

Fotodegradace kompozitů polypropylen/kávová sedlina

Bc. Lukáš NOVÁK

Diplomová práce
2024



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2023/2024

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Lukáš Novák**
Osobní číslo: **T22626**
Studijní program: **N0722A130001 Inženýrství polymerů**
Forma studia: **Kombinovaná**
Téma práce: **Fotodegradace kompozitů polypropylenu/káвовá sedlina**

Zásady pro vypracování

Tato diplomová práce se zaměří na vliv káвовé sedliny (spent coffee ground SCG) na fotodegradaci v kompozitu s polypropylenovou maticí. Káвовá sedlina, jako odpadní produkt z káového průmyslu (tvoří až 50 % celkového odpadu) je dostupná a levná a její využití je žádoucí. Jedná se o přírodní materiál na bázi polysacharidů. Podobně jako u dřevoplastových kompozitů, i její použití v polymerní maticí je předmětem řady studií, zejména z pohledu mechanických vlastností. Nicméně ovlivňuje také hořlavost, optické vlastnosti a může mít také značný vliv na degradabilitu. To je dáno složením SCG, která obsahuje zejména celulózu, hemicelulózu, lignin, tuky a proteiny, ale také antioxidanty a další. Cílem práce bude připravit směsi polypropylen/káвовá sedlina v různých koncentracích, s/bez přídavku kompatibilizátoru, vyrobit zkušební tělíska a následně vyhodnotit vlastnosti v průběhu vystavení UV-světlu. K tomuto účelu se použije zejména IR spektroskopie, diferencální snímací kalorimetrie, RTG-difrakce a mikroskop.

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

Seznam doporučené literatury:

1. Hejna, A. Potential applications of by-products from the coffee industry in polymer technology – Current state and perspectives. *Waste Management*, 121, (2021): 296–330. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.12.018>
2. Leow, Y., et al. Recycling of spent coffee grounds for useful extracts and green composites. *RSC Advances*, 11, (2021): 2682–2692. <https://doi.org/10.1039/D0RA09379C>
3. Janissen, B., Huynh, T. Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 128, (2018): 110117. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.001>

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

Datum zadání diplomové práce: **2. ledna 2024**

Termín odevzdání diplomové práce: **10. května 2024**

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

L.S.

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

Ve Zlíně dne 4. března 2024

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 užit 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 na 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:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zaměřuje na vliv kávové sedliny (spent coffee ground SCG) na fotodegradaci v kompozitu s polypropylenovou matricí. Byly připraveny směsi polypropylen/kávová sedlina v koncentracích 4 a 8 hm. %, s i bez přídavku kompatibilitázu – kopolymeru polypropylen/maleinanhydrid. Poté byly vyrobeny zkušební tělíska a následně vyhodnoceny vlastnosti v průběhu vystavení UV-světlu. K tomuto účelu byla použita infračervená spektroskopie, diferenciální snímací kalorimetrie, rentgenová difrakce a mikroskop. Bylo zjištěno, že použití SCG už v malých koncentracích zvyšuje odolnost vůči fotodegradaci. Kompozit s 8 hm. % kávové sedliny si i po nejdelších časech expozice UV-světlu uchoval soudržnost a na straně odvrácené od lampy byl prakticky neporušen. Menší rozsah degradace kompozitu byl potvrzen všemi použitými analytickými technikami. Bylo také zjištěno, že SCG v malé koncentraci značně ovlivňuje krystalizaci PP s tendencí tvořit β -fázi.

Klíčová slova: polypropylen, kompozit, kávová sedlina, fotodegradace, UV rozklad, stárnutí

ABSTRACT

This diploma thesis focuses on the influence of spent coffee ground (SCG) on photodegradation in a composite with a polypropylene matrix. Polypropylene/spent coffee grounds mixtures were prepared in concentrations of 4 and 8 wt. %, with and without addition of compatibilizer - polypropylene/maleic anhydride copolymer. Thereafter test bodies were created and the properties were subsequently evaluated during exposure to UV light. It was found that the use of SCG already at low concentrations increases the resistance to photodegradation. The composite with 8 wt.% coffee grounds retained its cohesiveness even after the longest UV exposure times and was practically intact on the side facing away from the lamp. The lesser extent of degradation of the composite was confirmed by all used analytical techniques. It was also found that SCG at low concentration significantly affected the crystallization of PP with a tendency to form β -phase.

Keywords: polypropylene, composite, spent coffee ground, photodegradation, UV decomposition, aging

Rád bych na tomto místě poděkoval vedoucí mé diplomové práce paní Ing. Janě Navrátilové, Ph.D. za odborné vedení, pomoc při měření a cenné rady, které mi poskytovala při vypracovávání diplomové práce. Dále bych rád poděkoval paní Jiřině Dohnalové za nenahraditelnou pomoc při měření. Nakonec bych chtěl poděkovat všem, kteří mě bezmezně podporují při mém studiu, zejména pak rodině, dětem a mé skvělé manželce.

*„Učenec v laboratoři není jen odborník, je to dítě, které hledí na vědu jako na pohádku.
Vidí ve vědě krásu.“*

- Marie Curie-Sklodovská

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

OBSAH

ÚVOD.....	12
I TEORETICKÁ ČÁST.....	13
1 POLYPROPYLEN.....	14
1.1 STRUKTURA	14
1.2 VLASTNOSTI.....	16
1.3 APLIKACE.....	17
2 KÁVA A KÁVOVÁ SEDLINA.....	19
2.1 SLOŽENÍ KÁVY	21
2.2 VEDLEJŠÍ PRODUKTY KÁVOVÉHO PRŮMYSLU	22
2.3 SLOŽENÍ KÁVOVÉ SEDLINY	26
2.4 VYUŽITÍ SCG.....	29
2.5 SCG A POLYMERY	30
3 FOTODEGRADACE.....	32
3.1 CHEMI-KRYSTALIZAČNÍ MODEL Y	32
3.2 ODOLNOST V PŘÍRODNÍM PROSTŘEDÍ.....	33
3.3 UV ZÁŘENÍ.....	33
3.4 ODOLNOST VŮČI UV ZÁŘENÍ.....	34
3.5 MECHANISMUS FOTODEGRADACE	34
3.6 FOTODEGRADACE BEZ PŘÍTOMNOSTI KYSLÍKU	35
3.7 FOTOOXIDAČNÍ DEGRADACE	36
3.8 STABILIZÁTORY	40
3.9 UV STABILIZÁTORY PRO PP	40
4.2 ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE.....	45
4.3 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	46
4.4 OPTICKÝ POLARIZAČNÍ MIKROSKOP	47
II II. PRAKTICKÁ ČÁST.....	48
5 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	49
5.1 MATERIÁLY	49
5.2 PŘÍPRAVA SMĚSÍ.....	49
5.3 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	51
6 PŘÍSTROJE A METODY.....	53
6.1 VYSTAVENÍ UV ZÁŘENÍ	53
6.2 RENTGENOVÁ DIFRAKCE	54

6.3	DIFERENCIÁLNÍ SNÍMACÍ KALORIMETRIE	55
6.4	OPTICKÝ POLARIZAČNÍ MIKROSKOP	56
6.5	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	57
7	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	59
7.1	KARBONYL INDEX	59
7.2	INFRAČERVENÁ SPEKTRA	63
8	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	71
8.1	PRVNÍ TÁNÍ.....	71
8.2	KRYSTALIZACE	76
8.3	DRUHÉ TÁNÍ	80
9	ŠIROKOUHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE	86
10	OPTICKÁ MIKROSKOPIE.....	96
	ZÁVĚR	107
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	109
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	116
	SEZNAM OBRÁZKŮ	119
	SEZNAM TABULEK.....	124
	SEZNAM PŘÍLOH.....	125

ÚVOD

Použití polypropylenu (PP) v každodenním životě s sebou přináší řadu výhod. Významným faktorem je bezesporu nízká cena, nízká hmotnost (hustota) a v neposlední řadě také výborná zpracovatelnost a velká variabilita modifikace vlastností. Má širokou řadu využití v každodenním životě, textilním průmyslu, elektronice, přepravě, automobilových interiérech, obalové technice, stavebnictví, domácích spotřebičích a v mnoha dalších odvětvích.

Nicméně, terciální uhlík v molekulární struktuře PP způsobuje, že kostra polymeru snadno podléhá stárnutí a rozkladu působením venkovního ultrafialového (UV) záření. To způsobuje odstranění atomů vodíku z atomu uhlíku a vznik terciálního volného uhlíkového radikálu. Navíc zde oxidací vznikají karbonylové, peroxidové a karboxylové skupiny a dvojně vazby, které ještě více urychlují degradaci PP. To má za následek nežádoucí změnu zbarvení, nárůst křehkosti materiálu a jeho praskání. V posledních desetiletích byla navržena řada vylepšení pro zpomalení procesu UV degradace přidáním materiálů se schopností absorpce světla, či jeho odražením. Jedná se o anorganická činidla jako oxidy některých kovů, saze či grafenové nanovrstvy, a také organické UV absorbéry jako lignin nebo melanin a jejich různé kombinace.

Zajímavou alternativou se zdá být kávová sedlina (spent coffee ground – SCG) jako odpadní produkt z kávového průmyslu. Jedná se o levnou odpadní surovinu, která nemá velké využití v další výrobě. Díky vysokému obsahu dusíku se nehodí ke spalování. Používá se zejména jako materiál ke kompostování, kde působí jako bohatý zdroj dusíku a v kombinaci s koňskou mrvou jako substrát pro kultivaci hub. Díky jejímu složení (celulóza, lignin, tuky, proteiny a množství antioxidantů) je možné předpokládat, že by mohla být vhodným kandidátem pro kompozit s PP a mohla by pozitivně ovlivnit jeho UV odolnost, popřípadě další vlastnosti. [1][2]

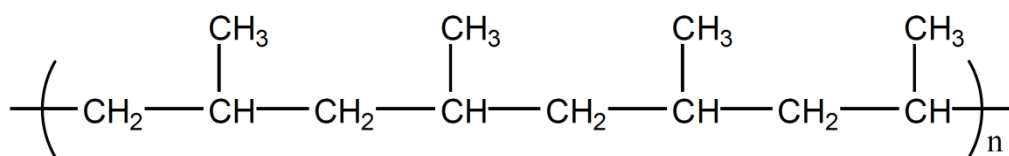
I. TEORETICKÁ ČÁST

1 POLYPROPYLEN

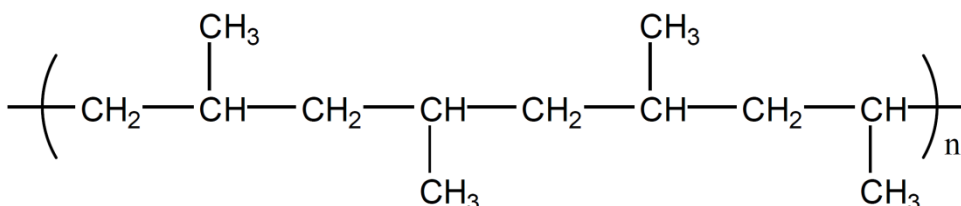
Polypropylen (PP) poprvé vyrobil Giulio Natta podle výzkumu Karla Waldemara Zieglera, polymerací propylenového monomeru již v roce 1954. Spolu také v roce 1963 získali Nobelovu cenu za chemii právě za výzkum v oblasti polymerů. [3]

1.1 Struktura

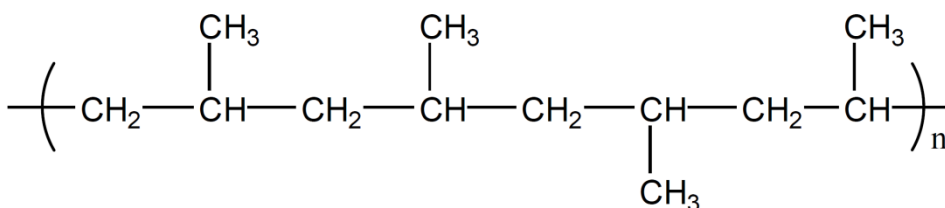
Makromolekula PP obsahuje 10 000 až 20 000 monomerních jednotek. Sterické uspořádání methylové skupiny připojené ke každému druhému atomu uhlíku v řetězci se může lišit, jak je znázorněno na Obr. 1. [3]



izotaktický polypropylen



syndiotaktický polypropylen



ataktický polypropylen

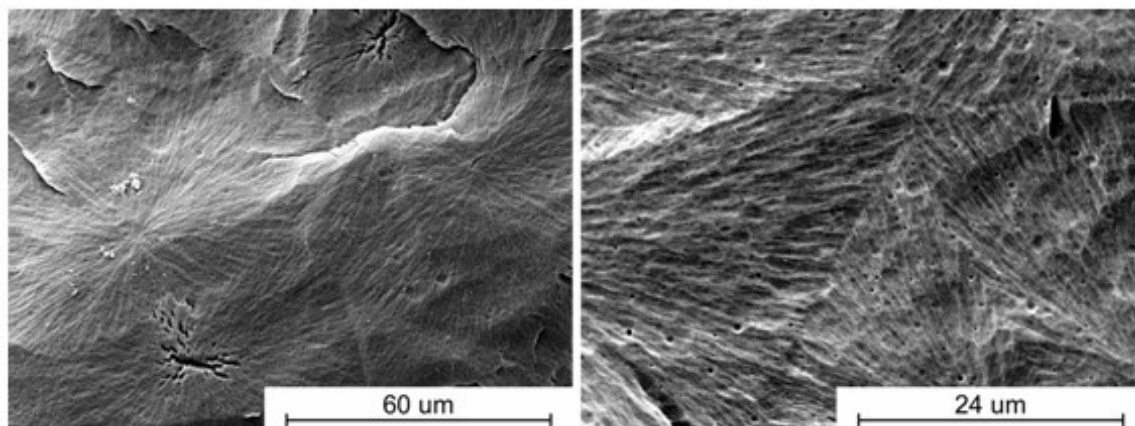
Obr. 1 Molekula polypropylenu v izotaktické, syndiotaktické a ataktické formě [3]

Jsou-li methylové skupiny na stejné straně molekuly vinutého spirálového řetězce, produkt je označován jako izotaktický PP. Struktura PP, kde jsou připojeny methylové skupiny k základnímu řetězci střídavým způsobem, se nazývá syndiotaktický PP. A struktura, kde jsou skupiny umístěny náhodným způsobem je ataktická forma. [3]

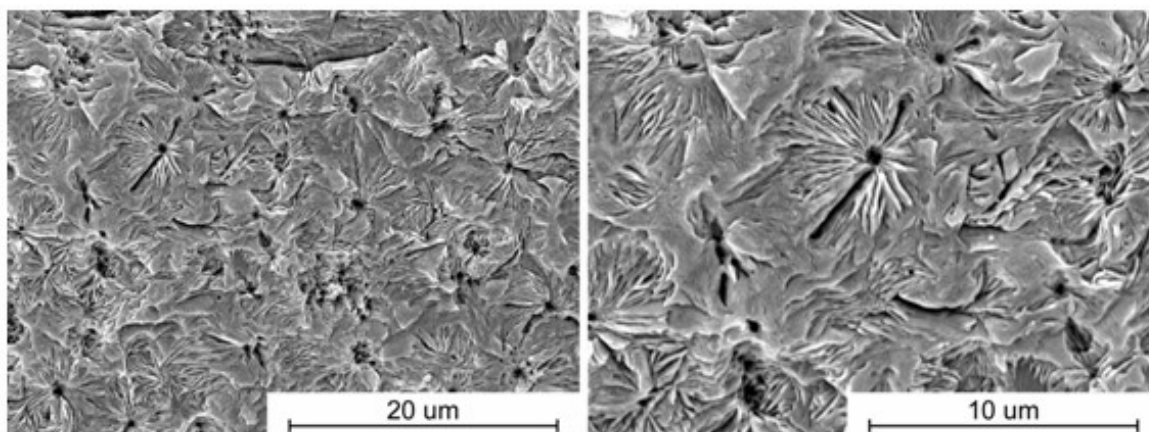
Izotaktická forma PP má nejvhodnější vlastnosti pro praktické použití jako plasty. K polymeraci PP v této formě se používají stereospecifické katalyzátory nebo Ziegler-Natta katalyzátory. Boční methylový substituent výrazně ovlivňuje vlastnosti polymeru. V roce 1957 započala komerční výroba PP firmou Montecatini pod obchodním názvem Moplen. Nedávno objevené metalocenové katalyzátory však představují novou generaci olefinických polymeračních katalyzátorů. Metalocenové katalyzátory poskytují lepší kontrolu nad molekulárním složením a umožňují vyrobit PP s extrémně vysokou izotakticitou a velmi úzkými distribucemi molekulových hmotností. To s sebou přináší řadu dalších možností výroby PP s definovanou strukturou, a tedy i vlastnostmi. Úzká distribuce molekulové hmotnosti vede například k nižší citlivosti PP taveniny na smykové namáhání a poskytuje nízkou elasticitu taveniny a nižší protažení při vytlačování. [3]

Strukturu PP lze sledovat v několika úrovních. Krystalická nadmolekulární struktura (morfologie) semikrystalických polymerů představuje další úroveň hierarchie. Morfologie může být řízena několika fyzikálními metodami včetně tepelné historie, podmínkami míchání a kompatibilizací směsi, smykovým namáháním, rychlostí chlazení a nukleačními činidly. Přidání nukleačních činidel je jednou z nejdůležitějších metod modifikace morfologie a je široce používané v plastikářském průmyslu. Heterogenní jádra ovlivňují kinetiku krystalizace, velikost sférolitů a výsledných vlastností. Zejména utváření specifických krystalických forem v polymorfních polymerech může dramaticky ovlivnit jejich makroskopické chování. [4]

Za běžných podmínek PP krystalizuje do monoklinické α -fáze (α -PP), Obr. 2. Často se však do materiálu přidávají specifická α -nukleační činidla z důvodu zlepšení transparentnosti při současném zkrácení doby zpracování a zároveň zlepšení mechanických vlastností. Druhá krystalická fáze PP, trigonální β -fáze, se může stát dominantní v přítomnosti specifického β -nukleačního činidla (Obr. 3). Takový materiál vykazuje velké rozdíly v mechanických vlastnostech ve srovnání s běžným α -PP, jmenovitě vyšší houževnatost a tažnost, ale nižší tuhost a pevnost. Přítomnost nukleačního činidla v polymeru významně snižuje velikost sférolitů z důvodu velkého množství nukleačních zárodků v tavenině. Třetí ortorombická γ -fáze byla poprvé popsána v 60. letech 20. století a lze ji generovat buď krystalizací homopolymeru za vysokého tlaku nebo krystalizací za atmosférického tlaku frakcí s nízkou molekulovou hmotností nebo kopolymerů odvozených od polypropylenu. Trigonální γ -fáze je pozorována pouze příležitostně při krystalizaci čistého PP z taveniny. [4-5]



Obr. 2 Morfologie čistého α -polypropylenu s různým zvětšením [4]



Obr. 3 Morfologie β -nukleovaného polypropylenu s různým zvětšením [4]

Během orientace polymerní taveniny v jednom směru může být vytvořena fibrilární (vláknitá či tyčinková) struktura uzamčena následným ochlazením se zvýšeným tlakem. Obecně se má za to, že takové systémy s protaženými krystaly generují vysokou pevnost a modul pružnosti. Tento způsob modifikace vlastností (samoztužení) je vhodný zejména pro komoditní polymery, jako je právě PP. [4]

1.2 Vlastnosti

PP je velmi rozšířený plast v mnoha odvětvích. Klíčovými vlastnostmi jsou vyšší tuhost při nižší hustotě a odolnost vůči vyšším teplotám (není-li vystaven mechanickému namáhání). Zejména pak ve srovnání s polyethylenem s vysokou a nízkou hustotou (HDPE a LDPE). Kromě toho, PP nabízí dobrou odolnost proti únavě, chemickou odolnost, odolnost proti praskání, odolnost vůči detergentům, tvrdost, snadné obrábění a dobrou zpracovatelnost vstřikováním či vytlačováním. [3]

Hlavní nevýhody nemodifikovaného PP ve srovnání s ostatními konkurenčními termoplasty jsou zejména výrazně vyšší smrštění ve formě, vyšší tepelná roztažnost a nižší rázová houževnatost, zejména při nižších teplotách, oproti HIPS, PVC a ABS. Avšak oproti HDPE a LDPE má PP koeficient smrštění ve formě a tepelnou roztažnost nižší. Mezi další významné nevýhody PP patří špatná odolnost vůči UV záření a špatná oxidační odolnost v přítomnosti určitých kovů (například měď). A také, jako každý semikrystalický materiál, trpí i PP vysokým tečením při trvalém zatížení ve srovnání s amorfními plasty (ABS, PVC). Dalšími nevýhodami použití PP jsou obtížné rozpouštědlové a adhezni lepení, vysoká hořlavost, deformace zamrzlým napětím, omezená průhlednost, špatná odolnost proti opotřebení, nevhodnost pro třecí aplikace a špatná odolnost vůči gama záření. Většinu z těchto nevýhod lze překonat, buď zcela, nebo do určité míry, správným výběrem materiálu, rozumným designem a výběrem zpracovatelských podmínek. Obtížné je také zpracování PP vyfukováním a vakuovým tvarováním či zpěňováním, z důvodu nízké pevnosti taveniny. [3]

PP není zdraví škodlivý, může však uvolňovat těkavé organické sloučeniny do okolního vzduchu při vysokoteplotním zpracování. Také zbytkový monomer a katalyzátory přítomné v tavenině mohou být toxické. Pracovníci ve zpracovatelských závodech mohou být vystaveni těmto látkám vdechováním nebo kontaktem s pokožkou. Dobrá ventilace pomocí odsávacích ventilátorů může minimalizovat expozici. [3]

1.3 Aplikace

Polypropylen se používá na různé aplikace v různých odvětvích, od obalů až po konstrukční díly. Jako příklady je možné uvést různé kelímky, misky, přepravky na láhve, hračky, uzávěry lahví, láhve, kuchyňské roboty, zavazadla a kufrы.

V automobilovém průmyslu se PP využívá v interiéru i exteriéru pro výrobu např. expanzních nádob chladičů, nádržek brzdové kapaliny, volantů, podběhů, nárazníků, lišt, spoilerů, blatníků apod. Často se využívá PP s plnivem, nejčastěji skleněným vláknem či modifikátorem houževnatosti.

PP je orientovatelný a vláknotvorný a jako takový se používá pro výrobu, monofilamentů pro lana a šňůry, orientovaných pásků, podkladu tkaných kobereců, balicích pytlů a plachet, střižových vláken, hrubých vláken, filamentové příze a jemných vláken.

V domácnostech se PP uplatní na různé části myček na nádobí, praček, chladniček, mikrovlnných trub, žehliček a kávovarů.

Velmi často se využívá v obalovém průmyslu na obaly na potraviny (krabičky, tuby, podnosy, kelímky), dále na trubky a kování (tyče, těsnění, odpadní trubky, vlnité trubky, brčka, náplně do propisek) a stohovatelné židle. [3]

2 KÁVA A KÁVOVÁ SEDLINA

Káva, jeden z nejoblíbenějších nápojů na světě, s sebou nese velkou ekonomickou a ekologickou zátěž ve formě kávové sedliny (spent coffee ground – SCG), nevyužité části kávových zrn. I když se tento tok odpadu v současnosti nerealizuje, má potenciál být přeměněn na různé vysoce hodnotné bioprodukty. Potenciální použití SCG sahají od energetického využití, přes konstrukční materiály po nutraceutika (tzv. funkční potraviny, tj. přípravky existující na pomezí mezi potravinami a léčivy – cílem nutraceutik je cíleně zlepšovat zdravotní stav a preventivně předcházet nemocem, nikoliv léčit). [6]



Obr. 4 Pražená kávová zrna odrůdy *Coffea Arabica* [7]

Káva se jako nápoj připravuje většinou z pražených kávových zrn (Obr. 4). V posledních letech však roste i popularita zelených kávových nápojů. Kávová zrna jsou semena z kávových třešní, což jsou syrové plody rostliny *Coffea* (Obr. 5). Existuje více než 70 druhů této rostliny, avšak pouze dva se pěstují komerčně a představují téměř 100 % celosvětové produkce kávy: *Coffea arabica* (Arabica) a *Coffea canephora* (Robusta). Oblíbenější je první typ, který v závislosti na roce představuje 56–64 % celosvětové produkce (International Coffee Organization). [8-9]

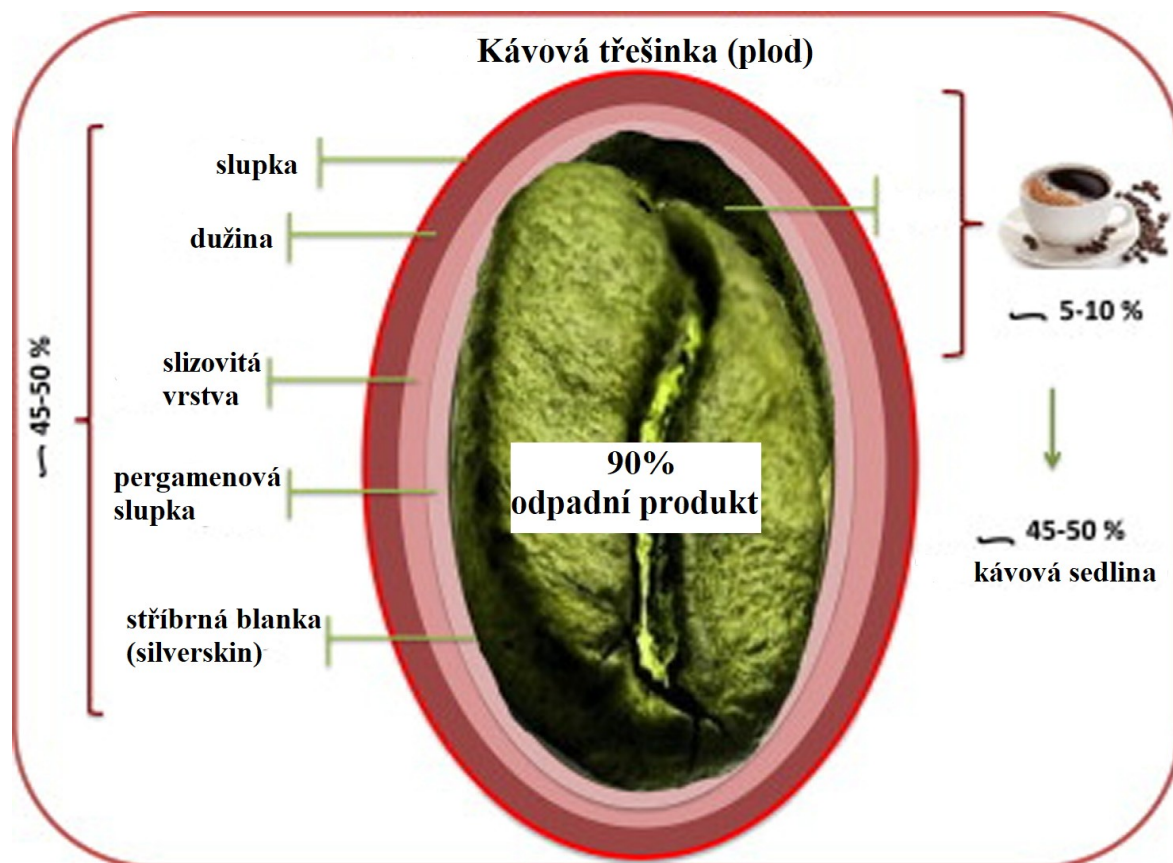
Podle nejnovějších odhadů Mezinárodní organizace pro kávu přesáhla v roce 2023 světová spotřeba kávy 173,1 milionu šedesátikilogramových pytlů (10,386 milionů tun) a přestože nedosáhla v období 2022/2023 predikovaného nárůstu, ale poklesu o přibližně 2 % (což bylo spojeno zejména s problémy způsobenými pandemií onemocnění COVID-19), zůstává druhou nejobchodovanější komoditou světa (po ropě) s očekávaným nárůstem o 2,2 % pro rok 2024 na 177 milionu pytlů ročně (10,62 milionů tun). [8,10]



*Obr. 5 Vzrostlá rostlina druhu Coffea canephora (Robusta)
v Botanické zahradě Berlín [11]*

Dokonce rostlina jednoho druhu, ale pěstovaná v různých klimatických podmínkách, na různé půdě a nadmořské výšce může dávat plody, jejichž morfologie a vlastnosti se liší. Nicméně, obecné schéma popisující její morfologii, lze vidět na Obr. 6. [9]

Pod barevným obalem plodu neboli slupkou (exokarp) se nachází dužnaté oplodí (mezokarp), poté slizovitá vrstva a pod ní pergamenová slupka (endokarp). Ta obsahuje zpravidla dvě stříbřitou blankou (integument) obalná zrna přivrácená plochou stranou proti sobě. [12]



Obr. 6 Obecné schéma složení kávové třešinky [12]

Z důvodu velkého rozsahu kávového průmyslu je množství nevyužitých odpadních toků velmi značné. Protože vaření kávy spočívá v extrakci malého množství vybraných sloučenin z bobů, průmysl generuje masivní odpadní proudy ve formě SCG. Na rozdíl od mnoha dalších organických odpadů, má káva vysoký obsah několika sloučenin poškozujících životní prostředí, a proto se většinou likviduje na skládkách, nikoli jako kompost. Ekonomické a environmentální náklady na likvidaci SCG tímto způsobem jsou nežádoucí, a z tohoto důvodu jsou potřeba alternativní způsoby řešení. [6]

2.1 Složení kávy

Co se týče chemického složení, jsou kávové třešně velmi podobné jinému ovoci. Obsahují významné množství polysacharidů, většinou celulózu a hemicelulózu, ale také rozpustné sacharidy. Rozpustná frakce obsahuje monosacharidy (fruktóza, glukóza, galaktóza a arabinóza), oligosacharidy (rafinóza, stachyóza nebo sacharóza), a také polymerní sacharidy (arabinóza, galaktóza nebo manóza). Obsahuje také významné množství proteinů a lipidů (často přes 10 % na sušinu).

Složení se může významně lišit v závislosti na typu půdy, aplikovaných hnojivech, atmosférických podmínkách, nadmořské výšce a dalších faktorech. Dokonce existují značné rozdíly v chemickém složení různých druhů kávy pěstovaných na jednom místě. Obsah lipidů a proteinů se může lišit i o 30 %. Kromě typických složek rostlinných materiálů, kávová zrna také obsahují značné množství kofeinu a fenolických látek. [12]

Tyto sloučeniny jsou zodpovědné za fenomén kávy jako nápoje, mohou ale také poskytnout další potenciální aplikace pro vedlejší produkty kávového průmyslu díky svým antioxidačním vlastnostem. Co se týče kofeinu, jeho obsah se může lišit od 0,8 do 4,0 % hmotnosti, v závislosti na druhu a původu kávových zrn. Jiné antioxidanty zahrnují taniny a skupinu esterů souhrnně nazývaných chlorogenní kyseliny (CGA). Kromě nich, lze v kávě nalézt různé ligniny nebo flavonoidy. [12]

2.2 Vedlejší produkty kávového průmyslu

Primární vedlejší produkty kávového průmyslu jsou [12]:

- kávové slupky (coffee husk);
- kávová dužina (coffee pulp);
- kávový sliz – pektinová vrstva (coffee mucilage);
- kávový pergamen (coffee parchment);
- stříbrná blanka (coffee silverkin);
- kávová sedlina (spent coffee ground);
- odpadní voda (coffee wastewater).

Vznik vedlejších kávových produktů je silně závislý na průběhu zpracování kávy. V zásadě jsou výsledkem suché metody zejména kávové slupky, zatímco mokrá produkuje především dužinu, sliz, pergamen a odpadní vodu. Obecně lze vedlejší produkty rozdělit do dvou kategorií: [12]

- vedlejší produkty před pražením – kávová slupka, dužina, sliz a pergamen;
- vedlejší produkty po pražení – kávová stříbrná blanka (slupka) a kávová sedlina.

Vedlejší produkty před pražením a jejich tvorba závisí na zpracování kávových třešní. Výběr zpracovatelské metody silně ovlivňuje vlastnosti všech vrstev kávových slupek a dužiny, které dohromady tvoří téměř 50 % celkové hmotnosti kávové třešinky. Kávová slupka a kávová dužina jsou vedlejší produkty související se stejnou částí zelené kávové

třešně, získávají se však různými způsoby zpracování kávy. Nejtradičnější suchá metoda produkuje kávové slupky (husk), zatímco mokrou metodou, zahrnující i rozvláknění, se získává kávová dužina (pulp). Kávový sliz, který je pektinovou součástí kávové dužiny, se ve většině případů odstraní při fermentaci zrn (mokrý metoda), někdy však bývá mechanicky odstraňován, takže je možné jej získat jako vedlejší produkt výroby. Kávový pergamen je vláknitá vrstva pokrývající kávové semínko a oddělující polokoule zrn od sebe navzájem a při suchém zpracování se odstraňuje jako součást slupek. [12]

2.2.1 Kávová slupka

Kávová slupka (CH, coffee husk) představuje 12–18 % kávové třešně ze základu sušiny. Obsahuje 7–18 % vlhkosti v závislosti na druhu kávy a způsobu sušení při zpracování. Kávová slupka obsahuje značné množství sacharidů a vlákniny – celulóza, hemicelulóza a lignin. To jsou mimo jiné hlavní složky většiny lignocelulózních plniv používaných při výrobě kompozitů na bázi polymerů, takže CH lze považovat za zajímavou alternativní náhradu pro konvenčně používané materiály, jako je např. dřevitá moučka. Navíc obvykle obsahuje přes 8 % bílkovin, které mohou působit jako plastifikátory pro polymerní matrice a usnadňovat tak zpracování kompozitů. Mezi další obsažené látky patří kofein a polyfenoly, jako jsou třísloviny nebo CGA. Jejich obsah je však mnohem nižší než v kávových zrnech. Tyto sloučeniny jsou velmi silné a účinné antioxidanty a mohou zvyšovat stabilitu polymerních materiálů (CH obsahuje asi 2,5 % CGA). [12]

2.2.2 Kávová dužina

Kávová dužina (CP, coffee pulp) je nejhojnějším vedlejším produktem, který podle různých zdrojů představuje až 40 % hmotnosti kávové třešně. Složení CP se podle literatury může značně lišit. Kromě původu kávových zrn, podmínek pěstování, nebo typu půdy, ovlivňují složení dužiny zejména parametry rozvláknění. Nicméně, složení CP je velmi podobné CH, protože pocházejí ze stejné části kávové třešinky. Díky vysokému obsahu celulózy, hemicelulózy, a ligninu by tento materiál mohl být významným novým zdrojem lignocelulózy jako plniva pro polymerní kompozity. Toto použití je však kvůli vysoké vlhkosti méně vhodné, a je preferována spíše aplikace CH. Kávová dužina byla spíše častěji zkoumána jako surovina pro procesy zkapalňování zaměřené na syntézu meziproduktů pro výrobu z polyuretanů nebo různých pryskyřic. Nicméně zprávy související s touto problematikou jsou poněkud omezené. Také přítomnost kofeinu,

tříslovin a CGA by mohla být zajímavá pro polymerní aplikace, ale výše uvedené vlhkostní faktory překonávají potenciální výhody. [12]

2.2.3 Kávový sliz

Jak bylo uvedeno výše, součástí kávové dužiny je i kávový sliz (CM, coffee mucilage). Kvůli své vysoké viskozitě a pseudoplastickému chování se někdy odstraňuje z třešinek během rozvláknění, což má za následek vysoký obsah pektinu v dužině. Samozřejmě je složení CM, jako ostatních částí kávy, silně ovlivněno původem a odrůdou kávy. Pokud jde o pektinovou část kávového slizu, je převážně složena z uronových kyselin. Navíc pektiny nejsou rozpustné v alkoholu, proto se během fermentace nespotřebovávají ani neodstraňují s odpadní vodou. Kromě pektinů (25,3–33,0 %) nerozpustných v alkoholu, tvoří dále CM celulóza (8,8–9,1 %), necelulózové polysacharidy (15,2–17,8 %) a bílkoviny (13,2–17,1 %). Vzhledem ke svému složení se CM používá většinou pro fermentace zaměřené na výrobu etanolu nebo kyseliny mléčné. [12]

2.2.4 Kávový pergamen

Další vedlejší produkt výroby kávy vznikající před procesem pražení je kávový pergamen (CPC, coffee parchment). Představuje přibližně 5,8–6,1 % hmotnosti kávové třešně. Odstraňuje se z kávových semen při loupání, takže se mu někdy říká kávová slupka. Jako součást kávové třešně a poslední vrstva co nejbližší semeni, je rozhodující pro distribuci vlhkosti a sloučenin mezi dužinou a kávovým zrnem. Jeho přítomnost výrazně ovlivňuje procesy sušení a další úpravy kávových plodů. Pergamenová vrstva je obecně velmi bohatá na vlákniny, které tvoří přes 90 % tohoto vedlejšího produktu, z něhož je 99 % nerozpustná vláknina. S ohledem na kombinaci vysokého obsahu nerozpustné vlákniny a vázaných antioxidantů byl CPC zkoumán jako potenciální nový zdroj důležitých složek potravy. Zejména antioxidanty mohou být metabolizovány přímo v tlustém střevě, což vede k produkci ochranných sloučenin jako kofein, kyselina gallová a sinapová. CPC se jeví jako slibný zdroj lignocelulózových materiálů, nicméně, až dosud byly hlavní aplikace tohoto vedlejšího produktu spíše zaměřeny na jiné oblasti. S výjimkou aplikací jako potenciální potravin, primární použití CPC zahrnuje pyrolýzní přípravu kompostu, extrakci aktivních sloučenin, fermentaci a produkci biohytanu (směs vodíku a methanu z bioodpadu) nebo bioplynu. Vzhledem k aplikacím souvisejícím s polymery, lze CPC použít také pro výrobu dřevotřískových desek. [12]

2.2.5 Stříbrná blanka

Kávová stříbrná slupka či blanka (CSS, coffee silverskin) vzniká při pražení kávových semen. Představuje přibližně 4,2 % hmoty kávových zrn. Je to velmi slibný vedlejší produkt pro potenciální průmyslové aplikace, jelikož vykazuje nízký obsah vlhkosti, a na rozdíl od dužiny či sedliny nepodléhá tak rychle zkáze. Podobně jako u dalších vedlejších produktů kávového průmyslu, je složení CSS výrazně ovlivněno typem a původem kávy. Nicméně, hlavní složkou tohoto vedlejšího produktu jsou sacharidy. Podobně jako kávový pergamen je CSS bohatá na vlákninu. Navíc obsahuje značné množství proteinů, a to často téměř 20 % hmotnosti, což je více než u jiných odpadních produktů přípravy kávy. Díky tomuto složení a vlastnostem je CSS vhodná jako přísada do potravin. Stejně jako ostatní kávové vedlejší produkty, obsahuje CSS vysoké množství sloučenin vykazujících antioxidační aktivitu, jako kofein, polyfenoly, taniny nebo melanoidy. CSS také obsahuje vysoké množství draslíku, hořčíku, vápníku, síry, fosforu a železa. Kromě těchto sloučenin byly zjištěny také kumaroylchinová a feruloylchinová kyselina, stejně jako laktony kyseliny caffeoylchinové. [9,12]

Pokud jde o využití CSS existují podobné oblasti zájmu, jako u ostatních vedlejších produktů kávového průmyslu, včetně pyrolýzy, výroby biopaliv nebo adsorbentů, a nebo biotechnologické studie zaměřené na produkci ethanolu, α -amylázy, butanolu, kyseliny jantarové nebo pěstování hub. Vzhledem k antioxidační aktivitě, jsou výzkumy využití zaměřené především na použití v potravinářství a kosmetickém průmyslu. [9,12]

2.2.6 Kávová sedlina

Spotřebovaná kávová sedlina (CSG, spend coffee ground) vzniká během přípravy kávy. Je nejrozmanitějším vedlejším produktem kávového průmyslu, jelikož její složení ovlivňuje mnoho faktorů. Hlavními faktory jsou: [12]

- *Proces mletí* – typ mlýnku, síly působící na kávová semena, velikost částic a tvar, které mohou ovlivnit extrakci sloučenin z pomleté kávy.
- *Metoda přípravy* – běžně se používá více metod přípravy dostupné v kavárnách i doma, což může ovlivnit složení jak kávových nápojů, tak kávové sedliny. Patří mezi ně například překapávání, espresso, louhování, kávový perkolátor, French press, Chemex, Aeropress, Cold brew.

- *Teplota a složení vody* – může mít výrazný vliv na výslednou extrakci chemických látek z kávových semen.
- *Úprava po spaření* – doba louhování, oddělení SCG a sušení ihned po vaření nebo pravidelný sběr a skladování bez sušení.

Jelikož je SCG hlavním tématem této práce, je složení a využití SCG probráno v následujících samostatných podkapitolách.

