltraScan Pro [37]</i> | 35 |
| <i>Obr. č. 16: Vliv UV-záření na molekulární degradaci vzorků</i> | 38 |
| <i>Obr. č. 17: Vývoj IR spekter vzorku L-PP v oblasti absorpce karbonylových skupin</i> | 39 |
| <i>Obr. č. 18: Vývoj IR spekter vzorku LCB-PP v oblasti absorpce karbonylových skupin</i> | 40 |
| <i>Obr. č. 19: Vývoj IR spekter vzorku SM 1 v oblasti absorpce karbonylových skupin</i> | 40 |
| <i>Obr. č. 20: Vývoj IR spekter vzorku SM 5 v oblasti absorpce karbonylových skupin</i> | 41 |
| <i>Obr. č. 21: Vývoj IR spekter vzorku SM 10 v oblasti absorpce karbonylových skupin</i> | 41 |
| <i>Obr. č. 22: Vliv UV-záření na zákal vzorků</i> | 43 |
| <i>Obr. č. 23: Závislost indexu žlutosti na délce expozice</i> | 44 |
| <i>Obr. č. 24: Vývoj rentgenogramů vzorku L-PP během UV-ozařování</i> | 46 |
| <i>Obr. č. 25: Vývoj rentgenogramů vzorku LCB-PP během UV-ozařování</i> | 46 |

| | |
|---|-----------|
| <i>Obr. č. 26: Vývoj rentgenogramů vzorku SM 1 během UV-ozařování</i> | <i>47</i> |
| <i>Obr. č. 27: Vývoj rentgenogramů vzorku SM 5 během UV-ozařování</i> | <i>47</i> |
| <i>Obr. č. 28: Vývoj rentgenogramů vzorku SM 10 během UV-ozařování</i> | <i>48</i> |
| <i>Obr. č. 29: Vliv UV-záření na krystalinitu vzorků</i> | <i>49</i> |
| <i>Obr. č. 30: Vývoj teploty tání všech vzorků během fotodegradace</i> | <i>52</i> |
| <i>Obr. č. 31: Vývoj termogramů prvního tání materiálu L-PP během fotodegradace</i> | <i>53</i> |
| <i>Obr. č. 32: Vývoj termogramů prvního tání materiálu LCB-PP během fotodegradace</i> | <i>54</i> |
| <i>Obr. č. 33: Vývoj termogramů prvního tání materiálu SM 1 během fotodegradace</i> | <i>54</i> |
| <i>Obr. č. 34: Vývoj termogramů prvního tání materiálu SM 5 během fotodegradace</i> | <i>55</i> |
| <i>Obr. č. 35: Vývoj termogramů prvního tání materiálu SM 10 během fotodegradace</i> | <i>55</i> |
| <i>Obr. č. 36: Vývoj teploty krystalizace všech vzorků během fotodegradace</i> | <i>57</i> |
| <i>Obr. č. 37: Vývoj termogramů krystalizace materiálu L-PP během fotodegradace</i> | <i>58</i> |
| <i>Obr. č. 38: Vývoj termogramů krystalizace materiálu LCB-PP během fotodegradace</i> | <i>58</i> |
| <i>Obr. č. 39: Vývoj termogramů krystalizace materiálu SM 1 během fotodegradace</i> | <i>59</i> |
| <i>Obr. č. 40: Vývoj termogramů krystalizace materiálu SM 5 během fotodegradace</i> | <i>59</i> |
| <i>Obr. č. 41: Vývoj termogramů krystalizace materiálu SM 10 během fotodegradace</i> | <i>60</i> |
| <i>Obr. č. 42: Snímky povrchu vzorku L-PP po 0, 300 a 444 hodinách degradace</i> | <i>62</i> |
| <i>Obr. č. 43: Snímky povrchu vzorku LCB-PP po 0, 300 a 444 hodinách degradace</i> | <i>63</i> |
| <i>Obr. č. 44: Snímky povrchu vzorku SM 1 po 0, 300 a 444 hodinách degradace</i> | <i>64</i> |
| <i>Obr. č. 45: Snímky povrchu vzorku SM 5 po 0, 300 a 444 hodinách degradace</i> | <i>65</i> |
| <i>Obr. č. 46: Snímky povrchu vzorku SM 10 po 0, 300 a 444 hodinách degradace</i> | <i>66</i> |

SEZNAM TABULEK

| | |
|--|----|
| <i>Tab. č. 1: Srovnání vybraných vlastností sPP a iPP [2]</i> | 16 |
| <i>Tab. č. 2: Složení připravených směsí</i> | 30 |
| <i>Tab. č. 3: Zákal vzorků v průběhu degradace</i> | 42 |
| <i>Tab. č. 4: Naměřené hodnoty indexu žlutosti v průběhu degradace</i> | 44 |
| <i>Tab. č. 5: Krystalinita a obsah jednotlivých polymorfních fází všech vzorků</i> | 50 |
| <i>Tab. č. 6: Vývoj teploty tání (T_m) všech vzorků během fotodegradace</i> | 52 |
| <i>Tab. č. 7: Vývoj teploty krystalizace (T_c) během fotodegradace</i> | 57 |

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Materiálový list Borclean™ HC310BF

Příloha P II: Materiálový list Daploy™ WB140HMS

Příloha P III: Vypočítané hodnoty Karbnyl indexu

Příloha P IV: Tabulky výsledků DSC

PŘÍLOHA P I: MATERIÁLOVÝ LIST BORCLEAN™ HC310BF

PRODUCT DATA SHEET

02.03.2017 Ed.1

Polypropylene Borclean™ HC310BF

Description

Borclean HC310BF - is a high crystallinity homopolymer film resin.

Applications

Borclean HC310BF is recommended for:

BOPP Dielectrical film for capacitors

Metallisable film

Additives

Borclean HC310BF does not contain slip or antiblock additives.

Special Features

Borclean HC310BF is optimised to deliver:

Super high purity

Improved high thermal stability

Low dissipation factor

Good stiffness

Easy surface roughness control

Outstanding processability

Metallisable

Very low ash content

Physical Properties

| Property | Typical Value | Test Method |
|---|---------------|-----------------|
| <small>Data should not be used for specification work</small> | | |
| Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg) | 3,3 g/10min | ISO 1133 |
| Catalyst residues Titanium (ICP) | < 3 ppm | Borealis Method |
| Catalyst residues Aluminium (ICP) | < 3 ppm | Borealis Method |
| Catalyst residues Chloride (XRF) | < 3 ppm | Borealis Method |
| Total ash content | < 20 ppm | ISO 3451-1 |
| Molecular w eight distribution | Broad | |

Electrical Properties

| Property | Typical Value | Test Method |
|---|---------------|-------------|
| <small>Data should not be used for specification work</small> | | |
| Dielectric constant | 2,25 | IEC 60250 |

Borclean is a trademark of the Borealis group. Borclean is a trademark of the Borealis group.

Borealis AG | Wagramer Strasse 17-19 | 1220 Vienna | Austria
Telephone +43 1 224 00 0 | Fax +43 1 22 400 333
FN 269858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website www.borealisgroup.com





Polypropylene Borclean HC310BF

Storage

Borclean HC310BF has a minimum shelf life of 18 months from production date if stored in unopened original packages, under dry and clean conditions and protected from UV light.

Recommended storage time at customer should not exceed 6 months.
Improper storage can initiate degradation, which results in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of this product.

Safety

The product is not classified as dangerous.

Please see our "Safety data sheet" / "Product safety information sheet" for details on various aspects of safety, recovery and disposal of the product. For more information, contact your Borealis representative.

Recycling

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning. In-house production waste should be kept clean to facilitate direct recycling.

Related Documents

The following related documents are available on request, and represent various aspects on the usability, safety, recovery and disposal of the product.

"Safety data sheet" / "Product safety information sheet"
Statement on compliance to food contact regulations
Statement on chemicals, regulations and standards



Polypropylene
Borclean HC310BF

Disclaimer

The product(s) mentioned herein are not intended to be used for medical, pharmaceutical or healthcare applications and we do not support their use for such applications.

To the best of our knowledge, the information contained herein is accurate and reliable as of the date of publication; however we do not assume any liability whatsoever for the accuracy and completeness of such information.

Borealis makes no warranties which extend beyond the description contained herein. Nothing herein shall constitute any warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.