2.3 Složení kávové sedliny

Složení SCG zahrnuje značné množství polysacharidů, avšak podíl jednotlivých typů se dle různých zdrojů výrazně liší. V malém množství obsahuje také tuky. Dále je bohatá na bílkoviny a obsahuje jich běžně mezi 10 a 15 %. Podrobné složení SCG týkající se konkrétních aminokyselin a mastných kyselin se podle různých literárních zdrojů značně liší. [9-10,12] Obecné chemické složení kávové sedliny je zobrazeno v tabulce (Tab. 1). [6,9]

Tab. 1 Chemické složení kávové sedliny [9]

Chemická složka	Složení (g na 100 g sušiny)
Celulóza (glukóza)	12,40 ± 0,79
Hemicelulóza	39,10 ± 1,94
Arabinóza	3,60 ± 0,52
Manóza	19,07 ± 0,85
Galaktóza	16,43 ± 1,66
Lignin	23,90 ± 1,70
Ner rozpustný	17,59 ± 1,56
Rozpustný	6,31 ± 0,37
Tuk	2,29 ± 0,30
Popel	1,30 ± 0,10
Protein	17,44 ± 0,10
Dusík	2,79 ± 0,10
Uhlík/dusík (poměr C/N)	16,91 ± 0,10
Celková vláknina	60,46 ± 2,19
Ner rozpustná	50,78 ± 1,58
Rozpustná	9,68 ± 2,70

2.3.1 Antioxidanty

Vzhledem k podmínkám procesu vaření kávy obsahuje použitá kávová sedlina pouze malé množství kofeinu a antioxidantů. Hlavní antioxidanty přítomné v tomto vedlejším produktu

jsou kyseliny CGA, galová, p-hydroxybenzoová, protokatechová, tříslovinová, a další kávové kyseliny, ale také epikatechin, kvercetin, a rutin. [9-10,12]

Nicméně, jejich obsah a antioxidační kapacita se mohou, dle různých zdrojů, hodně lišit. Antioxidační aktivita SCG je spojena s přítomností melanoidinů, jejichž obsah je přibližně 16 %. Vznikají při pražení kávy a jsou významné díky svým antioxidačním vlastnostem. Jejich přítomnost v různých potravinářských výrobcích má příznivý dopad na jejich trvanlivost. Kávové melanoidiny mohou také vykazovat antimikrobiální, protizánětlivá, antiglykativní a dokonce antikarcinogenní účinky, které by mohly být velmi slibné pro jejich potenciální aplikace. [10,12]

2.3.2 Celulóza, hemicelulóza a lignin

Polysacharidy jsou nejhojnější složkou v SCG. Ve zbytcích jsou cukry polymerizovány na celulózu a hemicelulózové struktury, které po sečtení odpovídají přibližně 51,5% hmotnosti v sušině. Celulóza (a také glukóza) je více zastoupena ve stříbrné blance (CSS) na povrchu zrna, zatímco hemicelulóza je hojnější v SCG. Hemicelulózové cukry a jejich složení se v odpadních produktech při výrobě kávy významně liší. V hemicelulóze SCG je hlavní cukr manóza, naopak v CSS je to xylóza, která se v SCG prakticky nevyskytuje. [9]

Další významnou složkou v SCG je lignin, a to ve významném množství přibližně 24 % v sušině. Obsah ligninu ve zbytcích kávy je vyšší než hodnoty uváděné pro jiné významné lignocelulózové materiály, jako například pivovarské mláto, bagasa z cukrové třtiny, rýžová či ječná sláma. Lignin je makromolekula složená z velkého množství funkčních skupin včetně fenolických a alifatických hydroxylů, methoxy a karbonyl skupin a sulfonátů a jeho struktura a složení se liší, dle druhu kávy a složení odpadu. Nejdůležitějšími složkami ligninu z chlorogenních kyselin CGA jsou zejména kávová a kumarová kyselina, které hrají v kávě důležitou roli pro své antioxidační vlastnosti. [9]

2.3.3 Elementární složení a minerály

SCG byla také důkladně analyzována mnoha vědeckými pracemi z hlediska jejího elementárního složení a jak již bylo uvedeno výše, složení se může značně lišit v závislosti na procesech výroby a druhu kávy. Uváděný obsah dusíku je v souladu s obsahy proteinů uvedenými v Tab. 1. Obsah uhlíku, vodíku a kyslíku jsou v rozmezí typickém pro lignocelulózní materiály. [12]

Tab. 2 Možné minerální složení kávové sedliny [9]

Minerální prvek	Složení (mg na 1 kg sušiny)	Minerální prvek	Složení (mg na 1 kg sušiny)
Draslík	11,70 ± 0,01	Zinek	8,40 ± 0,20
Vápník	1,20 ± 0,00	Kobalt	15,18 ± 0,05
Hořčík	1,90 ± 0,00	Jód	< 0,10
Síra	1,60 ± 0,00	Nikl	1,23 ± 0,59
Fosfor	1,80 ± 0,00	Chrom	< 0,54
Železo	52,00 ± 0,50	Molybden	< 0,08
Hliník	22,30 ± 3,50	Vanad	< 0,29
Stroncium	5,90 ± 0,00	Olovo	< 1,60
Baryum	3,46 ± 0,05	Selen	< 1,60
Měď	18,66 ± 0,94	Gallium	< 1,47
Sodík	33,70 ± 8,75	Cín	< 1,30
Mangan	28,80 ± 0,70	Kadmium	< 0,15
Bor	8,40 ± 1,10		

Pokud jde o mikro a makroprvky (viz Tab. 2.), většina z nich je extrahována z mleté kávy během přípravy, nicméně SCG stále obsahuje množství draslíku, fosforu, manganu, hořčíku, vápníku, sodíku a železa, které umožňuje využití tohoto vedlejšího produktu například jako hnojivo pro plodiny. Navíc jsou tyto prvky nezbytné pro lidské zdraví, jelikož regulují řadu metabolických a fyziologických funkcí lidského těla včetně hormonálních a enzymatických aktivit, elektrolytickou rovnováhu a normální růst. Minerály také podporují životně důležité procesy jako dýchání, trávení a krevní oběh. Nabízí se tedy, aby byly nalezené mikroživiny využity pro výrobu funkčních potravin s přidanými živinami. [9,12]

2.3.4 Tuky a bílkoviny

Ve vzorcích zbytků SCG i CSS je zaznamenán nízký obsah tuku (2,29 % u SCG a 3,78 % u CSS), avšak proteiny se v těchto materiálech vyskytují ve významnějším množství. Obsah bílkovin v CSS a SCG má přibližnou hodnotu 15–18 % ve většině dostupných publikací. Tyto drobné rozdíly jsou způsobeny zejména podmínkami použitými pro přípravu kávy a rozmanitostí použitých kávových zrn, jak již bylo několikrát zmíněno výše. [9]

2.3.5 Celková rozpustná a nerozpustná vláknina

Vláknina včetně celulózy, hemicelulózy, ligninu, pektinů, gumy a slizů, je známá jako jedlá část rostlin, které jsou odolné vůči trávení a vstřebávání v lidském tenkém střevě, s úplnou nebo částečnou fermentací v tlustém střevě. Obsah celkové vlákniny (TDF, total dietary fibre) je v SCG cca 60 %. Dělí se navíc na nerozpustnou (IDF, insoluble dietary fiber) a rozpustnou vlákninu (SDF, soluble dietary fiber) v poměru přibližně 85:15 %. Vyšší obsah IDF ve vzorcích je dán množstvím celulózy, hemicelulózy a ligninu, které jsou součástí nerozpustné vlákniny. Nicméně, množství rozpustné SDF obsažené v SCG je velmi vysoké (15 %), ve srovnání s jinými běžnými plodinami, jako fazole Kanaválie (*Carnavalia ensiformis*, 6,04 %), fazole lima (*Phaseolus lunatus*, 2,61 %), rýžové slupky (2,23 %), pšeničná sláma (6,48 %), či okara (drť ze sojových bobů – 10,17 %). [9]

2.4 Využití SCG

Jak již bylo několikrát zmíněno, SCG je bohatá na vlákninu, polysacharidy, lignin, proteiny a minerály, což dokazuje její vysokou biotechnologickou hodnotu, například pro použití jako substráty nebo pevné nosiče pro fermentační procesy při extrakci a výrobě různých sloučenin důležitých v potravinářských aplikacích a farmaceutickém průmyslu.[9]

Podobně jako ostatní odpad kávového průmyslu a další druhy biomasy, byla SCG zkoumána i jako krmivo pro zvířata, nicméně příliš vysoký obsah fenolických látek a kofein omezuje její stravitelnost. Nicméně SCG může být využita například do pekařských výrobků a k prodloužení trvanlivosti některých potravin. [9-10,12]

Kávová sedlina byla také zkoumána jako surovina pro přípravu kompostů a hnojiv. Má také vynikající potenciál pro výrobu etanolu, či pro přeměnu kávového odpadu na bionaftu a bioplyn. [13]

Vedlejší produkty kávového průmyslu jsou také známy jako substráty pro pěstování hub a to již po tři desetiletí. Po kultivaci se v SCG zvyšuje obsah proteinů a vlákniny a naopak obsah kofeinu a taninu se sníží, bez jakéhokoli důkazu jejich přítomnosti v plodnici hub, což naznačuje, že jsou tyto látky v procesu kultivace degradovány. Tato detoxikace kávového odpadu je důležitá, protože umožňuje jejich použití v krmivech pro hospodářská zvířata. [13]

2.5 SCG a polymery

Struktura a vlastnosti použité kávové sedliny jsou široce analyzovány a její začlenění do polymerních matric je velmi časté, právě kvůli její široké dostupnosti po celém světě. Jak již bylo zmíněno, odpadní kávová sedlina je velmi levná a dostupná pro výzkum, ve srovnání s ostatními vedlejšími produkty kávového průmyslu a její použití je velmi žádoucí. Podobně jako u jiných materiálů generovaných kávovým průmyslem, SCG obsahuje značné množství vláken, což ji předurčuje pro využití v polymerních matricích při výrobě kompozitů se dřevem a přírodními vlákny. Stejně jako v jiných případech, mohou bílkoviny působit jako změkčovadla, stejně jako lipidy, jejichž obsah může být velmi vysoký (dokonce až 24 %). Při použití v nepolární matrici (např. u polyolefinů) by mohla přítomnost proteinů a lipidů negativně ovlivnit mezifázovou adhezi. Na druhou stranu v případě kompozitů založených na matricích obsahujících správně kompatibilizované funkční skupiny, může poskytovat další reaktivní místa pro generování kovalentních vazeb mezi matricí a výplní. [12]

Nicméně nezávisle na aplikovaném druhu matrice, ošetření odpadní kávové sedliny nebo začlenění přídatných kompatibilizátorů obvykle výrazně zlepšuje vlastnosti výsledných kompozitů. [12]

V práci [14] byl připraven kompozit s 60 % SCG v matrici recyklovaného vysokohustotního polyetyleny. Snímky ze skenovací elektronové mikroskopie (SEM) ukázaly relativně dobrou dispergaci plniva v matrici, avšak při větším zvětšení byly vidět výrazné dutiny, což dokazuje špatnou mezifázovou adhezi. Výsledky také prokázaly znatelný pokles Youngova modulu. Co se týče tepelných vlastností, zavedení SCG způsobilo pokles tepelné stability, která se zvyšovala s množstvím plniva. [14]

Jiná studie [15] se zabývala výrobou polymerního kompozitu na bázi SCG a homopolymeru PP a statistického kopolymeru PP/PE. Charakterizovány byly zejména fyzikální, morfologické a mechanické vlastnosti. Začlenění SCG do PP matric vede ke značnému zvýšení hustoty ve srovnání s čistým PP a stoupá s procentem plnění. Dále byl pozorován nárůst indexu toku taveniny (MFI, melt flow index) s rostoucím stupněm plnění SCG. Nicméně nárůst MFI je výraznější při použití homopolymeru PP než u kopolymeru. K největším změnám ve většině mechanických vlastností homopolymeru PP dochází při zvýšení plnění SCG z 0 % na 20 %. Další zvýšení plnění SCG do 60 % již nijak výrazně mechanické vlastnosti nezměnilo, kromě pevnosti v tahu a ohybu, které se

s rostoucím množstvím SCG neustále snižují. PP kopolymer vykazoval kontinuální pokles vlastností, zejména pevnost v tahu, maximální prodloužení při přetržení a rázová houževnatost. Zmíněná pevnost v tahu klesala se zvyšujícím se plněním SCG, což bylo způsobeno špatnou adhezí a slabým spojením mezi hydrofilními částicemi SCG a hydrofobní matricí PP. [15]

S rostoucím množstvím SCG v PP homopolymeru se také snižovala rázová houževnatost v důsledku špatné interakce mezi částicemi SCG a matricí a aglomerací částic. Modul pružnosti v ohybu vykazoval zvýšení se zvyšujícím se množstvím SCG plniva, což bylo nejvíce patrné v případě homopolymeru PP, díky začlenění tužšího přírodního vlákna do měkké PP matrice. [15]

Zvýšení množství SCG také vede k mírnému zvýšení hustoty kompozitu PP/SCG. Optická mikroskopie prokázala distribuční míchání bez ohledu na koncentraci plniva a velikost či tvar částic. Mikrofotografie SEM ukázaly určité mezery kolem výplně SCG uvnitř PP matrice, což vysvětluje nižší tahovou a rázovou pevnost kompozitů PP/SCG ve srovnání s čistým PP. Homopolymerní PP kompozity vykazovaly vyšší počet narušení kvůli vytahování plniva z matrice ve srovnání s kopolymerem PP/PE. [15]

3 FOTODEGRADACE

Degradace polymerních materiálů je velmi častý jev a mnohdy se jedná o vážný problém. Degradace vede k modifikaci chemických, fyzikálních a mechanických vlastností, což má výrazný dopad na funkčnost výrobku. Existuje mnoho faktorů, které způsobují degradaci polymeru: sluneční záření nebo jiné vysokoenergetické záření, tepelné účinky, chemické nebo biologické účinky a další. UV záření je jedním z nejčastějších příčin (degradace) polymerů.

Polypropylen se často využívá pro výrobky na venkovní aplikace a degradace účinkem UV záření tedy představuje závažný problém. Degradace UV-zářením, tedy fotodegradace, polypropylenu je způsobena zejména zářením v rozsahu vlnových délek přibližně 310–350 nm. Makroskopicky UV-záření způsobuje nejčastěji křehnutí polymeru a změnu povrchu. Jeden z nejběžnějších způsobů ochrany polymerních materiálů před UV zářením je použití UV-absorbérů či různých disperzních plniv absorbujících toto záření. Nejčastěji se jedná o anorganické UV stabilizátory (UV-filtry), které zůstávají pod zářením stabilní. Dále pak méně často organická plniva a jejich kombinace s anorganickými. [2]

3.1 Chemi-krystalizační modely

V důsledku tzv. chemi-krystalizace působením UV-záření dochází ke změně hustoty, což následně vede ke vzniku povrchových mikrotrhlin. Ty jsou pak hlavním důvodem vážného zhoršení mechaniky a oslabení elastických vlastností. [2]

Proces chemické krystalizace PP byl zkoumán několika autory, zatím však nebyl přijat žádný definitivní model. Zvýšení krystalinity při UV ozařování může být způsobeno buď tvorbou nových krystalitů převážně v amorfní oblasti, nebo inkorporací uvolněných molekul do již existujících krystalitů. Lze předpokládat, že kratší molekulární řetězce se zvýšenou pohyblivostí mohou být začleněny do již existujících krystalických oblastí. Nukleaci nových krystalů nelze zcela vyloučit, vyžadovalo by to však několik mobilních molekulárních segmentů vyrobených štěpením řetězců v jejich těsné blízkosti; to by ale vyžadovalo určitou indukční dobu. Ve studii [5] však nebyla pozorována žádná taková indukční doba. Kromě toho, by hypotetické nové krystaly byly mnohem menší než již existující krystaly. Alternativní vysvětlení naznačuje, že intenzivní degradace amorfní oblasti přemění některé molekuly na těkavé produkty a odstraní je z materiálu. V tomto případě by stupeň krystalinity rostl monotónně s procesem degradace. [5]

3.2 Odolnost v přírodním prostředí

V přírodním prostředí jsou polymerní materiály vystaveny mnoha degradačním faktorům, mezi nimiž vyniká působení atmosférického kyslíku, ozonu, světelného i ionizačního záření a mikroorganismů. Zároveň se uplatňují další povětrnostní vlivy, jako střídání teplot, déšť apod. Intenzita působení prostředí na polymer se různí podle roční doby, zeměpisné polohy, nadmořské výšky, způsobu skladování a používání výrobku. Soubor všech vlivů a nežádoucích změn v polymeru se označuje jako stárnutí. Jsou-li výrobky z polymerů vystaveny účinku povětrnosti, lze na nich pozorovat po určité době změny vzhledu i mechanických vlastností. [16]

Hodnocení povětrnostní odolnosti polymerů není jednoduché. Změny vlastností materiálu po jejich vystavení účinku povětrnosti přirozeným stárnutím jsou dlouhodobé a z hlediska geografického mají jen omezenou vypovídací schopnost. Pro rychlé zkoušky (umělé stárnutí) se používají například veterometry, v nichž se napodobují přírodní podmínky (světlo, teplo, vlhkost), xenotesty simulující sluneční záření pomocí vzduchem chlazené xenonové výbojky a fadeometry pro testování barevnosti a degradace polymerů, které jsou vystaveny slunečnímu záření procházející skrz okenní skla. Po expozici jsou hodnoceny změny struktury a vlastností materiálu. Odhad životnosti polymerů na základě těchto zkoušek je však daleko komplikovanější, jelikož dochází ke kombinaci mnoha faktorů. [17]

3.3 UV záření

Ultrafialové záření (UV) je elektromagnetické vlnění o vlnové délce kratší než má viditelné světlo, a delší než má rentgenové záření tedy o délkách 10–400 nm, a je součástí slunečního záření. Z celkového množství emitovaných slunečních paprsků se 34 % odrazí v atmosféře, 19 % pohltí a na zem dopadne kolem 47 %, z čehož je 5 % UV záření o složení 95 % UVA a 5 % UVB. Množství UV světla závisí na ročním období a denní době. Proti UV světlu chrání zemský povrch ozonová vrstva, jejíž množství také ovlivňuje průchod UV záření. [18-19]

Typ A – blízké pásmo

Vlnová délka UVA záření je v rozmezí 320–380 nm. Proniká poměrně hluboko do lidské kůže a projevuje se jejím hnědým zbarvením. V přiměřeném množství je potřebné např.

pro tvorbu vitamínu D. Při větším množství vede k degenerativním procesům a často k rakovině kůže.

Typ B – střední pásmo

Vlnová délka UVB záření je v rozmezí 280–320 nm. Je zhruba tisíckrát nebezpečnější než typ A, neproniká tak hluboko do kůže, ale způsobuje záněty.

Typ C – vzdálené pásmo

Vlnová délka UVA záření je kratší než 280 nm. Je karcinogenní a silně škodlivé pro živé organismy. Je však prakticky celé absorbováno ozonovou vrstvou. Při vzniku ozonové díry může proniknout až do atmosféry. Lze ho identifikovat pouze ve vakuu, protože je absorbováno vzdušným kyslíkem a dusíkem. [18-19]

3.4 Odolnost vůči UV záření

Přesto, že jen asi 5 % veškerého slunečního světla dopadajícího na zemský povrch leží v oblasti vlnových délek ultrafialového záření způsobujícího degradaci polymeru, je to jeden z nejdůležitějších činitelů jejich přirozeného stárnutí. Pokud makromolekula absorbuje kvantum světelného záření o vlnové délce přibližně 300 nm, vzroste její energie asi o 377 kJ (což je více než energie rozkladu jednoduché vazby C-C) a molekula se uvede do silně aktivovaného stavu. Taková makromolekula může absorbovanou energii přenést nárazem na jinou molekulu nebo může být uvolněna zářením o větších vlnových délkách (fluorescence, fosforescence nebo teplo). Na tomto efektu je založena kvalitativní analýza polymerů ultrafialovým světlem (tzv. UV spektroskopie). [16]

3.5 Mechanismus fotodegradace

Ve většině případů aktivovaná molekula vlivem UV-záření zahajuje fotochemickou rozkladnou reakci. Z makromolekul poté vznikají makroradikály a jsou-li náchylnější k disproportionaci nebo terminaci vzdušným kyslíkem, převládá v polymeru štěpné reakce a jeho molekulová hmotnost se snižuje. Jsou-li makromolekuly náchylnější k přenosu a terminaci rekombinací, dochází ke spojování řetězců a převládají tak síťovací reakce. Reakcí aktivované makromolekuly se vzdušným kyslíkem může dojít také ke vzniku hydroperoxidu a k iniciaci autooxidační řetězové reakce, která je v propagačním a terminačním stádiu podobná oxidaci iniciované teplem. [16]

Pojem fotodegradace se týká jevu, kdy je řetězec polymeru narušen zejména díky přítomnosti fotosenzitivních skupin zvaných chromofory např. karboxylovou a karbonylovou funkční skupinou či nenenasycenou vazbou, a to působením zejména světla a možnou, ačkoli ne nezbytnou, přítomností kyslíku. [20]

3.6 Fotodegradace bez přítomnosti kyslíku

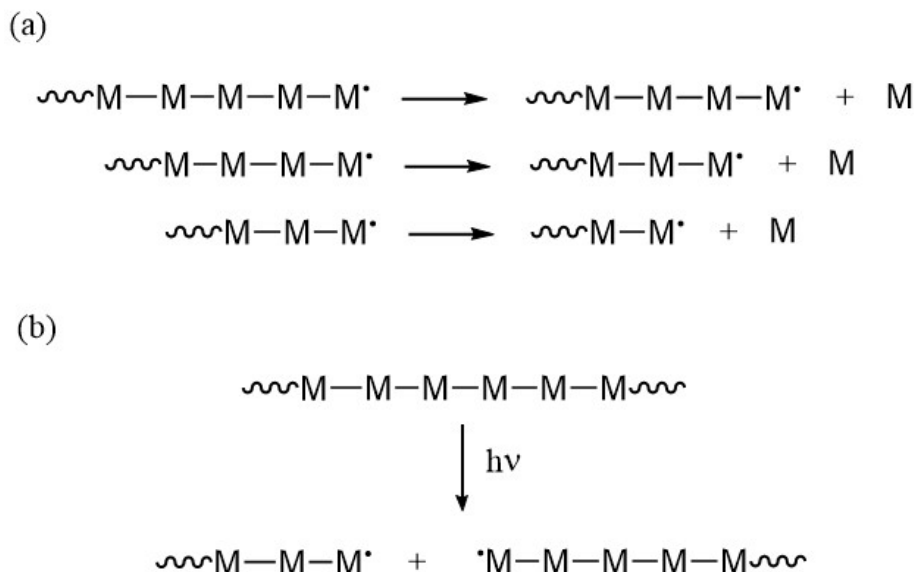
Fotodegradace bez přítomnosti kyslíku je základní reakcí fotodegradačních reakcí. Fotodegradace polymerů lze rozdělit do dvou tříd, jmenovitě přímé degradace a nepřímé degradace. U přímé degradace polymerní látka absorbuje fotony přímo, a její molekuly jsou přímo transformovány ze základního do excitovaného stavu. Během toho dochází k rozbíjení polymerního molekulárního řetězce a molekulová hmotnost postupně klesá. Pro nepřímý degradační proces platí, že energie fotonů je absorbována látkou v prostředí, která se převede do excitovaného stavu a energie poté působí indukovaně na molekuly polymeru, což má za následek degradaci polymeru. Existují dva hlavní typy chemických reakcí během degradace, a to: depolymerace a štěpení. [20]

3.6.1 Depolymerace

Fotony s dostatkem energie (zejména pro UV světlo) narušují chemické vazby, což vede k tvorbě volných radikálů. Toto platí zejména u polymerů s různými druhy vazeb s rozdílnými energiemi v řetězci, či bočních skupinách. Zejména pak v případě přítomnosti chromoforů. Jak je znázorněno na obrázku Obr. 7a, aktivní jsou polymerní řetězce s volnými radikály na konci. Pod přívalem energie fotonů některé řetězce uvolňují monomery z konce řetězce s tvorbou dalšího volného radikálu. [20]

3.6.2 Štěpení řetězce

V některých polymerech nejsou žádné volné radikály nebo chemické vazby v polymerních řetězcích mají podobné energie a nejsou na tvorbu radikálů náchylné (neobsahují chromofory). V tomto případě bude foton s dostatkem energie náhodně štěpit vazby v řetězcích a bude docházet k tvorbě volných radikálů, vhodných pro další degradační reakce, viz Obr. 7b. [20]



Obr. 7 Reakční mechanismus depolymerace (a) a náhodného přetržení řetězce (b) [20]

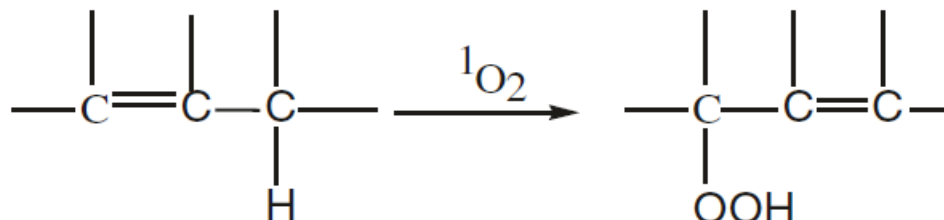
3.7 Fotooxidační degradace

U degradací je samozřejmě velmi těžké vyhnout se působení kyslíku, a tak jako dochází k fotodegradaci v nepřítomnosti kyslíku, existuje také kyslíková (fotooxidační) degradace. Fotooxidační degradační procesy jsou vyvolány UV zářením a často jinými katalyzátory (nebo kombinací obou) a jsou urychlovány při zvýšené teplotě. Fotodegradace polymerů již často nastává po ozáření částí UV záření, které je obsaženo ve slunečním světle. Fotooxidační degradace polymerů, vedoucí ke štěpení řetězce, síťování a sekundárním oxidačním reakcím, probíhá prostřednictvím radikálových procesů, podobně jako u termooxidační degradace. K vysvětlení byly navrženy dva mechanismy fotooxidace polymerů v souladu s podobnými pozorováními učiněnými u sloučenin o nízkých molekulových hmotnostech. První počítá s přímou reakcí singletového kyslíku se substrátem, zatímco druhý zahrnuje tvorbu radikálů a následnou reakci s kyslíkem. [20-21]

3.7.1 Mechanismus oxidace singletovým kyslíkem

Bylo prokázáno, že mnoho fotosenzibilních oxidačních reakcí probíhá za účasti kyslíku excitovaného do tzv. singletového stavu. Fotochemická produkce singletového kyslíku je způsobena hlavně zhášením excitovaných tripletových stavů vhodných senzibilizátorů. Singletový kyslík vykazuje několik specifických reakcí, a tou nejčastější, která se uplatňuje při fotooxidaci polymerů, je tvorba hydroperoxidu oxidací olefinu obsahujícího allylovou

skupinu. Tento hydroperoxid se může dále rozkládat a vést ke štěpení řetězce a vytvoření koncové karbonylové skupiny, viz Obr. 8. [21]



Obr. 8 Reakční mechanismus oxidace allylové skupiny singletovým kyslíkem [21]

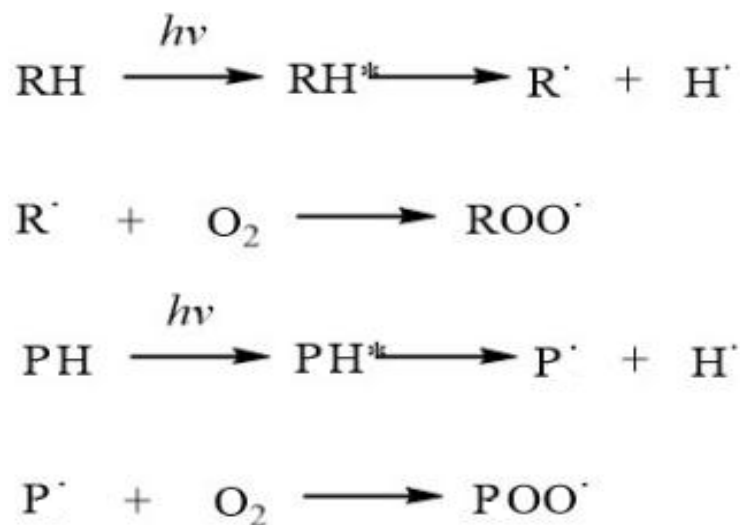
3.7.2 Mechanismus oxidace volnými radikály

Radikálový mechanismus fotooxidace polymerů probíhá řetězovou reakcí podobnou homogenní oxidaci v kapalně fázi. Obecně probíhá fotooxidační degradace volnými radikály ve třech krocích, a to fotoiniciace, propagace a terminace. [20-21]

FOTOINICIACE

Vnitřní a/nebo vnější chromoforické skupiny absorbují světlo a produkují radikály s nízkou molekulovou hmotností ($R\cdot$) a/nebo polymerní makroradikály ($P\cdot$), viz Obr. 9. [20-21]

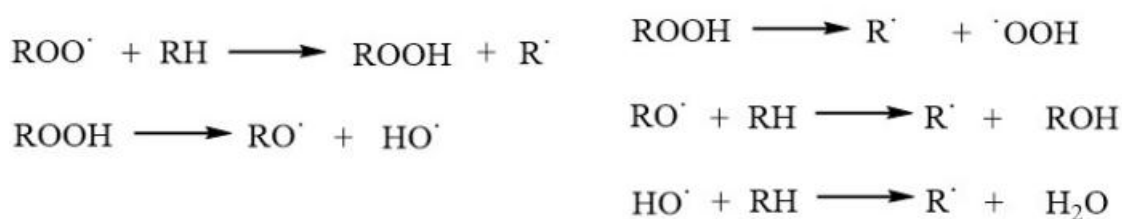
Tato reakce může být iniciována fyzikálními faktory jako jsou: UV záření, teplo, ionizace, ultrazvuk popřípadě mechanickými vlivy nebo chemickými faktory (přímá reakce s O_2 nebo atomárním kyslíkem, katalýzou nebo singletovým kyslíkem $[O_2^*]^1$ v excitovaném stavu). V případě fotoiniciace se však jedná o UV-záření. Bez ohledu na počáteční mechanismus tvorby radikálů, po reakci s kyslíkem vznikají hydroperoxy (ROOH). [20-21]



Obr. 9 Reakční mechanismus fotoiniciace [20]

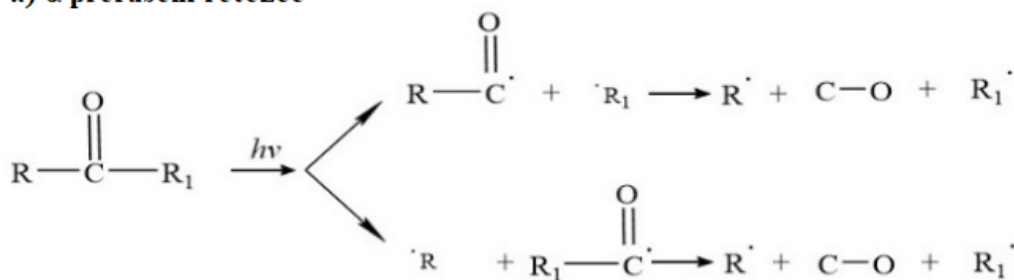
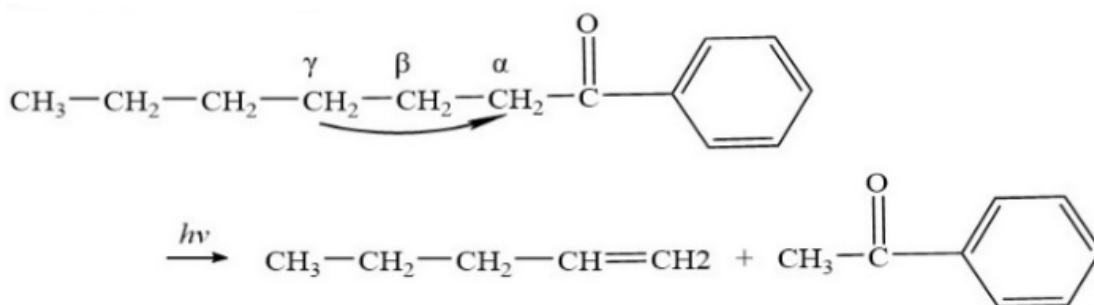
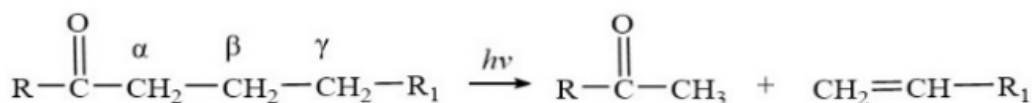
PROPAGACE

Nejdůležitějšími iniciátory fotooxidačního procesu jsou hydroperoxy (ROOH). Jedná se tedy o klíčové meziprodukty při oxidaci polymerů. Navíc hydroperoxy jsou extrémně fotolabilní; obvykle se rozkládají s kvantovými výtěžky blízkými k produkci radikálů, kterými mohou oddělovat atomy vodíku z polymeru a zahájit tím další fotooxidaci (Obr. 10). [20-21]



Obr. 10 Reakční mechanismus propagace [20]

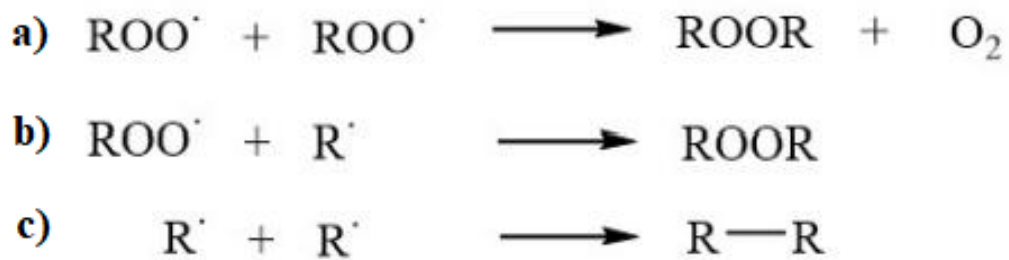
Pokud jsou v polymeru karbonylové skupiny, může nastat série unikátních reakcí, tzv. Norrishovy reakce, a může tak dojít k α přerušení řetězce, α - β přerušení řetězce, a β přenosu (transferu) vodíku. Jak je znázorněno na Obr. 11, tyto reakce mohou poskytnout více pozic pro další iniciace fotodegradčních reakcí v řetězci polymeru. [20]

a) α přerušeni řetězceb) α - β přerušeni řetězcec) β přenos vodíku

Obr. 11 Tři různé fotodegradační Norishovy reakce [20]

TERMINACE

Radikály vzniklé při degradaci polymerů mohou být ukončeny množstvím různých kombinačních reakcí, které vedou k vytvoření neaktivních produktů, jak je vidět na Obr. 12. Když je obsah kyslíku vysoký, probíhá ukončení téměř výhradně podle reakce a). Při nízkém obsahu kyslíku probíhají i v určitém rozsahu ostatní reakce b) a c). V případě degradace pevných polymerů, kdy nelze obsah kyslíku přesně korigovat, začíná převládat reakce b). Radikály se mohou zároveň spárovat jako v reakci c) a tvořit síťové struktury s polymerními peroxoradikály. [21]



Obr. 12 Reakční mechanismus terminace [21]

3.8 Stabilizátory

Nestabilizovaný PP oxiduje v přítomnosti vzduchu a rychlost oxidace se zvyšuje se zvýšenou teplotou. Oxidace vede ke křehnutí, praskání povrchu, změně barvy a ztrátě mechanických vlastností a čirosti. Dále je třeba počítat s vystavením vysokým teplotám při zpracování a používání PP. Tento degradační proces se navíc urychluje kontaktem s některými kovy. Všechny komerční typy PP jsou dodávány již s přidanými stabilizátory (antioxidanty), které poskytují ochranu proti oxidaci při zpracování. Stabilizátory také zajišťují ochranu při normálních provozních podmínkách použití výrobku, proto je nezbytné určit pravděpodobné konečné použití před volbou stabilizačního systému. [3]

3.9 UV stabilizátory pro PP

U odolnosti PP vůči UV záření hrají zásadní roli metody syntézy. Kopolymerace s malým množstvím ethylenového monomeru je jedním ze způsobů, jak získat polypropylen vysoké stability. Na trhu existuje celá řada dostupných stabilizátorů pro PP, některé působí samostatně, většina má však synergický (zesílený či společný) efekt, při použití s jinými. [22]

3.9.1 Přírodní látky

Při různých úrovních plnění dřevitou moučkou, ligninem a celulórou dochází ke změnám povrchových vlastností polypropylenových kompozitů. Přítomnost ligninu urychluje odbarvení, jeho kompozity však vykazují menší ztráty pevnosti v ohybu a modulu, méně trhlin a lepší hydrofobnost na zvětralém povrchu než u dřevité moučky a celulózy. Bylo zjištěno, že lignin chrání polypropylen před degradací UV zářením tím, že absorbuje záření a přetváří se na menší molekuly. [23-24]

3.9.2 Stíněné aminy

Objev stíněných aminových stabilizátorů HAS (hindered amine stabilizers, někdy HALS hindered amine light stabilizers) vedl k dramatickému zvýšení rozsahu aplikací PP, zejména na venkovních podmínkách. Od té doby je známo nejméně pět generací produktů HAS (1. tetramethylpiperidinol sebakát, 2. oligomerní HAS, 3. směsi obou druhů, 4. směs dvou oligomerních HAS a 5. HAS s polysiloxanovým páteřním řetězcem případně HAS s nízkou zásaditostí a jejich kombinace). [25-26]

V minulosti byly zkoumány polypropylenové systémy za účelem pochopení podstaty synergismu mezi UV absorbéry a HAS. Potvrdilo se, že jedním z důvodů jejich synergismu je účast HAS na regeneraci jiných UV absorbérů z jejich chinoidní podoby zpět do aktivní. [27]

3.9.3 Saze

Saze běžně slouží jako UV stabilizátor u různých materiálů. Odolnost proti UV záření polypropylenu obsahujícího saze byla nepřímo úměrná velikosti průměru částic sazí. Zároveň bylo zjištěno, že saze s vysokou koncentrací reaktivních oksličených skupin vykazují horší UV odolnost ve srovnání se sazemi s nízkým obsahem těkavých látek a s podobnou velikostí částic. Dále nebyl u sazí pozorován žádný vliv struktury na UV stabilitu. [28]

3.9.4 Oxid zinečnatý

Jako UV ochranu lze použít také oxid zinečnatý. Při stabilizaci polypropylenu byly v práci [29] použity nanočástice ZnO a jejich fotokatalytická aktivita byla potlačena enkapsulací oxidem křemičitým. Potažený ZnO značně zlepšil UV stabilitu PP výrobků. Například biaxiálně orientovaná polypropylenová fólie potažena povlakem atomové vrstvy ZnO, zachovává polovinu své původní pevnosti v tahu a třetinu prodloužení při přetržení, oproti neošetřené fólii, která by byla při o třetinu kratší expozici UV již plně degradovaná. [29-30]

3.9.5 Grafeny

Při použití grafenových destiček v PP dochází k účinku absorpce energie UV záření a pohlcování radikálů. Při použití 2% grafenových nanodestiček v nanokompozitu s PP

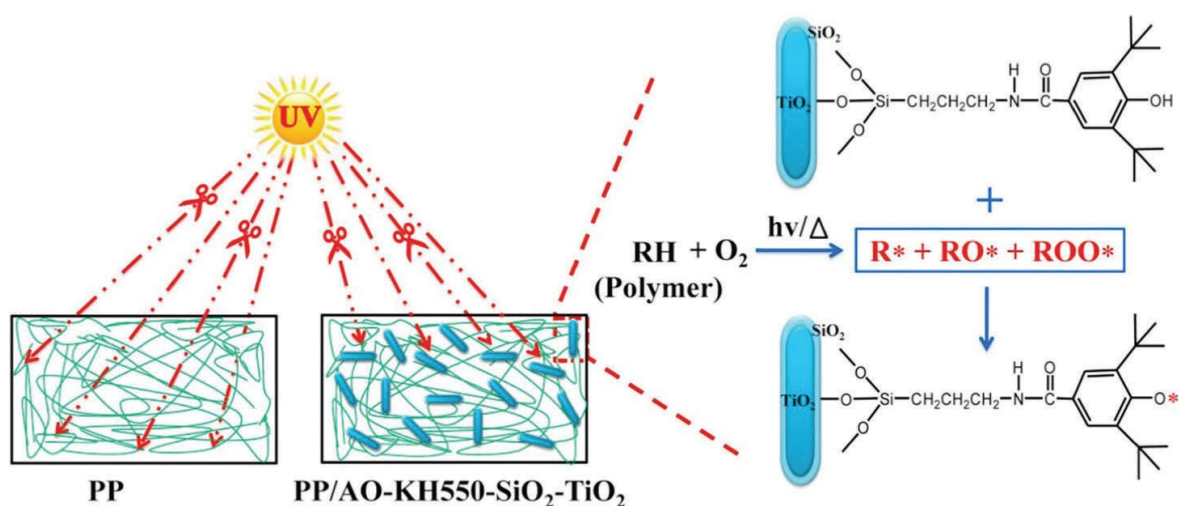
dochází k nárůstu času, při kterém prodloužení při přetržení dosáhne poloviny své počáteční hodnoty, z původních 16,5 h pro čistou matici až na 60 h. [31]

3.9.6 Křemíkové sloučeniny

Nefunkcionalizované a n-alkyl funkcionalizované polyedrické oligomerní siloxansilseskvioxany a sol-gel siliky byly zkoumány jako možné UV stabilizátory a antioxidanty pro polypropylen. Funkcionalizované silsesquioxany a siloxansilsesquioxanové pryskyřice významně zlepšují odolnost polypropylenů proti povětrnostním vlivům, s největší pravděpodobností díky jejich rovnoměrné disperzi v polymeru. [32]

3.9.7 Oxid titaničitý

V práci [33] byly pro stabilizaci polypropylenů použity multifunkční nanotrubičky TiO_2 (potažené SiO_2 a funkcionalizované stíněným fenolickým antioxidantem) s kapacitou jak UV absorpce, tak i antioxidantace. Odolnost fólie obsahující TiO_2 byla 80 h a film obsahující hybridní funkcionalizovaný TiO_2 potažený oxidem křemičitým degradoval až po 220 h expozice UV zářením. Obr. 13 ukazuje mechanismus účinku nanotrubic oxidu titaničitého proti stárnutí. [33]



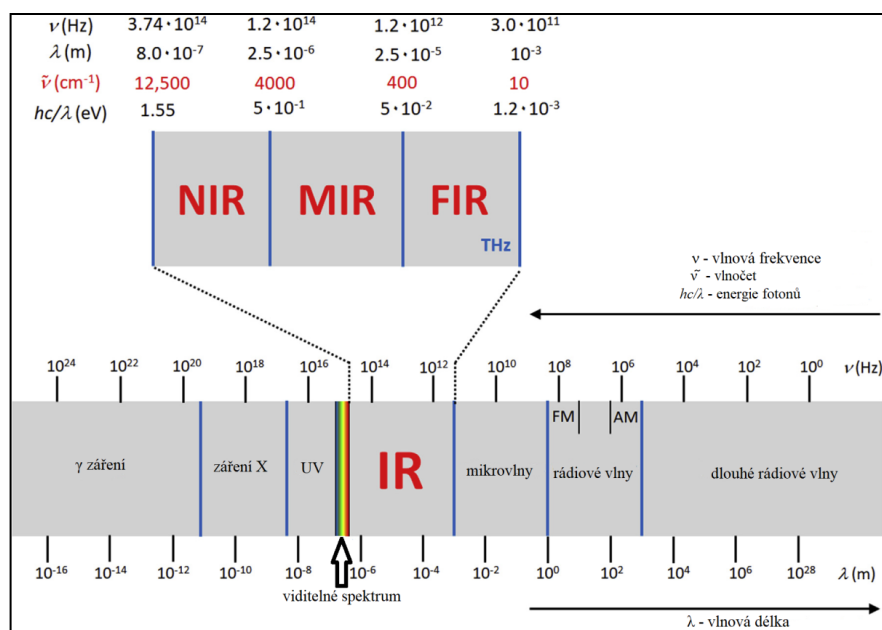
Obr. 13 Mechanismus účinku antioxidantu funkcionalizovaného fenolického oxidu titaničitého, působící proti stárnutí polymeru [33]

4 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

Pro studium fotodegradačních změn v polypropyleny se běžně používají metody jako Infračervená spektroskopie (stanovení molekulové degradace), širokoúhlá rentgenová difrakce (sledování nadmolekulární struktury), diferenciální snímací kalorimetrie (tepelné vlastnosti polymeru) a optická mikroskopie (povrchové defekty).

4.1 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie (IR) je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78–1 000 mm, což odpovídá rozsahu vlnočtů 12 800–10 cm⁻¹ (viz Obr. 14). Celá oblast bývá rozdělena na blízkou NIR (13 000–4 000 cm⁻¹), střední MIR (4 000–200 cm⁻¹) a vzdálenou infračervenou oblast FIR (200–10 cm⁻¹), přičemž nejpoužívanější je střední oblast NIR. Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. [34,36]



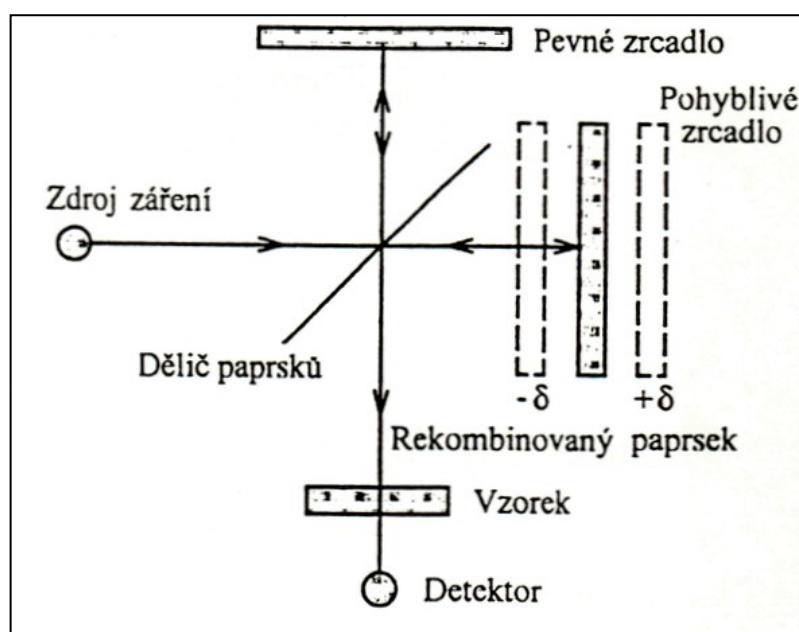
Obr.14 Infračervená oblast elektromagnetického spectra [35]

Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmittance (T) nebo jednotkách

absorbance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmittance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. [34]

Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnočty, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky, a tedy uvedená závislost energie na vlnočtu bude funkcí lineární. Absorpční pásy mající vrcholy v intervalu $4\ 000$ – $1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin (např. $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, N-H , CH_3 , atd). Pásy v oblasti $1\ 500$ – $400\ \text{cm}^{-1}$ jsou nazývané oblastí „otisku palce“ (fingerprint region). Pomocí vhodného software a digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možno identifikovat neznámou analyzovanou látku. V současné době se objevují software, které umožňují simulovat infračervené spektrum organických molekul. [34]

Při infračervené spektrometrii s Fourierovou transformací (FTIR) se interferometricky získaný signál převede matematickou operací (Fourierovou transformací) na infračervené spektrum. Základem FTIR spektrometru je např. Michelsonův interferometr (viz Obr. 15) Záření ze zdroje přichází na polopropustný dělič paprsků, který jednu polovinu paprsků propustí k pohyblivému zrcadlu, druhá se odráží směrem k pevnému zrcadlu. Paprsky se od obou vzájemně kolmých zrcadel zpětně odrážejí a na děliči paprsků se podle polohy pohyblivého zrcadla buď sčítají, nebo odčítají; dochází k interferenci. Jak se mění optický dráhový rozdíl δ obou paprsků, signál dopadající na detektor generuje interferogram. [35]

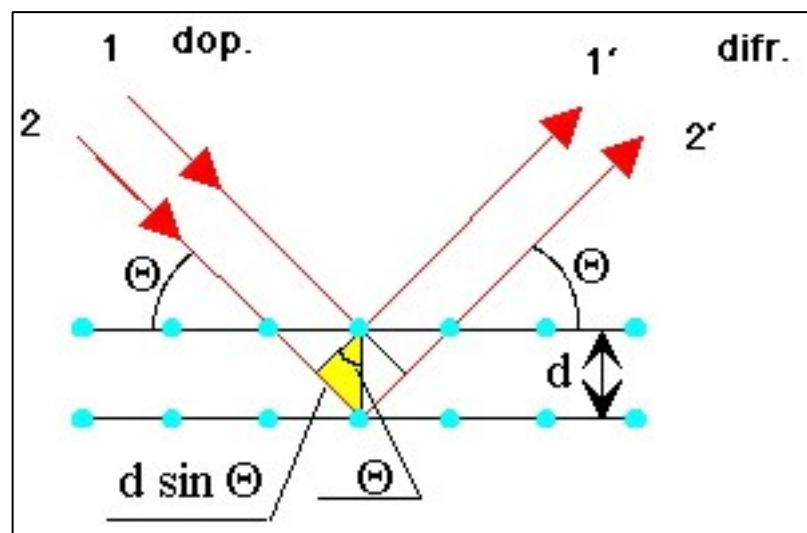


Obr. 15 Schéma Michelsonova interferometru [34]

4.2 Širokoúhlá rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce zahrnuje různé experimentální techniky, které fungují na principu ozáření vzorku dopadajícími rentgenovými paprsky a poté je změřen úhel elastického rozptylu a intenzita rentgenového záření opouštějícího vzorek. Výstupem jsou difrakční obrazec a intenzita, které mohou přímo korelovat se specifickými krystalickými složkami vzorku a zobrazit tak krystalové fáze, stejně jako podrobnosti o defektech a deformacích v materiálu, kterými se liší od struktury dokonalého krystalu. [37]

W. H. Bragg se svým synem W. L. Braggem vyzkoumali, jak lze z difrakčních obrazů určit souměrnost krystalu, vzájemnou polohu stavebních částic (atomů, iontů) i jejich vzdálenosti v krystalových mřížkách. Z analýzy intenzity difrakčních skvrn na filmech dospěli k závěru, že se krystal chová tak, jako by obsahoval velké množství rovin umístěných jedna za druhou v určitých vzdálenostech (Obr. 16). Každá rovina rozptýlí jen malé množství záření, avšak výsledný rozptyl od velkého počtu rovin poskytuje intenzitu dostatečnou pro pozorování. [38]

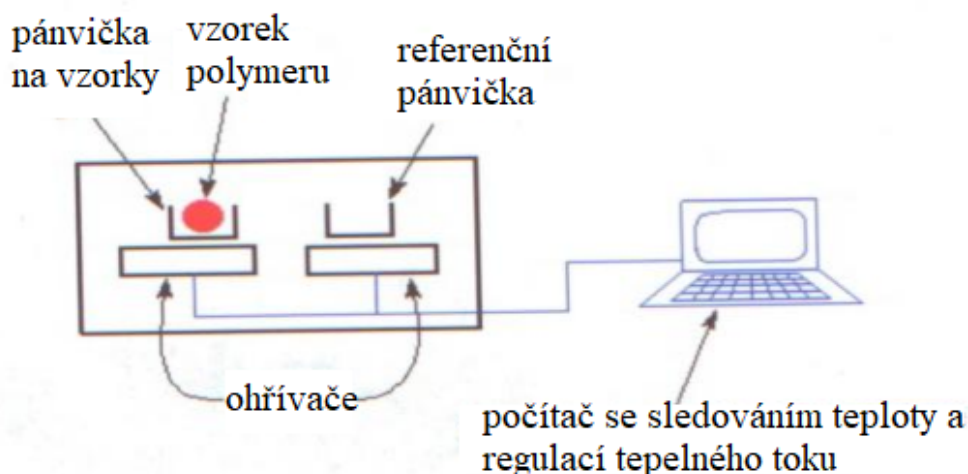


Obr. 16 Svazek rovnoběžných rentgenových paprsků [38]