It is the customer's responsibility to inspect and test our products in order to satisfy itself as to the suitability of the products for the customer's particular purpose. The customer is responsible for the appropriate, safe and legal use, processing and handling of our products.

No liability can be accepted in respect of the use of any Borealis product in conjunction with any other products and/or materials. The information contained herein relates exclusively to our products when not used in conjunction with any other material unless as specifically provided for in the test methods stated above.

PŘÍLOHA P II: MATERIÁLOVÝ LIST DAPLOY™ WB140HSM

PRODUCT DATA SHEET

16.03.2021 Ed.5

Polypropylene Daploy™ WB140HMS

Description

Daploy™ WB140HMS is a structurally isomeric modified propylene homopolymer for low density foam applications. It is a long chain branched homopolymer

CAS-No. 9003-07-0

Applications

Daploy WB140HMS is recommended for:

Foamed applications in automotive, food and non-food packaging, building and construction.

Special Features

Daploy WB140HMS is optimised to deliver:

High stiffness
High service temperature
Excellent processability

Foamability in foam extrusion processes
Good insulation properties of foamed materials
Good thermal and acoustic insulation properties

Physical Properties

| Property | Typical Value | Test Method |
|--|---------------|-------------|
| Data should not be used for specification work | | |
| Melt Flow Rate (230 °C/2,16 kg) | 2,1 g/10min | ISO 1133 |
| Tensile Modulus | 2.000 MPa | ISO 527-2 |

Application Related Properties

| Property | Typical Value | Test Method |
|--|---------------|----------------------|
| Data should not be used for specification work | | |
| Melt strength | 36 c N | Borealis Test Method |
| Melt Extensibility | 230 mm/sec | Borealis Test Method |

Storage

Daploy WB140HMS should be stored in dry conditions at temperatures below 50°C and protected from UV-light. Improper storage can initiate degradation, which results in odour generation and colour changes and can have negative effects on the physical properties of this product.

More information on storage is found in the Safety data sheet (SDS) / Product safety information sheet (PSIS) for this product.

Daploy is a trademark of the Borealis group.

Borealis AG | Wagramer Strasse 17-19 | 1220 Vienna | Austria
Telephone +43 1 224 00 0 | Fax +43 1 22 400 333
FN 269858a | CCC Commercial Court of Vienna | Website www.borealisgroup.com



**Polypropylene**

Daploy WB140HMS

Safety

Please see the Safety data sheet (SDS) / Product safety information sheet (PSIS) for details on various aspects of safety, recovery and disposal of the products. For more information, contact your Borealis representative.

Recycling

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning. In-house production waste should be kept clean to facilitate direct recycling.

Related Documents

For general and grade specific compliance documents please see Borealis' homepage www.borealisgroup.com or ask your Borealis representative.

Issuer:

New Business Development / Jeroen Frederix
Product Management / Petar Doshev

Disclaimer

The product(s) mentioned herein are not intended to be used for medical, pharmaceutical or healthcare applications and we do not support their use for such applications.

To the best of our knowledge, the information contained herein is accurate and reliable as of the date of publication; however we do not assume any liability whatsoever for the accuracy and completeness of such information.

Borealis makes no warranties which extend beyond the description contained herein. Nothing herein shall constitute any warranty of merchantability or fitness for a particular purpose.

It is the customer's responsibility to inspect and test our products in order to satisfy itself as to the suitability of the products for the customer's particular purpose. The customer is responsible for the appropriate, safe and legal use, processing and handling of our products.

No liability can be accepted in respect of the use of any Borealis product in conjunction with any other products and/or materials. The information contained herein relates exclusively to our products when not used in conjunction with any other material unless as specifically provided for in the test methods stated above.