Rozptyl rentgenového záření je dobře zavedenou technikou pro charakterizaci polymerů, léčiv, nanočástic, a biologických materiálů. Širokoúhlá rentgenová difrakce (WAXS, Wide Angle X-Ray Scattering) poskytuje strukturální informace v atomovém měřítku až do 0,1 nm, podobně jako tradiční difrakce. Maloúhlá rentgenová difrakce (SAXS, Small Angle X-Ray Scattering) poskytuje informace o komplexních molekulách a materiálech, jako jsou polymery, koloidy a porézní materiály až do velikosti 500 nm. [37]

4.3 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC), nebo také diferenciální kompenzační kalorimetrie, je metodou, při níž se zkoumají tepelné vlastnosti materiálů. Tato metoda se široce využívá pro určení teplot tání, skelných přechodů a krystalizací nejrůznějších materiálů. Konkrétní aplikace nachází ve studiu polymerů, emulzí, kinetiky reakcí či tepelné vodivosti materiálů. Standardní teplotní rozsah přístrojů je -100 až 600 °C. DSC metoda měření spočívá v konstantní rychlosti ohřívání (chlazení) dvou nádob, jedna nádoba je prázdná (referenční) a druhá obsahuje vzorek (Obr. 17). Řídící jednotka neustále zajišťuje konstantní rychlost ohřevu obou vzorků po celou dobu experimentu. Jelikož jedna nádoba je prázdná a druhá obsahuje vzorek, bude se lišit tepelný tok do jednotlivých nádob, a to z důvodu složení vzorku a fázových změn probíhajících ve vzorku. Měří se tedy rozdíl v tepelných tocích do jednotlivých nádob. [39]



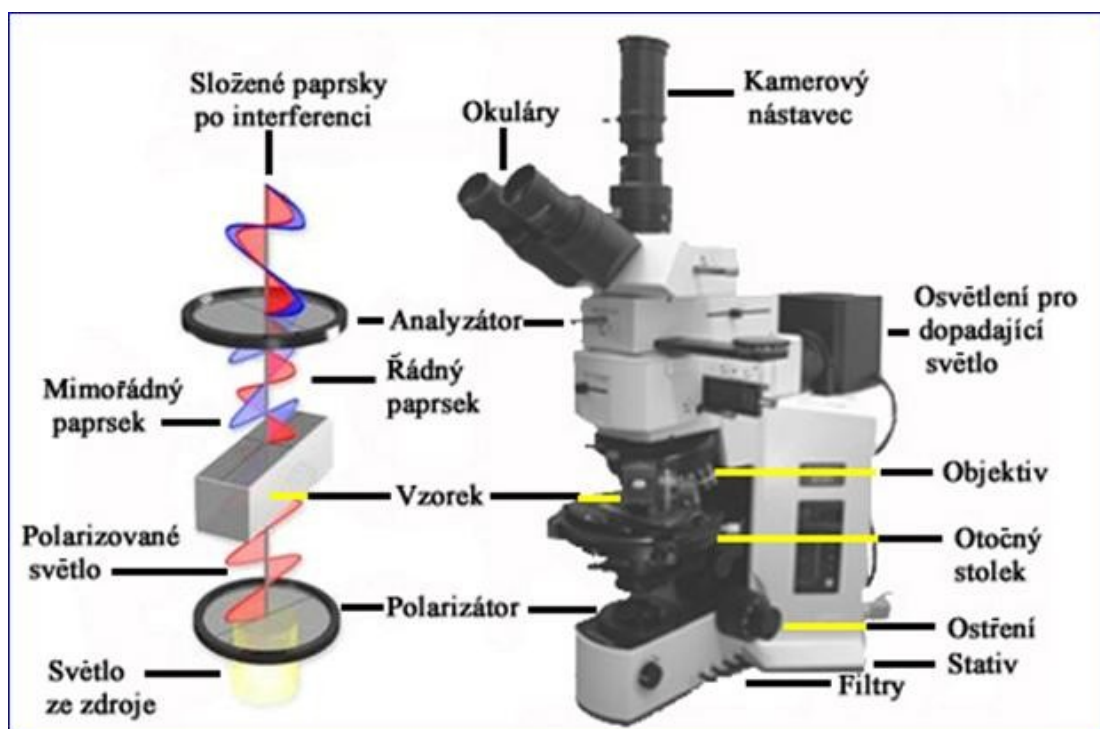
Obr. 17 Schéma diferenciální skenovací kalorimetrie [40]

Ačkoli první kalorimetrie na polymerech byla provedena v první polovině dvacátého století, teprve od zavedení diferenciálních skenovacích kalorimetrů na počátku 60. let se kalorimetrie stala standardním nástrojem ve vědě o polymerech. Výhoda DSC ve srovnání s jinými kalorimetrickými technikami spočívá v širokém dynamickém rozsahu rychlostí ohřevu a chlazení, včetně izotermického a teplotně modulovaného provozu. Široký dynamický rozsah je zvláště zajímavý pro semikrystalické polymery, protože jsou často vzdáleny od rovnováhy a fázové přechody jsou silně závislé na čase (rychlosti). [41]

4.4 Optický polarizační mikroskop

Polarizační mikroskop je speciální mikroskop, který využívá polarizované světlo pro zkoumání optických vlastností vzorku (Obr. 18). Ačkoli se původně nazýval minerální mikroskop kvůli jeho aplikacím v petrografickém a mineralogickém výzkumu, v posledních letech našel využití v tak rozmanitých oblastech, jako je biologie, medicína, polymerní chemie, tekuté krystaly, magnetické paměti, a nejmodernější materiály. Existují dva typy polarizačního mikroskopu: modely procházejícího světla a modely dopadajícího světla. [42]

Ačkoli je polarizační mikroskopie známá přes 160 let, stále udržuje platné místo v oboru studia materiálů. Metoda využívá interakce polarizovaného světla s opticky anizotropními látkami, při které dochází k tzv. dvojlomu. Původní paprsek se po průchodu vzorkem rozdělí na dva nové, řádný a mimořádný, které jsou navzájem fázově posunuté (šíří se různou rychlostí) a kmitají v různých rovinách. V analyzátoru mikroskopu se oba paprsky složí do stejné roviny kmitu a jejich fázový posun se projeví vznikem interferenčních barev. Polarizační mikroskopii lze proto charakterizovat jako metodu zvýšení kontrastu mikroskopického obrazu. Použití však nachází i dnes jako doplňková metoda identifikace krystalických látek, např. měřením výše dvojlomu s použitím Berekova kompenzátoru. [43]



Obr. 18 Schematický popis polarizačního mikroskopu [44]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 PŘÍPRAVA VZORKŮ

5.1 Materiály

V experimentu byl použit komerčně dostupný výchozí materiál, a to lineární PP homopolymer Borclean HC300BF od firmy Borealis AG (materiálový list viz Příloha P I). Jako kompatibilizátor se použil materiál SCONA TPP 8112 GA (maleinanhydridem roubovaný polypropylen (MAH), materiálový list v Příloze P II) od firmy BYK-Chemie, a to v koncentraci 2 hm. %. Káвовá sedlina (SCG) byla průběžně sbírána z běžného kuchyňského kávovaru a následně byla ihned sušena v digestoři po dobu nejméně jednoho týdne. U sesbírané kávové sedliny byla provedena síťová analýza. Naměřená distribuce velikosti částic je zobrazena v Tab. 3. Síťová analýza nebyla provedena v rámci této diplomové práce.

Tab. 3 Distribuce velikosti částic

Analýza velikosti částic		
Velikost částic [μm]	Hmotnost [g]	Podíl [%]
< 100	0,2667	0,24%
> 100	4,0457	3,59%
> 250	21,4867	19,08%
> 400	60,0560	53,32%
> 500	11,5247	10,23%
> 630	13,2702	11,78%
> 710	1,9756	1,75%
celkem	112,6256	

5.2 Příprava směsí

Byly namíchány směsi obsahující různá množství polypropylenu, kávové sedliny a kompatibilizátoru pomocí dvoušnekového vytlačovacího stroje Scientific – LabTech s vytlačovací hlavou na dvě struny. Struny byly následně nasekány a chlazeny ve vodní lázni a granulovány (Obr. 19). Složení jednotlivých směsí je zobrazeno v Tab. 4. Směsi nebyly (kromě směsi PP-MAH) připraveny v rámci této diplomové práce.

Tab. 4 Složení směsí. SCG – kávová sedlina, MAH – kompatibilizátor, PP – čistý lineární PP

Označení	SCG		MAH	PP
	hm. %	[g]	[g]	[g]
PP	0	0	0	1 500
SM4	4	60	0	1 470
SM8	8	120	0	1 380
PP-MAH	0	0	30	1 470
SM4-MAH	4	60	30	1 410
SM8-MAH	8	120	30	1 350

Podmínky vytlačování byly následující: teploty v zónách od násypky k vytlačovací hlavě 150 – 160 – 195 – 195 – 200 – 200 – 210 – 210 – 210 – 210 °C, otáčky 40–50 ot/min.

Jednotlivé vzorky byly označeny, jak je uvedeno v Tab. 4, tedy:

PP – lineární polypropylen čistý;

SM4 – směs 4 (4 % SCG a lineární PP);

SM8 – směs 8 (8 % SCG a lineární PP);

PP-MAH – lineární polypropylen s 2 % kompatibilizátoru MAH;

SM4-MAH – směs 4 s kompatibilizátorem MAH (4 % SCG, 2 % MAH a lineární PP);

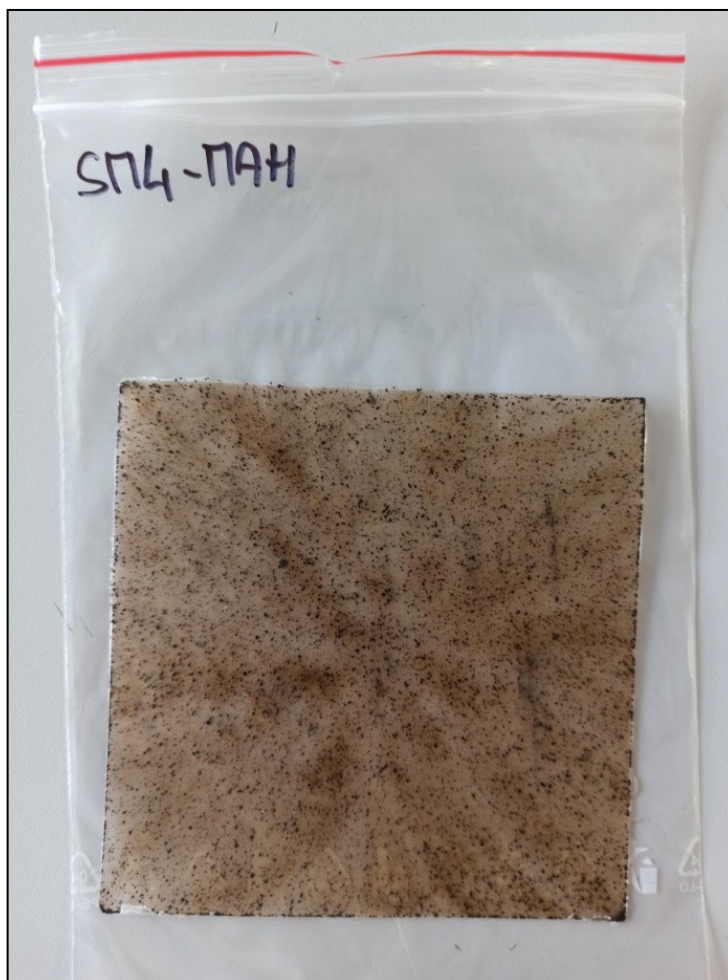
SM8-MAH – směs 8 s kompatibilizátorem MAH (8 % SCG, 2 % MAH a lineární PP).



Obr. 19 Připravené směsi

5.3 Příprava vzorků

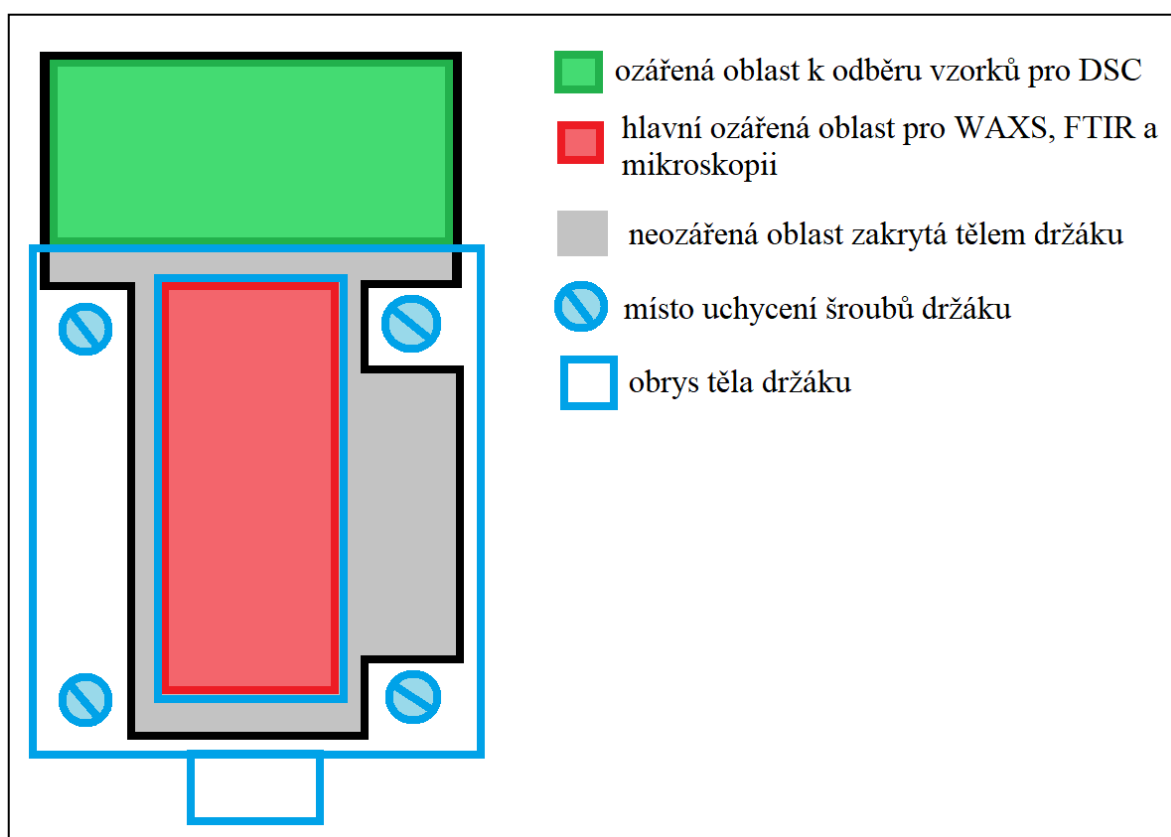
Z granulátu byly na ručních lisech o teplotě 210 °C lisovány desky (Obr. 20) o rozměrech 125x125x0,5 mm po dobu 5 minut, poté byly chlazeny 10 minut při teplotě 60 °C v hydraulickém lisu IGTT.



Obr. 20 Vylisovaná destička směsi SM4-MAH

Z destiček byly následně vystříženy vzorky pro upnutí do držáků určený pro UV-ozařování. Vzorky byly záměrně vystříženy tak, aby bylo po vyjmutí z držáku vždy jasné, která strana má být opakovaně namířena směrem ke zdroji UV záření. Z toho důvodu byla jedna strana mezi šrouby držáku zcela odstřižena. Na Obr. 21 jsou naznačeny oblasti ozářené UV zářením při degradaci určené pro jednotlivé neinvazivní analýzy, místo pro odběr části vzorku pro DSC i místa neozářená (zakrytá tělem držáku).

Vzorky byly po vystřížení upnuty napevno do kovových držáků a vkládány do přístroje pro urychlené stárnutí (xenotest). Zde docházelo k soustavnému ozařování UV zářením. Kovové držáky se vzorky byly vyjímány z přístroje v určitých intervalech a podrobovány analýzám. Vzorky byly po každém ozařování z držáků vyjímány a bylo s nimi manipulováno. Změny na vzorcích byly sledovány pomocí optického polarizačního mikroskopu, infračerveného spektrometru, rentgenového difraktometru a diferenciálním skenovacím kalorimetrem. U DSC bylo potřeba ze vzorku odříznout 4–6 mg materiálu (zelená oblast na Obr. 21), který byl po navážení umístěn v hliníkové pánvičce do kalorimetru. Poté byly vzorky opětovně uchyceny do držáků a vloženy do xenotestu.



Obr. 21 Schematický náčrt vzorku a uchycení v držáku

6 PŘÍSTROJE A METODY

6.1 Vystavení UV záření

Zkoumané vzorky byly uchyceny v držácích a vystavovány ozařování UV světlem k urychlení degradace v laboratorním přístroji Xenotest ATLAS (na Obr. 23). Zde byly vzorky uchyceny okolo xenonové lampy, kolem které rotovaly, vždy jednou stranou přivrácenou k lampě, aby bylo možno zkoumat také vliv SCG na prostup UV světla skrz materiál.

Přístroj byl nastaven na záření o vlnové délce 300–400 nm a intenzitě 50 W/m². V komoře byla nastavena teplota 50 °C a relativní vlhkost 50 %. Jelikož se tato diplomová práce věnuje pouze degradaci zářením, sprchování vzorků nebylo prováděno. Vzorky byly vytahovány k provedení analýz dle harmonogramu po intervalech: 0, 24, 48, 84, 120, 156, 192, 228, 264, 300, 336, 372, 408, 444, 480 a 516 hodin.



Obr. 22 Přístroj Xenotest ATLAS [45]

6.2 Rentgenová difrakce

Širokoúhlová rentgenová difrakce se prováděla na přístroji XRDynamic 500 od firmy Anton Paar, Austria (Obr. 23). Jedná se o automatizovaný víceúčelový práškový rentgenový difraktometr. Měření probíhalo v odrazovém módu s Bragg-Bretano paprskovou geometrií s monochromatickým zářením CuK_α a niklovým filtrem ($\lambda=0.154 \text{ nm}$). Rozmezí difrakčního úhlu bylo stanoveno od 5 do 30 °.



Obr. 23 Přístroj Anton Paar XRDynamic 500 [46]

Metodou širokoúhlé rentgenové difrakce bylo zjištěno polymorfní složení vzorků a jejich krystalinita. Krystalinita (X_C) byla vypočítána z difraktogramů jako podíl plochy pod difrakčními píky (I_C – vyjadřuje krystalickou fázi) a celkové plochy, tedy krystalické i amorfni (I_A amorfni fáze), dle rovnice:

$$X_C = I_C / (I_C + I_A) \cdot 100 [\%] \quad (1)$$

Při vyhodnocení měření byly definovány charakteristické píky pro α a β -fázi PP. Pro ty jsou charakteristické úhly $2\theta = 14,20^\circ$, $17,00^\circ$ a $18,80^\circ$ pro α a $16,20^\circ$ pro β -fázi. Vyhodnocení krystalického složení v systému α - β fází bylo provedeno podle Turner-Jonsových výpočtů. Pro ně platí, že množství β -fáze (B) se vypočítá jako: [47]

$$B = H_{\beta} / (H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3} + H_{\beta}) \cdot 100 [\%] \quad (2)$$

kde $H_{\alpha 1}$, $H_{\alpha 2}$, $H_{\alpha 3}$ jsou intenzity změřené v místech píků charakteristických pro α -fázi PP a H_{β} je intenzita v píku charakterizujícího β -fázi. B tedy vyjadřuje procentuální podíl β -fáze v celkovém složení. [47]

6.3 Diferenciální snímací kalorimetrie

Diferenciální snímací kalorimetr DSC1 Mettler Toledo (Obr. 24) nachází využití při studiu tepelných vlastností materiálů. Tato metoda se široce využívá pro určení teplot tání, skelných přechodů a krystalizací nejrůznějších materiálů. Konkrétní aplikace nachází v oblasti polymerů, emulzí, kinetiky reakcí či tepelné vodivosti materiálů. Teplotní rozsah přístroje: -80 až 600 °C. [45]



Obr. 24 Diferenciální snímací kalorimetr DSC1 Mettler Toledo [45]

Měření vzorků probíhalo v dusíkové atmosféře N_2 s průtokem 20 ml/min s následujícím teplotním režimem:

- ohřev z 25 °C na 250 °C rychlostí 10 °C/min (první tání);
- setrvání na teplotě 250 °C po dobu 5 min (mazání teplotní historie);
- chlazení z 250 °C na 25 °C rychlostí 10 °C/min (krystalizace);
- setrvání na teplotě 25 °C po dobu 1 min (ustálení teploty);
- ohřev z 25 °C na 190 °C rychlostí 10 °C/min (druhé tání);
- chlazení ze 190 °C na 25 °C rychlostí 40 °C/min (dochlazení).

Z termogramů byly následně zjišťovány teploty tání a teploty krystalizace, a také tepla tání a krystalizace.

6.4 Optický polarizační mikroskop

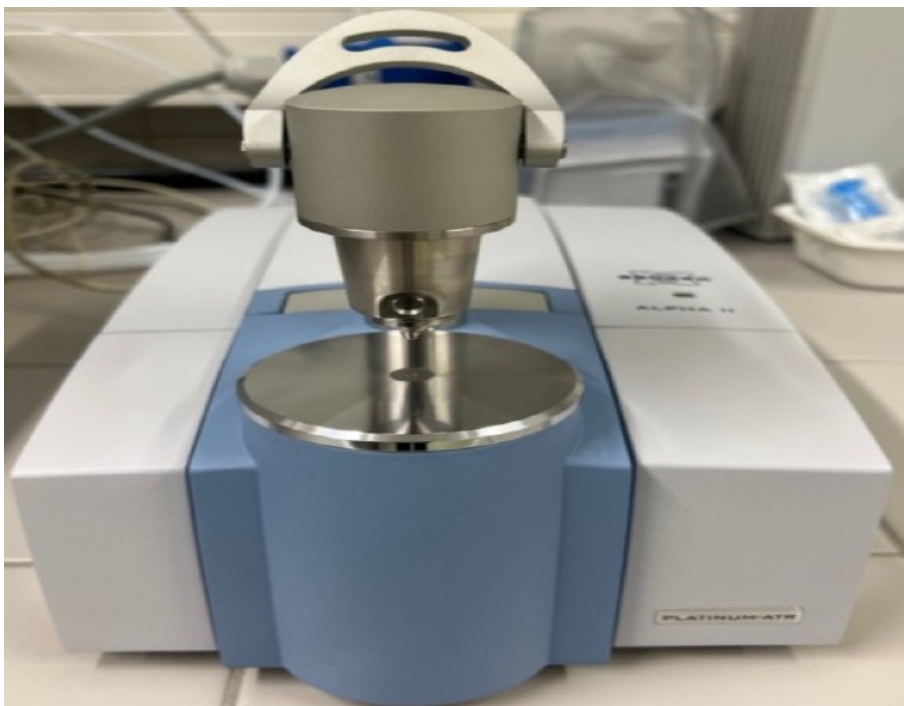
Pro pozorování změn na povrchu vzorů byl použit optický mikroskop Olympus BX41 (Obr. 25). Mikroskopy tohoto typu je možné využít pro základní vizuální kontrolu vzorků při menších zvětšeních nebo pro detailní analýzu struktury a složení materiálu při větším optickém zvětšení. Kvalitní přenos a zpracování obrazu zajišťuje digitální kamera Infinity 2. [45]



Obr. 25 Optický mikroskop Olympus BX41 [45]

6.5 Infračervená spektroskopie

Pomocí infračerveného spektroskopu s Fourierovou transformací (FTIR) Bruker ALPHA (Obr. 26) byly měřeny změny v infračervených spektrech a nárůst degradace vzorků na molekulární úrovni. Měřeno bylo metodou ATR s platinovým krystalem. Vzorky byly vystaveny infračervenému světlu v intervalu vlnových délek od 400 cm^{-1} do $4\,000\text{ cm}^{-1}$ s nominálním rozlišením 2 cm^{-1} . Celkově bylo během jednoho měření pořízeno 32 snímků.



Obr. 26 FTIR spektroskop Bruker ALPHA

Analýza degradace makromolekul pomocí infračervené spektroskopie s Fourierovou transformací je jedna z nejběžnějších analytických technik pro monitorování oxidačních reakcí. Při specifickém pozorování změn v karbonylovém pásu ($\text{C}=\text{O}$) lze vypočítat karbonylový index (CI). Ten se vypočítá jako poměr plochy karbonylových absorpčních oblastí A_c ($1\,500\text{--}1\,800\text{ cm}^{-1}$) vůči ploše referenční oblasti A_R ($2\,700\text{--}2\,750\text{ cm}^{-1}$). [48]

$$CI = \frac{A_c}{A_R} \quad (3)$$

III. DISKUZE VÝSLEDKŮ

7 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE

Pomocí analytické metody FTIR byla sledována molekulová degradace kompozitu, a to metodou na odraz z obou stran vzorku (odvrácené i přivrácené k UV zdroji).

7.1 Karbonyl index

Na Obr. 27 a Obr. 28 je zobrazen vývoj degradace materiálu vzorků na molekulární úrovni, vyjádřen za pomoci karbonylového indexu CI. Ten byl vypočítán jako poměr plochy karbonylových absorpčních oblastí A_c ($1\ 500\text{--}1\ 800\ \text{cm}^{-1}$) vztažené vůči ploše referenční oblasti A_R ($2\ 700\text{--}2\ 750\ \text{cm}^{-1}$). Pás karbonylových absorpčních oblastí A_c je obecně široký, protože zahrnuje velké množství produktů oxidačních reakcí. Referenční pás je spojený s ohýbáním boční skupin CH a napínáním skupin CH_3 . Z důvodu zabránění zkreslení výpočtu CI byly píky korelovány a plochy vypočteny pomocí zobrazovacího software. [48]

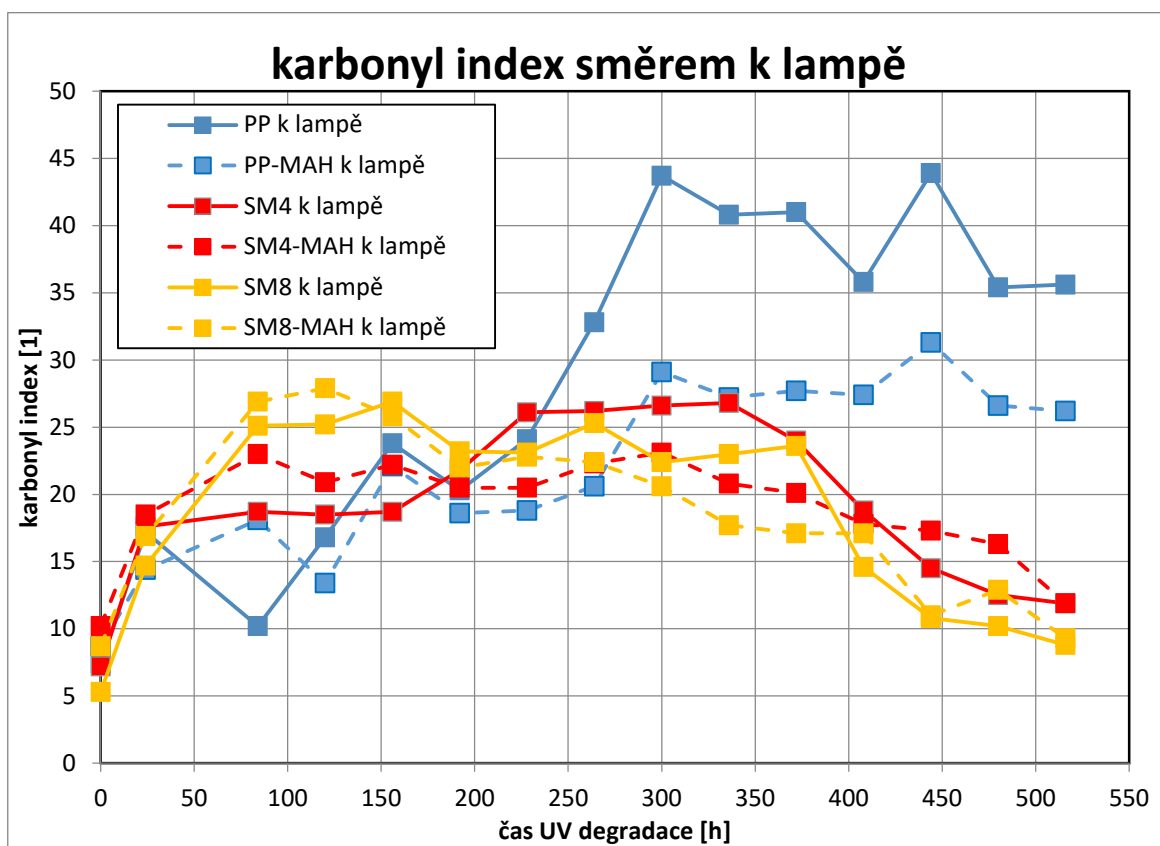
Na Obr. č. 27 lze vidět hodnoty CI s rostoucím časem ozařování na přední straně vzorků, vždy přivrácené k UV lampě. Na počátku ozařování lze pozorovat u zkoumaných vzorků čistého (PP) i s kompatibilizátorem (PP-MAH) strmý nárůst CI, následovný zpomalením a dokonce kolísáním hodnot. Další strmý nárůst přichází od 228 h ozařování. Všeobecně lze říci, že PP-MAH s kompatibilizátorem, odolává lépe UV degradaci než čistý PP.

Pro směsi s SCG (SM4 a SM8), ať již kompatibilizované, či nikoli, lze výraznější nárůst karbonylových skupin pozorovat pouze na počátku ozařování. Lze konstatovat, že nárůst jednotlivých karbonylových skupin byl na počátku mezi 0–24 h ozařování výrazný, poté začal kolísat a dokonce klesá. U směsi se 4 % SCG (SM4 a SM4-MAH) lze pozorovat mimo kolísání jistý konstantní průběh v oblasti 156–336 h a v dalších hodinách přichází strmý pokles. U směsi s 8 % SCG (SM8 a SM8-MAH) dochází sice zpočátku ke strmějšímu nárůstu, avšak od 84–120 h ozařování, lze tvrdit, že hodnoty CI značně a trvale klesají.

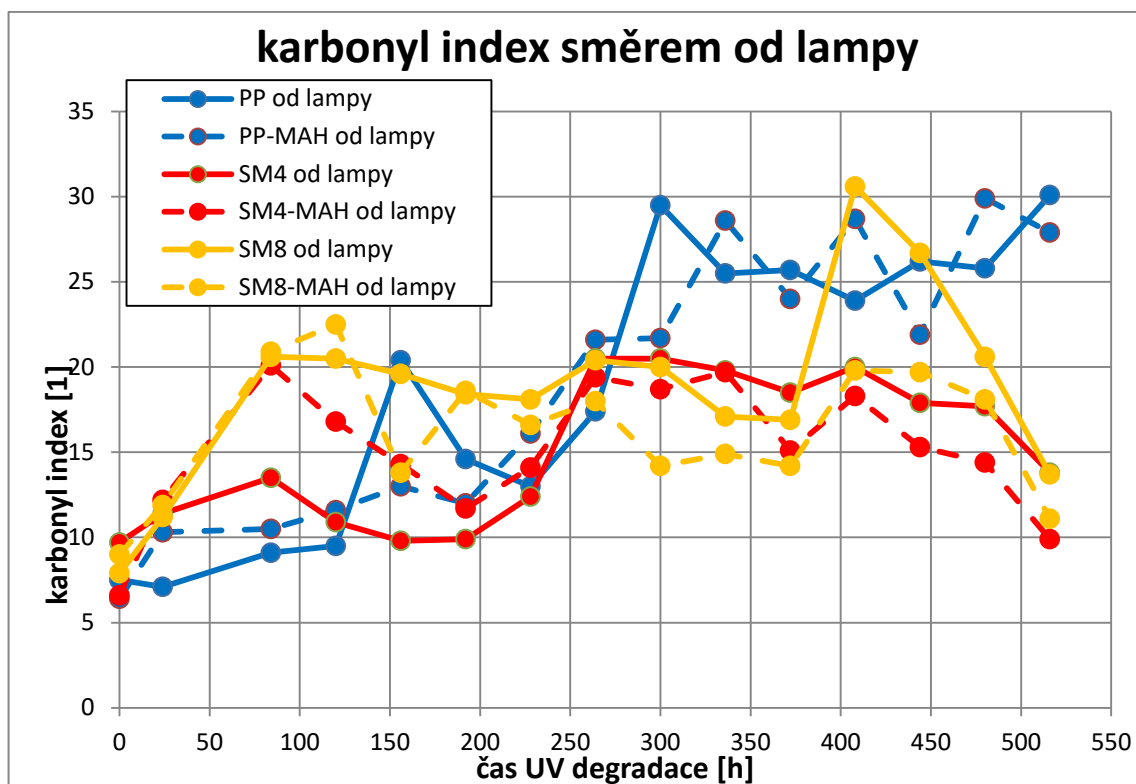
Velmi zajímavé ovšem je, že všechny směsi s použitím 2 % MAH, téměř po celou dobu měření vykazují prokazatelně nižší hodnoty karbonylového indexu, oproti materiálům bez kompatibilizace. Navíc je u nich na první pohled patrné nižší kolísání CI a hladší průběh, než u jejich obdob bez kompatibilizátoru. Kompatibilizátor zřejmě přispěl k lepší dispergaci SCG v PP matrici a při analýze se tím částečně eliminovala závislost výsledku

na výběru konkrétního místa analyzovaného vzorku. Nižší hodnoty CI vykazoval i čistý PP modifikovaný kompatibilizátorem.

Na Obr. 28 jsou zobrazeny hodnoty CI měřené na straně odvrácené od UV lampy. Zde jsou hodnoty nižší než v předešlém případě, značně kolísají, avšak poměrně podobně kopírují průběh CI ozařované strany, zejména u PP bez přídavku SCG. Tyto značné výkyvy hodnot budou zřejmě způsobeny nehomogeností směsí a tloušťkou vzorků a tudíž nemožností docílit měření vždy ve stejném místě. Navíc je možné, že má značný vliv také degradační síťování a rekombinace.



Obr. 27 Hodnoty karbonyl indexu CI v průběhu fotodegradace směrem k lampě



Obr. 28 Hodnoty karbonyl indexu CI v průběhu fotodegradace na straně od lampy

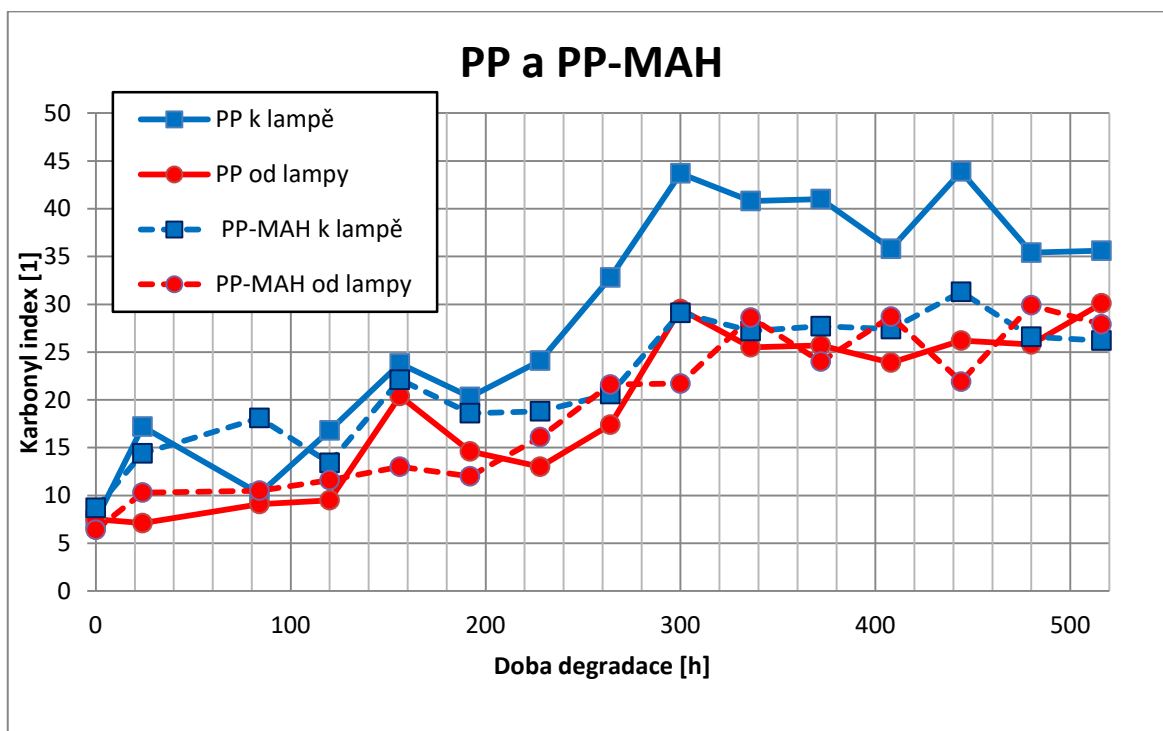
Na obrázcích Obr. 29–31 je zobrazeno porovnání vlivu kompatibilizátoru MAH na průběh karbonyl indexu v průběhu ozařování. Je zde patrné, že příměs MAH měla po většinu času pozitivní vliv na odolnost čistého PP vůči UV světlu, zejména v pozdějších časech ozařování a větší vliv zaznamenala strana přivrácená k UV lampě. Čistý a kompatibilizovaný PP (PP a PP-MAH na Obr. 29) vykazují od počátku postupný mírný nárůst karbonyl indexu s občasným střídáním hodnot s MAH a bez něj. Viditelnější rozdíly panují na straně přivrácené k UV lampě. Za zmínku také stojí, že směsi plněné SCG a kompatibilizované vykazují celkově nižší hodnoty CI, než čistý PP a PP-MAH.

U směsí SM4 a SM4-MAH (Obr. 30) dochází zpočátku ke strmému nárůstu CI a tak jako v případě PP (PP-MAH) je nejprve vidět vyšší hodnota CI u vzorků s kompatibilizátorem. V čase ozařování 192 h však pro stranu přivrácenou k lampě a 264 h pro stranu od lampy přichází obrat a vyšší hodnoty CI vykazuje vzorek bez MAH kompatibilizace. Zajímavý je i průběh nárůstu CI, který má oproti čistému PP zpočátku strmý nárůst, avšak od prvních analýz (48–84 h) se chová spíše konstantně, u strany odvrácené od lampy vykazuje v časech 84–156 h dokonce pokles CI. V závěru měření od 372 h vykazují pokles CI všechny zkoumané vzorky SM4 a je pozorován dokonce nižší CI u strany přivrácené k lampě. Toto je možné spojit s postupem degradace skrz vzorek.

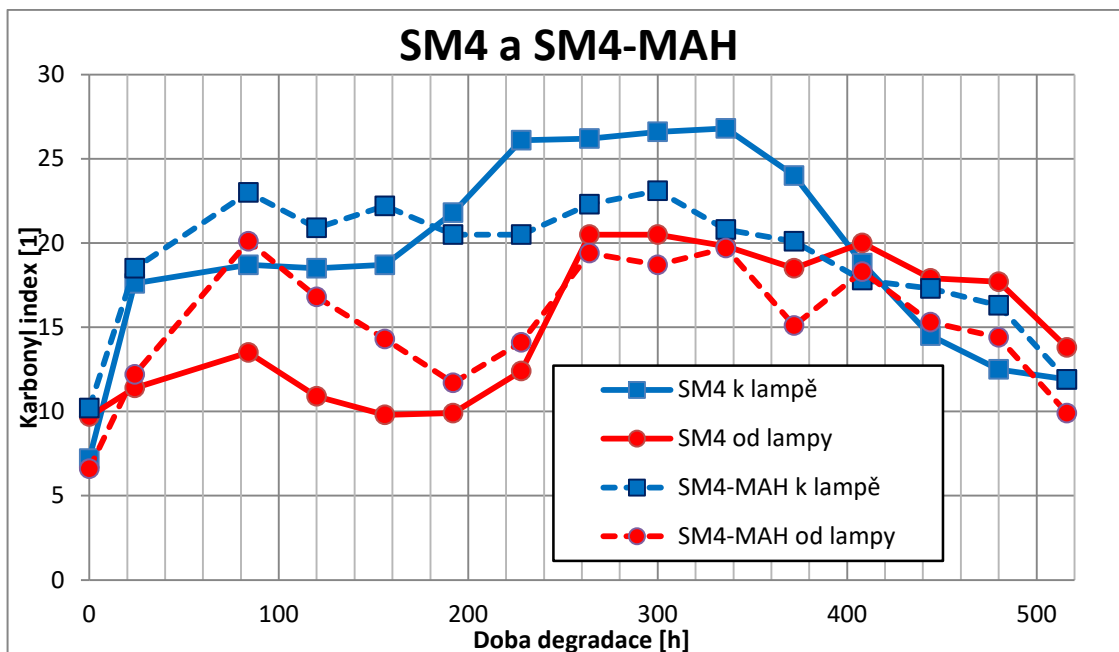
U vzorků na Obr. 31 s 8 % SCG (SM8 a SM8-MAH) je pozorován podobný trend, jako u směsi 4%. Strmější nárůst v počátku měření střídá konstantní průběh, avšak s častější a výraznější fluktuací hodnot. Hodnota u čisté SM8 směrem od lampy by mohla být chybou, případně mohl tento prudký nárůst CI způsobit i postup degradace skrz materiál, jelikož je podobný trend nárůstu ve stejném čase 408 h vidět i u směsi SM8-MAH. Poté v závěru ozařování následuje prudký pád CI a stejně jako u vzorků směsi SM4, nižší hodnoty u strany přivrácené k lampě. I tento trend by mohl být přisuzován postupem degradace skrz materiál vzorku k odvrácené straně.

Veškeré vypočítané hodnoty ploch pod píky a karbonyl indexů jsou uvedeny v tabulce, která je přílohou P III této diplomové práce. Chybové měření z degračního času 48 h bylo z výsledků vyjmuto.

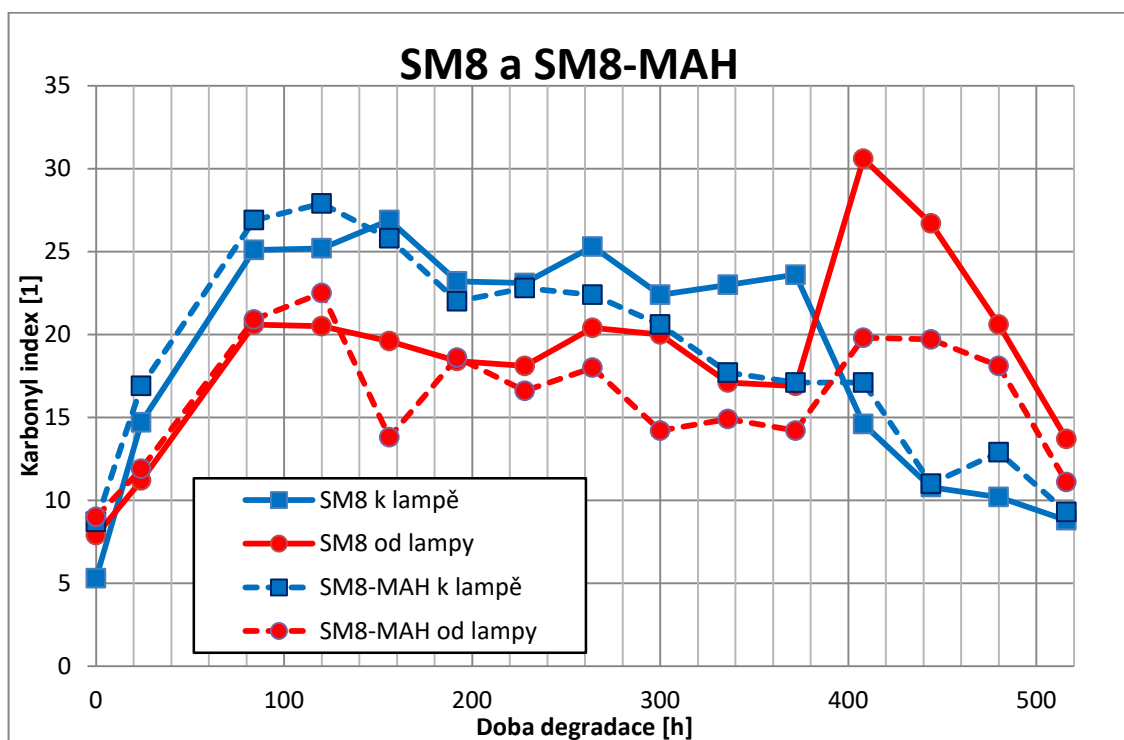
Z výsledků FTIR analýzy vyplývá, že SCG zasahuje do procesu molekulární degradace PP UV zářením. Kávová sedlina již v malém množství zřetelně omezuje vznik karbonylových produktů v delších časech expozice UV světlu a vede tak k větší odolnosti připraveného kompozitu na povětrnosti. Z výsledků je možné vyvodit, že přídavek kompatibilizátoru odolnost ještě mírně zvyšuje a poskytuje jednotnější výsledky bez vybočujících hodnot.