PŘÍLOHA P III: VYPOČÍTANÉ HODNOTY KARBONYL INDEXU

Karbonylový index vzorků L-PP a LCB-PP

| Délka expozice [hod] | | L-PP | | | LCB-PP | | |
|----------------------|---------------|------------------------------------|------------------------------------|--------|------------------------------------|------------------------------------|--------|
| | | A _R [cm ⁻¹] | A _C [cm ⁻¹] | CI [I] | A _R [cm ⁻¹] | A _C [cm ⁻¹] | CI [I] |
| 0 | | 2752,058 | 1770,420 | 0,2 | 2752,058 | 1793,563 | 0,0 |
| | | 2696,130 | 1654,706 | | 2694,201 | 1650,849 | |
| | PLOCHA | 61,041 | 12,348 | | 59,257 | 1,811 | |
| 48 | | 2752,058 | 1770,42 | 0,2 | 2752,058 | 1801,277 | 0,5 |
| | | 2694,201 | 1654,706 | | 2694,201 | 1652,778 | |
| | PLOCHA | 59,118 | 14,085 | | 47,418 | 24,800 | |
| 84 | | 2752,058 | 1791,634 | 0,9 | 2752,058 | 1791,634 | 0,5 |
| | | 2694,201 | 1652,778 | | 2696,130 | 1652,778 | |
| | PLOCHA | 43,861 | 40,947 | | 59,201 | 30,375 | |
| 120 | | 2752,058 | 1799,348 | 0,8 | 2752,058 | 1789,706 | 0,4 |
| | | 2698,058 | 1652,778 | | 2696,13 | 1652,778 | |
| | PLOCHA | 43,29 | 35,005 | | 49,059 | 21,037 | |
| 156 | | 2750,129 | 1789,706 | 1,4 | 2748,201 | 1791,634 | 0,7 |
| | | 2698,058 | 1652,778 | | 2694,201 | 1652,778 | |
| | PLOCHA | 26,615 | 37,885 | | 43,606 | 30,713 | |
| 192 | | 2752,058 | 1795,491 | 1,9 | 2752,058 | 1791,634 | 1,4 |
| | | 2692,273 | 1652,778 | | 2696,130 | 1652,778 | |
| | PLOCHA | 21,921 | 42,674 | | 23,180 | 33,046 | |
| 228 | | 2748,201 | 1791,634 | 2,9 | 2752,058 | 1793,563 | 1,8 |
| | | 2698,058 | 1652,778 | | 2698,059 | 1652,778 | |
| | PLOCHA | 19,626 | 57,026 | | 20,277 | 37,248 | |
| 264 | | 2748,201 | 1791,634 | 2,5 | 2750,129 | 1779,348 | 2,1 |
| | | 2696,130 | 1654,706 | | 2696,130 | 1652,778 | |
| | PLOCHA | 19,848 | 50,135 | | 20,758 | 43,895 | |
| 300 | | 2750,129 | 1828,277 | 3,7 | 2750,129 | 1793,563 | 2,4 |
| | | 2696,130 | 1654,706 | | 2698,058 | 1652,778 | |
| | PLOCHA | 20,462 | 74,786 | | 20,408 | 48,588 | |
| 336 | | 2748,201 | 1805,134 | 4,2 | 2746,272 | 1791,634 | 2,1 |
| | | 2694,201 | 1654,706 | | 2696,130 | 1654,706 | |
| | PLOCHA | 19,799 | 84,009 | | 19,805 | 40,658 | |
| 372 | | 2748,201 | 1818,634 | 5,0 | 2748,201 | 1801,277 | 3,6 |
| | | 5694,201 | 1656,635 | | 2694,201 | 1652,778 | |
| | PLOCHA | 18,751 | 94,264 | | 19,613 | 70,559 | |
| 408 | | 2750,129 | 1845,634 | 6,8 | 2752,058 | 1847,562 | 5,2 |
| | | 2694,201 | 1654,706 | | 2696,130 | 1652,778 | |
| | PLOCHA | 18,305 | 125,073 | | 20,243 | 105,606 | |
| 444 | | 2752,058 | 1820,563 | 8,3 | 2748,201 | 1810,920 | 6,0 |
| | | 2698,058 | 1652,778 | | 2696,130 | 1652,778 | |
| | PLOCHA | 16,810 | 139,688 | | 19,560 | 117,676 | |

Karboňový index vzorků SM 1, SM 5 a SM 10

| Délka expozice [hod] | | SM 1 | | | SM 5 | | | SM 10 | | |
|----------------------|---------------|------------------------------------|------------------------------------|--------|------------------------------------|------------------------------------|--------|------------------------------------|------------------------------------|--------|
| | | A _R [cm ⁻¹] | A _C [cm ⁻¹] | CI [I] | A _R [cm ⁻¹] | A _C [cm ⁻¹] | CI [I] | A _R [cm ⁻¹] | A _C [cm ⁻¹] | CI [I] |
| 0 | | 2753,022 | 1765,599 | 0,1 | 2753,022 | 1763,670 | 0,1 | 2749,165 | 1761,741 | 0,1 |
| | | 2696,130 | 1726,063 | | 2693,237 | 1727,027 | | 2693,237 | 1725,099 | |
| | PLOCHA | 19,498 | 2,433 | | 18,296 | 1,985 | | 19,805 | 2,131 | |
| 48 | | 2749,165 | 1765,599 | 0,1 | 2750,129 | 1767,527 | 0,1 | 2751,094 | 1764,634 | 0,1 |
| | | 2694,201 | 1722,206 | | 2692,273 | 1726,063 | | 2691,308 | 1725,099 | |
| | PLOCHA | 19,386 | 2,186 | | 18,940 | 1,798 | | 19,610 | 1,709 | |
| 84 | | 2756,879 | 1799,348 | 0,1 | 2747,237 | 1803,206 | 0,2 | 2753,987 | 1798,384 | 0,1 |
| | | 2694,201 | 1718,349 | | 2693,237 | 1718,349 | | 2694,201 | 1723,170 | |
| | PLOCHA | 19,420 | 2,260 | | 16,838 | 2,580 | | 18,909 | 2,319 | |
| 120 | | 2758,808 | 1813,813 | 0,1 | 2752,058 | 1814,777 | 0,1 | 2753,987 | 1808,027 | 0,1 |
| | | 2692,273 | 1724,135 | | 2691,308 | 1723,170 | | 2692,273 | 1716,420 | |
| | PLOCHA | 19,161 | 1,441 | | 18,063 | 1,322 | | 18,556 | 2,150 | |
| 156 | | 2753,022 | 1819,598 | 0,1 | 2751,094 | 1808,027 | 0,1 | 2753,987 | 1808,991 | 0,1 |
| | | 2686,487 | 1723,170 | | 2696,130 | 1723,170 | | 2693,237 | 1722,206 | |
| | PLOCHA | 19,937 | 1,201 | | 17,889 | 1,496 | | 20,305 | 1,692 | |
| 192 | | 2749,994 | 1799,260 | 2,9 | 2749,029 | 1799,260 | 3,1 | 2749,029 | 1793,474 | 2,0 |
| | | 2695,997 | 1651,732 | | 2694,068 | 1651,732 | | 2697,925 | 1653,660 | |
| | PLOCHA | 19,595 | 57,399 | | 17,796 | 55,419 | | 18,835 | 36,877 | |
| 228 | | 2752,000 | 1799,000 | 1,0 | 2752,000 | 1803,000 | 1,0 | 2752,000 | 1803,000 | 0,9 |
| | | 2692,000 | 1670,000 | | 2692,000 | 1670,000 | | 2696,000 | 1670,000 | |
| | PLOCHA | 18,802 | 18,750 | | 17,414 | 17,561 | | 18,738 | 16,855 | |
| 264 | | 2752,058 | 1812,848 | 1,8 | 2752,058 | 1810,920 | 1,9 | 2752,058 | 1807,063 | 1,6 |
| | | 2698,058 | 1662,421 | | 2694,201 | 1668,206 | | 2692,273 | 1670,135 | |
| | PLOCHA | 19,274 | 35,093 | | 17,778 | 33,319 | | 19,179 | 30,516 | |
| 300 | | 2750,129 | 1810,920 | 2,7 | 2752,058 | 1814,777 | 2,9 | 2752,058 | 1818,634 | 2,5 |
| | | 2694,201 | 1668,206 | | 2694,201 | 1668,206 | | 2694,058 | 1670,135 | |
| | PLOCHA | 18,810 | 50,191 | | 17,410 | 50,100 | | 18,979 | 48,225 | |
| 336 | | 2748,201 | 1810,920 | 3,5 | 2748,201 | 1812,848 | 3,9 | 2752,058 | 1812,848 | 3,5 |
| | | 2694,201 | 1668,206 | | 2698,058 | 1670,135 | | 2698,058 | 1666,278 | |
| | PLOCHA | 18,578 | 65,538 | | 17,032 | 66,611 | | 18,624 | 65,278 | |
| 372 | | 2750,129 | 1818,634 | 4,2 | 2752,058 | 1818,634 | 5,0 | 2752,058 | 1822,491 | 4,6 |
| | | 2698,058 | 1675,920 | | 2698,058 | 1662,421 | | 2696,130 | 1662,421 | |
| | PLOCHA | 18,266 | 76,680 | | 16,933 | 85,121 | | 18,767 | 85,545 | |
| 408 | | 2752,058 | 1824,420 | 5,2 | 2752,058 | 1824,420 | 5,9 | 2752,058 | 1824,420 | 5,4 |
| | | 2694,201 | 1668,206 | | 2696,130 | 1668,206 | | 2694,201 | 1668,206 | |
| | PLOCHA | 18,729 | 96,624 | | 17,060 | 99,907 | | 18,754 | 100,503 | |
| 444 | | 2752,058 | 1839,848 | 9,4 | 2752,058 | 1832,134 | 10,5 | 2752,058 | 1830,205 | 10,3 |
| | | 2694,201 | 1652,778 | | 2696,130 | 1652,778 | | 2699,987 | 1652,778 | |
| | PLOCHA | 18,320 | 172,911 | | 16,389 | 171,650 | | 17,555 | 180,361 | |