Obr. 29 Průběh karbonyl indexu CI v průběhu fotodegradace u vzorku PP a PP-MAH



Obr. 30 Průběh karbonyl indexu CI v průběhu fotodegradace u vzorku SM4 a SM4-MAH



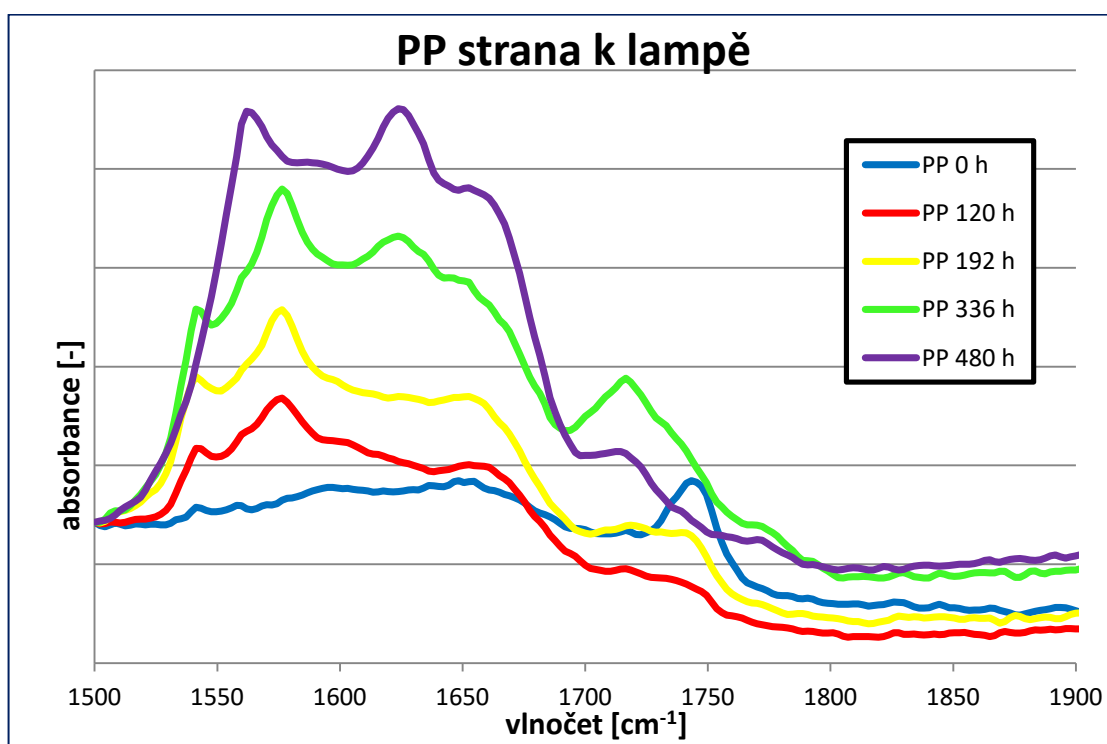
Obr. 31 Průběh karbonyl indexu CI v průběhu fotodegradace u vzorku SM8 a SM8-MAH

7.2 Infračervená spektra

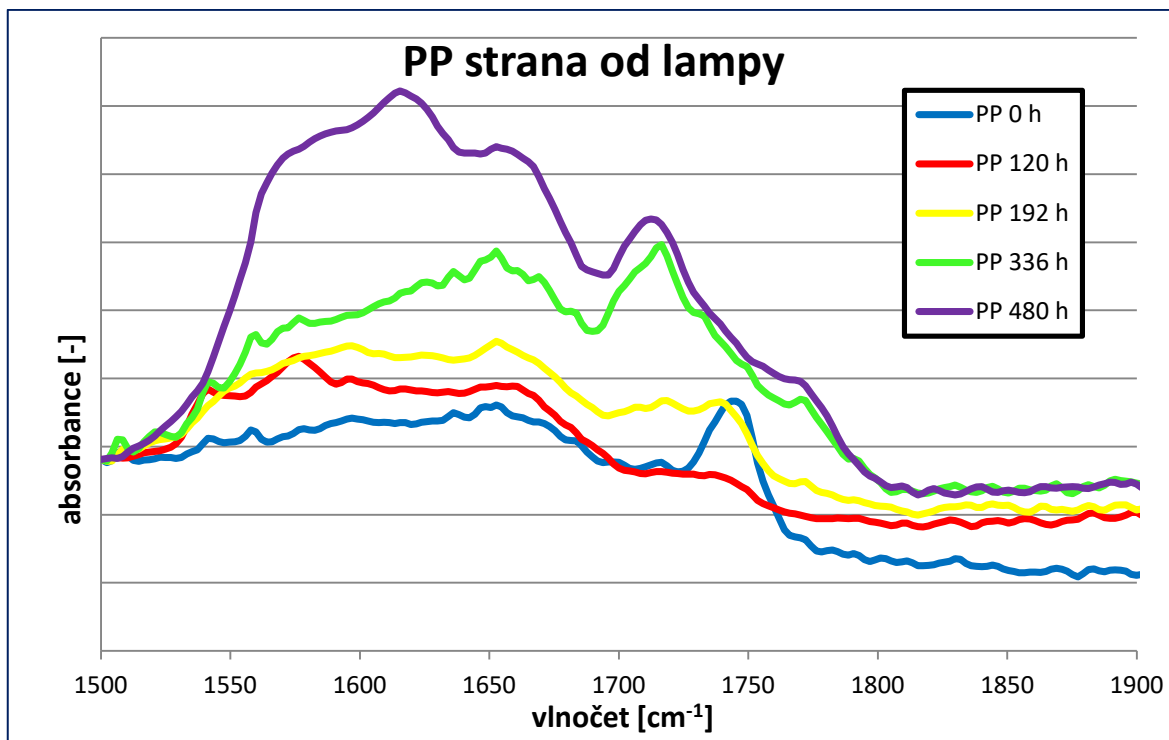
Na obrázcích Obr. 32–43 je zobrazen vývoj absorpce infračervených spekter při analýze FTIR ve vybraných časech (0, 120, 192, 336 a 480 h) ozařování u jednotlivých vzorků z obou stran. Výsledky byly pro přehlednost korelovány do jednoho společného počátku.

Je patrné, že očekávané píky specifických spekter byly pozorovány u vzorku čistého PP a PP-MAH, a to zejména ze strany přivrácené k UV lampě. Na straně od lampy u PP (i PP-MAH) lze pozorovat zpomalený postup degradace materiálem ke konečnému času 516 h (hodnoty plochy pod píky jsou uvedeny v příloze P III). Lze říci, že směs PP-MAH vykazuje v průběhu ozáření vyšší stabilitu proti vzniku karbonylových skupin a z obou stran dochází v průběhu času k nárůstu absorbance, což znamená k vyššímu množství degradačních karbonylových skupin.

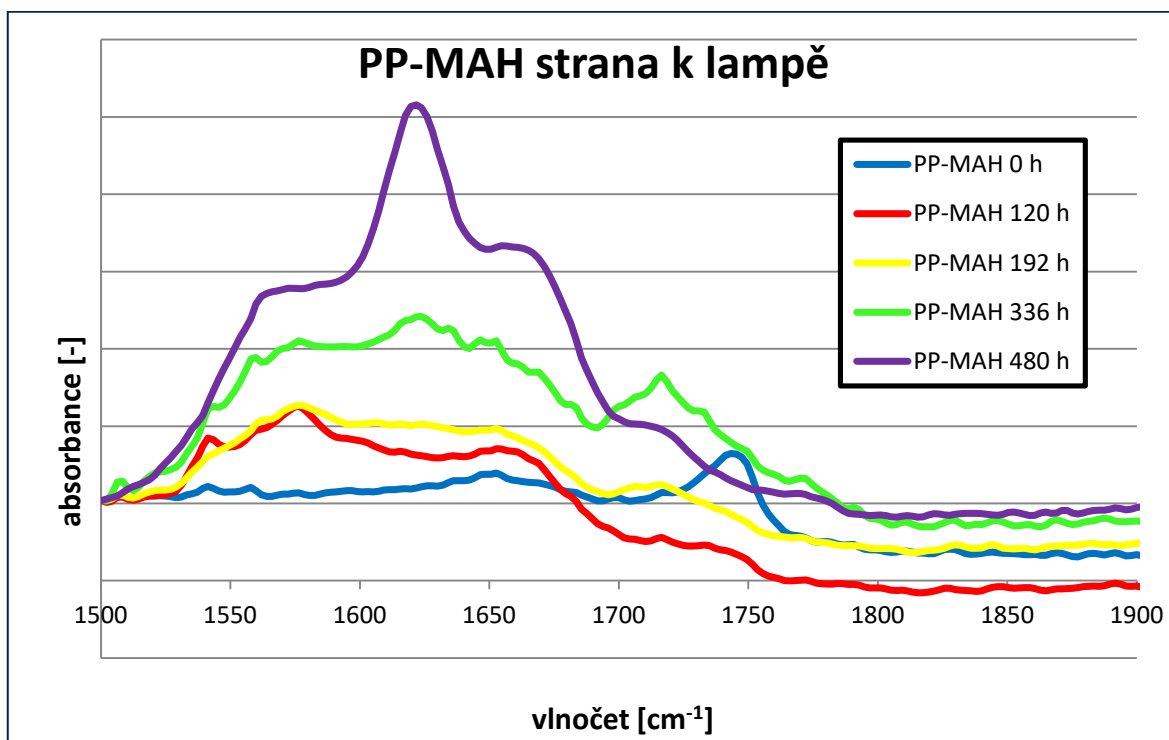
U směsí s SCG (SM4, SM8, SM4-MAH, SM8-MAH) dochází v průběhu ozařování k nerovnoměrnému výskytu různých píků, některé dokonce s postupujícím časem mizí a objevují se v jiné vlnové délce. Navíc jsou hodnoty absorbancí různých vlnočtů velmi kolísající s časem ozáření. Toto kolísání je možné připsat také tomu, že se jedná o nehomogenní materiály obsahující částice SCG a analýza je závislá a přesném umístění vzorku do přístroje. Měření proto bylo kontrolně prováděno několikrát na různých ozářených místech a do práce byla použita data nejvíce reprezentativní. Přítomnost kávové sedliny může vést jednak k absorpci UV světla, a tedy ke snížení energie absorbované polypropylenem a omezení degradačních změn, ale také k degradačním reakcím samotné SCG.



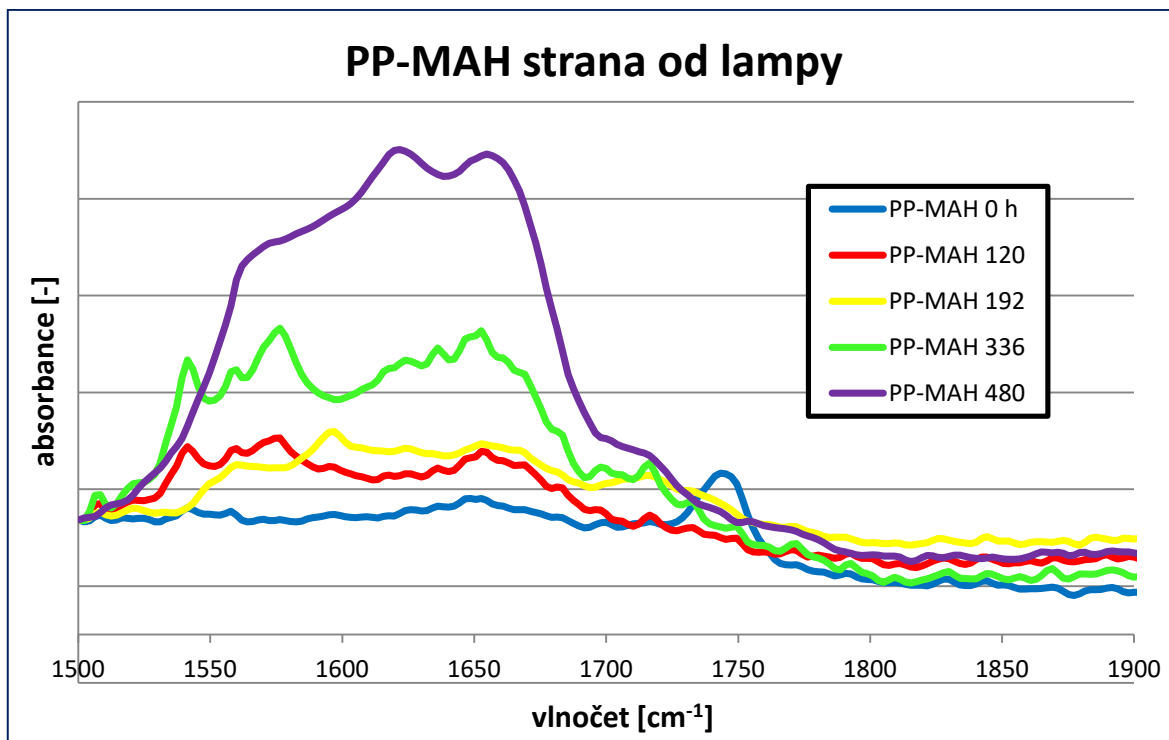
Obr. 32 Vývoj IR spekter vzorku PP v oblasti absorbance karbonylových skupin směrem k lampě



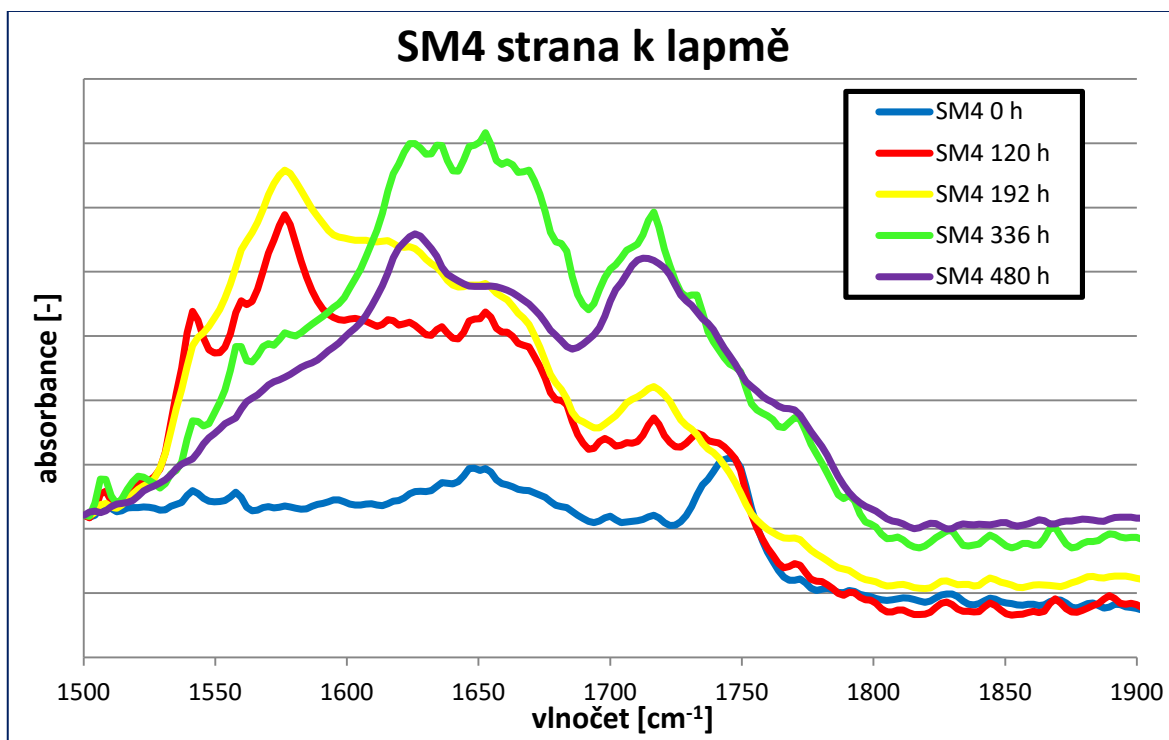
Obr. 33 Vývoj IR spekter vzorku PP v oblasti absorpce karbonylových skupin směrem od lampy



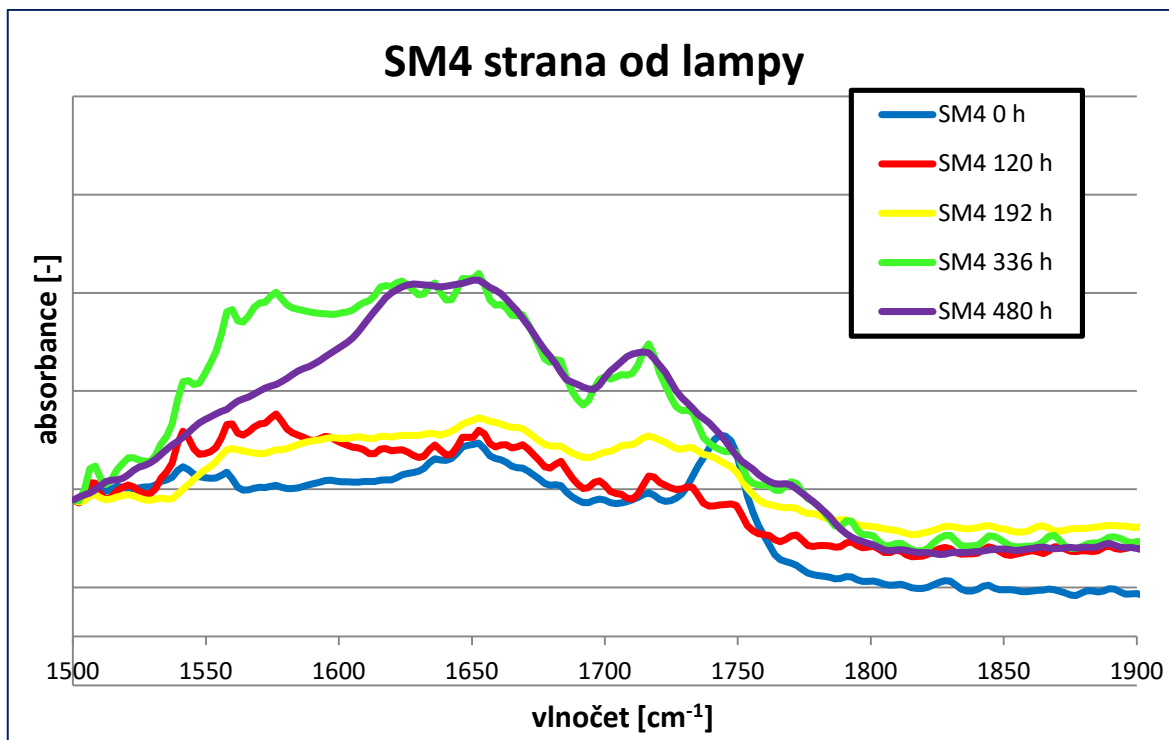
Obr. 34 Vývoj IR spekter vzorku PP-MAH v oblasti absorpce karbonylových skupin směrem k lampě



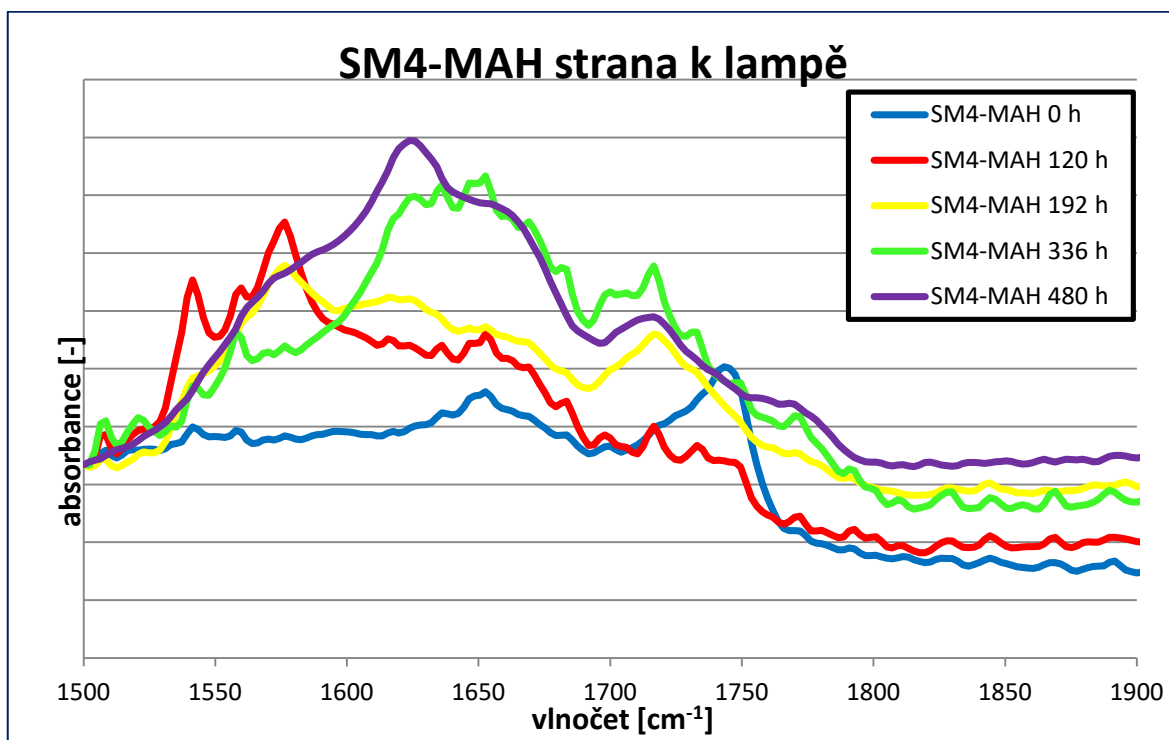
Obr. 35 Vývoj IR spekter vzorku PP-MAH v oblasti absorbance karbonylových skupin směrem od lampy



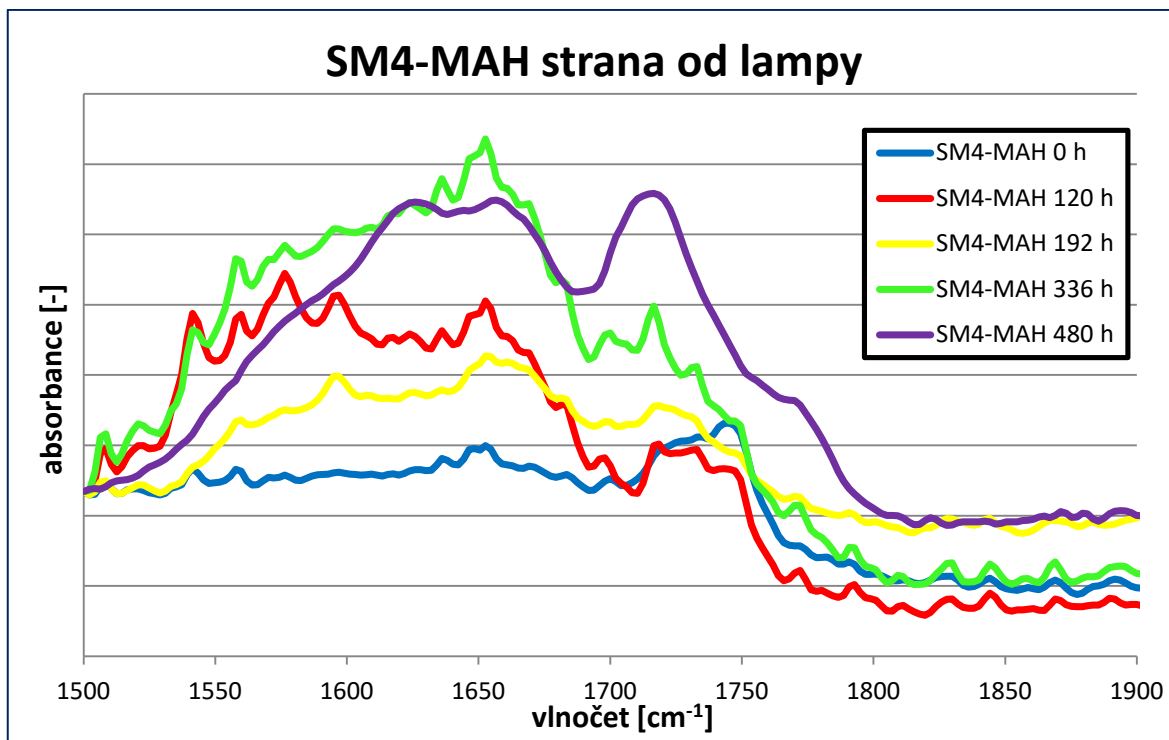
Obr. 36 Vývoj IR spekter vzorku SM4 v oblasti absorbance karbonylových skupin směrem k lampě



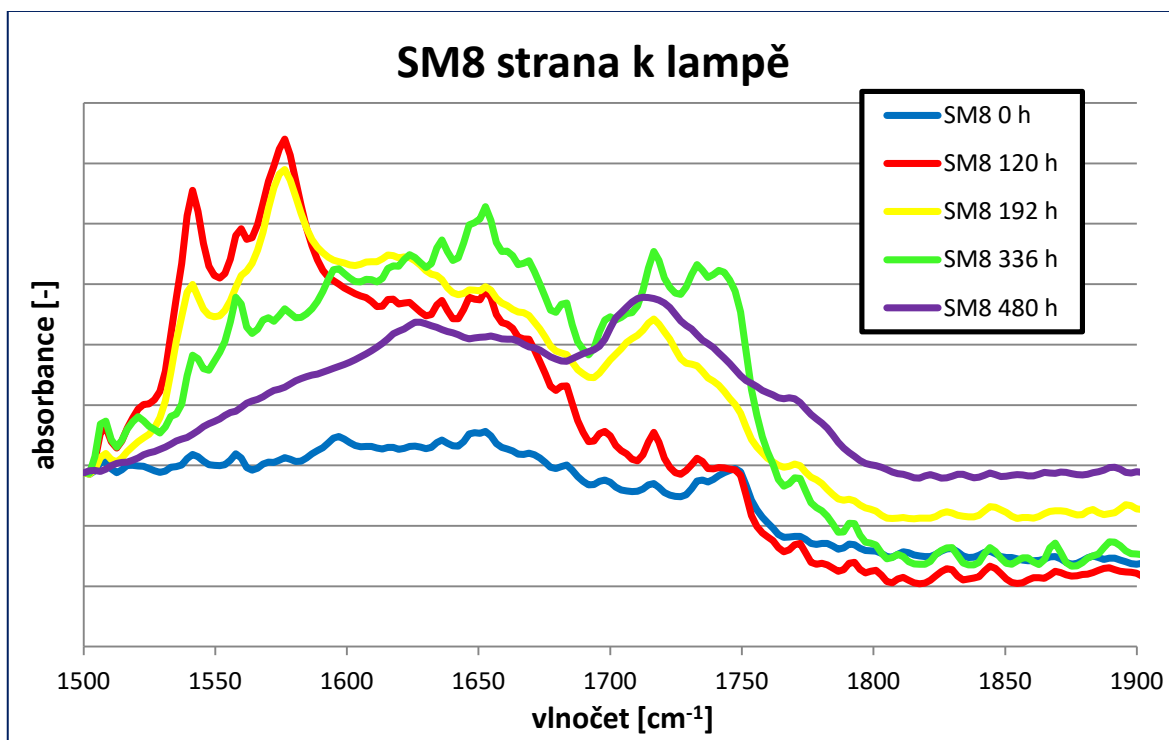
Obr. 37 Vývoj IR spekter vzorku SM4 v oblasti absorbance karbonylových skupin směrem od lampy



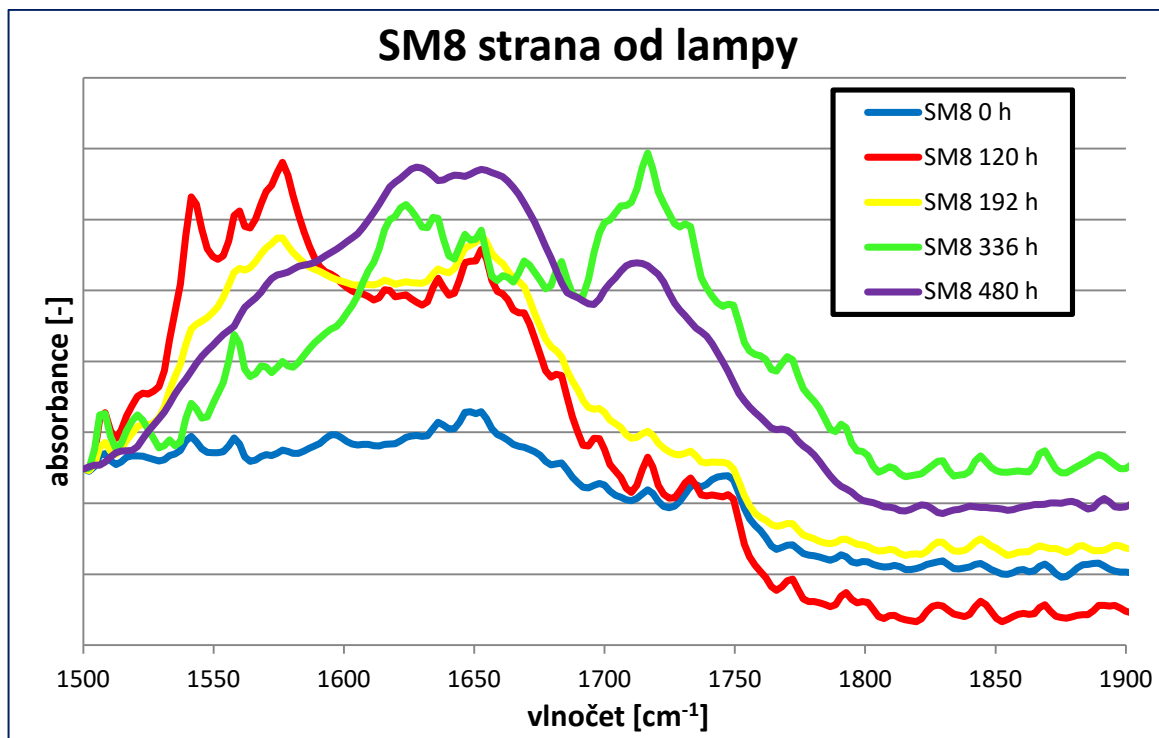
Obr. 38 Vývoj IR spekter vzorku SM4-MAH v oblasti absorbance karbonylových skupin směrem k lampě



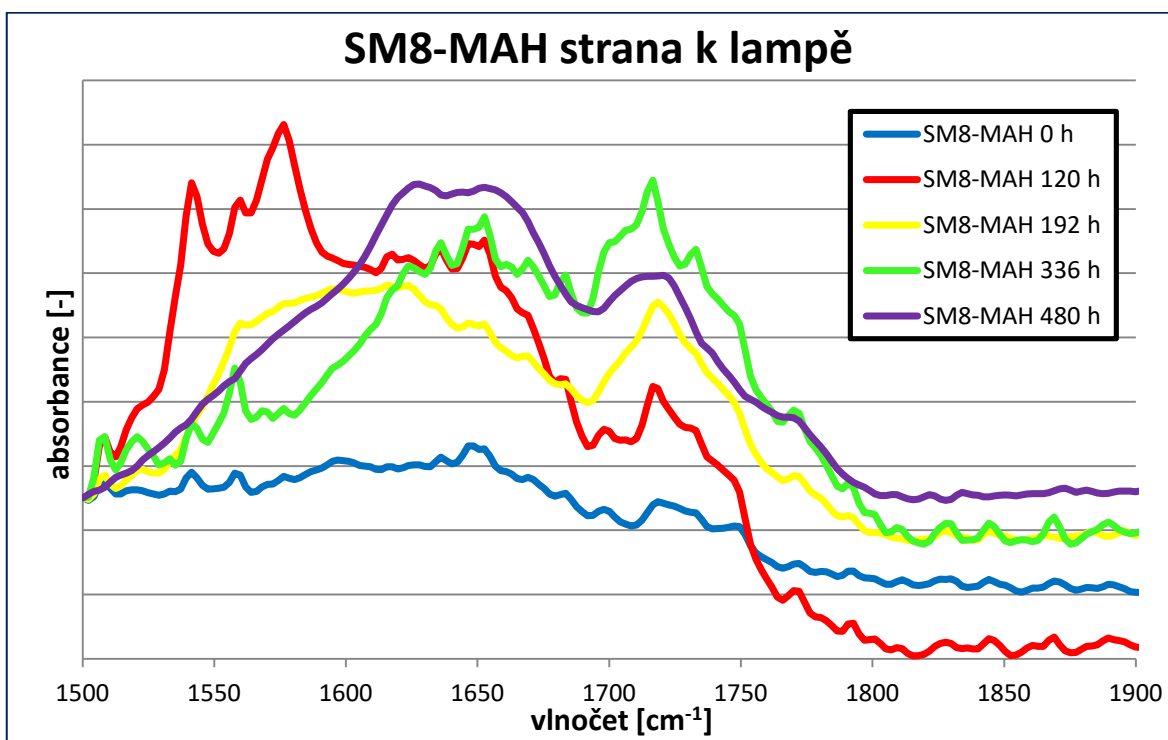
Obr. 39 Vývoj IR spekter vzorku SM4-MAH v oblasti absorbance karbonylových skupin směrem od lampy



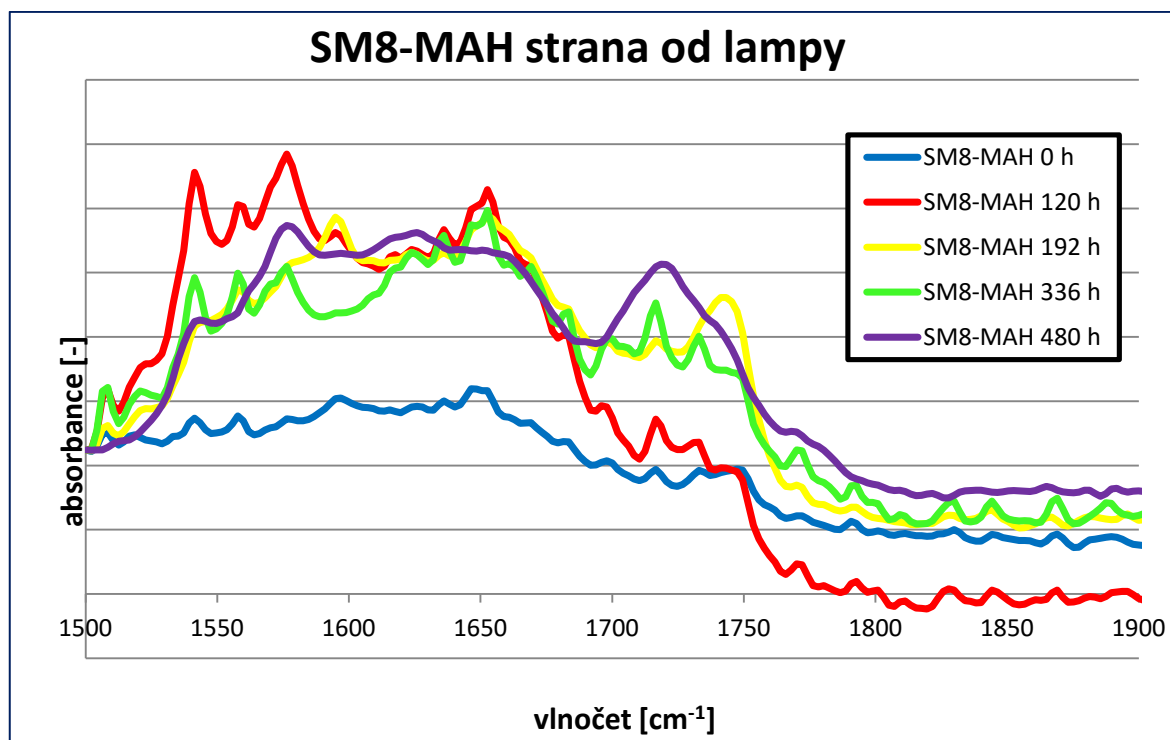
Obr. 40 Vývoj IR spekter vzorku SM8 v oblasti absorbance karbonylových skupin směrem k lampě



Obr. 41 Vývoj IR spekter vzorku SM8 v oblasti absorbance karbonylových skupin směrem od lampy



Obr. 42 Vývoj IR spekter vzorku SM8-MAH v oblasti absorbance karbonylových skupin směrem k lampě



Obr. 43 Vývoj IR spekter vzorku SM8-MAH v oblasti absorbance karbonylových skupin směrem od lampy

8 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE

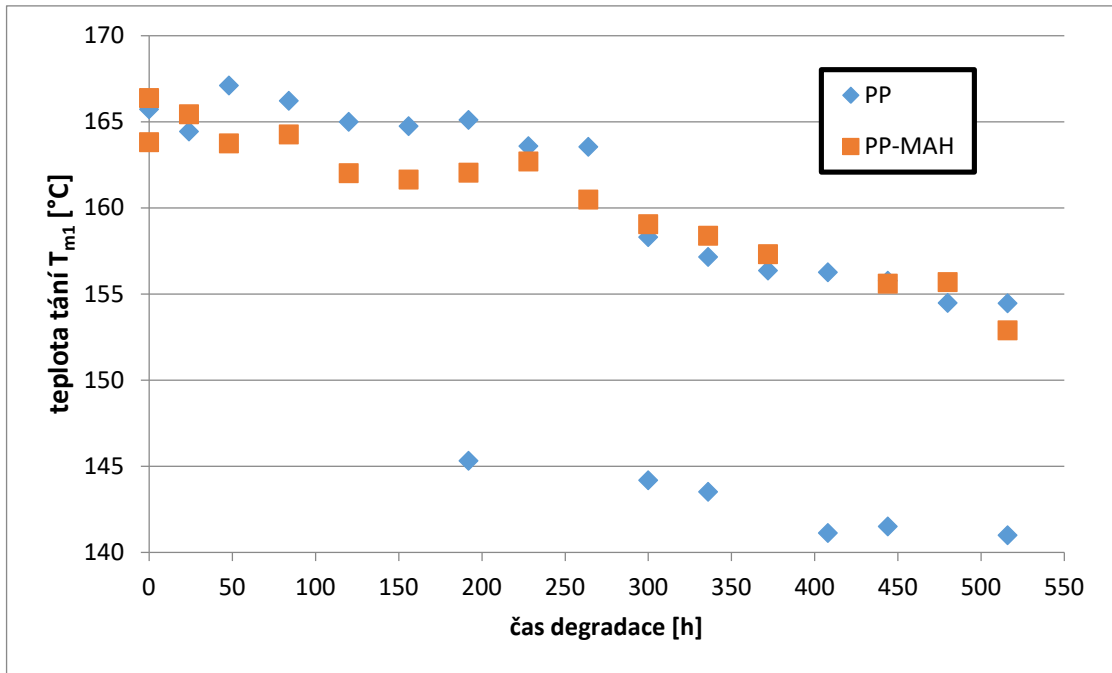
Pro charakterizaci prvního a druhého tání a krystalizace byla použita diferenciální skenovací kalorimetrie. Vyhodnocení dat probíhalo za pomoci Mettler Toledo STAR[®] Evaluation Software. Veškeré naměřené hodnoty teplot a tepel tání ($T_{m1,2}$, $\Delta H_{m1,2}$) a krystalizace (T_c , ΔH_c) v jednotlivých časech degradace jsou uvedeny v tabulce v samostatné příloze P IV této DP.

8.1 První tání

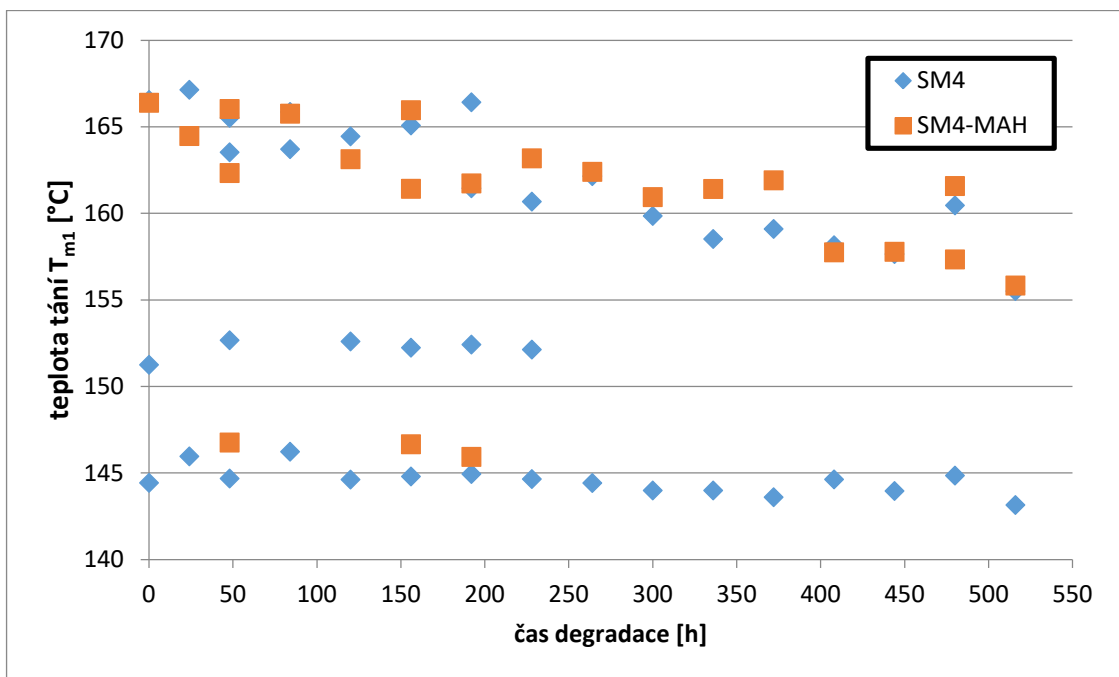
Na Obr. 44–46 je vyobrazena závislost teploty prvního tání T_{m1} na čase degradace. Za teplotu tání je považován vrchol endotermu tání. V některých případech byly pozorovány i endotermy s více vrcholy, bylo tedy vyhodnoceno více teplot tání. Směs SM4 vykazovala až čtyři teploty tání. Takto komplexní profil tání poukazuje na přítomnost více krystalických fází. Teplota prvního tání (T_{m1}) je před začátkem ozařování nejvyšší u materiálu SM4 (166,54 °C) a nejnižší u vzorku PP-MAH (163,81 °C).

Z grafu na Obr. 44 je jasně patrný postupný pokles teploty tání s časem UV ozařování pro směsi PP. U čistého PP se také po určitém čase degradace objevuje další pík tání a, což značí vícefázové složení vzorků. Z obrázku je také patrné, že kompatibilizovaná směs PP-MAH vykazuje jednodušší strukturu než čistý PP, po celou dobu ozařování je pozorován jen jeden vrchol endotermu tání. Pokles teploty tání s postupem fotodegradace je patrný u všech vzorků, avšak u směsi s SCG není tak strmý. Pokles se připisuje oxidačním reakcím probíhajícím na povrchu lamelárních záhybů. To způsobuje zvýšení povrchové volné energie krystalů, což má za následek snížení teploty tání (jak uvádí Thomason-Gibbs rovnice: teplota tání klesá s rostoucí povrchovou volnou energií a klesající tloušťkou lamel). [49]

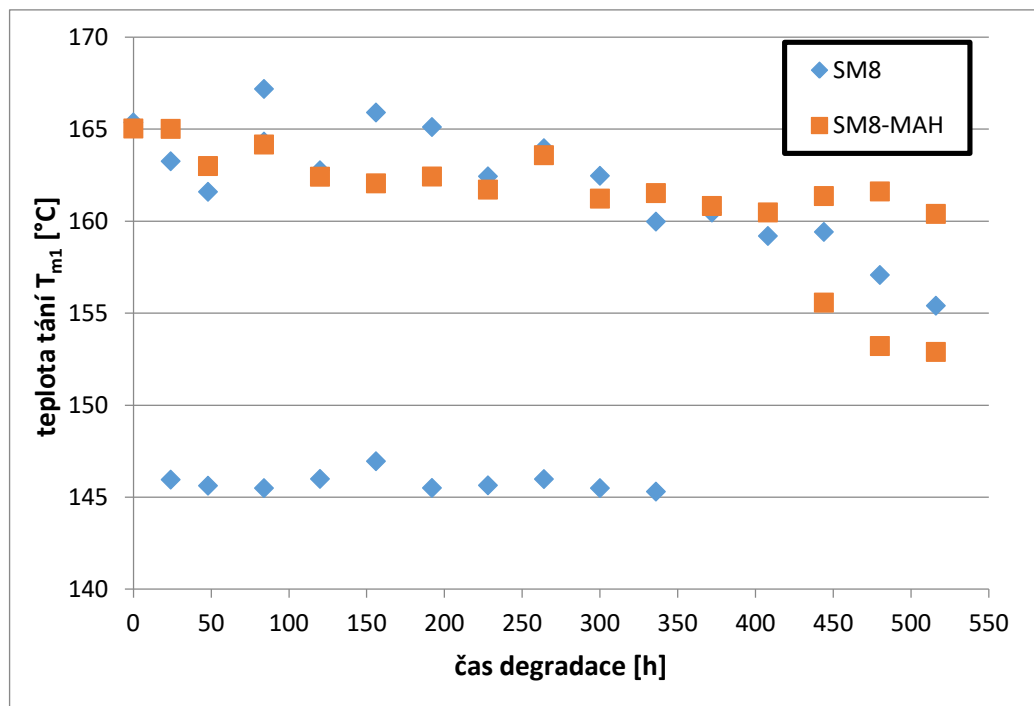
Z termogramů neozářených směsí bez kompatibilizátorů také vyplývá, že vzniká vedle běžné monoklinické α -fáze s teplotou tání kolem 165 °C také trigonální β -fáze s teplotou tání cca 150 °C. Kávová sedlina tak pravděpodobně částečně působí jako nukleační činidlo právě do této termodynamicky méně stabilní formy, a to zejména při nižší koncentraci. Přídavek kompatibilizátoru však tento efekt ruší.