P IV: TABULKY VÝSLEDKŮ DSC

Výsledky DSC vzorku L-PP

| <i>L-PP</i> | | | | |
|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|------------|--------------------|
| Délka ozařování [hod] | T_{m1} [°C] | ΔH_{m1} [J/g] | T_c [°C] | ΔH_c [J/g] |
| 0 | 166,13 (150,19; 142,72) | -113,87 | 114,44 | 118,19 |
| 48 | 166,74 (150,96; 143,16) | -111,91 | 113,94 | 113,65 |
| 84 | 165,62 (150,50; 142,36) | -114,41 | 114,11 | 116,26 |
| 120 | 165,75 (150,16; 142,20) | -109,29 | 113,78 | 111,12 |
| 156 | 165,73 (149,81; 141,84) | -112,33 | 114,16 | 116,99 |
| 192 | 165,05 (148,47; 140,99) | -111,57 | 113,98 | 113,35 |
| 228 | 162,15 (155,97; 140,46) | -119,53 | 113,85 | 118,8 |
| 264 | 162,8 (140,98) | -125,87 | 112,3 | 104,82 |
| 300 | 158,5 (155,18; 139,18) | -139,56 | 110,43 | 93,03 |
| 336 | 156,85 (154,49; 152,84; 138,87) | -116,16 | 112,57 | 101,59 |
| 372 | 155,6 (154,27; 138,16) | -132,22 | 112,89 | 115,47 |
| 408 | 155,12 (138,18) | -136,83 | 112,08 | 111,25 |
| 444 | 151,22 (136,13) | -139,31 | 110,48 | 99,83 |

Výsledky DSC vzorku LCB-PP

| <i>LCB-PP</i> | | | | |
|-----------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------|--------------------|
| Délka ozařování [hod] | T_{m1} [°C] | ΔH_{m1} [J/g] | T_c [°C] | ΔH_c [J/g] |
| 0 | 160,81 (159,65; 139,18) | -108,41 | 131,13 | 106,71 |
| 48 | 160,19 (139,52) | -104,93 | 130,71 | 105,22 |
| 84 | 161,18 (156,08; 139,70) | -102,28 | 130,54 | 102,76 |
| 120 | 162,5 (140,67) | -100,84 | 129,46 | 106,79 |
| 156 | 163,84 (160,34; 157,18; 139,99) | -97,29 | 129,55 | 111,33 |
| 192 | 159,82 | -103,54 | 129,51 | 110,88 |
| 228 | 163,77 (161,1; 159,10) | -100,6 | 129,23 | 103,01 |
| 264 | 158,35 | -105,23 | 125,32 (116,25) | 101,32 |
| 300 | 157,06 | -112,61 | 111,3 | 98,17 |
| 336 | 155,08 | -115,67 | 110,21 | 99,91 |
| 372 | 154,53 (145,79) | -115,44 | 111,16 | 102,22 |
| 408 | 154,27 (147,21) | -114,58 | 110,71 (98,28) | 101,17 |
| 444 | 154,02 (143,96) | -137,75 | 108,55 | 80,7 |