Obr. 44 Vývoj teplot prvního tání PP a PP-MAH v průběhu fotodegradace



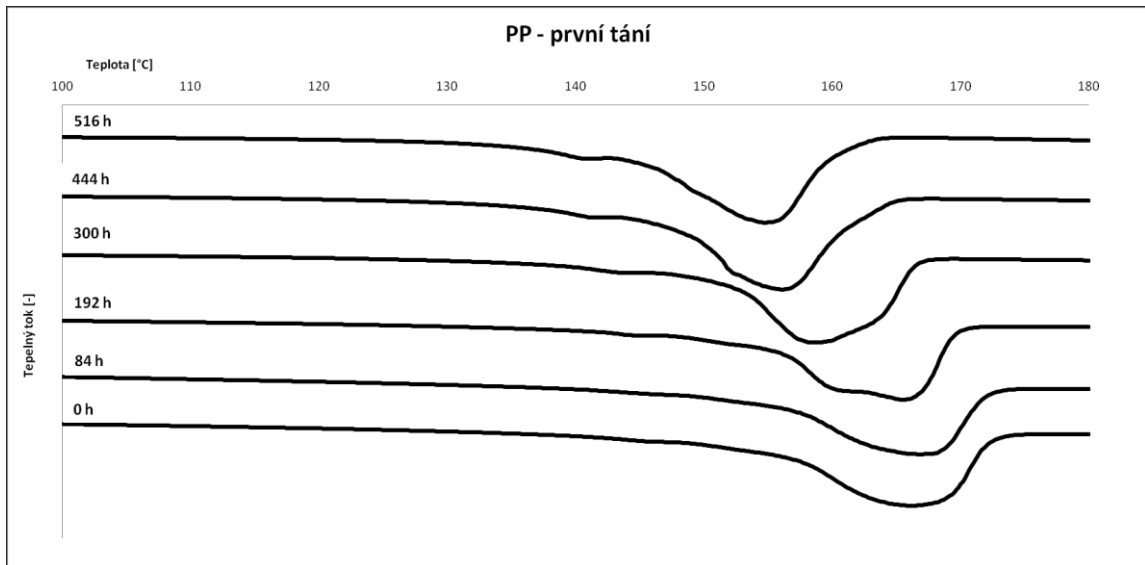
Obr. 45 Vývoj teplot prvního tání SM4 a SM4-MAH v průběhu fotodegradace



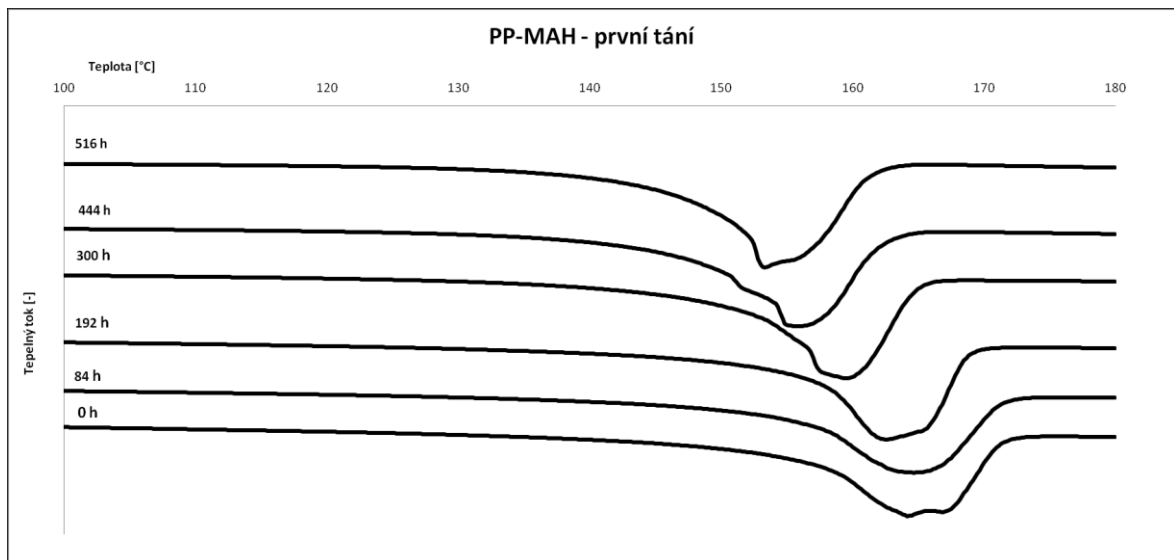
Obr. 46 Vývoj teplot prvního tání SM8 a SM8-MAH v průběhu fotodegradace

Výsledné termogramy prvního tání ve vybraných časech UV-expozice (Obr. 47–52) zobrazují informace o změnách teploty prvního tání T_{m1} [°C] a o spotřebovaném teple tání (plocha pod píkem) ΔH_{m1} [J/g] během fotodegradace. Teplota tání klesla u vzorku PP-MAH po 516 h ozařování o 13,48 °C, naopak u vzorku SM8-MAH pouze o 4,64 °C. V počátečních fázích ozařování dochází téměř u všech vzorků (kromě PP-MAH) k mírnému nárůstu T_{m1} . Tento nárůst může být spojen s procesem chemi-krystalizace [5]. Změna nastává v rozmezí 84–120 hodin ozařování, kdy už T_{m1} postupně klesala. V průběhu ozařování dochází k postupnému posuvu endotermů k nižším teplotám u všech vzorků, vytváření různých ramen a dalších píků a zvětšování plochy pod píky, tedy tepel tání ΔH_{m1} , což koresponduje s růstem krystalinity (viz Obr. č. 84 a 85 v kapitole 9 Širokouhlá rentgenová difrakce). Zjištěné hodnoty tepel tání ΔH_{m1} jsou uvedeny v samostatné příloze P IV. Nicméně teplo tání nemá úplně vypovídací schopnost vzhledem k možným rekrystalizačním procesům v průběhu ohřevu. Pokles teploty tání je způsoben narušením povrchu krystalů, a to má za následek snížení jejich termodynamické stability. Na termogramech jsou v pokročilé fázi degradace viditelné až čtyři píky. Jedná se o píky odpovídající tání α -fáze (kolem 160 až 170 °C) s různým stupněm uspořádání (α_1 -fáze a α_2 -fáze) [50], u směsi SM4 a SM8 se také vyskytuje β -fáze (kolem 150 °C) a třetí pík s T_m kolem 140 °C může odpovídat γ -fázi či silně zdegradovaným krystalům α -fáze. Tento pík byl výrazný zejména u směsi s SCG (nejvíce u SM4) a i u čistého PP.

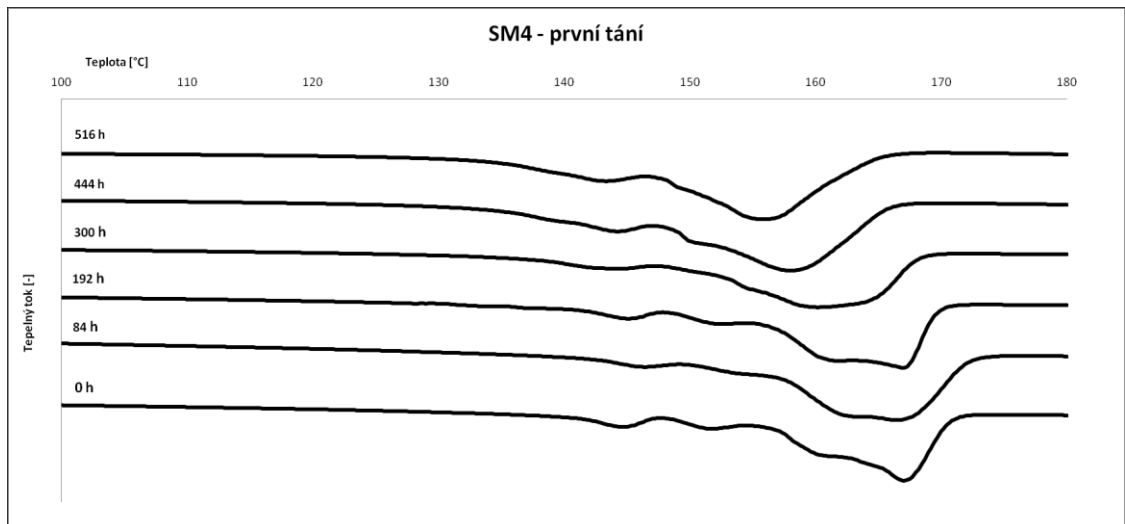
U směsí s kompatibilizátorem MAH se téměř nevyskytuje. Je však nutné zmínit, že v průběhu ohřevu mohlo docházet k různým rekrystalizačním procesům, které mají na průběh křivky tání značný vliv. Lepší představu o polymorfním složení poskytuje WAXS analýza.



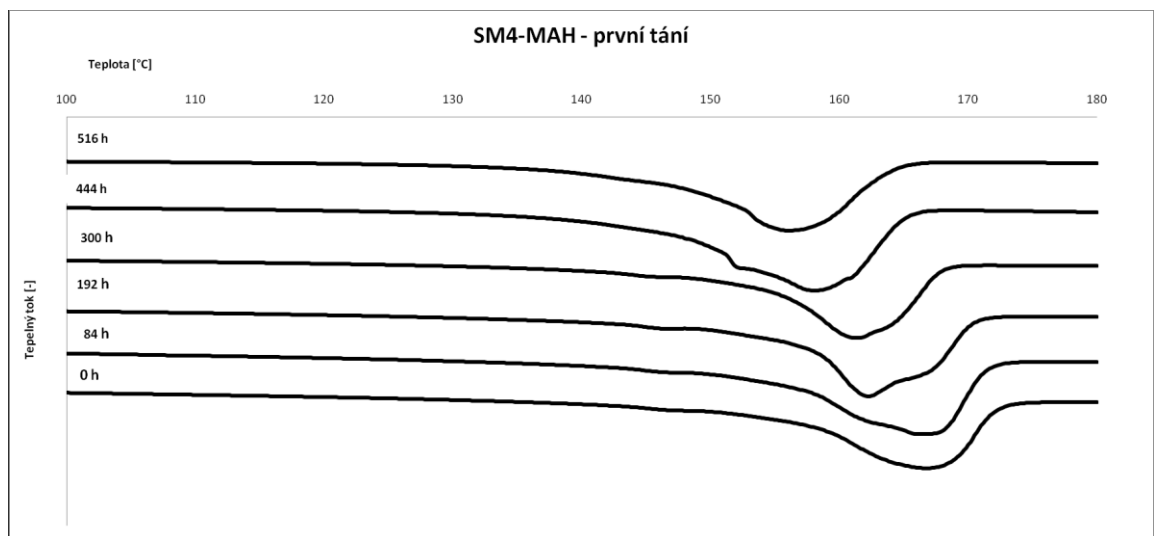
Obr. 47 Vývoj termogramů prvního tání materiálu PP během fotodegradace



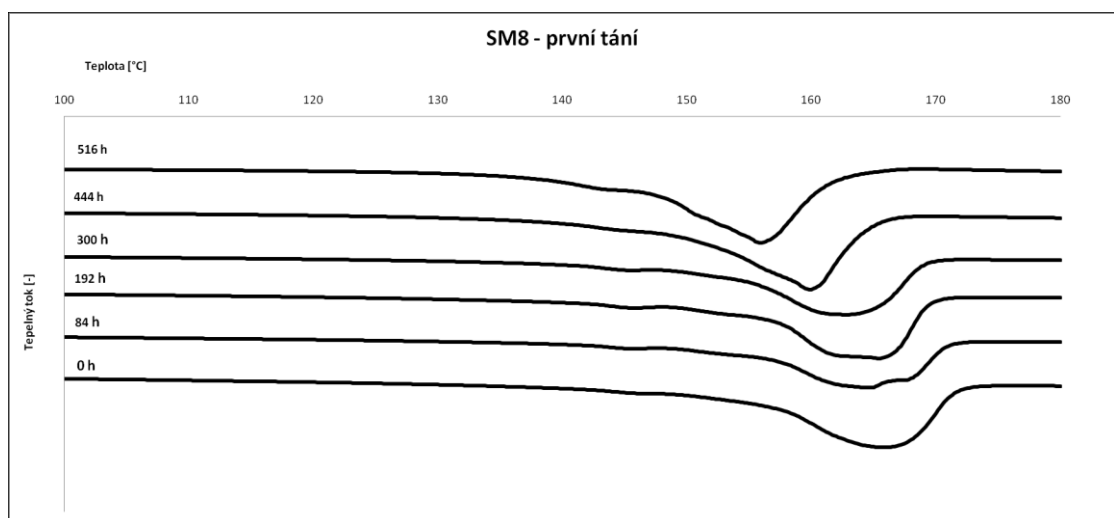
Obr. 48 Vývoj termogramů prvního tání materiálu PP-MAH během fotodegradace



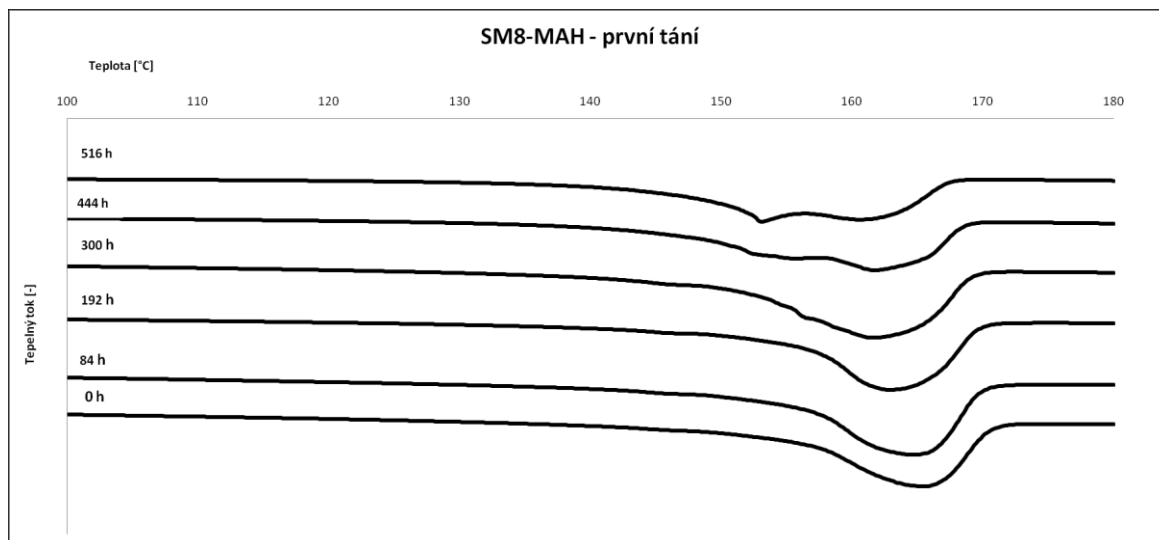
Obr. 49 Vývoj termogramů prvního tání materiálu SM4 během fotodegradace



Obr. 50 Vývoj termogramů prvního tání materiálu SM4-MAH během fotodegradace



Obr. 51 Vývoj termogramů prvního tání materiálu SM8 během fotodegradace



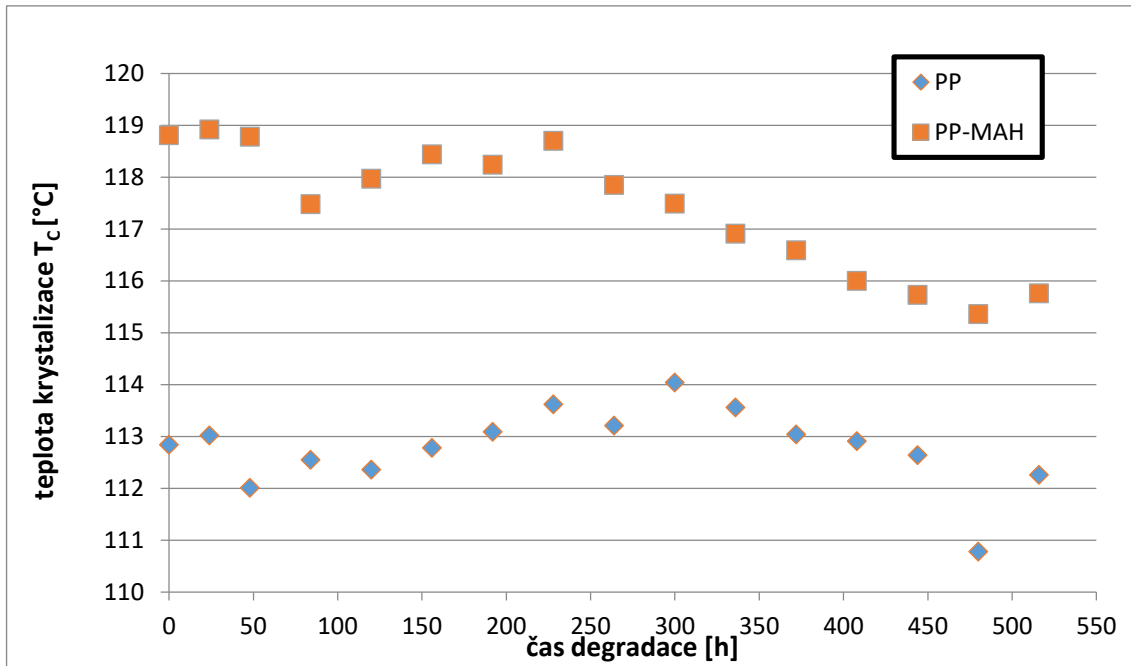
Obr. 52 Vývoj termogramů prvního tání materiálu SM8-MAH během fotodegradace

8.2 Krystalizace

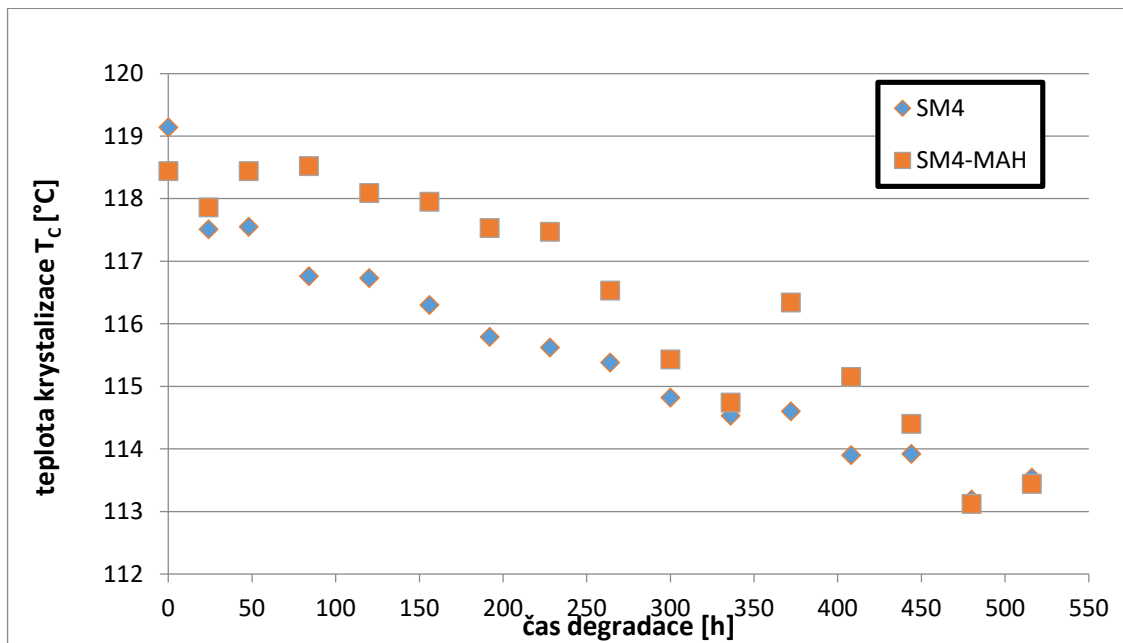
Krystalizační termogramy poskytly data o teplotě krystalizace a o krystalizačním teple (ΔH_c) během degradace. Teplotu krystalizace (T_c) určuje maximum krystalizačního píku.

Obr. 53–55 graficky zobrazují vývoj teploty krystalizace vzorků během fotodegradace. Ze zjištěných hodnot vyplývá, že před zahájením degradace v čase 0 h měl nejvyšší T_c vzorek SM4 (119,14 °C) a nejnižší vzorek PP (112,84 °C). Částice kávové sedliny SCG v PP tedy zjevně působí jako heterogenní nukleační zárodky. Přídavek nukleačních činidel do materiálu totiž obecně vede ke zvýšení teploty krystalizace. Ke zvýšení teploty krystalizace vede také přídavek kompatibilizátoru, a to u čistého PP i u směsí. Nejvýraznější rozdíl je však u čistých PP, kdy T_c vykazuje před počátkem ozařování rozdíl 5,97 °C.

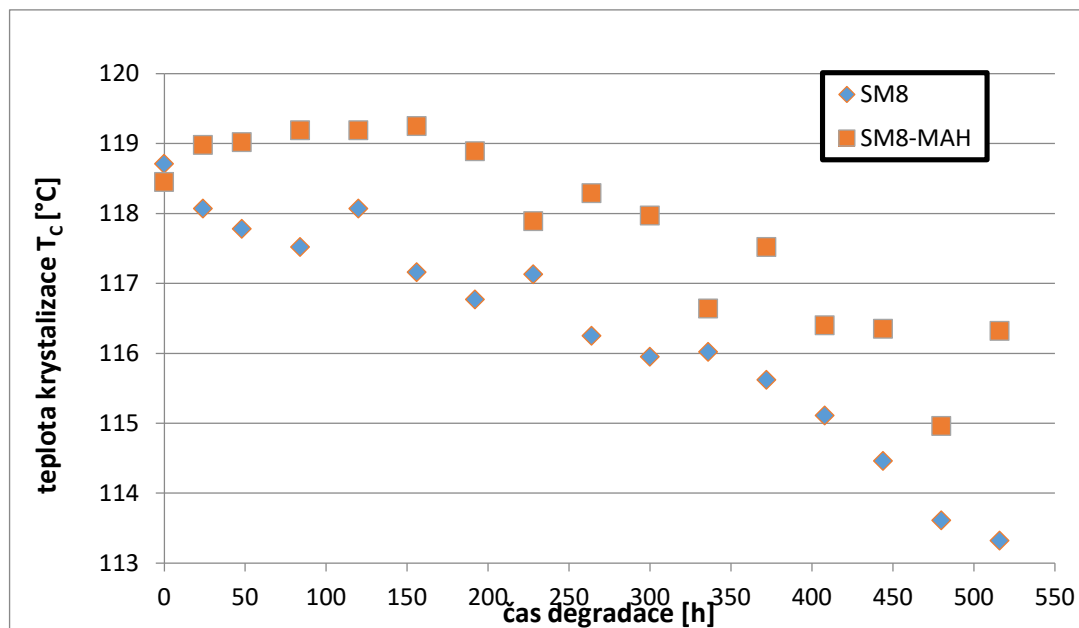
Kompatibilizace MAH vzorků s přítomností SCG teplotu krystalizace ovlivňuje značně méně (průměrně za celou dobu ozařování o 0,89 u SM4 a o 1,49 °C u SM8). Veškeré naměřené teploty krystalizace jsou v samostatné tabulce v příloze P IV této diplomové práce.



Obr. 53 Vývoj teplot krystalizace PP a PP-MAH v průběhu fotodegradace



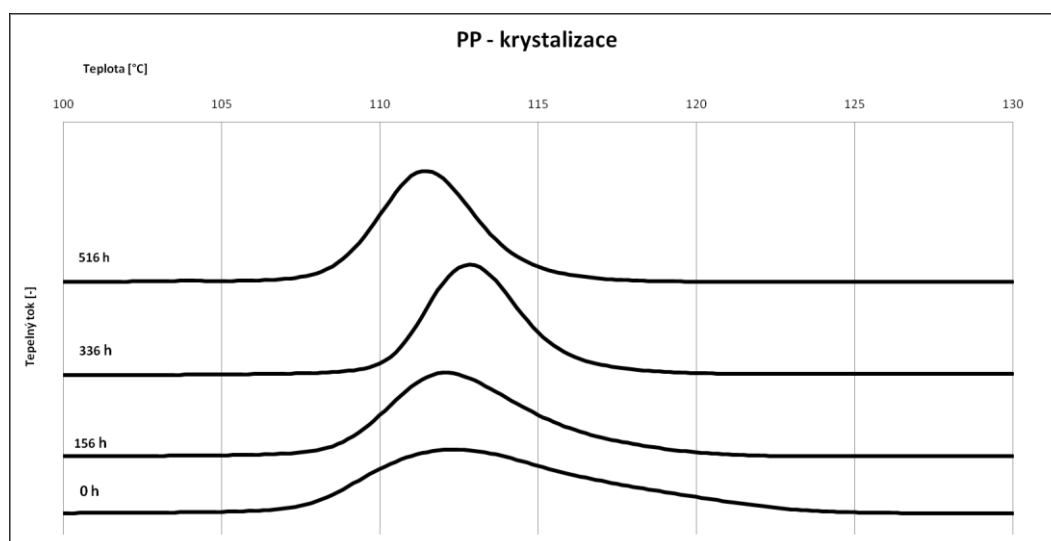
Obr. 54 Vývoj teplot krystalizace SM4 a SM4-MAH v průběhu fotodegradace



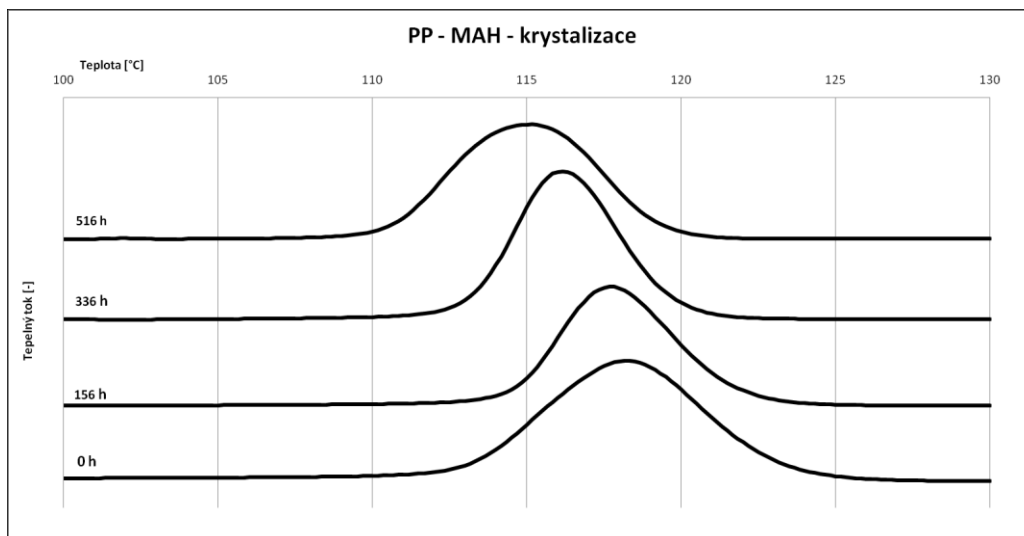
Obr. 55 Vývoj teplot krystalizace SM8 a SM8-MAH v průběhu fotodegradace

Na Obr. 56–61 jsou znázorněny exotermie krystalizace všech vzorků ve vybraných časech UV expozice a je jasně vidět, že s délkou ozařování docházelo k posouvání exotermů k nižším teplotám krystalizace (viz také pokles teplot krystalizace na Obr. 53–55). Tento pokles není tak zřetelný v případě čistého PP, u směsí je však zřejmý.

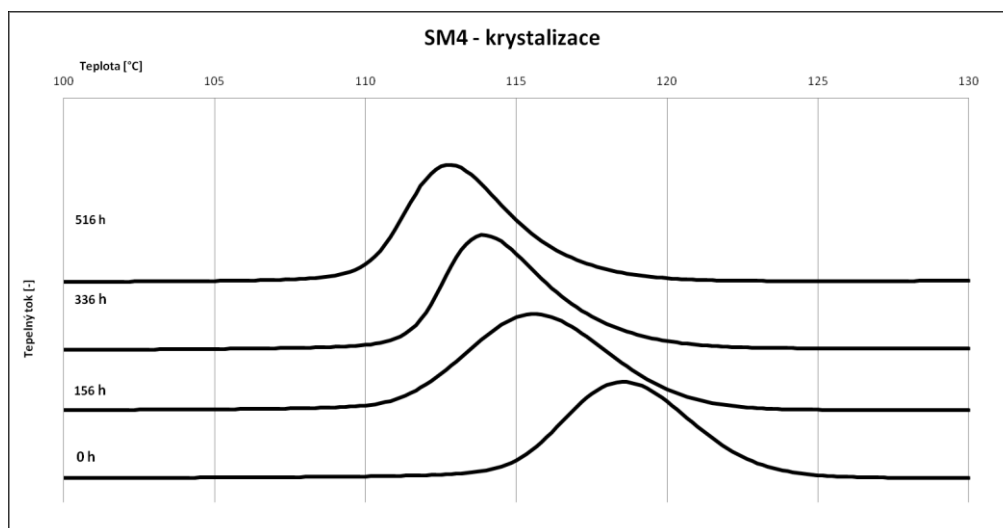
Teplota krystalizace směsí postupně klesá až k hodnotě cca 113 °C, což je teplota krystalizace čistého PP, tedy bez heterogenní nukleace. Zdá se tak, že SCG postupně během UV ozařování ztrácí svou schopnost heterogenní nukleace. Důvodem poklesu T_c může také být postupné začleňování nepravidelností do makromolekulárních řetězců vlivem UV-záření, což je nepochybně případ čistého PP.



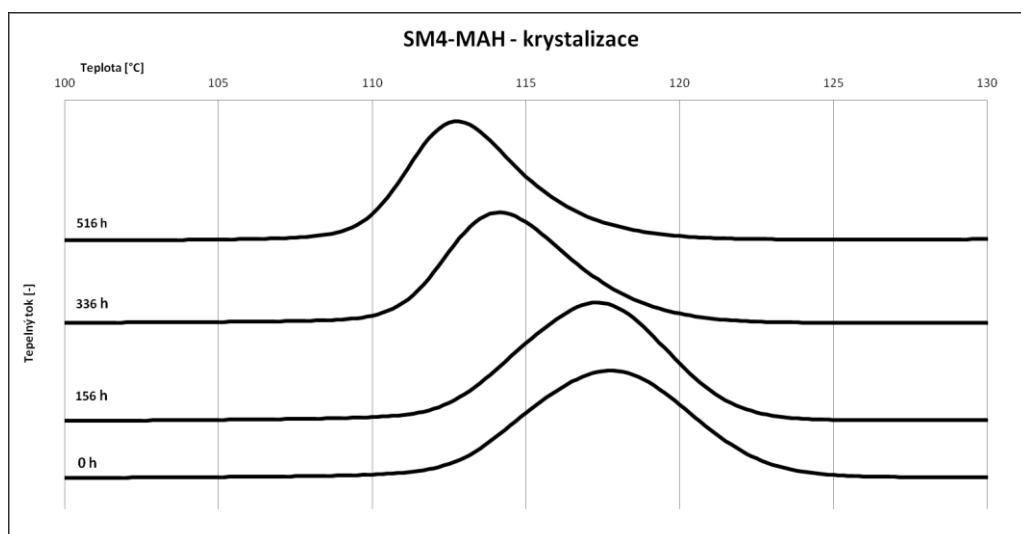
Obr. 56 Vývoj termogramů krystalizace materiálu PP během fotodegradace



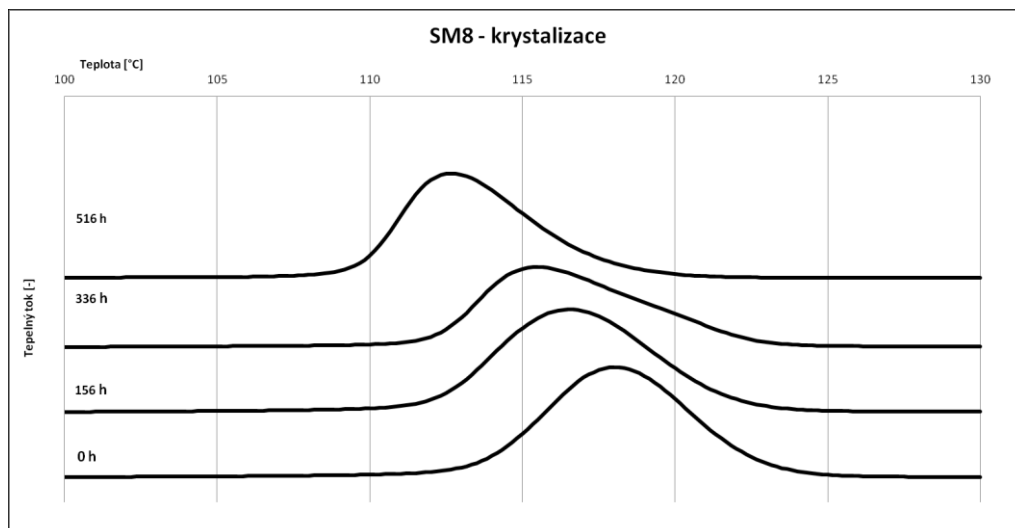
Obr. 57 Vývoj termogramů krystalizace materiálu PP-MAH během fotodegradace



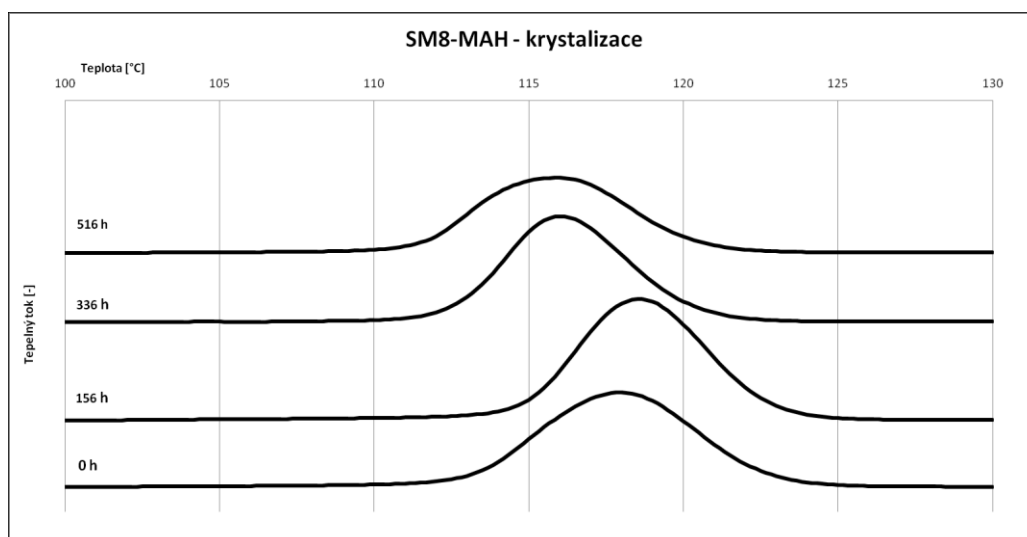
Obr. 58 Vývoj termogramů krystalizace materiálu SM4 během fotodegradace



Obr. 59 Vývoj termogramů krystalizace materiálu SM4-MAH během fotodegradace



Obr. 60 Vývoj termogramů krystalizace materiálu SM8 během fotodegradace



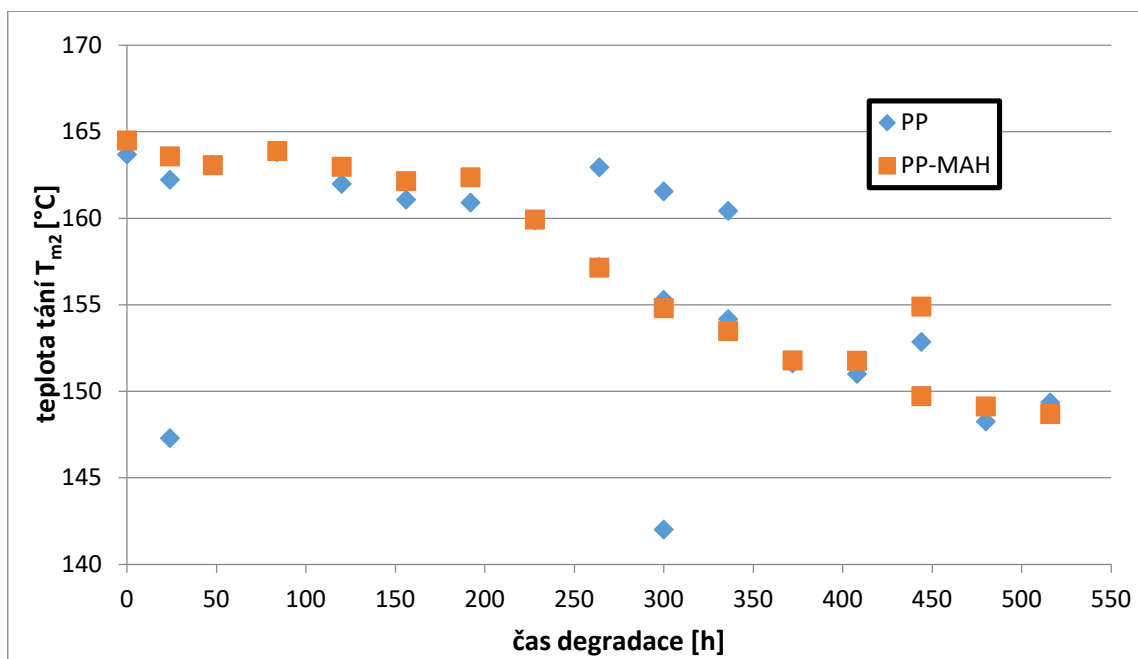
Obr. 61 Vývoj termogramů krystalizace materiálu SM8-MAH během fotodegradace

8.3 Druhé tání

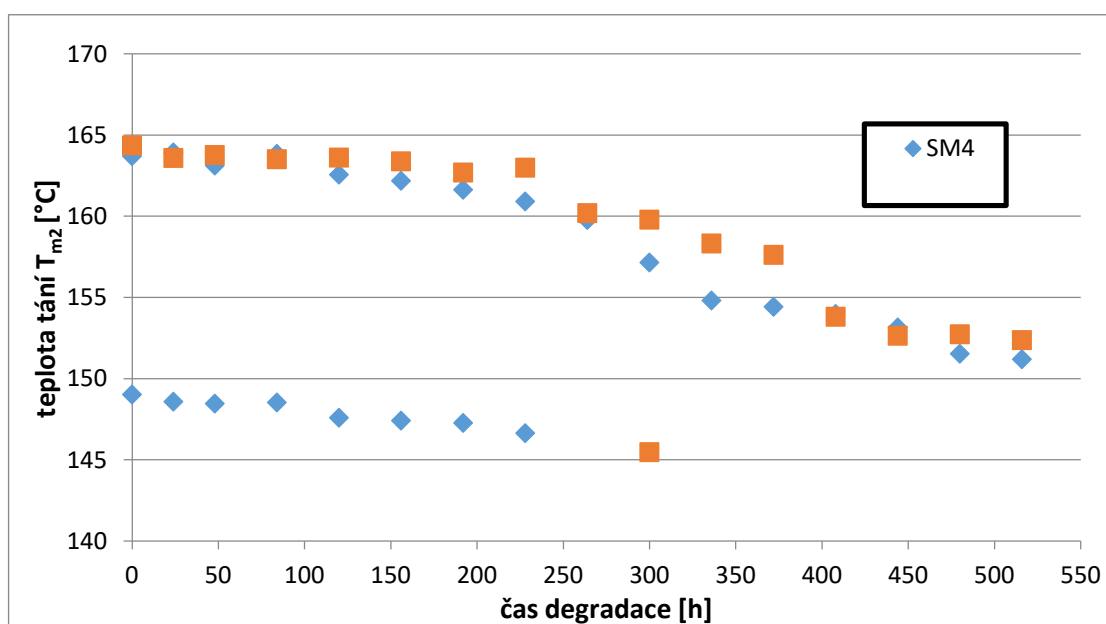
Na Obr. 62–64 je vyobrazena závislost teploty druhého tání T_{m2} na čase degradace. U některých vzorků bylo pozorováno několik vrcholů endotermu tání, tak jako v případě prvního skenu. V některých případech byly změřeny až tři hodnoty teploty tání a nejvíce hodnot měl čistý PP (142,01, 155,28 a 161,55 °C v čase 300 h). Toto značí přítomnost vícefázového složení vzorku po rekrystalizaci. Teplota druhého tání (T_{m2}) je před začátkem ozařování nejvyšší u materiálu SM8 (164,95 °C) a nejnižší u vzorku PP (163,68 °C).

Z grafů na Obr. 62 je jasně patrný postupný pokles teplot tání PP a PP-MAH. U čistého PP se objevuje více píků tání a s nimi více teplot tání, což značí vícefázové složení vzorků. Z obrázku je také patrné, že kompatibilizovaná směs PP-MAH má v průběhu degradace

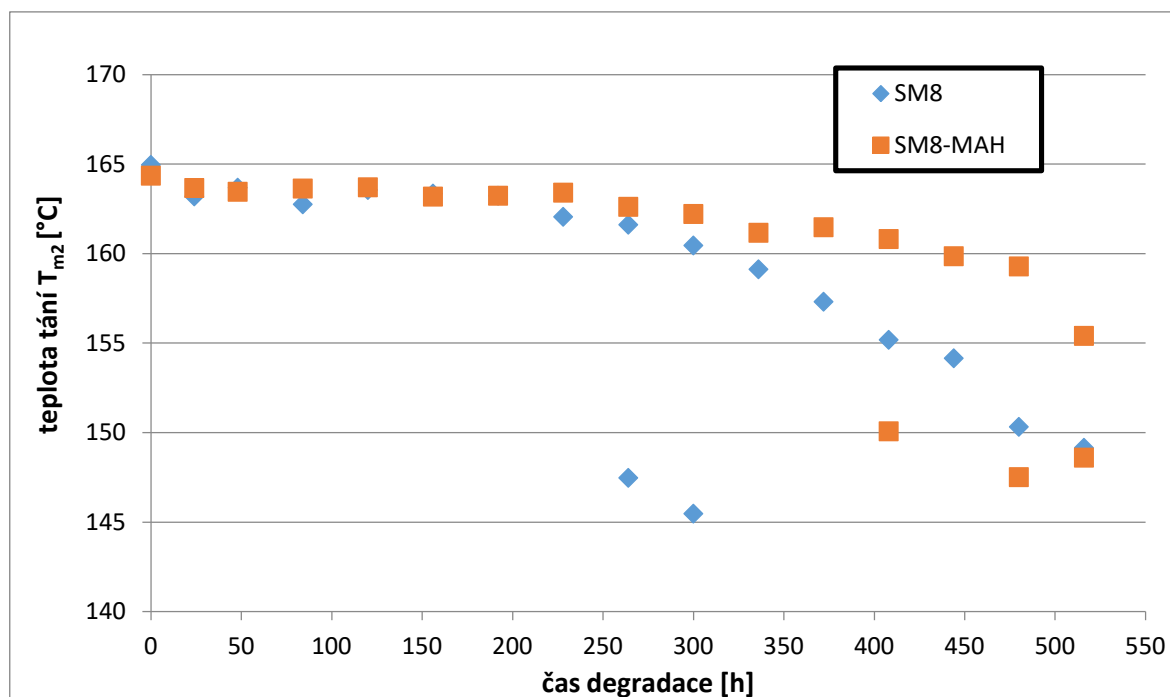
jednodušší strukturu než čistý PP. Pokles teploty tání s postupem fotodegradace je patrný u všech vzorků, avšak u směsí s SCG není tak strmý. Dále lze pozorovat, že v delších časech ozařování SM4 postupně zaniká tendence tvořit β -fázi, na rozdíl od prvního skenu (Obr. 45). SCG tedy postupně ztrácí schopnost heterogenního nukleačního činidla s částečnou specificitou do β -fáze, jak bylo pozorováno i u procesu krystalizace (pokles T_c až na hodnotu homogenně krystalizovaného čistého PP, Obr. 54).



Obr. 62 Vývoj teplot druhého tání směsí PP a PP-MAH v průběhu fotodegradace



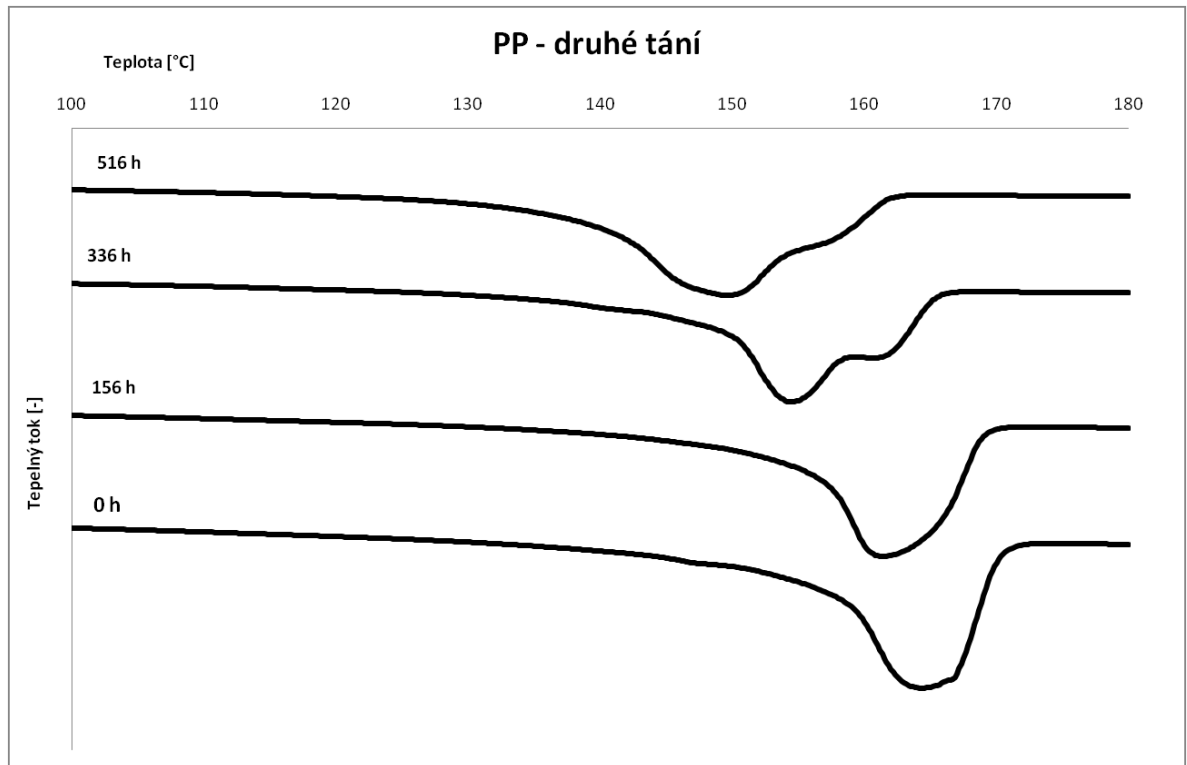
Obr. 63 Vývoj teplot druhého tání směsí SM4 a SM4-MAH v průběhu fotodegradace



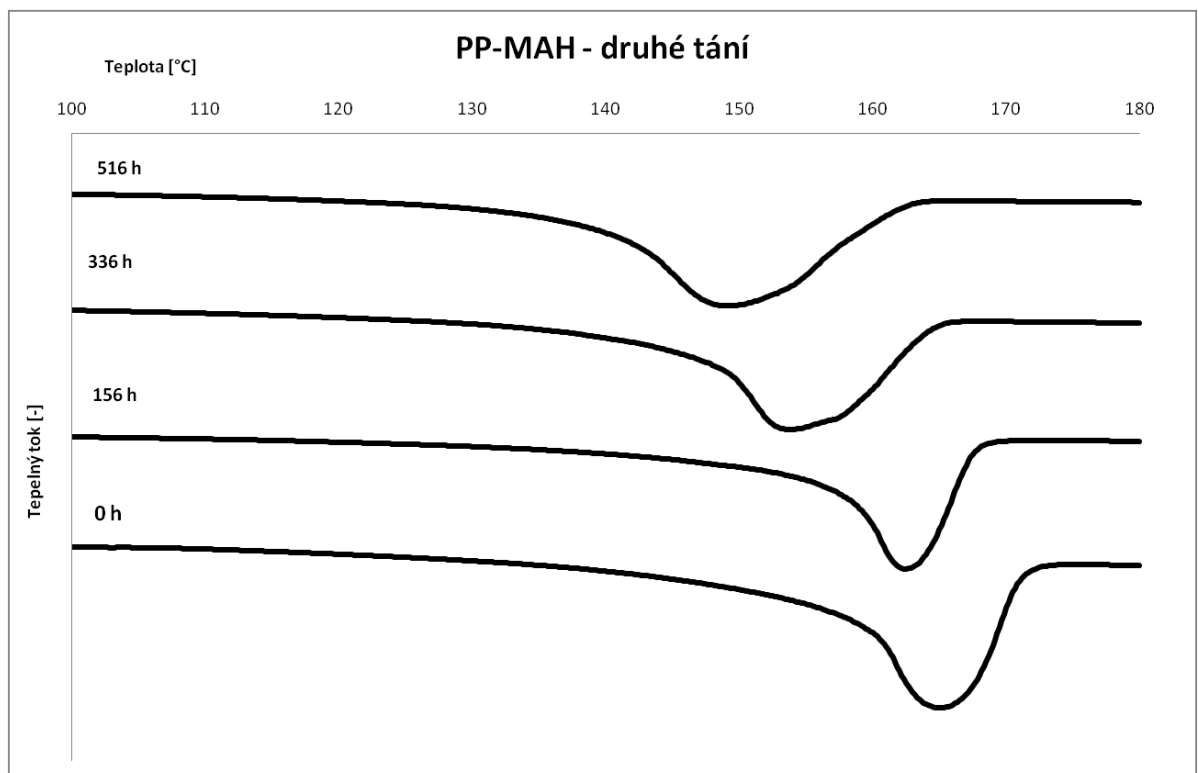
Obr. 64 Vývoj teplot druhého tání směsí SM8 a SM8-MAH v průběhu fotodegradace

Výsledné termogramy druhého tání ve vybraných časech UV-expozice jsou uvedeny na Obr. 65–70.

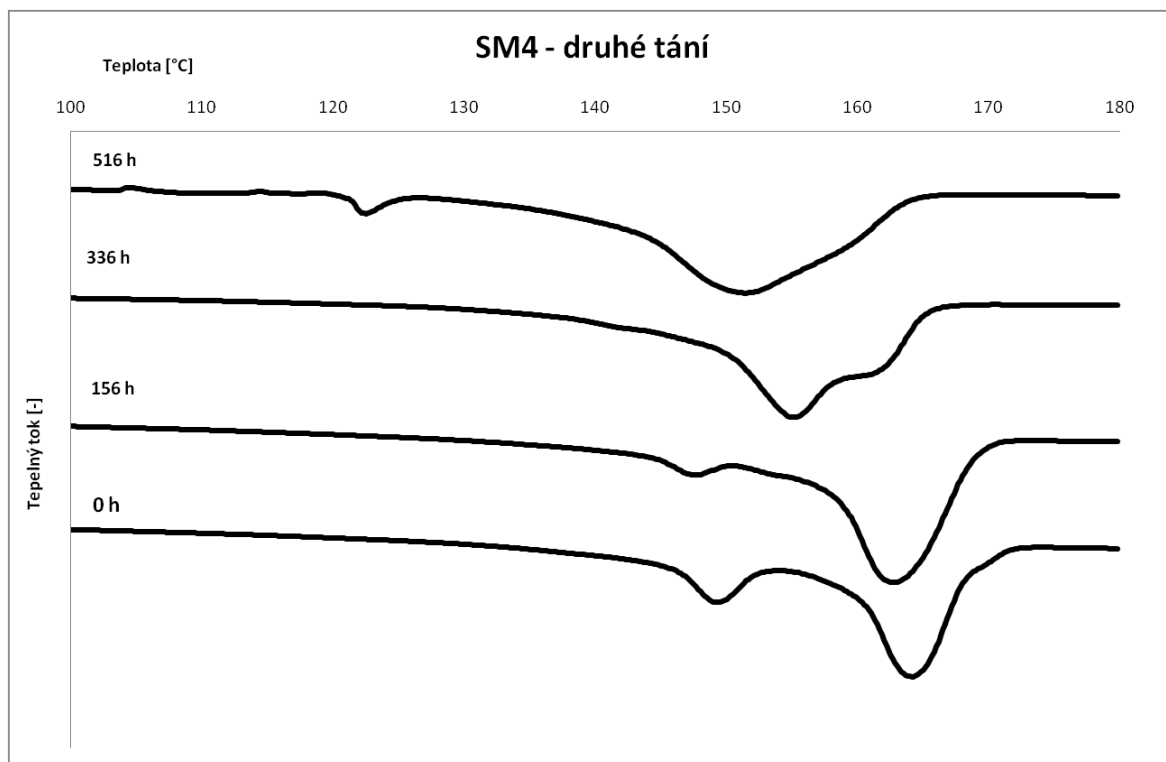
Teplota tání klesla u vzorku PP-MAH po 516 h ozařování o 15,81 °C, naopak u vzorku SM8-MAH pouze o 8,95 °C. V počátečních fázích ozařování dochází téměř u všech vzorků (kromě PP-MAH, SM8 a SM8-MAH) k mírnému nárůstu T_{m2} . Tento nárůst může být spojen s procesem chemi-krystalizace [5]. Změna nastává v rozmezí 84–120 hodin ozařování, kdy už T_{m2} postupně klesala u všech vzorků. V průběhu ozařování dochází k postupnému posuvu endotermů k nižším teplotám u všech vzorků, vytváření různých ramen a dalších píků. Zjištěné hodnoty tepel tání ΔH_{m2} jsou zobrazeny v příloze P IV. Pokles teploty tání je způsoben chemickou degradací PP řetězců, které obsahují řadu nepravidlostí podobě karbonylových produktů a také snížením molární hmotnosti v důsledku štěpení. Na termogramech jsou v pokročilé fázi degradace viditelné tři píky, které souvisí s táním jednotlivých krystalických fází α_1 -, α_2 -, β - a γ -fází v různém poměru..



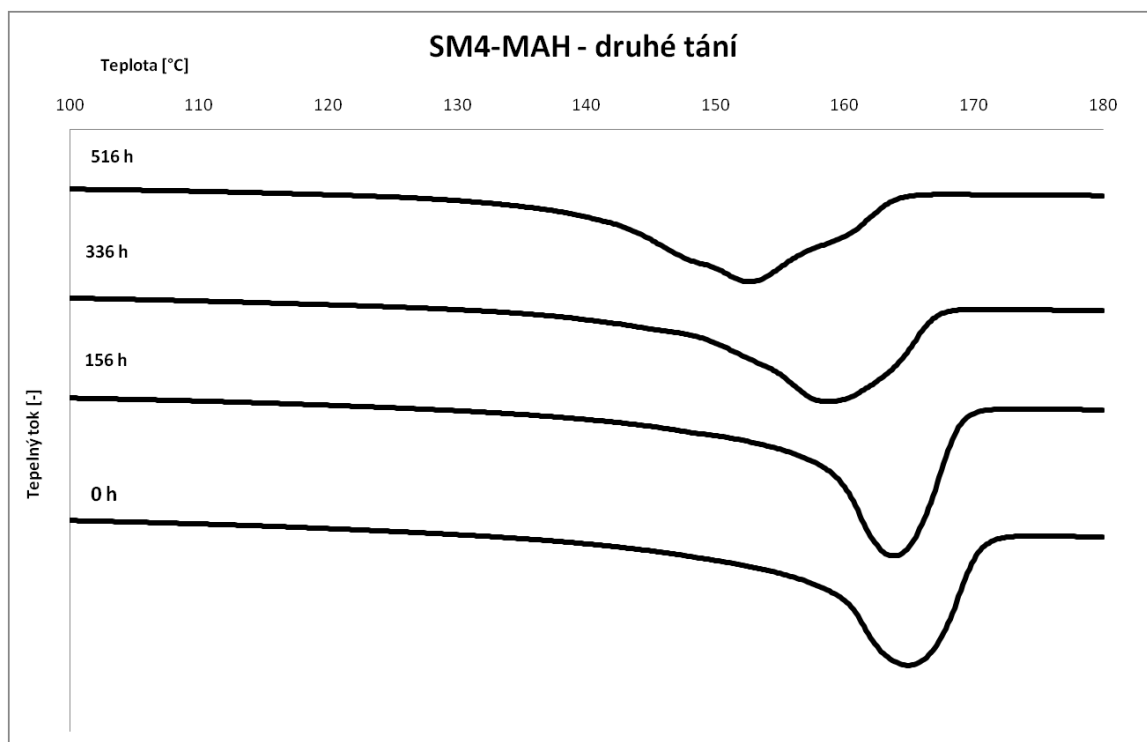
Obr. 65 Vývoj termogramů druhého tání materiálu PP během fotodegradace



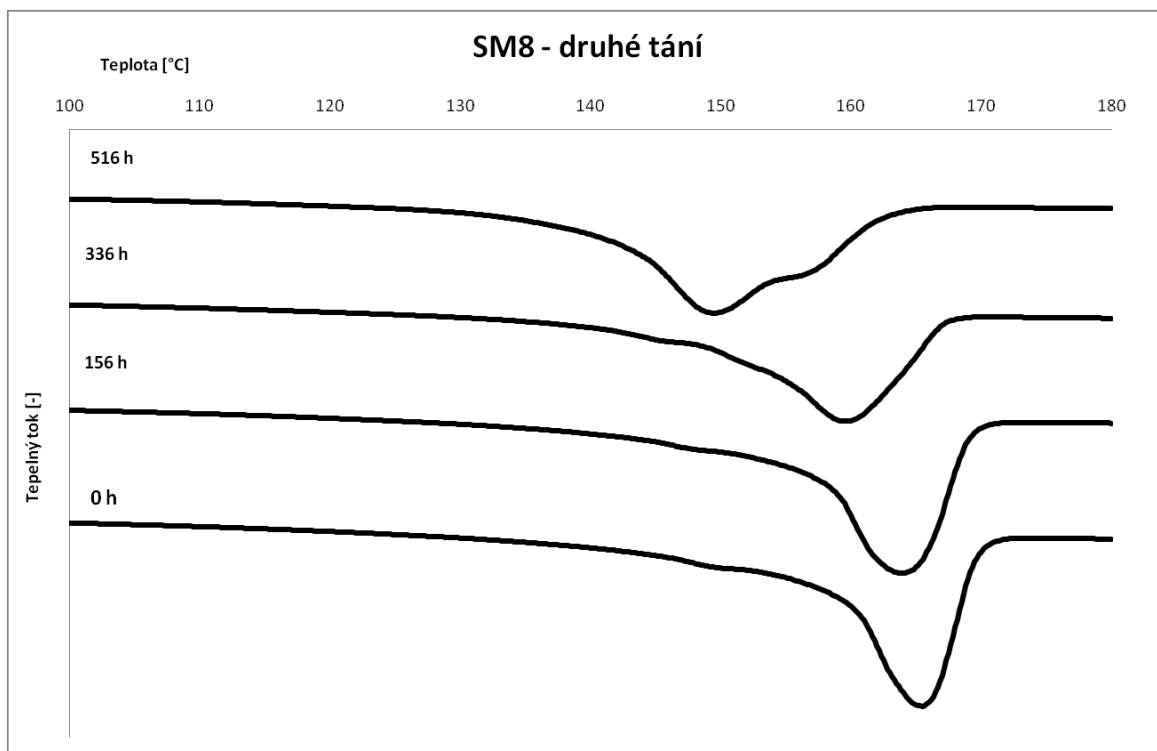
Obr. 66 Vývoj termogramů druhého tání materiálu PP-MAH během fotodegradace



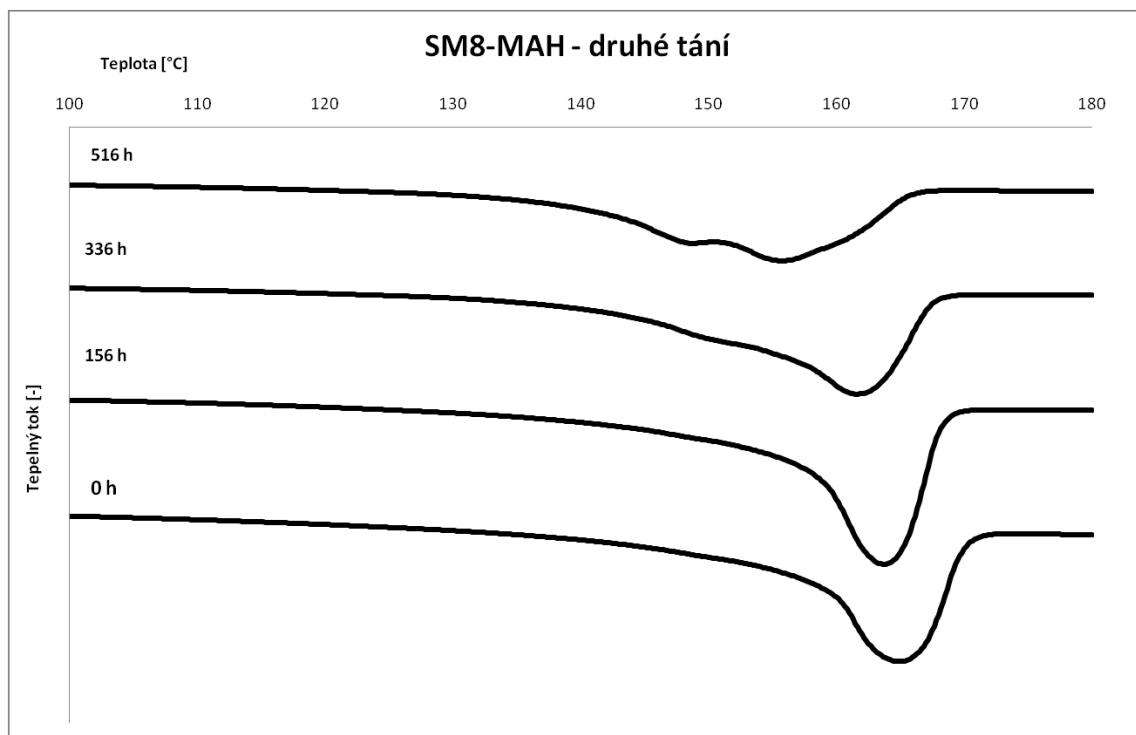
Obr. 67 Vývoj termogramů druhého tání materiálu SM4 během fotodegradace



Obr. 68 Vývoj termogramů druhého tání materiálu SM4-MAH během fotodegradace



Obr. 69 Vývoj termogramů druhého tání materiálu SM8 během fotodegradace



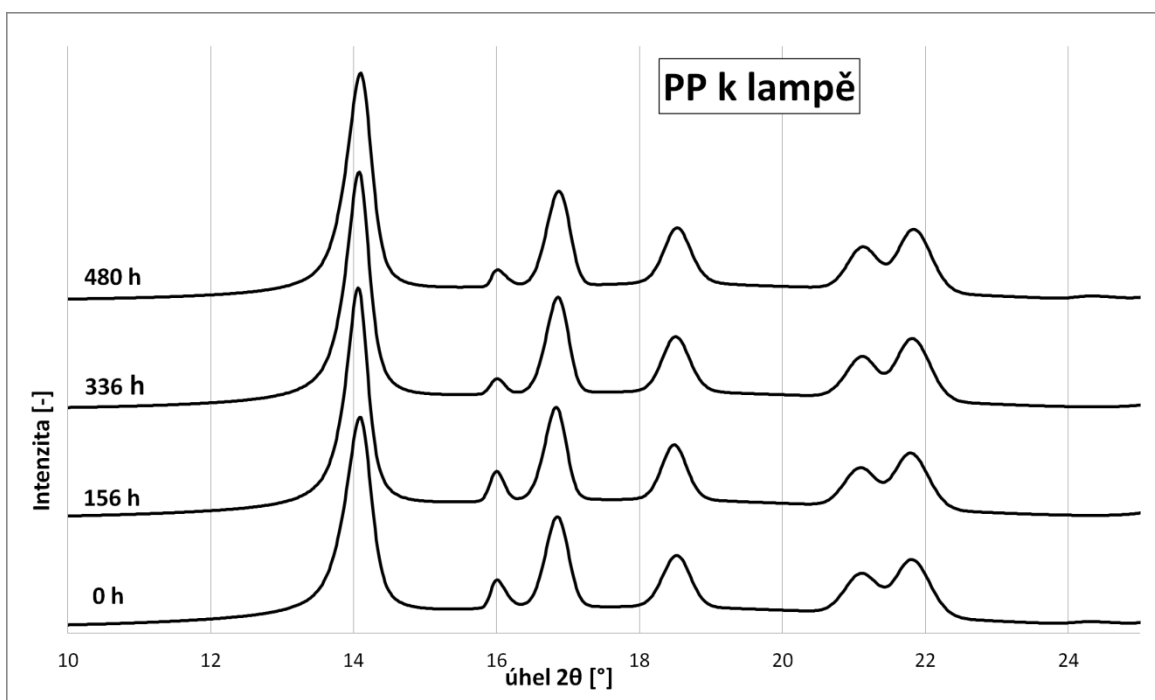
Obr. 70 Vývoj termogramů druhého tání materiálu SM8-MAH během fotodegradace

9 ŠIROKOÚHLÁ RENTGENOVÁ DIFRAKCE

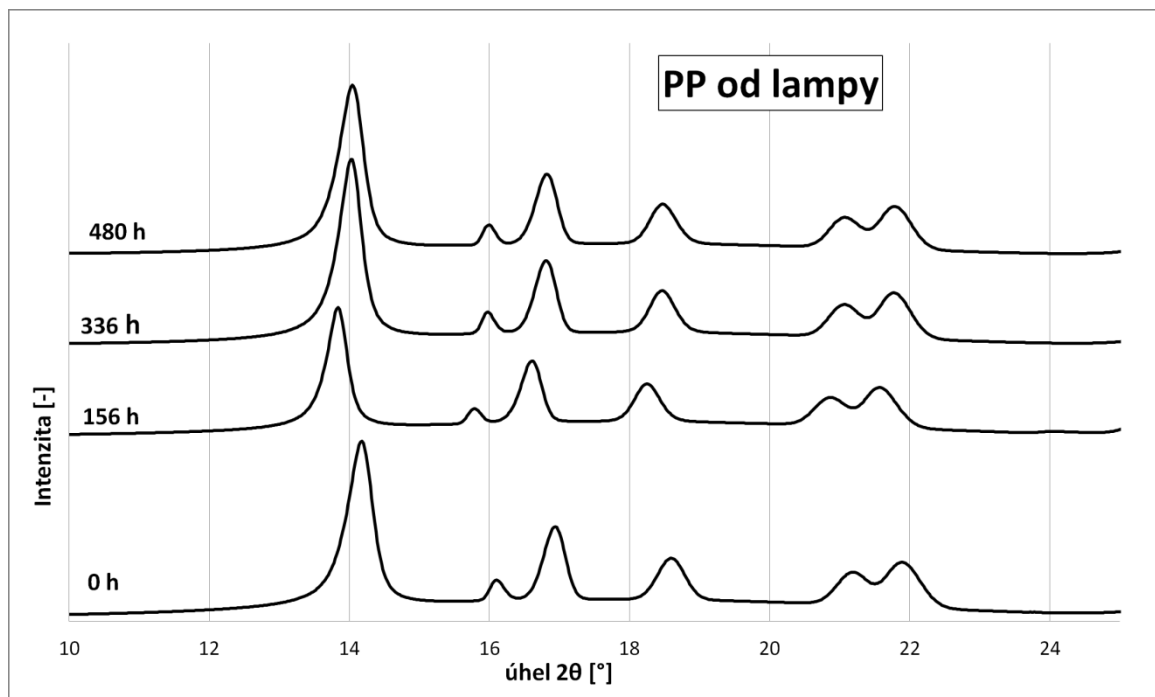
Na Obr. 71–82 jsou znázorněny rentgenogramy zkoumaných vzorků ve vybraných časech ozařování. Měření probíhalo ve všech daných časových intervalech, ale kvůli přehlednosti nejsou v grafech zobrazena všechna měření.

Ve všech difraktogramech jsou vidět typické reflexe pro monoklinickou α -fázi při $2\theta = 14,20^\circ$; $17,0^\circ$ a $18,80^\circ$. U všech vzorků (kromě PP-MAH Obr. 73 a 74) je zřetelný difrakční pík při $2\theta = 16,20^\circ$, který odpovídá trigonální β -fázi. Vzorek SM4 se vyznačuje vyšší intenzitou β -píku v porovnání se všemi ostatními. Bylo zjištěno, že obsahuje nejvyšší obsah β -fáze, a to kolem 30 %. Slabý β -pík (do 4 %) je pozorován i u vzorků PP, SM4-MAH, SM8-MAH (Obr. 71, 72, 77, 78, 81 a 82) a silnější kolem 10 % u vzorku SM8 (Obr. 79 a 80). Vzorek PP-MAH vykazoval při všech měřeních 0 % β -fáze. Ortorombická γ -fáze, která je typická reflexí při $2\theta = 20,05^\circ$, nebyla detekována v žádném ze vzorků. Nicméně se potvrzuje, že SCG má částečný účinek β -nukleačního činidla, zejména v nižší koncentraci a bez přídavku kompatibilizátoru.

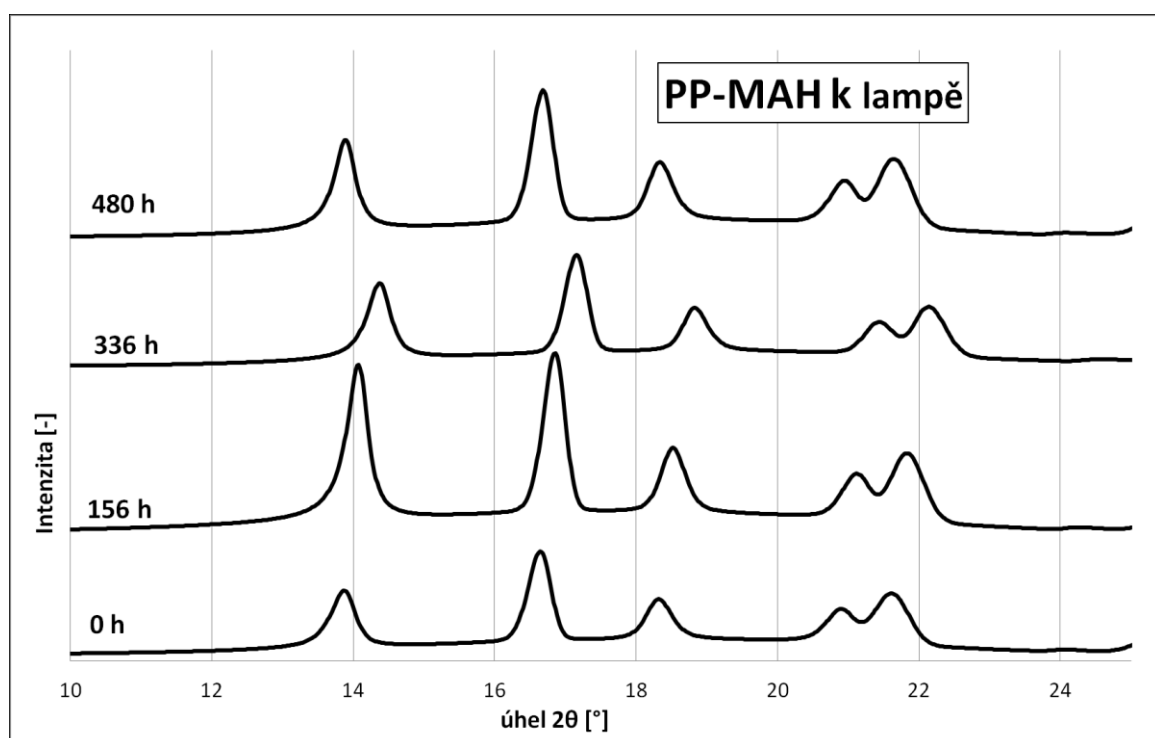
U difraktogramů lze pozorovat monotónní vývoj, tzn. že se vzrůstajícím časem expozice UV záření nemá žádný vliv na nějaké zásadní změny pozic a tvarů píků. Dochází pouze k drobnému posunu píků v ose x, což může být přisouzeno nepřesnostem při měření.



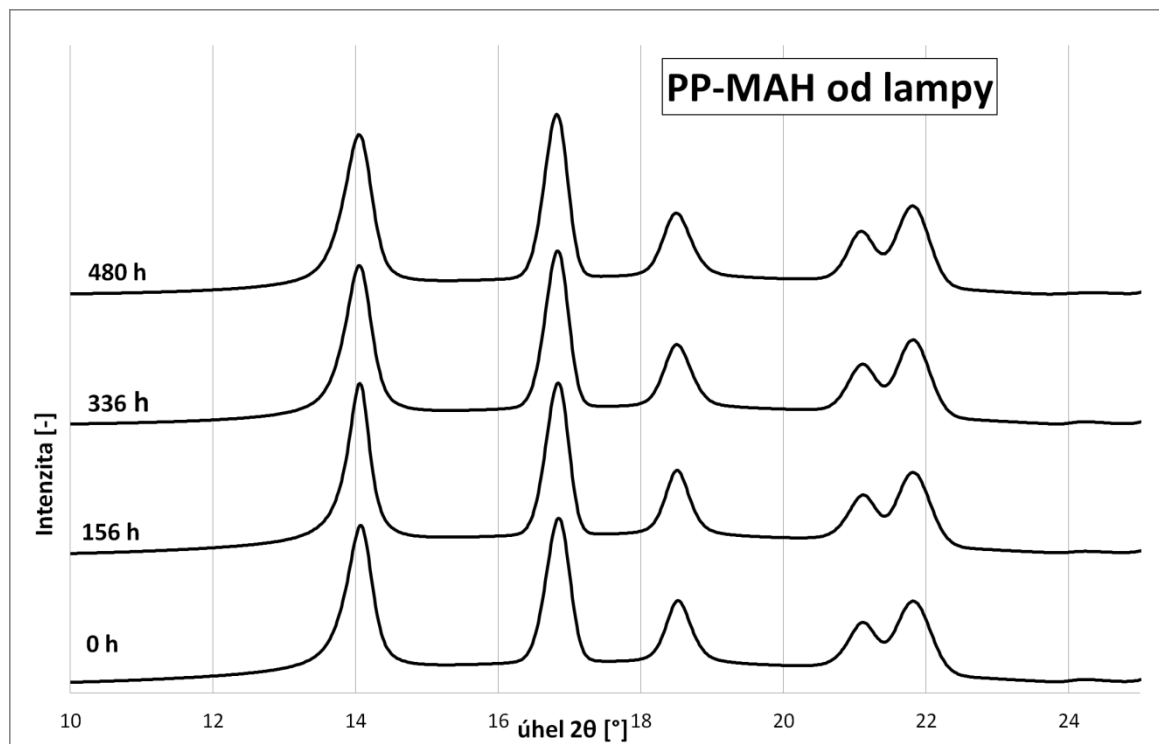
Obr. 71 Vývoj rentgenogramů vzorku PP směrem k lampě během fotodegradace



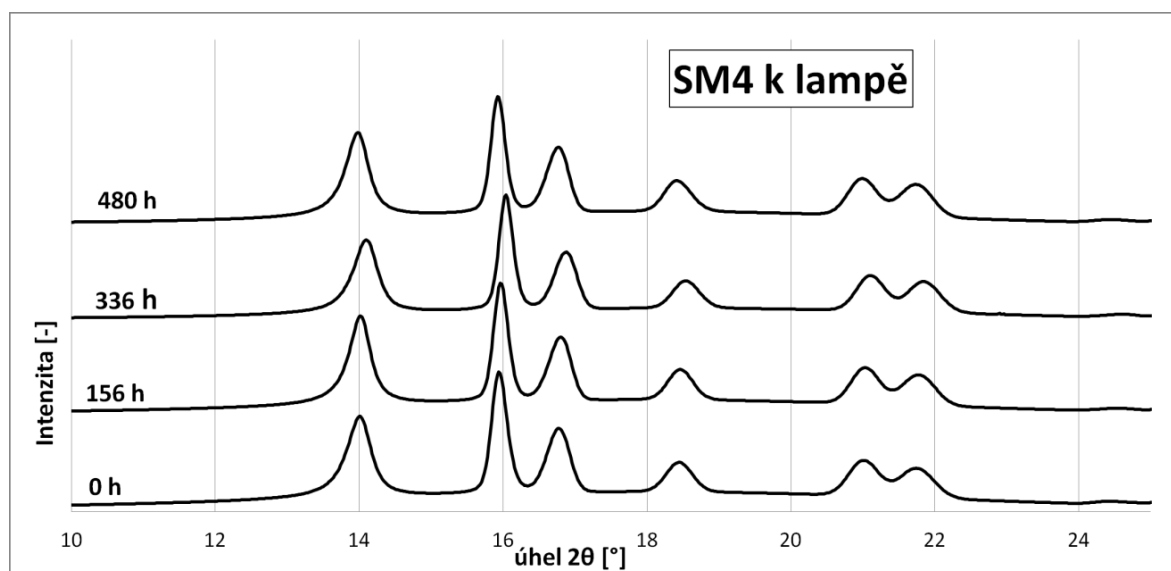
Obr. 72 Vývoj rentgenogramů vzorku PP směrem od lampy během fotodegradace



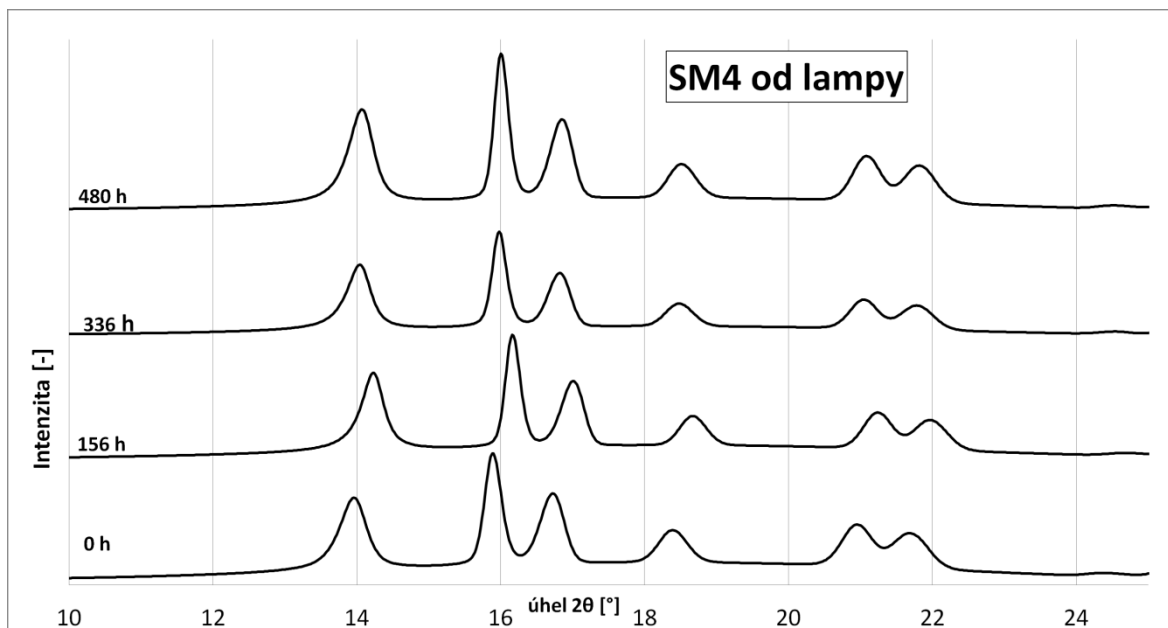
Obr. 73 Vývoj rentgenogramů vzorku PP-MAH směrem k lampě během fotodegradace



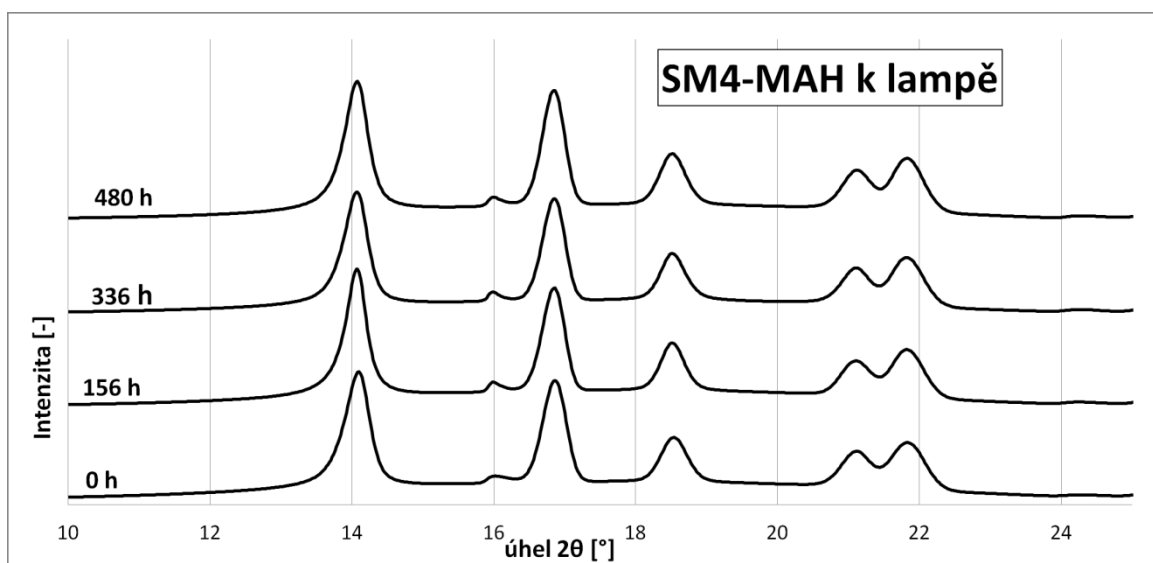
Obr. 74 Vývoj rentgenogramů vzorku PP-MAH směrem od lampy během fotodegradace



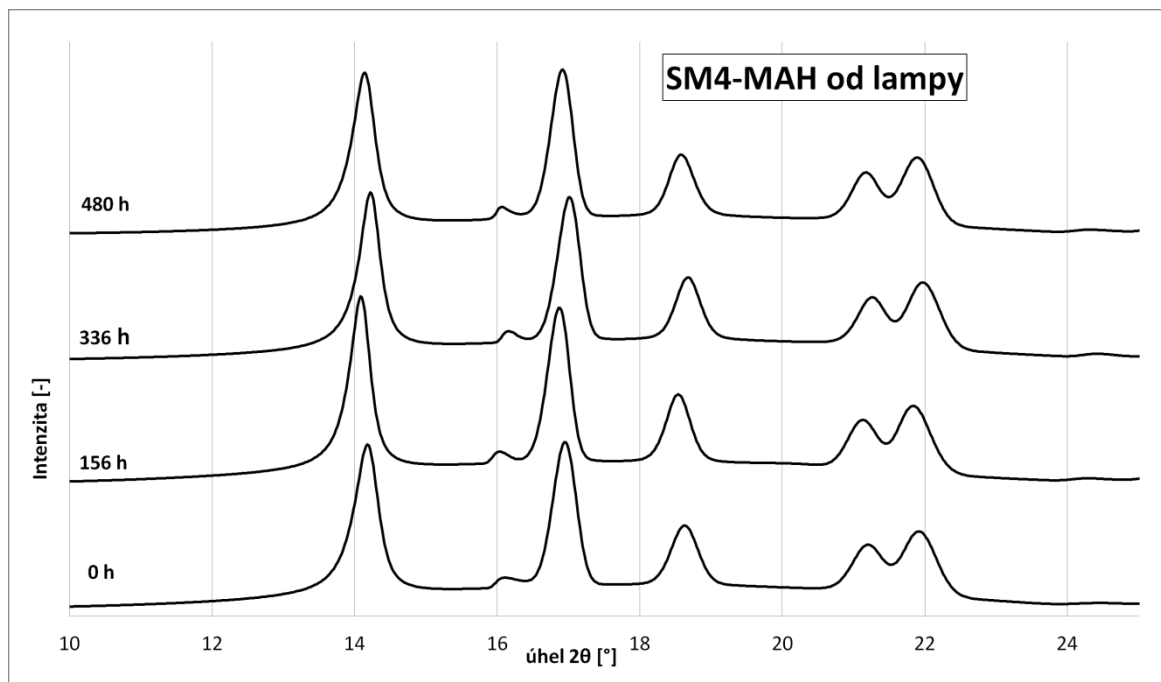
Obr. 75 Vývoj rentgenogramů vzorku SM4 směrem k lampě během fotodegradace



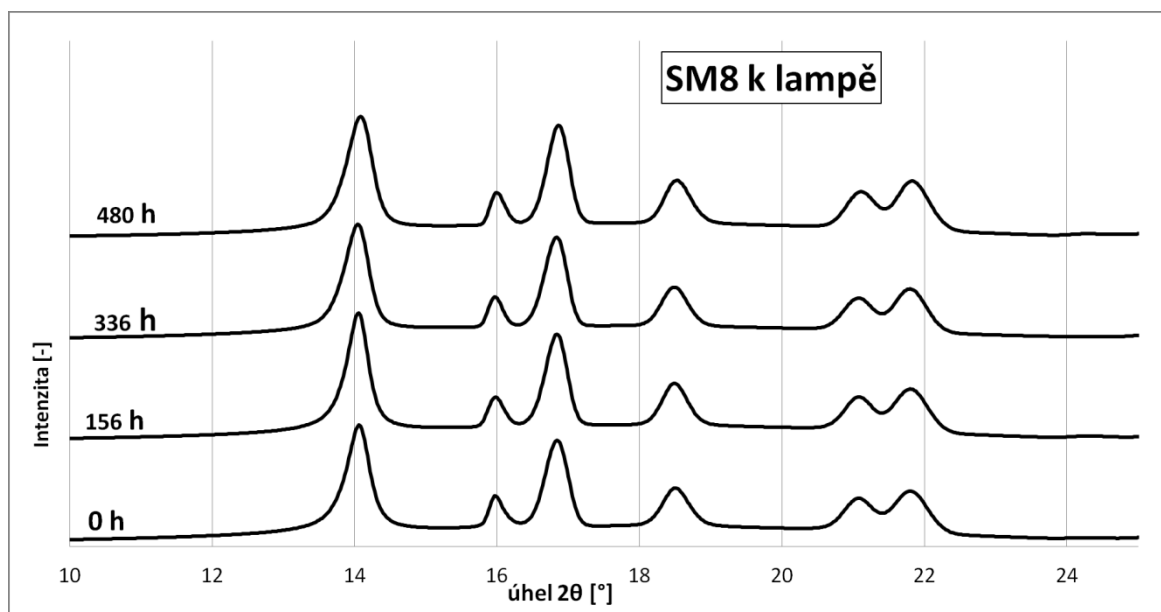
Obr. 76 Vývoj rentgenogramů vzorku SM4 směrem od lampy během fotodegradace



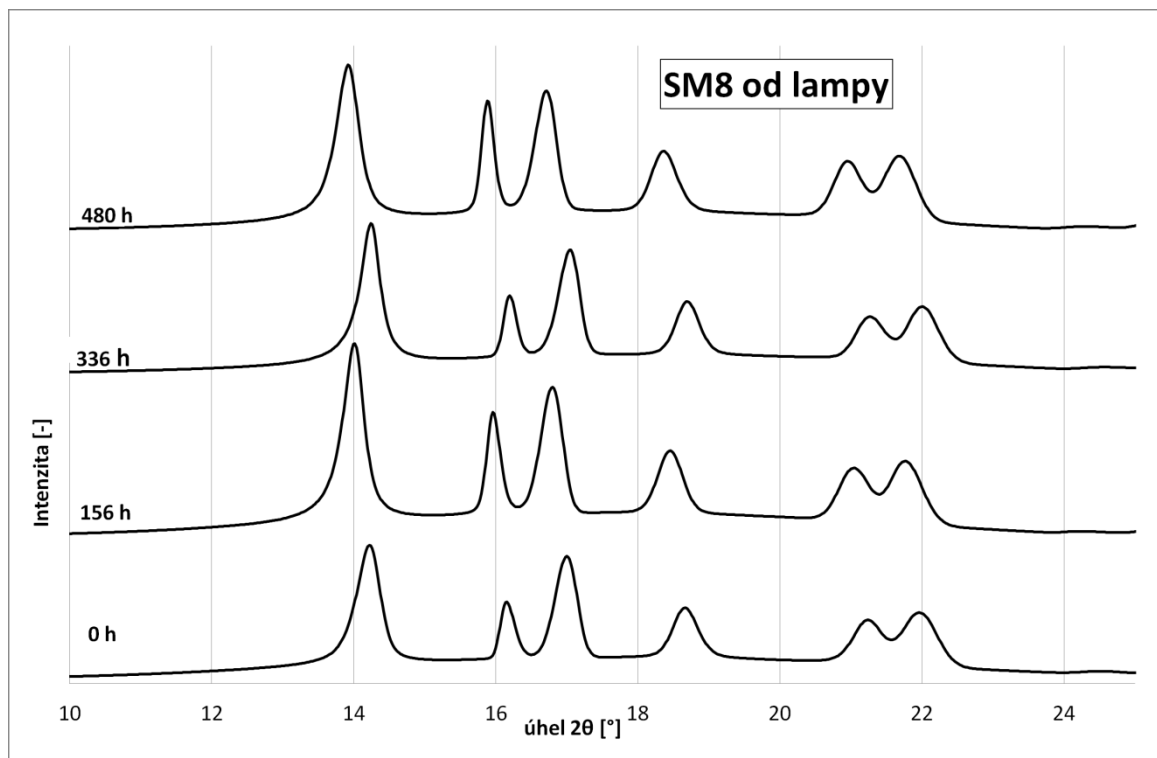
Obr. 77 Vývoj rentgenogramů vzorku SM4-MAH směrem k lampě během fotodegradace



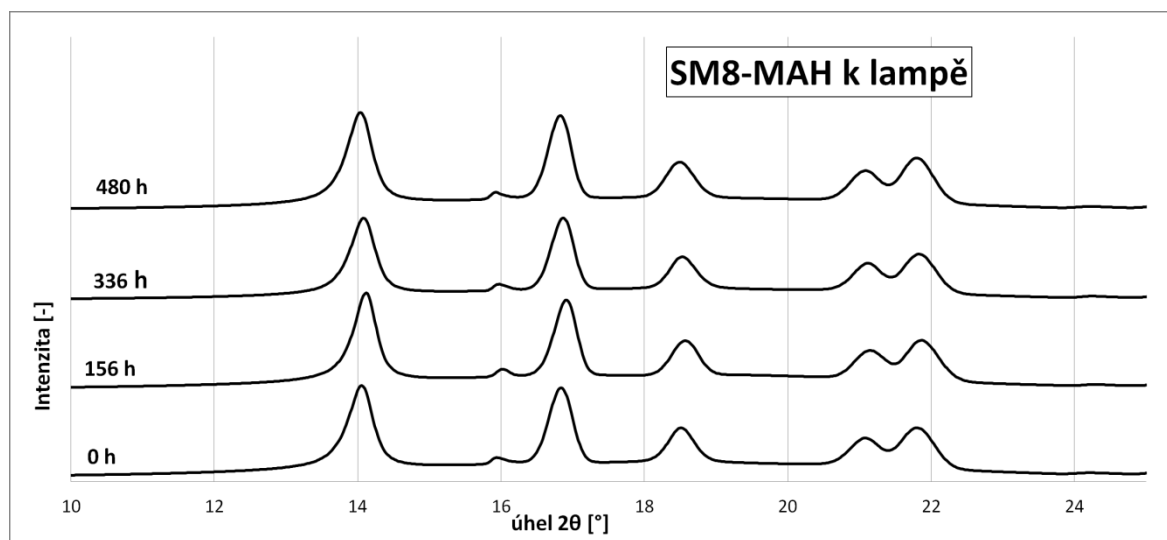
Obr. 78 Vývoj rentgenogramů vzorku SM4-MAH směrem od lampy během fotodegradace