Výsledky DSC vzorku SM 1

| SM 1 | | | | |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------|--------------------|
| Délka ozařování [hod] | T_{m1} [°C] | ΔH_{m1} [J/g] | T_c [°C] | ΔH_c [J/g] |
| 0 | 165,55 (143,99) | -118,84 | 125,34 | 118,95 |
| 48 | 164,73 (160,80; 144,17) | -114,93 | 124,99 | 117,02 |
| 84 | 166,09 (143,84) | -117,17 | 124,63 | 119,45 |
| 120 | 167,76 (144,12) | -117,83 | 124,39 | 120,03 |
| 156 | 166,18 (142,98) | -116,2 | 121,94 | 121,37 |
| 192 | 163,57 (161,87) | -121,34 | 116,46 | 119,01 |
| 228 | 161,73 (157,38; 142,28) | -121 | 116,07 | 118,07 |
| 264 | 159,47 (154,01; 141,35) | -138,96 | 112,53 | 90,75 |
| 300 | 155,47 (141,04) | -131,31 | 113,01 | 107,25 |
| 336 | 155,17 (151,08; 147,09) | -132,47 | 112,91 | 107,72 |
| 372 | 162,88 (160,08; 142,18) | -115,94 | 115,33 | 117,38 |
| 408 | 155,52 (149,49) | -136,71 | 113,91 (102,93) | 113,47 |
| 444 | 152,89 (148,94) | -150,97 | 110,77 | 90,77 |

Výsledky DSC vzorku SM 5

| SM 5 | | | | |
|-----------------------|------------------------|-----------------------|-----------------|--------------------|
| Délka ozařování [hod] | T_{m1} [°C] | ΔH_{m1} [J/g] | T_c [°C] | ΔH_c [J/g] |
| 0 | 164,63 | -116,56 | 127,21 | 118,09 |
| 48 | 165,41 | -172,71 | 126,59 | 173,11 |
| 84 | 165,1 | -118,29 | 126,21 | 119,75 |
| 120 | 164,59 | -117,91 | 125,12 (117,01) | 120,91 |
| 156 | 165,19 (162,24) | -112,97 | 120,9 | 121,4 |
| 192 | 162,08 (158,07) | -117,52 | 115,19 | 117,03 |
| 228 | 167,5 | -115,49 | 126,17 (115,04) | 119,45 |
| 264 | 159,7 (153,85; 141,69) | -132,61 | 112,86 | 99,4 |
| 300 | 156,38 (152,14) | -138,35 | 112,79 | 111,59 |
| 336 | 156,26 (151,36) | -136,84 | 112,37 | 111,68 |
| 372 | 154,39 | -157,92 | 109,57 | |
| 408 | 152,6 | -135,12 | 112,05 (100,92) | 111,64 |
| 444 | 150,7 | -153,58 | 108,11 | 85,43 |

Výsledky DSC vzorku SM 10

| SM 10 | | | | |
|-----------------------|-------------------------|-----------------------|----------------|--------------------|
| Délka ozařování [hod] | T_{m1} [°C] | ΔH_{m1} [J/g] | T_c [°C] | ΔH_c [J/g] |
| 0 | 162,96 | -117,1 | 128,19 | 120,83 |
| 48 | 163,75 | -115,36 | 127,39 | 117,07 |
| 84 | 165,13 | -116,42 | 127,05 | 117,78 |
| 120 | 163,7 | -117,2 | 126,54 | 119,46 |
| 156 | 166,11 (160,82) | -115,67 | 125,58 | 121,2 |
| 192 | 164,31 | -116,44 | 122,82 | 118,74 |
| 228 | 160,41 (163,58; 151,76) | -120,46 | 115,79 | 114,58 |
| 264 | 158,13 (156,50) | -120,32 | 113,38 | 96,25 |
| 300 | 156,9 | -125,3 | 113,49 | 111,51 |
| 336 | 156,96 | -131,53 | 113,25 (99,75) | 112,93 |
| 372 | 156,62 | -130,15 | 113,79 | 112,3 |
| 408 | 155,34 | -132,47 | 112,89 (99,59) | 112,21 |
| 444 | 154,04 (150,6) | -150,04 | 110,43 | 86,27 |