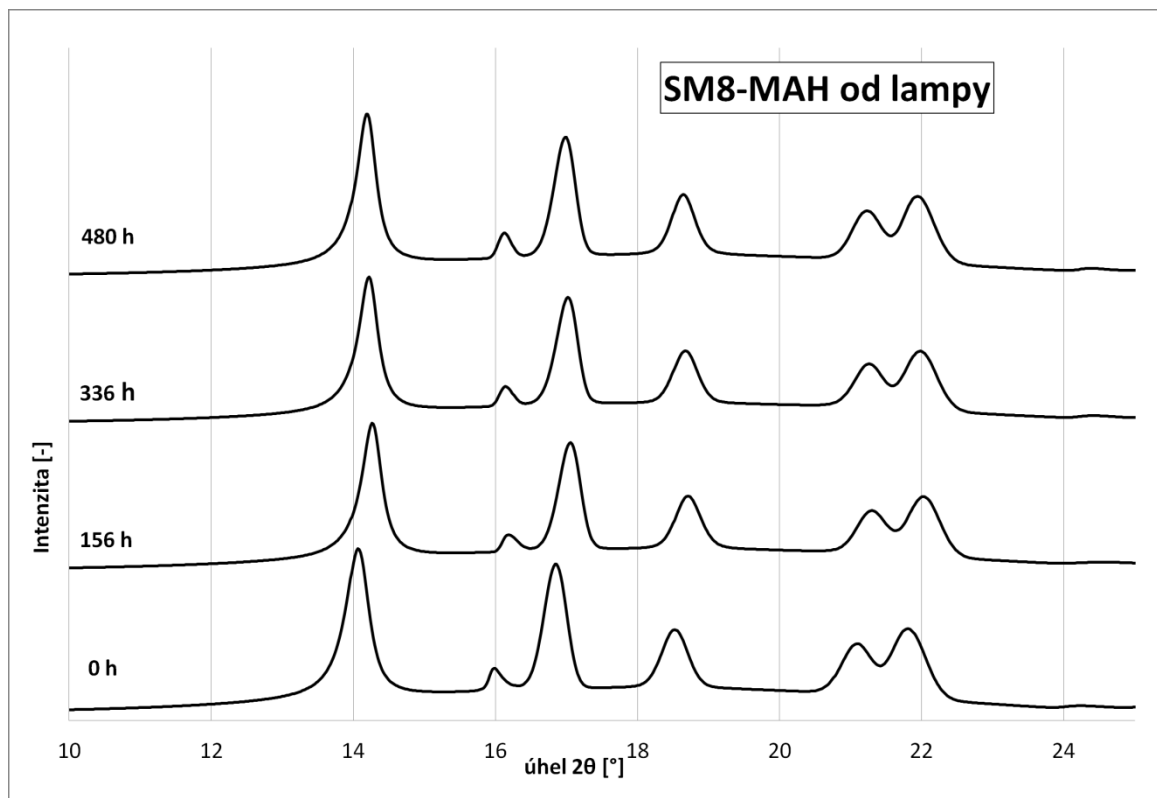
Obr. 79 Vývoj rentgenogramů vzorku SM8 směrem k lampě během fotodegradace



Obr. 80 Vývoj rentgenogramů vzorku SM8 směrem od lampy během fotodegradace



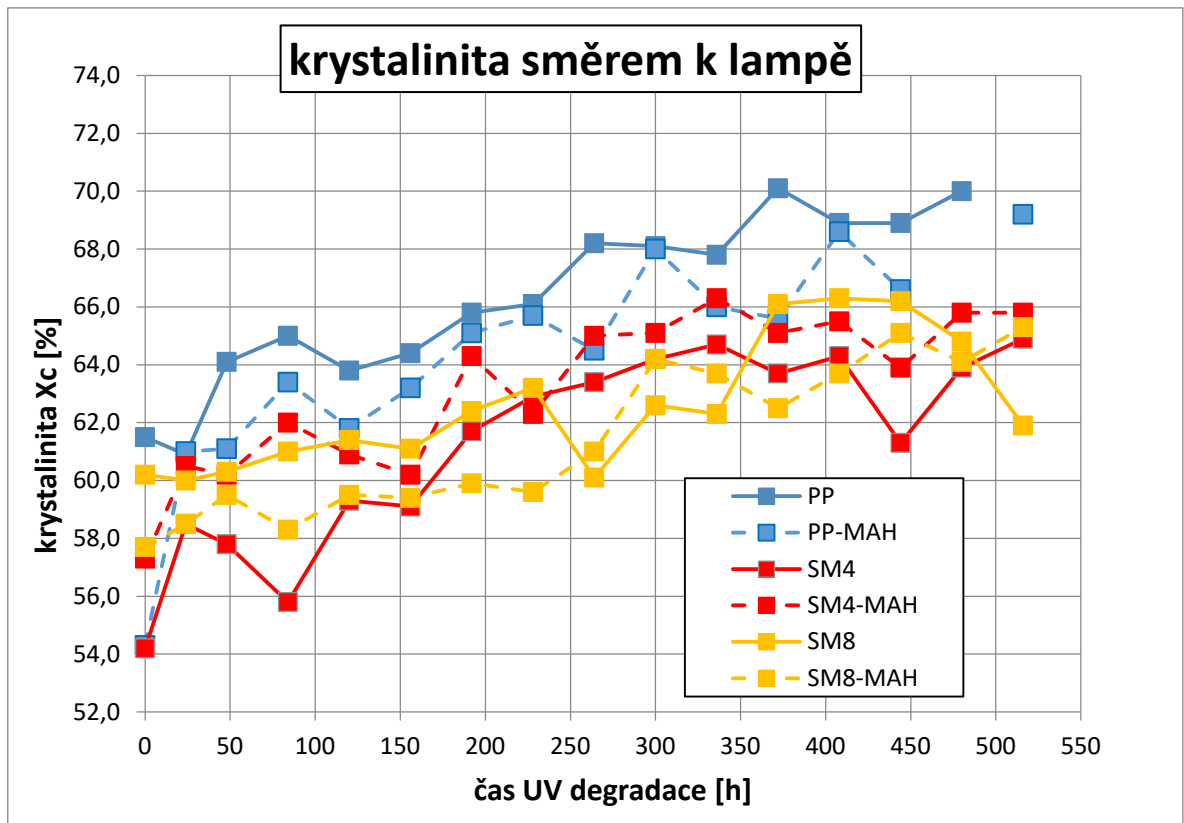
Obr. 81 Vývoj rentgenogramů vzorku SM8-MAH směrem k lampě během fotodegradace



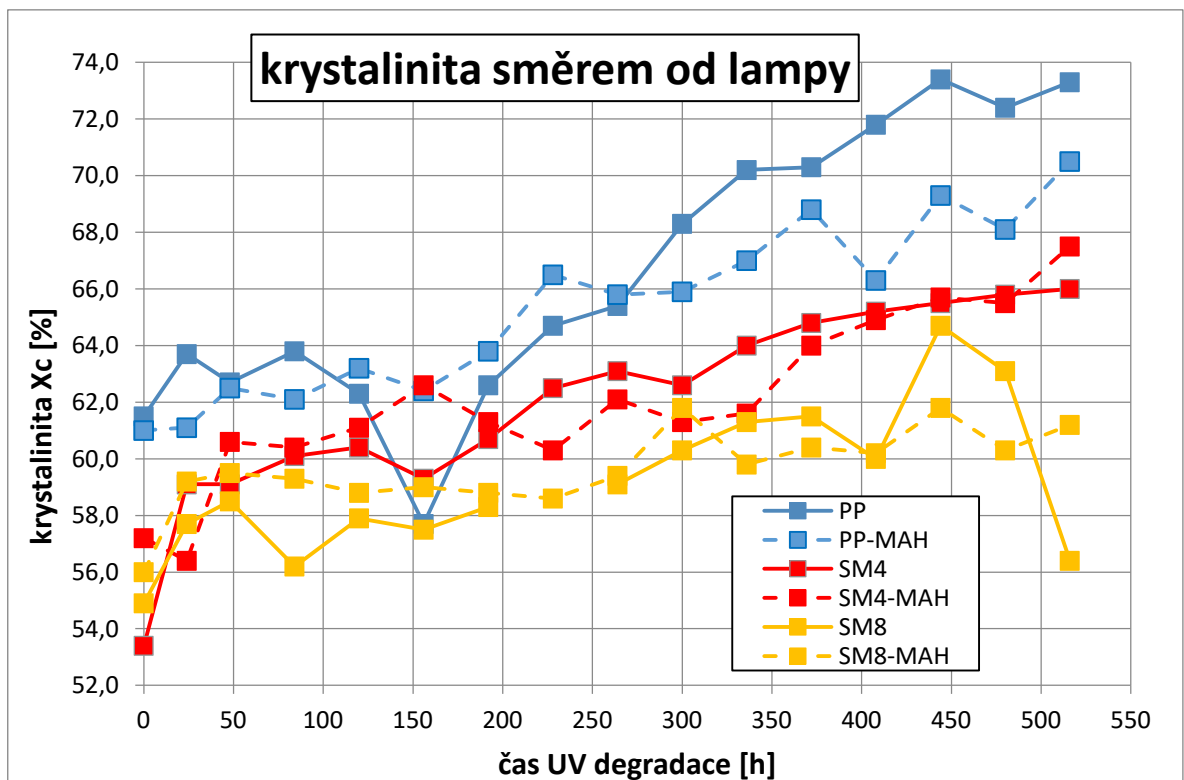
Obr. 82 Vývoj rentgenogramů vzorku SM8-MAH směrem od lampy během fotodegradace

Z rentgenogramů znázorněných na Obr. 71–82 byla vypočítána krystalinita a polymorfni složení všech vzorků v průběhu fotodegradace, a to pomocí programu X'Pert HighScore. Průběh krystalinity v závislosti na expoziční době a poloze vůči UV lampě je zobrazen na obrázcích Obr. 83 a 84 a vypočtené hodnoty krystalinity jsou zaznamenány v tabulkách Tab. 5 a 6.

Krystalinita (X_C) byla z rentgenogramů vypočítána jako podíl plochy pod píky k celkové ploše. Hodnoty krystalinity všech vzorků se před začátkem ozařování pohybovaly v rozmezí 54–62 %, přičemž nejvyšší krystalinitu vykazoval čistý PP. Z Obr. 83 a 84 je patrné, že X_C pozvolna rostla s rostoucím časem ozařování u všech vzorků, orientovaných k i od lampy. Příčinou tohoto běžně pozorovaného jevu je proces nazývaný chemi-krystalizace, při které dochází k tvorbě nových krystalitů, převážně v amorfni oblasti, nebo k inkorporaci uvolněných molekul do již existujících krystalitů. [5] Z grafů je jasně patrné, že nejvyšší nárůst byl u směsi PP-MAH z 54,3 % na 69,2% a nejnižší nárůst za dobu degradace byl u vzorku SM8 z 60,2 na 61,9 %. Z výsledků je patrné, že má přítomnost SCG vliv na degradaci, kdy brání tvorbě uvolněných molekul a jejich inkorporaci při chemi-kristalizaci.



Obr. 83 Vývoj krystalinity v průběhu fotodegradace směrem k lampě



Obr. 84 Vývoj krystalinity v průběhu fotodegradace směrem od lampy

Tab. 5 Hodnoty krystalinity v průběhu fotodegradace směrem k lampě

krystalinita Xc (%)						
Čas UV (h)	PP	PP-MAH	SM4	SM4-MAH	SM8	SM8-MAH
	k lampě	k lampě	k lampě	k lampě	k lampě	k lampě
0	61,5	54,3	54,2	57,3	60,2	57,7
24	60,9	61,0	58,5	60,5	60,0	58,5
48	64,1	61,1	57,8	60,2	60,3	59,5
84	65,0	63,4	55,8	62,0	61,0	58,3
120	63,8	61,8	59,3	60,9	61,4	59,5
156	64,4	63,2	59,1	60,2	61,1	59,4
192	65,8	65,1	61,7	64,3	62,4	59,9
228	66,1	65,7	62,9	62,3	63,2	59,6
264	68,2	64,5	63,4	65,0	60,1	61,0
300	68,1	68,0	64,2	65,1	62,6	64,2
336	67,8	66,0	64,7	66,3	62,3	63,7
372	70,1	65,6	63,7	65,1	66,1	62,5
408	68,9	68,6	64,3	65,5	66,3	63,7
444	68,9	66,6	61,3	63,9	66,2	65,1
480	70,0	- *	63,9	65,8	64,8	64,1
516	- *	69,2	64,9	65,8	61,9	65,3

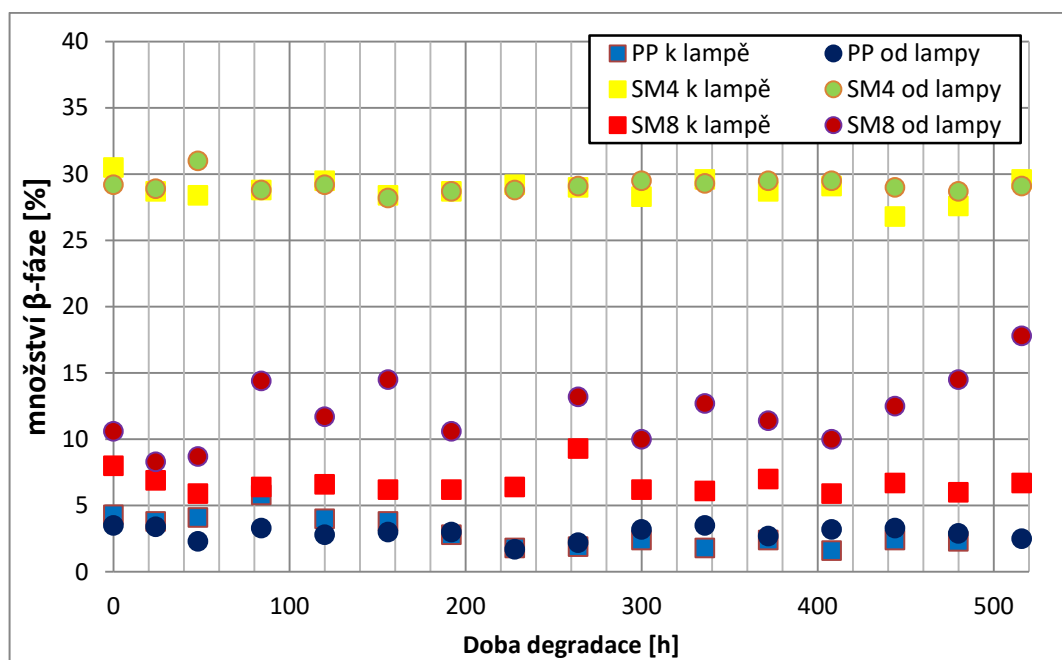
* Hodnoty nebylo možné vypočítat z důvodu chyby měření

Tab. 6 Hodnoty krystalinity v průběhu fotodegradace směrem od lampy

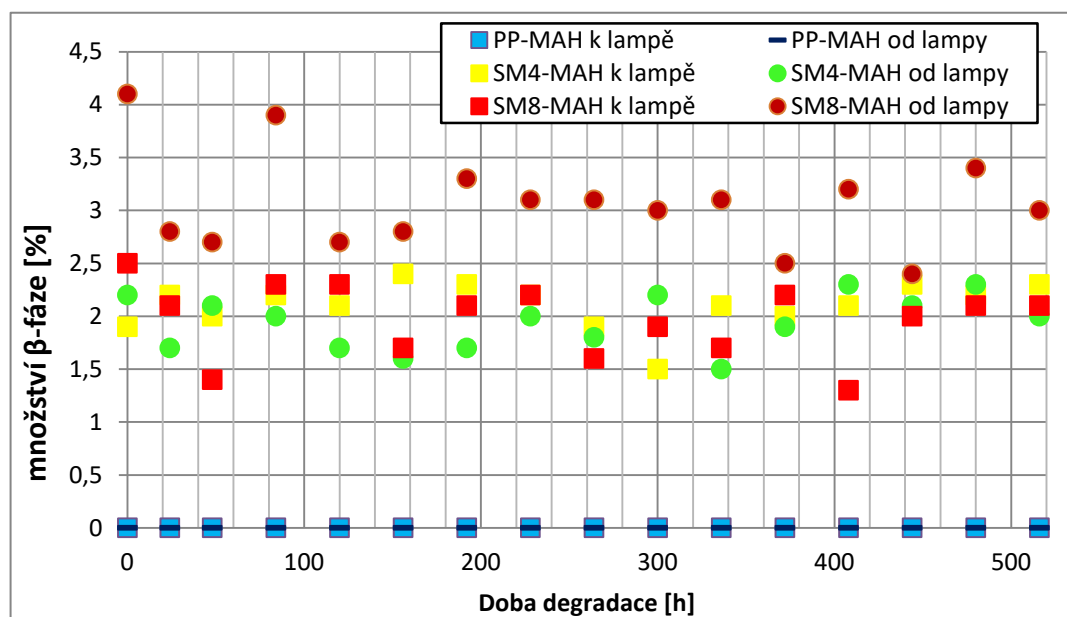
krystalinita Xc (%)						
Čas UV (h)	PP	PP-MAH	SM4	SM4-MAH	SM8	SM8-MAH
	od lampy	od lampy	od lampy	od lampy	od lampy	od lampy
0	61,5	61,0	53,4	57,2	54,9	56,0
24	63,7	61,1	59,1	56,4	57,7	59,2
48	62,7	62,5	59,1	60,6	58,5	59,5
84	63,8	62,1	60,1	60,4	56,2	59,3
120	62,3	63,2	60,4	61,1	57,9	58,8
156	57,7	62,4	59,3	62,6	57,5	59,0
192	62,6	63,8	60,7	61,3	58,3	58,8
228	64,7	66,5	62,5	60,3	- *	58,6
264	65,4	65,8	63,1	62,1	59,1	59,4
300	68,3	65,9	62,6	61,3	60,3	61,8
336	70,2	67,0	64,0	61,6	61,3	59,8
372	70,3	68,8	64,8	64,0	61,5	60,4
408	71,8	66,3	65,2	64,9	60,0	60,2
444	73,4	69,3	65,5	65,7	64,7	61,8
480	72,4	68,1	65,8	65,5	63,1	60,3
516	73,3	70,5	66,0	67,5	56,4	61,2

* Hodnoty nebylo možné vypočítat z důvodu chyby měření

Polymorfní složení všech vzorků je vidět na Obr. 85 a 86. Jak bylo zjištěno metodou DSC a zmíněno výše, nejvíce β -fáze obsahuje vzorek SM4 (30 %). Vzorky PP obsahovaly asi 3–5 % β -fáze a směs SM8 10–17 %. Zajímavý je řádový rozdíl v množství β -fáze při použití kompatibilizátoru MAH (0–4 % β -fáze u všech vzorků). Ani v jednom případě však nebyla dokázána přítomnost γ -fáze. Výsledky tedy potvrzují, že SCG v malém množství bez použití kompatibilizátoru plní alespoň částečně funkci β -nukleačního činidla. Z grafů je také zřejmé, že expozice UV světlu sice způsobuje změnu krystalinity, respektive její růst, polymorfní složení však zůstává prakticky beze změny.



Obr. 85 Množství β -fáze u vzorků bez kompatibilizátoru



Obr. 86 Množství β -fáze u vzorků s kompatibilizátorem MAH

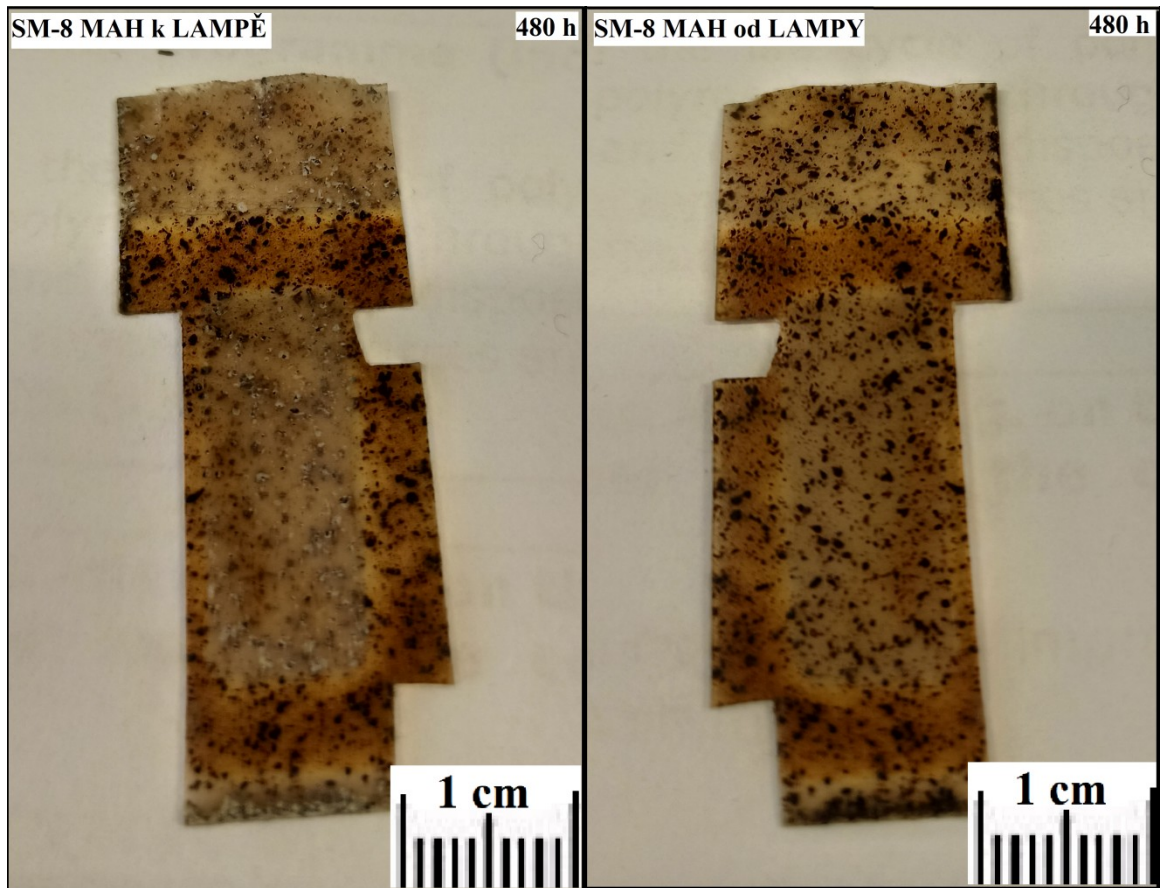
10 OPTICKÁ MIKROSKOPIE

Na Obr. 87 jsou pro ilustraci uvedeny snímky vzorku SM8-MAH tak, jak byl vyjmut z držáku xenotestu po 480 h, a to z obou stran. Už na první pohled je patrná vystavená část UV světlu a pouhým okem je vidět i rozdíl přivrácené a odvrácené strany. Na obrázcích Obr. 88–93 jsou zobrazeny fotografie povrchů jednotlivých vzorků, pořízené pomocí optického mikroskopu. Jsou zde srovnány povrchy vzorků před degradací, po 264 a 372 h v průběhu degradace a na konci degradace po 516 h UV ozařování. Na počátku degradace byl povrch všech vzorků hladký, bez trhlin a jiných defektů. Pro lepší zřetelnost jsou na obrázcích Obr. 94–99 snímky při 372 a 516 h zobrazeny i ve větším zvětšení.

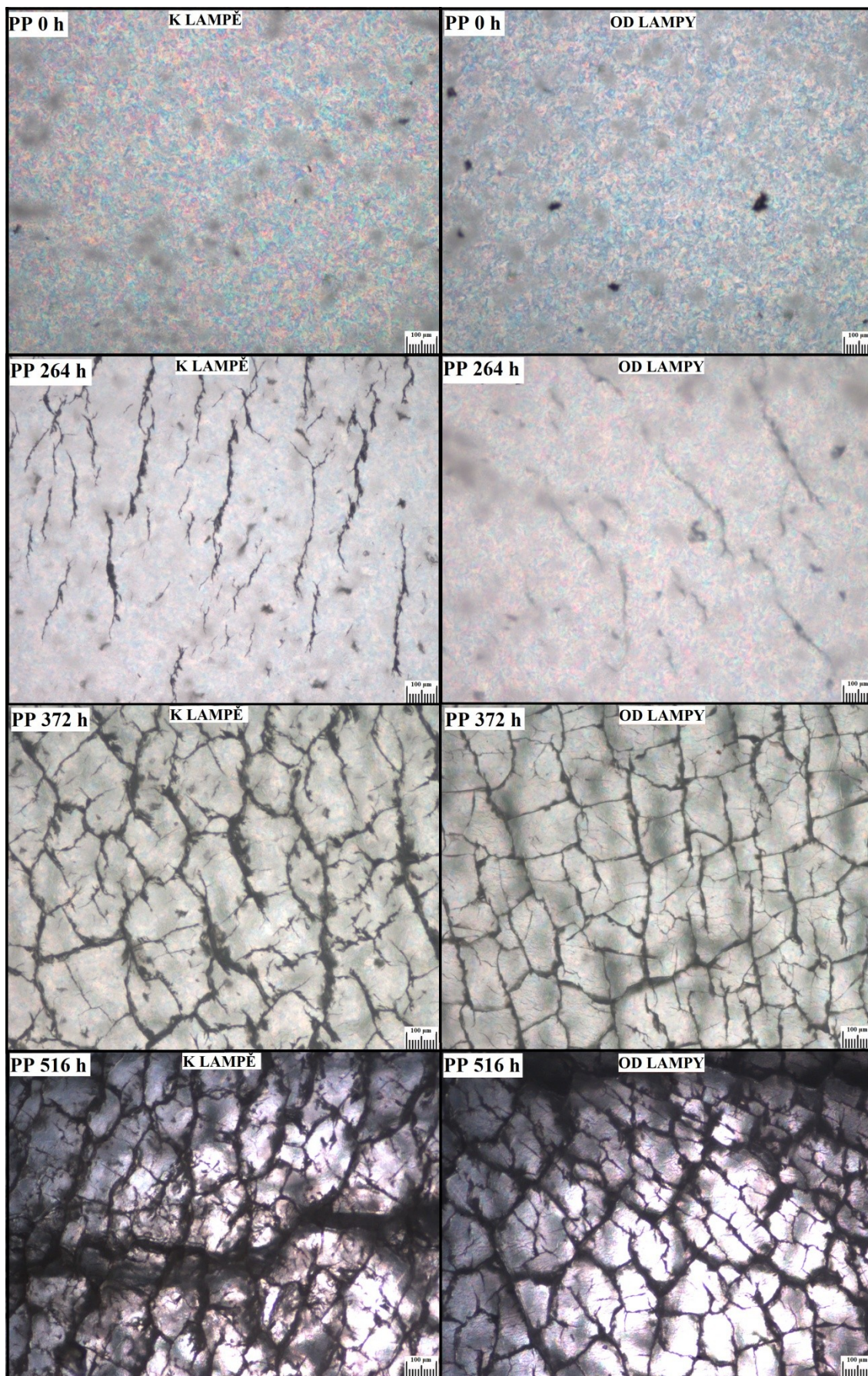
Žádné výrazné změny na površích vzorků nebyly sledovány, a to až do času 264 h od počátku ozařování. V tomto čase se začaly na povrchu většiny vzorků objevovat první zřetelné trhliny. V případě čistého PP a PP-MAH na obou, přivrácené i odvrácené straně. Trhliny byly poměrně velké a dobře pozorovatelné. V případě směsí se trhliny v tomto čase degradace objevily jen na přivrácené straně k lampě a byly znatelně menší. V čase degradace 372 h je u PP a PP-MAH pozorována síť velkých trhlin, mezi nimiž lze pozorovat drobnější, a to zejména na odvrácené straně (více u PP-MAH), viz Obr. 94 a 95. U směsí je možné také pozorovat síť trhlin na přivrácené straně, v případě směsí s MAH včetně drobnějších trhlin uvnitř sítě, viz Obr. 96–99. Na odvrácené straně jsou drobné trhliny pozorovány jen v případě nižší koncentrace SCG, u SM8 a SM8-MAH je povrch stále bez trhlin (Obr. 98 a 99). Po 516 h lze degradovaný povrch vzorků přirovnat k husté síti, zejména u vzorků PP a PP-MAH, kde lze pozorovat i makroskopické praskliny. Trhliny jsou způsobeny postupným štěpením řetězců vlivem UV záření a následnou chemikrystalizací vedoucí ke zvýšení hustoty materiálu, v delších časech ozařování pak značnou destrukcí řetězců.

Všechny materiály byly po 516 h vyjmuty z držáků, a na dotek bylo zřetelně cítit, že jsou vzorky velmi křehké. Při tvorbě vzorků pro DSC odstříháváním se vzorky bez SCG drobily již od 300 h od počátku expozice. Vzorky bez obsahu SCG se na konci ozařování z držáku vysypaly téměř na prach. U vzorků s SCG bylo zřetelné vyblednutí a změna povrchů i pouhým okem, nicméně nedocházelo k rozdrobení vzorku, ty si stále zachovávaly mechanickou pevnost. Optické změny povrchu byly mnohem výraznější na straně přivrácené k lampě (Obr. 87).

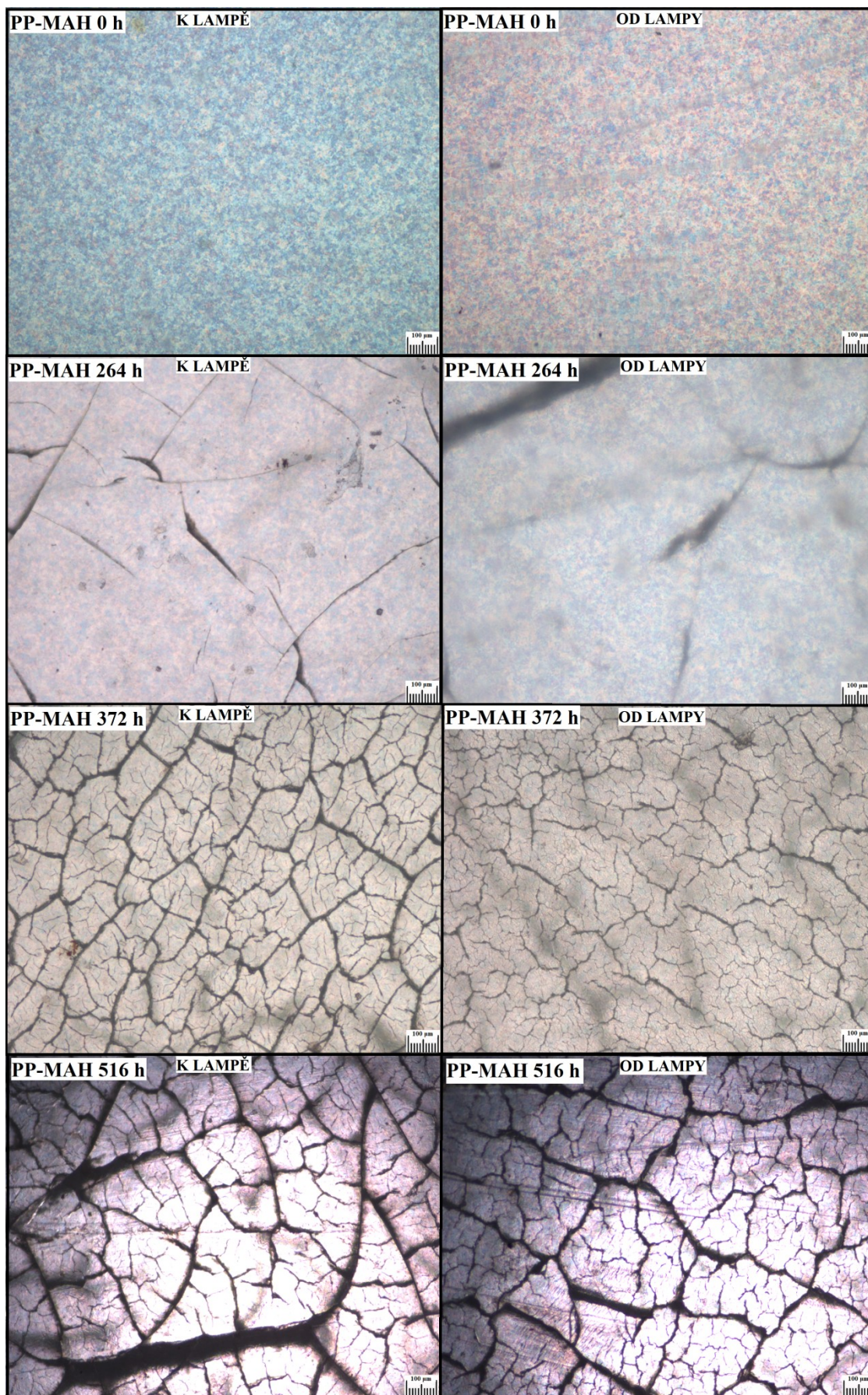
Z výsledků je zřejmé, že přítomnost SCG v PP matrici výrazně prodlužuje trvanlivost kompozitu na UV světle. Směsi si i po velmi dlouhých časech expozice zachovávají soudržnost a lze s nimi bez problémů manipulovat. Na straně odvrácené od lampy navíc nedochází ani k výrazným optickým změnám.



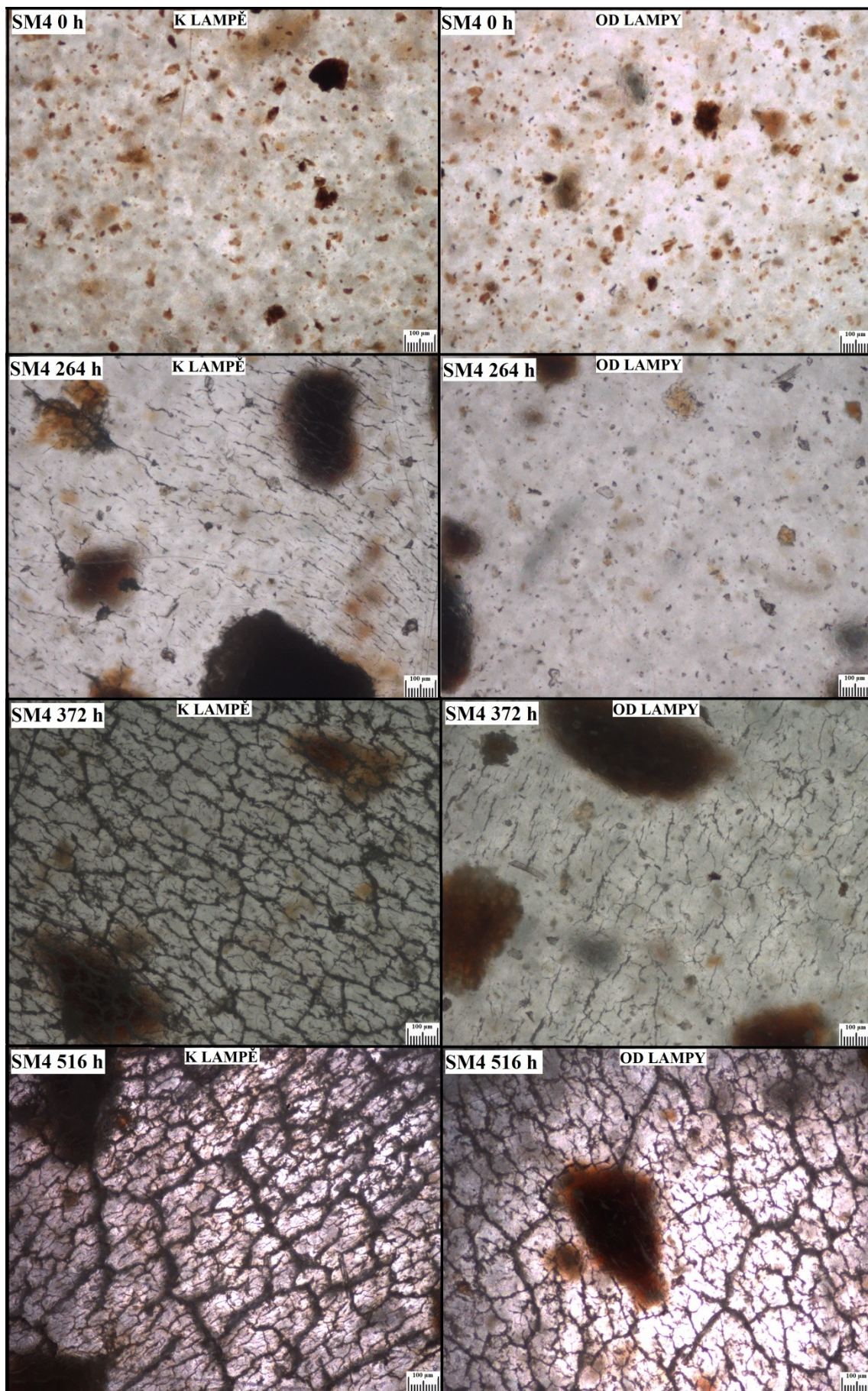
Obr. 87 Okem viditelná degradace vzorku SM8-MAH po 480 h fotodegradace



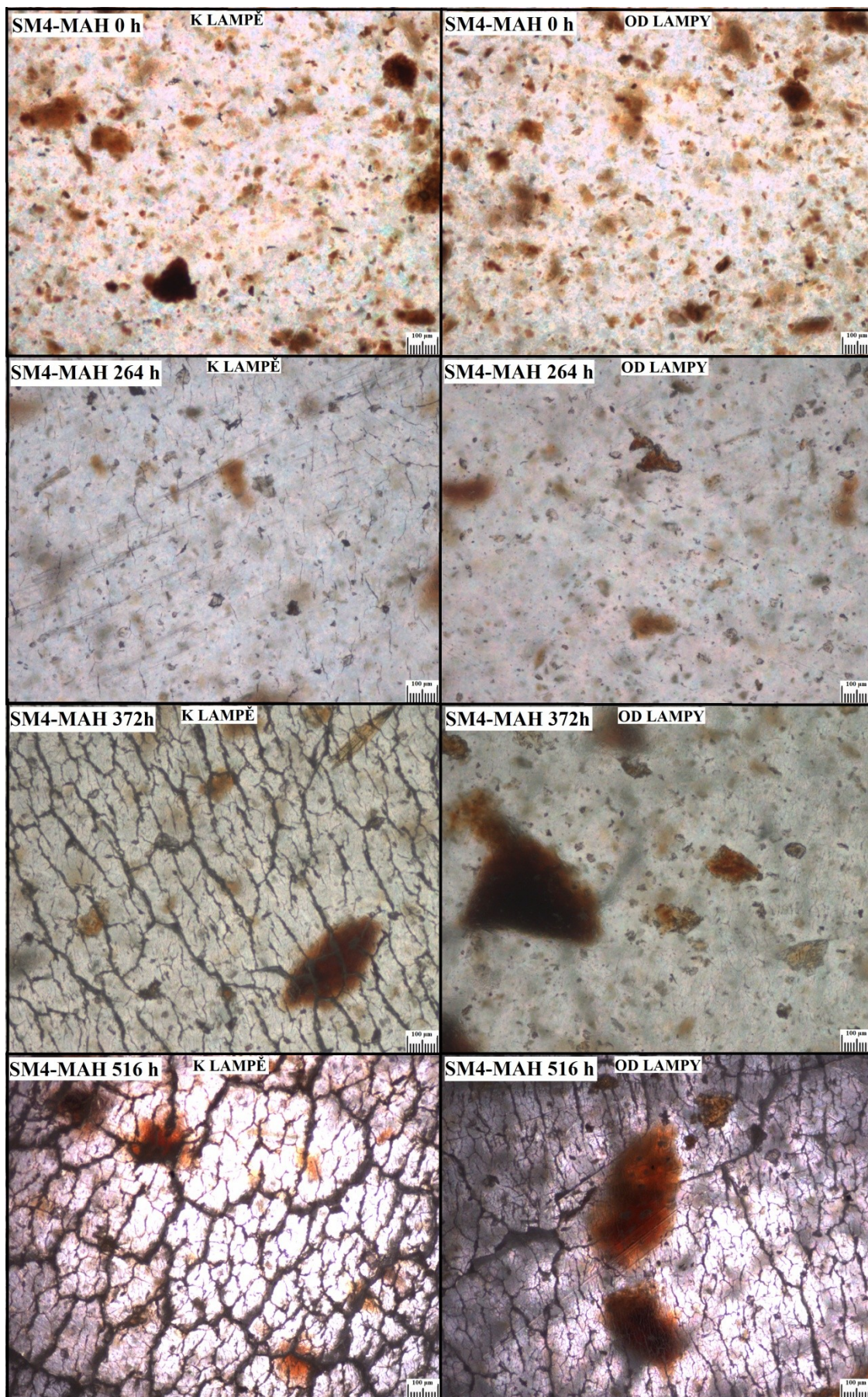
Obr. 88 Snímky povrchu vzorku PP po 0, 264, 372 a 516 h fotodegradace



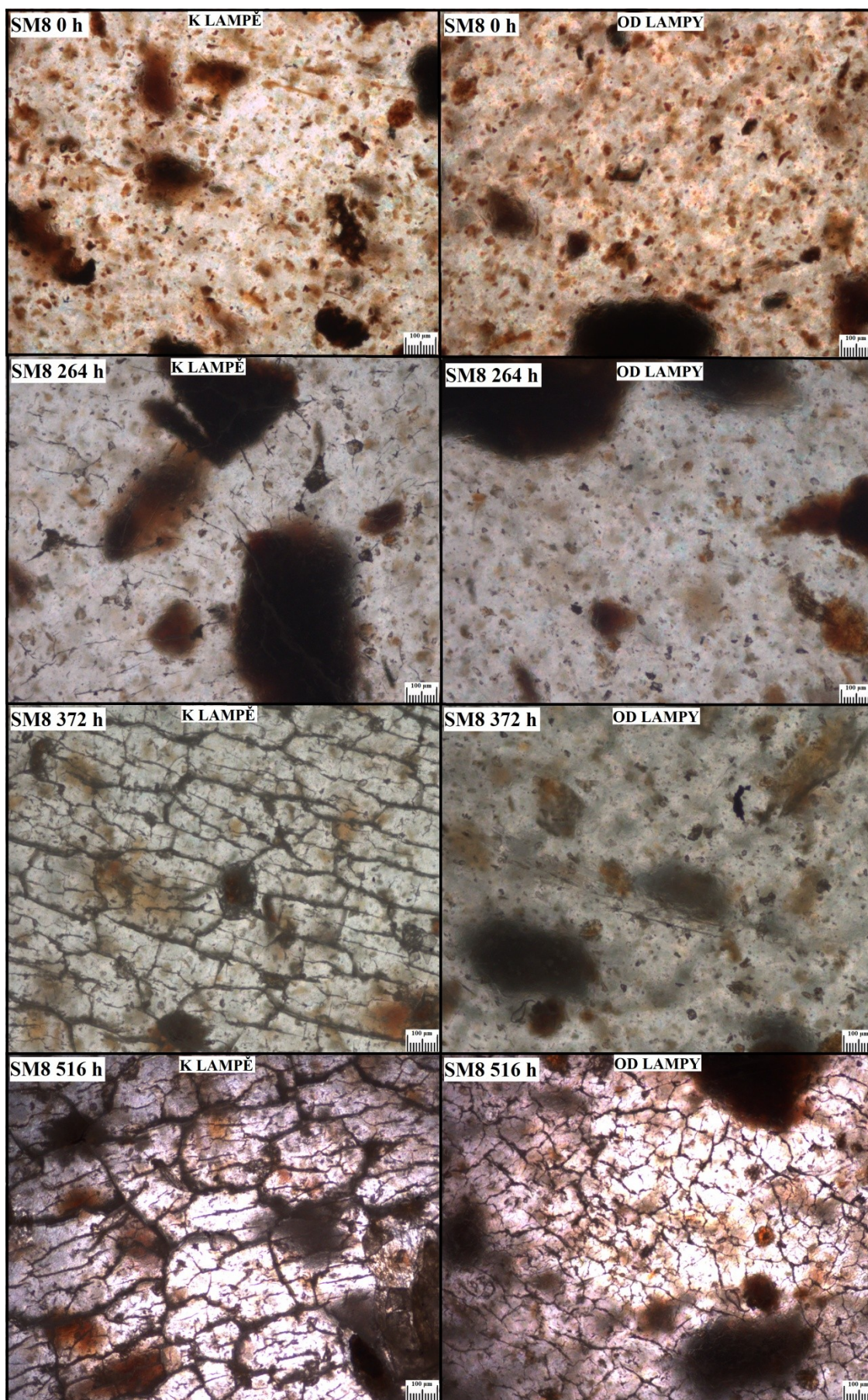
Obr. 89 Snímky povrchu vzorku PP-MAH po 0, 264, 372 a 516 h fotodegradace



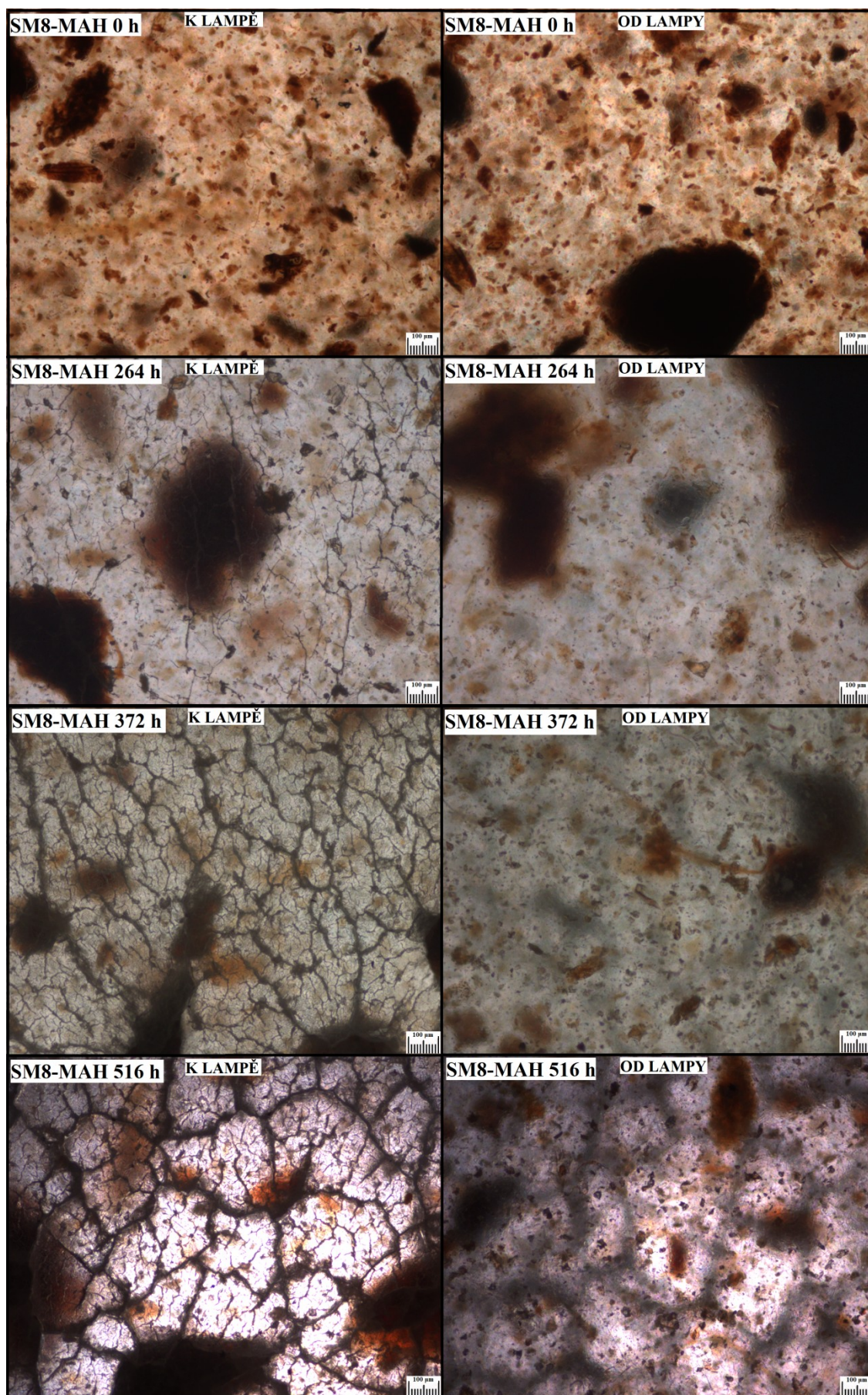
Obr. 90 Snímky povrchu vzorku SM4 po 0, 264, 372 a 516 h fotodegradace



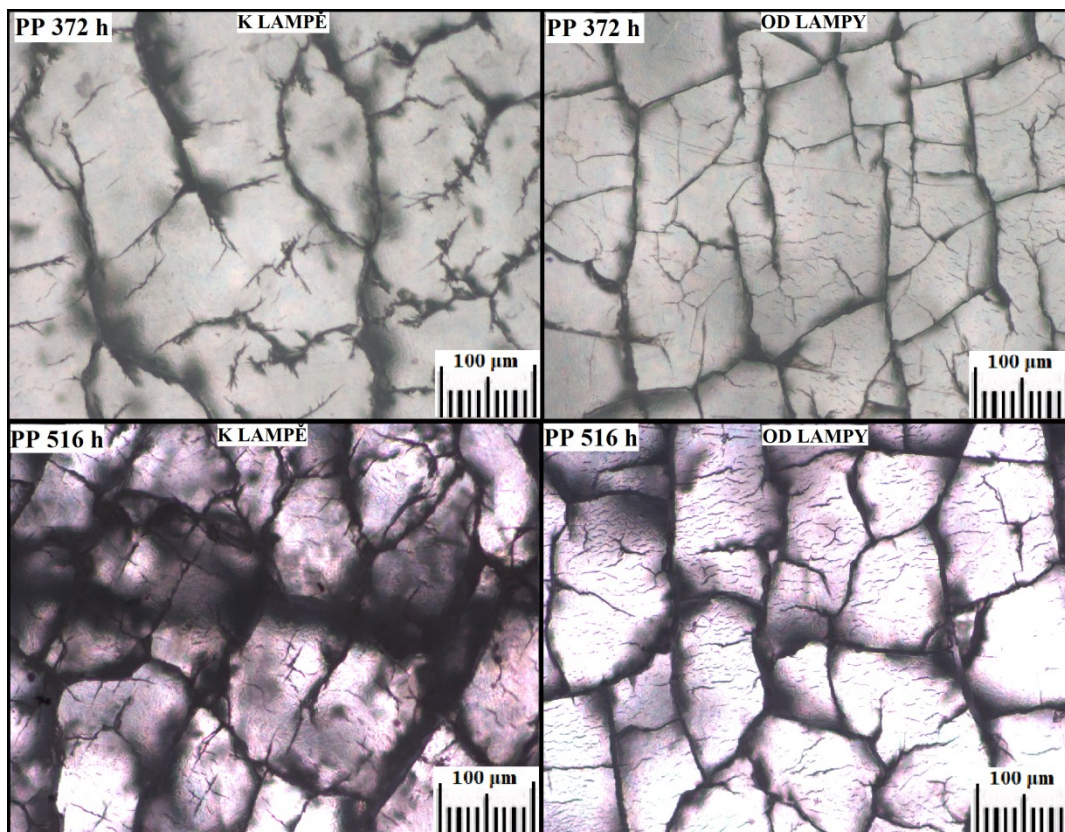
Obr. 91 Snímky povrchu vzorku SM4-MAH po 0, 264, 372 a 516 h fotodegradace



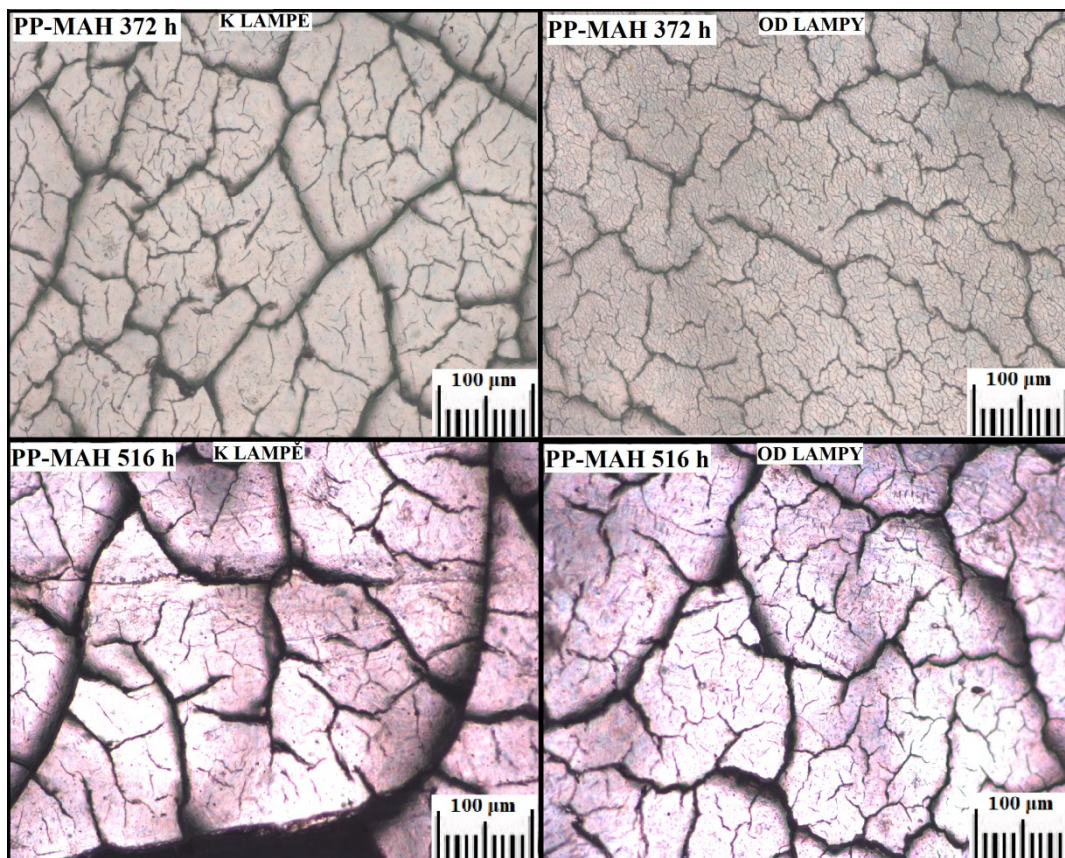
Obr. 92 Snímky povrchu vzorku SM8 po 0, 264, 372 a 516 h fotodegradace



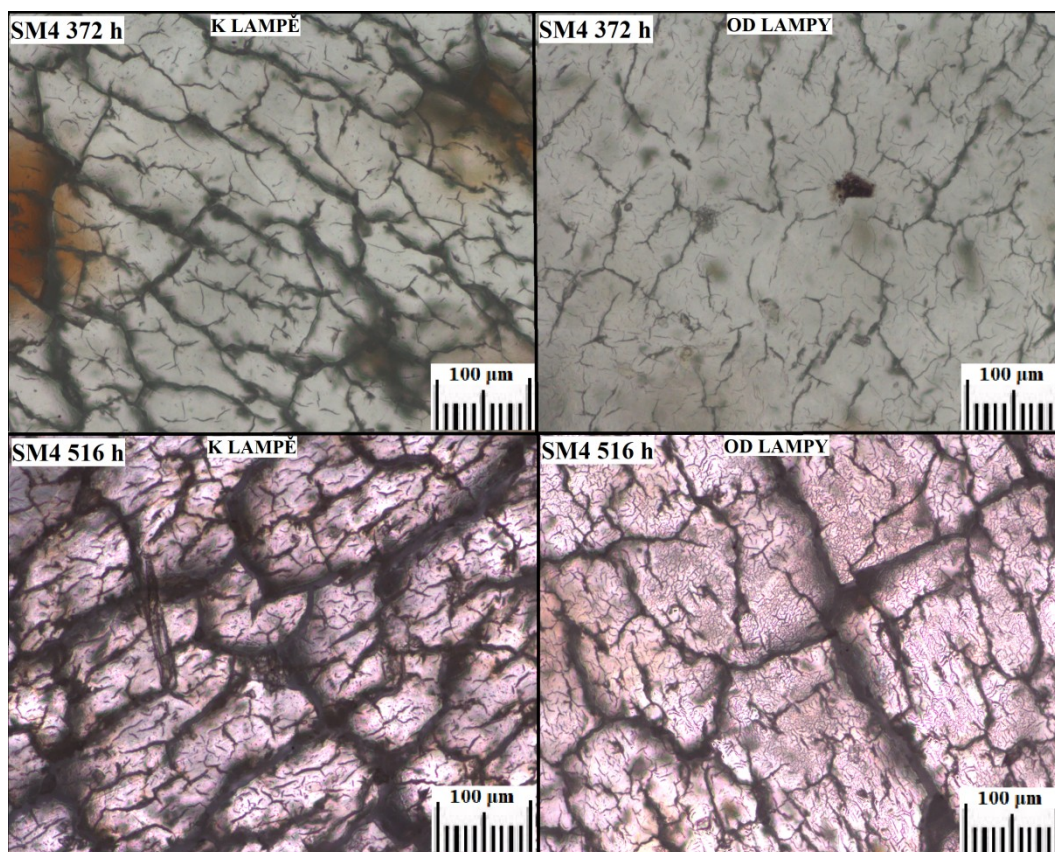
Obr. 93 Snímky povrchu vzorku SM8-MAH po 0, 264, 372 a 516 h fotodegradace



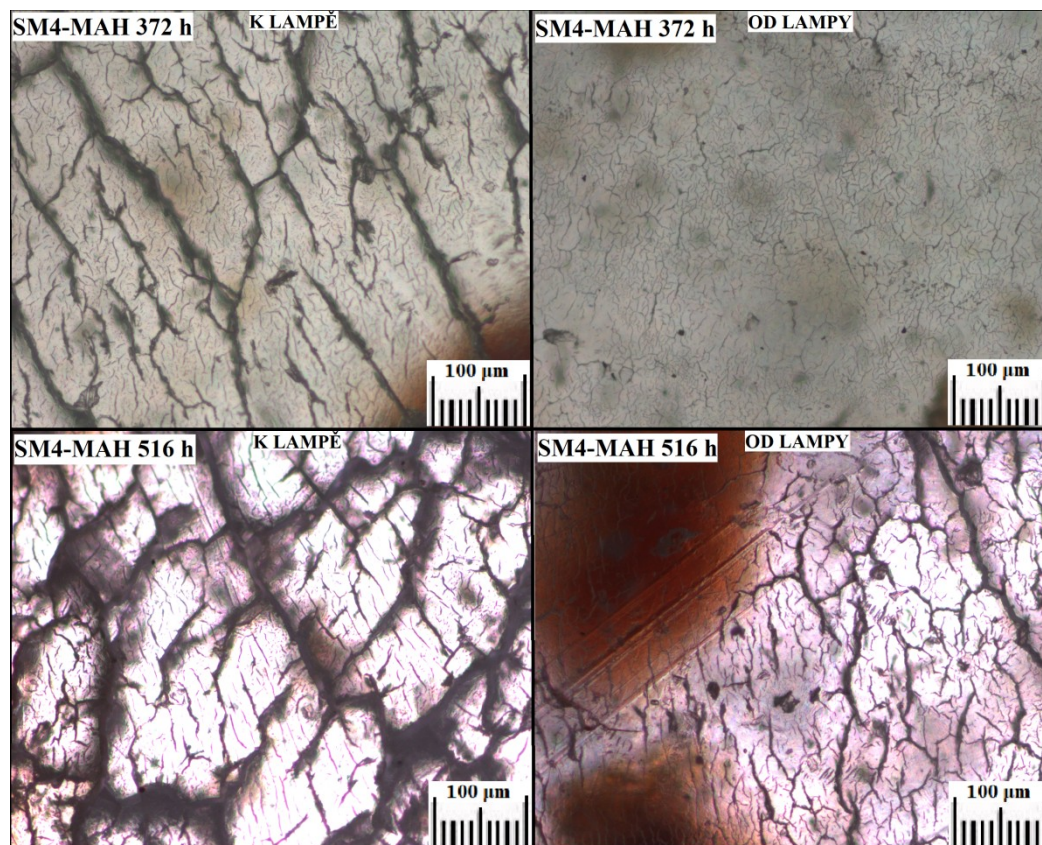
Obr. 94 Snímky povrchu vzorku PP po 372 a 516 h fotodegradace ve vyšším zvětšení



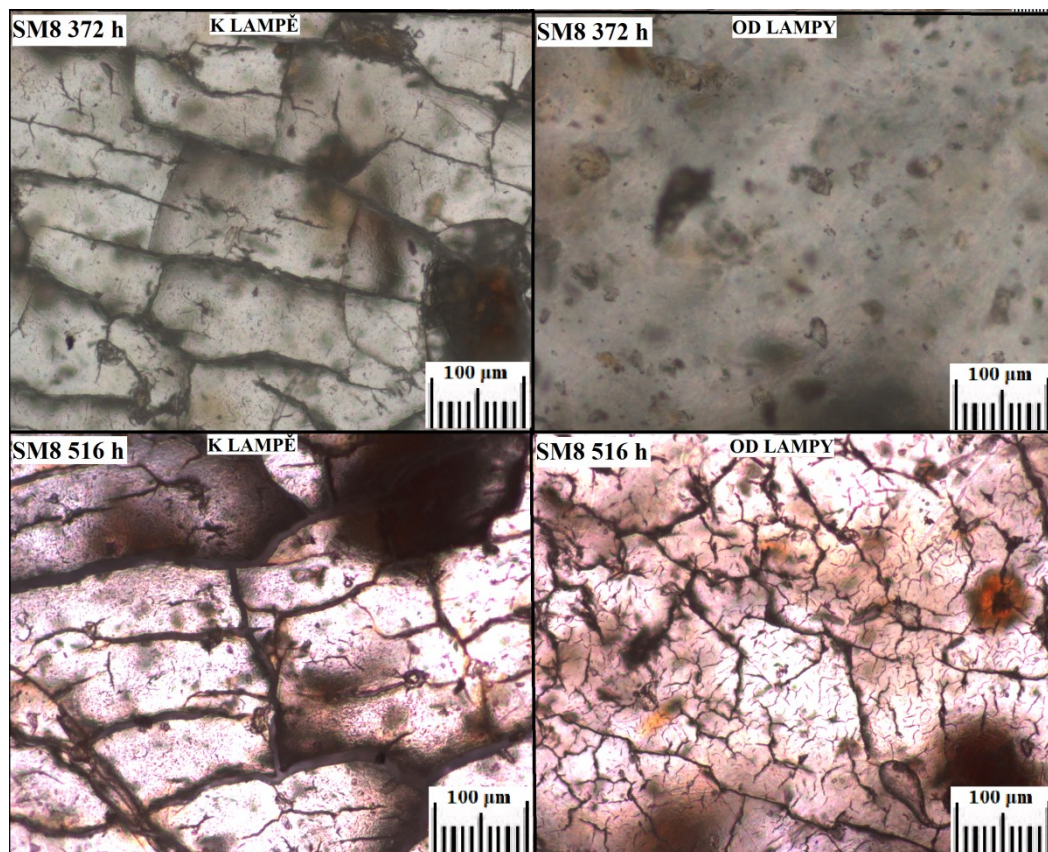
Obr. 95 Snímky povrchu vzorku PP-MAH po 372 a 516 h fotodegradace ve vyšším zvětšení



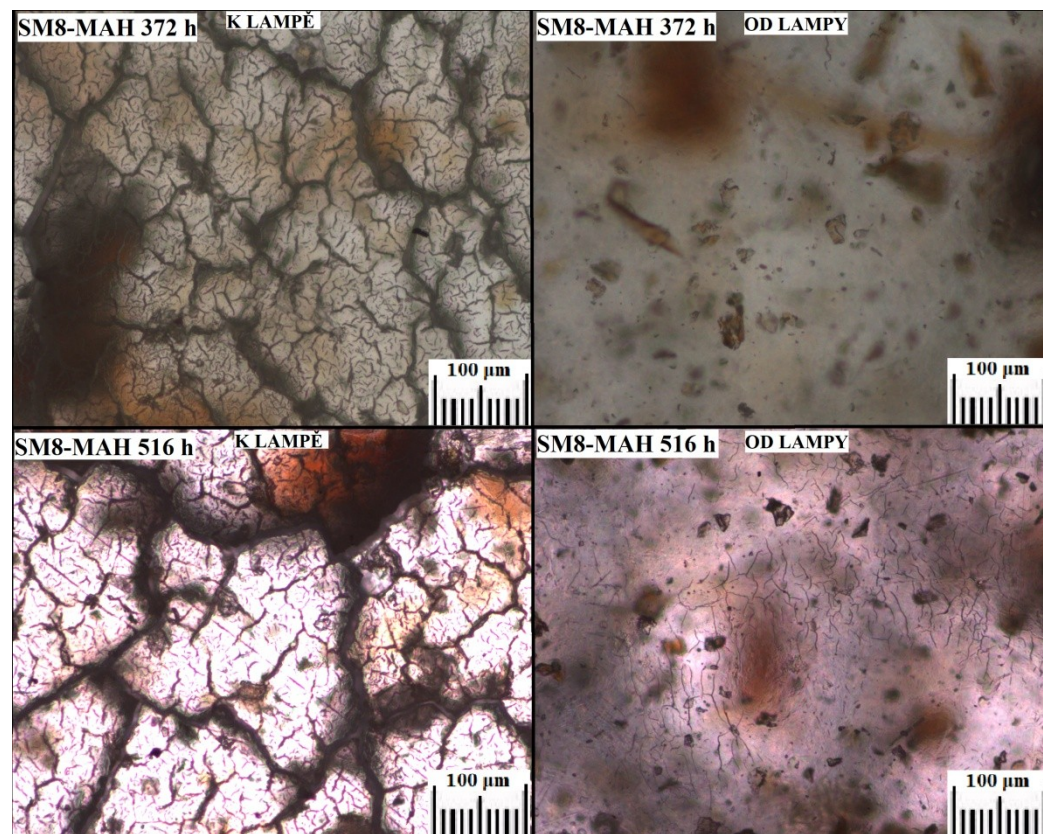
Obr. 96 Snímky povrchu vzorku SM4 po 372 a 516 h fotodegradace ve vyšším zvětšení



Obr. 97 Snímky povrchu vzorku SM4-MAH po 372 a 516 h fotodegradace ve vyšším zvětšení



Obr. 98 Snímky povrchu vzorku SM8 po 372 a 516 h fotodegradace ve vyšším zvětšení



Obr. 99 Snímky povrchu vzorku SM8-MAH po 372 a 516 h fotodegradace ve vyšším zvětšení

ZÁVĚR

Úkolem diplomové práce bylo zhodnotit vliv příměsí kávové sedliny v nízké koncentraci 4 a 8 hm. % v PP na jeho fotodegradaci, pomocí zrychleného stárnutí UV zářením. Polovina vzorků byla připravena s 2 % kompatibilizátoru MAH. Vzorky byly vystavovány UV záření v komoře, určené ke zrychlenému stárnutí, v intervalu 0–516 h ozařování. V určitých časech byly vzorky vytahovány a analyzovány.

Dle výsledků měření FTIR lze obecně říci, že všechny vzorky s příměsí SCG měly znatelně vyšší odolnost vůči UV záření. U všech měřených vzorků (čistý PP i s SCG, kompatibilizovaný MAH, či nikoli) byl sice pozorován strmý nárůst karbonyl indexu v počátku ozařování, což značí výskyt degradačních produktů, avšak po 120 h fotodegradace vykazují směsi s příměsí kávové sedliny stagnaci hodnot a následný kontinuální pokles hodnot karbonyl indexu. Zajímavé je také, že všechny materiály s použitím 2 % MAH, téměř po celou dobu měření vykazují mírně nižší hodnoty karbonylového indexu, oproti materiálům bez kompatibilizace. Navíc je u nich na první pohled patrné nižší kolísání CI a hladší průběh, než u jejich obdob bez kompatibilizátoru.

Ke sledování tepelného chování vzorků byla využita diferenciální skenovací kalorimetrie. V průběhu měření prvního tání bylo zjištěno, že se v průběhu fotodegradace postupně snižuje u všech vzorků teplota tání. Profil křivky tání se také mění, vytvářejí se různá ramena a nová maxima. V průběhu degradace se tedy mění charakter krystalitů. Nejzřetelnější pokles teploty tání byl pozorován u čistých PP a PP-MAH. Bylo také zjištěno, že SCG v nízké koncentraci a bez kompatibilizátoru zřejmě působí jako nukleační činidlo zvyšující tendenci tvorby β -fáze polypropylenu. Tuto skutečnost potvrzuje i širokoúhlá rentgenová difrakce: vzorek SM4 obsahoval nejvíce β -fáze, až 30 %, což už může značně ovlivnit vlastnosti výsledného materiálu.

Pomocí DSC byla také sledována krystalizace degradovaných vzorků po předešlém roztavení. Nejprve je nutné zdůraznit, že obecně přídavek SCG zvyšuje teplotu krystalizace PP až o 6 °C, působí tedy jako heterogenní nukleační činidlo. Stejně působí také přídavek MAH. Teplota krystalizace postupně s časem ozařování u směsí klesá, až nakonec dosahuje hodnot pozorovaných pro čistý PP. Působením UV světla tak SCG ztrácí svou schopnost heterogenního nukleačního činidla. U čistého PP teplota krystalizace s časem ozařování mírně kolísala, ale jasný trend pozorovaný nebyl. Naopak u PP-MAH byl zaznamenán pokles, avšak méně výrazný než u směsí.

Výsledky z širokoúhlé rentgenové difrakce potvrdily obsah β -fáze ve vzorku SM4 v množství 30 %, což se shoduje s výsledky z DSC. Malé množství β -fáze (do 10 %) bylo pozorováno i u ostatních vzorků, kromě PP-MAH. V průběhu ozařování se polymorfni složení vzorků významně nelišilo. Naopak krystalinita vzorků s rostoucím časem fotodegradace postupně narůstá ve všech případech, nejvíce však u PP a PP-MAH. Nárůst krystalinity byl pozorován u obou stran – přivrácené i odvrácené od lampy.

Snímky optické mikroskopie jasně dokazují vliv SCG na vývoj trhlin během fotodegradace. Do 264 h od počátku degradace nebyly na žádné straně detekovány trhliny, poté začala hustota sítě trhlin narůstat. Zejména pak u vzorků čistého PP se objevují praskliny i na straně odvrácené od UV lampy, což značí prostup degradace materiálem. Oproti tomu u směsí s SCG se objevují pouze jemné praskliny na přivrácené straně a na straně od lampy nejsou téměř žádné. Praskliny se nespojují a netvoří hustou degradační síť. Nejlépe brání prostupu degradace materiálem směs SM8-MAH, kdy se první viditelné jemné praskliny objevují až v čase 516 h, tzn. na konci měřené degradace. Přítomnost SCG v PP má pozitivní vliv na životnost materiálu a látky v ní obsažené působí v polypropylenu jako přírodní antioxidant.

Výsledky této diplomové práce tedy otevírají prostor pro další výzkum a diskuzi, a potvrzují, že je kávová sedlina, jakožto významný přírodní odpadní produkt, vhodným adeptem pro využití v polymerních kompozitech.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] LIU, Nuo et al., 2023. UV stabilizer intercalated layered double hydroxide to enhance the thermal and UV degradation resistance of polypropylene fiber. *Polymer Testing* [online]. **121** [cit. 2023-10-21]. ISSN 01429418. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymertesting.2023.107979
- [2] SENATOVA, S.I. et al., 2017. Effect of UV-radiation on structure and properties of PP nanocomposites. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. **707**, 304-309 [cit. 2023-10-21]. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2016.11.170
- [3] TRIPATHI, Devesh, 2002. *Practical Guide to Polypropylene*. Shawbury, UK: Rapra Technology Limited. ISBN 1-85957-282-0.
- [4] VÝCHOPŇOVÁ, Jana, Roman ČERMÁK a Martin OBADAL, 2007. Morphology Variations of Polypropylene. In: MÉNDEZ-VILAS, A a J DÍAZ, ed. *Modern Research and Educational Topics in Microscopy*. 3rd. Badajoz, Spain, 2007: FORMATEX, s. 704-712. ISBN 978-84-611-9418-6.
- [5] OBADAL, Martin et al., 2005. Structure evolution of α - and β -polypropylenes upon UV irradiation: A multiscale comparison. *Polymer Degradation and Stability* [online]. **88**(3), 532-539 [cit. 2024-04-13]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2004.12.014
- [6] MCNUTT, Josiah a Quan (Sophia) HE, 2019. Spent coffee grounds: A review on current utilization. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* [online]. **71**, 78-88 [cit. 2024-03-03]. ISSN 1226086X. Dostupné z: doi:10.1016/j.jiec.2018.11.054
- [7] FRANKE, Dirk. *Beans Coffee arabica* [online]. [cit. 2024-04-13]. Dostupný pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 3.0 Unported z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Coffee_arabica_12.10.2011_14-01-6.jpg

[8] INTERNATIONAL COFFEE ORGANIZATION, 2024. Coffee Market Report January 2024. *International Coffee Organization* [online]. s. 1 [cit. 2024-03-03]. Dostupné z: <https://www.icocoffee.org/documents/cy2023-24/cmr-0124-e.pdf>

[9] BALLESTEROS, Lina F., José A. TEIXEIRA a Solange I. MUSSATTO, 2014. Chemical, Functional, and Structural Properties of Spent Coffee Grounds and Coffee Silverskin. *Food and Bioprocess Technology* [online]. 7(12), 3493-3503 [cit. 2024-03-03]. ISSN 1935-5130. Dostupné z: doi:10.1007/s11947-014-1349-z

[10] CAMPOS-VEGA, Rocio et al., 2015. Spent coffee grounds: A review on current research and future prospects. *Trends in Food Science & Technology* [online]. 45(1), 24-36 [cit. 2024-03-23]. ISSN 09242244. Dostupné z: doi:10.1016/j.tifs.2015.04.012

[11] JI-ELLE. *Coffea canephora*. *Jardin botanique de Berlin* [online]. [cit. 2024-04-13]. Dostupný pod licencí Creative Commons Attribution-Share Alike 4.0 International z: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Coffea_canephora-Jardin_botanique_de_Berlin.jpg

[12] HEJNA, Aleksander, 2021. Potential applications of by-products from the coffee industry in polymer technology – Current state and perspectives. *Waste Management* [online]. 121, 296-330 [cit. 2024-03-03]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2020.12.018

[13] JANISSEN, Brendan a Tien HUYNH, 2018. Chemical composition and value-adding applications of coffee industry by-products: A review. *Resources, Conservation and Recycling* [online]. 128, 110-117 [cit. 2024-04-06]. ISSN 09213449. Dostupné z: doi:10.1016/j.resconrec.2017.10.001

[14] CESTARI, Sibeled Piedade et al., 2013. Properties of recycled high density polyethylene and coffee dregs composites. *Polímeros Ciência e Tecnologia* [online]. 23(6), 733-737 [cit. 2024-04-07]. ISSN 1678-5169. Dostupné z: doi:10.4322/polimeros.2014.011

- [15] MARQUES, Mariana et al., 2022. Effect of polymer type on the properties of polypropylene composites with high loads of spent coffee grounds. *Waste Management* [online]. **154**, 232-244 [cit. 2024-04-07]. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/j.wasman.2022.10.009
- [16] DUCHÁČEK, Vratislav, 2006. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT. ISBN 80-7080-617-6.
- [17] BĚHÁLEK, Luboš, 2015. *Polymery* [online]. Brno: Code Creator. [cit. 2024-01-12] ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné také z: <https://publi.cz/book/180-polymery>
- [18] BENEŠ, Jiří, Jaroslava KYMPLOVÁ a František VÍTEK, 2015. *Základy fyziky pro lékařské a zdravotnické obory: pro studium i praxi*. Praha: Grada. ISBN 9788024747125.
- [19] MILITKÝ, Jiří, 2012. *Textilní vlákna: klasická a speciální*. V Liberci: Technická univerzita. ISBN 978-80-7372-844-1.
- [20] HE, Yuanxin et al., 2021. Polymer Degradation: Category, Mechanism and Development Prospect. *E3S Web of Conferences* [online]. **290**. [cit. 2024-01-12] ISSN 2267-1242. Dostupné z: doi:10.1051/e3sconf/202129001012
- [21] YOUSIF, Emad a Raghad HADDAD, 2013. Photodegradation and photostabilization of polymers, especially polystyrene: review. *SpringerPlus* [online]. **2**(1). [cit. 2024-02-20] ISSN 2193-1801. Dostupné z: doi:10.1186/2193-1801-2-398
- [22] TANG, Longxiang, Qianghua WU a Baojun QU, 2005. The effects of chemical structure and synthesis method on photodegradation of polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science* [online]. **95**(2), 270-279 [cit. 2024-02-29]. ISSN 0021-8995. Dostupné z: doi:10.1002/app.21272
- [23] PENG, Yao et al., 2014. Effects of UV weathering on surface properties of polypropylene composites reinforced with wood flour, lignin, and cellulose. *Applied Surface Science* [online]. **317**, 385-392 [cit. 2024-02-29]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2014.08.140

[24] TOH, Kazuko et al., 2005. Anti-deterioration Effect of Lignin as an Ultraviolet Absorbent in Polypropylene and Polyethylene. *Polymer Journal* [online]. **37**(8), 633-635 [cit. 2024-02-29]. ISSN 0032-3896. Dostupné z: doi:10.1295/polymj.37.633

[25] WYPYCH, George, ed., 2020. *Handbook of UV Degradation and Stabilization* [online]. 3rd edition. Toronto: ChemTec Publishing [cit. 2024-02-22]. ISBN 978-1-927885-58-1. Dostupné z: ScienceDirect

[26] LEE, Robert E., Brent M. SANDERS a Carlo NERI, 1998. Stabilizing Effects of Hindered Amines (906): *ANTEC 1998 Plastics: Plastics on My Mind* [online]. Volume 3: Special Areas. Atlanta, Georgia: Society of Plastics Engineers (SPE) [cit. 2024-02-29]. ISBN 978-1-56676-669-2. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpANTECP5B/antec-1998-plastics-plastics/antec-1998-plastics-plastics>

[27] TAKENAKA, Hiroyuki, Shigeo MIZOKAWA a Yasukazu OHKATSU, 2007. Interaction of Hindered Amine Light Stabilizers and Ultraviolet Absorbers. *Journal of the Japan Petroleum Institute* [online]. **50**(1), 8-15 [cit. 2024-03-01]. ISSN 1346-8804. Dostupné z: doi:10.1627/jpi.50.8

[28] HORROCKS, A.R et al., 1999. The influence of carbon black on properties of orientated polypropylene 2. Thermal and photodegradation. *Polymer Degradation and Stability* [online]. **65**(1), 25-36 [cit. 2024-03-01]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/S0141-3910(98)00213-4

[29] WEN, Bin et al., 2011. The Effect of Encapsulation of Nano Zinc Oxide with Silica on the UV Resistance of Polypropylene. *Polymer-Plastics Technology and Engineering* [online]. **50**(13), 1375-1382 [cit. 2024-03-01]. ISSN 0360-2559. Dostupné z: doi:10.1080/03602559.2011.578293

[30] LAHTINEN, Kimmo et al., 2014. UV protective zinc oxide coating for biaxially oriented polypropylene packaging film by atomic layer deposition. *Thin Solid Films* [online]. **570**, 33-37 [cit. 2024-03-01]. ISSN 00406090. Dostupné z: doi:10.1016/j.tsf.2014.09.011

- [31] MISTRETTA, M.C. et al., 2019. Photo-oxidation of polypropylene/graphene nanoplatelets composites. *Polymer Degradation and Stability* [online]. **160**, 35-43 [cit. 2024-03-01]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2018.12.003
- [32] NIEMCZYK, Arkadiusz et al., 2019. Accelerated laboratory weathering of polypropylene composites filled with synthetic silicon-based compounds. *Polymer Degradation and Stability* [online]. **161**, 30-38 [cit. 2024-03-01]. ISSN 01413910. Dostupné z: doi:10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.005
- [33] LI, Gen et al., 2019. Antioxidant functionalized silica-coated TiO₂ nanorods to enhance the thermal and photo stability of polypropylene. *Applied Surface Science* [online]. **476**, 682-690 [cit. 2024-03-01]. ISSN 01694332. Dostupné z: doi:10.1016/j.apsusc.2019.01.116
- [34] PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA UNIVERZITY KARLOVY. *Infračervená spektroskopie* [online]. [cit. 2024-04-07]. Dostupné z: <https://web.natur.cuni.cz/analchem/pprakt/ftir.pdf>
- [35] BEĆ, Krzysztof B., Justyna GRABSKA a Christian W. HUCK, 2020. Biomolecular and bioanalytical applications of infrared spectroscopy – A review. *Analytica Chimica Acta* [online]. **1133**, 150-177 [cit. 2024-04-07]. ISSN 00032670. Dostupné z: doi:10.1016/j.aca.2020.04.015
- [36] VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Infračervená spektroskopie* [online]. [cit. 2024-04-07]. Dostupné z: <https://old.vscht.cz/lms/Zverze/Infrared.htm>
- [37] WU, Han a Duncan STACEY, 2021. Small- and Wide-Angle X-Ray Scattering (SAXS/WAXS) with Temperature-Controlled Stages Makes Phase Identification Faster than Ever. *Microscopy Today* [online]. **29**(6), 30-36 [cit. 2024-04-09]. ISSN 1551-9295. Dostupné z: doi:10.1017/S1551929521001358

- [38] TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI, 2015. *Rentgenová difrakce* [online]. [cit. 2024-04-10]. Dostupné z: <https://dspace.tul.cz/server/api/core/bitstreams/353d3377-8b2c-400f-a268-b1d790b48561/kontent>
- [39] VYSOKÁ ŠKOLA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ V PRAZE. *Diferenciální skenovací kalorimetrie* [online]. [cit. 2024-04-14]. Dostupné z: <https://nano.vscht.cz/wp-content/uploads/navody/charakterizace/DSC.pdf>
- [40] GAVRILĂ, Elena Doina, January 2016. Studies of Degradation of Plasticized Polyvinyl Chloride (PPVC). *International Journal of Engineering Research and Applications* [online]. 6(1, Part 3), 56-63 [cit. 2024-04-14]. ISSN 2248-9622. Dostupné z: https://www.ijera.com/papers/Vol6_issue1/Part%20-%203/G61035663.pdf
- [41] SCHICK, C., 2009. Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* [online]. 395(6), 1589-1611 [cit. 2024-04-16]. ISSN 1618-2642. Dostupné z: doi:10.1007/s00216-009-3169-y
- [42] OLYMPUS, 2016. *Basics of Polarizing Microscopy* [online]. [cit. 2024-04-16]. Dostupné z: https://web.archive.org/web/20161215160659/http://research.physics.berkeley.edu/yildiz/Teaching/PHYS250/Lecture_PDFs/polarization%20microscopy.pdf
- [43] LABORATOŘ ANORGANICKÝCH MATERIÁLŮ - SPOLEČNÉ PRACOVIŠTĚ ÚACH AV ČR A VŠCHT PRAHA, 2007. *Polarizační mikroskopie* [online]. [cit. 2024-04-16]. Dostupné z: https://web.archive.org/web/20070318065052/http://www.vscht.cz/sls/vyzkum/metody/polarizacni_mikroskopie.htm
- [44] VÁVROVÁ, Jaroslava, © 2016-2024. Laboratorní příručka pro lékaře: Polarizační mikroskop. In: NEXTCLINICS CZECH A.S. *NextLab* [online]. [cit. 2024-04-16]. Dostupné z: <https://www.nextlab.cz/biolabkt-laboratorni-prirucka/JVAUO.htm>
- [45] UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ, © 2024. *Přístrojové vybavení* [online]. [cit. 2024-04-19]. Dostupné z: <https://ft.utb.cz/ustav-inzenyrstvi-polymeru/veda-a-vyzkum/pristrojove-vybaveni/>

[46] *Automated Multipurpose Powder X-Ray Diffractometer* [online], ©2024. In: ANTON PAAR CZECH REPUBLIC S.R.O. [cit. 2024-04-19]. Dostupné z: <https://www.anton-paar.com/?eID=documentsDownload&document=68538&L=0>

[47] OBADAL, Martin, Roman ČERMÁK a Karel STOKLASA, 2005. Tailoring of Three-Phase Crystalline Systems in Isotactic Poly(propylene). *Macromolecular Rapid Communications* [online]. **26**(15), 1253-1257 [cit. 2024-04-19]. ISSN 1022-1336. Dostupné z: [doi:10.1002/marc.200500272](https://doi.org/10.1002/marc.200500272)

[48] ALMOND, Jasmine et al., 2020. Determination of the carbonyl index of polyethylene and polypropylene using specified area under band methodology with ATR-FTIR spectroscopy. *E-Polymers* [online]. **20**(1), 369-381 [cit. 2024-04-19]. ISSN 1618-7229. Dostupné z: [doi:10.1515/epoly-2020-0041](https://doi.org/10.1515/epoly-2020-0041)

[49] VÝCHOPŇOVÁ, Jana et al., 2009. Effect of β -nucleation on crystallization of photodegraded polypropylene. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry* [online]. **95**(1), 215-220 [cit. 2024-05-07]. ISSN 1388-6150. Dostupné z: [doi:10.1007/s10973-008-8892-7](https://doi.org/10.1007/s10973-008-8892-7)

[50] PHILLIPS, J. P., MEZGHANI, K., Polypropylene, Isotactic (Polymorphism). In: SALAMONE, J. C., *Polymeric materials encyclopedia*. Boca Raton (United States of America): CRC Press, 1996, ISBN 0-8493-2470-X

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

SCG	kávová sedlina
UV	ultrafialové (záření)
PP	polypropylen
α -PP	alfa polypropylen
HDPE	polyetylen s vysokou hustotou
LDPE	polyetylen s nízkou hustotou
HIPS	houževnatý polystyren
PVC	polyvinylchlorid
ABS	akrylonitrilbutadienstyren
COVID-19	koronavirové onemocnění 2019
CGA	chlorogenní kyseliny
CH	kávová slupka
CP	kávová dužina
CM	kávový sliz
CPC	kávový pergamen
CSS	Kávová stříbrná slupka
TDF	obsah celkové vlákniny
IDF	nerozpustná vláknina
SDF	rozpustná vláknina
SEM	rastrovací elektronová mikroskopie
MFI	indexu toku taveniny
UVA	ultrafialové záření o vlnové délce 320-380 nm
UVB	ultrafialové záření o vlnové délce 280-320 nm
UVC	ultrafialové záření o vlnové délce kratší než 280 nm
C-C	uhlíková jednoduchá vazba
R·	volný radikál

P·	polymerní makroradikál
O ₂	molekula kyslíku
ROOH	hyperoxid
HAS (HALS)	stíněné aminové stabilizátory
ZnO	oxid zinečnatý
TiO ₂	oxid titaničitý
SiO ₂	oxid křemičitý
NIR	blízká infračervená oblast
MIR	střední infračervená oblast
FIR	vzdálená infračervená oblast
T	transmitance
A	absorbance
I	intenzita procházející vzorkem
I ₀	intenzita záření zdroje
-OH	hydroxylová skupina
C=O	karbonylová skupina
N-H	amino skupina
CH ₃	methyl
IR	infračervená spektroskopie
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
WAXS	širokoúhlá rentgenová difrakce
SAXS	malouhlá rentgenová difrakce
DSC	diferenciální skenovací kalorimetrie
MAH	maleinanhydridem roubovaný polypropylen
PP-MAH	směs polypropylen a kompatibilizátor
SM4	směs 4
SM8	směs 8

SM4-MAH	směs 4 s kompatibilizátorem
SM8-MAH	směs 8 s kompatibilizátorem
IGTT	Institut Gumárenské Technologie a Testování
X_C	krystalinita
I_C	krystalická fáze
I_A	amorfní fáze
B	procentuální podíl β -fáze v krystalickém podílu
$H_{\alpha 1, \alpha 2, \alpha 3}$	intenzity α -difrakčních píků
H_β	intenzita β -difrakčního píku
N_2	molekula dusíku
ATR	zeslabený úplný odraz
CI	karbonylový index
A_C	plocha karbonylových absorpčních pásů
A_R	plocha referenčního pásu
CH	vazba uhlík-vodík
IR	infračervené (spektrum)
$T_{m1,2}$	teplota prvního a druhého tání
$\Delta H_{m1,2}$	teplo prvního a druhého tání
T_C	teplota krystalizace
ΔH_C	teplo krystalizace

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr. 1 PP polymer molecule in isotactic, syndiotactic and atactic forms. [3]*
- Obr. 2 Morphology of neat polypropylene scanned with different magnification. [5]*
- Obr. 3 Morphology of β -nucleated polypropylene scanned with different magnification. [5]*
- Obr. 4 Beans Coffee arabica. [7]*
- Obr. 5 Coffea canephora - Botanischer Garten Berlin [11]*
- Obr. 6 The coffee cherry fruit wastes. [12]*
- Obr. 7: The reaction mechanism of depolymerization and random chain-breaking. [20]*
- Obr. 8 Mechanism of singlet oxygen photooxidation. [21]*
- Obr. 9 Reaction mechanism of photo-oxidative degradation. [20]*
- Obr. 10 Reaction mechanism of photo-oxidative degradation. [20]*
- Obr. 11 Three different Norrish reactions for photo-degradation reaction. [20]*
- Obr. 12 Reaction mechanism of photo-oxidative degradation. [20]*
- Obr. 13 Anti-aging mechanism of action of phenolic antioxidant-functionalized titanium dioxide. [33]*
- Obr. 14 Infrared region in the electromagnetic spectrum. [35]*
- Obr. 15 Michelsonův interferometr. [34]*
- Obr. 16 Svazek rovnoběžných rentgenových paprsků. [38]*
- Obr. 17 Schema of DSC measurements. [40]*
- Obr. 18 Polarizační mikroskop. [44]*
- Obr. 19 Vlastní příprava směsí.*
- Obr. 20 Vylisovaná destička směsi SM4-MAH.*
- Obr. 21 Schématický nákres vzorku a uchycení v držáku.*
- Obr. 22 Přístroj Xenotest ATLAS [45]*
- Obr. 23 Přístroj Anton Paar XRDynamic 500 [46]*
- Obr. 24 Diferenční snímací kalorimetr DSC1 Mettler Toledo [45]*

Obr. 25 Optický mikroskop Olympus BX41 [45]

Obr. 26 FTIR spektroskop Bruker ALPHA

Obr. 27 Hodnoty karbonyl indexu CI v průběhu fotodegradace směrem k lampě

Obr. 28 Hodnoty karbonyl indexu CI v průběhu fotodegradace na straně od lampy

Obr. 29 Průběh karbonyl indexu CI v průběhu fotodegradace u vzorku PP a PP-MAH

Obr. 30 Průběh karbonyl indexu CI v průběhu fotodegradace u vzorku SM4 a SM4-MAH

Obr. 31 Průběh karbonyl indexu CI v průběhu fotodegradace u vzorku SM8 a SM8-MAH

Obr. 32 Vývoj IR spekter vzorku PP v oblasti absorpce karbonylových skupin směrem k lampě

Obr. 33 Vývoj IR spekter vzorku PP v oblasti absorpce karbonylových skupin směrem od lampy

Obr. 34 Vývoj IR spekter vzorku PP-MAH v oblasti absorpce karbonylových skupin směrem k lampě

Obr. 35 Vývoj IR spekter vzorku PP-MAH v oblasti absorpce karbonylových skupin směrem od lampy

Obr. 36 Vývoj IR spekter vzorku SM4 v oblasti absorpce karbonylových skupin směrem k lampě

Obr. 37 Vývoj IR spekter vzorku SM4 v oblasti absorpce karbonylových skupin směrem od lampy

Obr. 38 Vývoj IR spekter vzorku SM4-MAH v oblasti absorpce karbonylových skupin směrem k lampě

Obr. 39 Vývoj IR spekter vzorku SM4-MAH v oblasti absorpce karbonylových skupin směrem od lampy

Obr. 40 Vývoj IR spekter vzorku SM8 v oblasti absorpce karbonylových skupin směrem k lampě

Obr. 41 Vývoj IR spekter vzorku SM8 v oblasti absorpce karbonylových skupin směrem od lampy

Obr. 42 Vývoj IR spekter vzorku SM8-MAH v oblasti absorpce karbonylových skupin směrem k lampě

Obr. 43 Vývoj IR spekter vzorku SM8-MAH v oblasti absorpce karbonylových skupin směrem od lampy

Obr. 44 Vývoj teplot prvního tání PP a PP-MAH v průběhu fotodegradace.

Obr. 45 Vývoj teplot prvního tání SM4 a SM4-MAH v průběhu fotodegradace.

Obr. 46 Vývoj teplot prvního tání SM8 a SM8-MAH v průběhu fotodegradace

Obr. 47 Vývoj termogramů prvního tání materiálu PP během fotodegradace

Obr. 48 Vývoj termogramů prvního tání materiálu PP-MAH během fotodegradace

Obr. 49 Vývoj termogramů prvního tání materiálu SM4 během fotodegradace

Obr. 50 Vývoj termogramů prvního tání materiálu SM4-MAH během fotodegradace

Obr. 51 Vývoj termogramů prvního tání materiálu SM8 během fotodegradace

Obr. 52 Vývoj termogramů prvního tání materiálu SM8-MAH během fotodegradace

Obr. 53 Vývoj teplot krystalizace PP a PP-MAH v průběhu fotodegradace

Obr. 54 Vývoj teplot krystalizace SM4 a SM4-MAH v průběhu fotodegradace

Obr. 55 Vývoj teplot krystalizace SM8 a SM8-MAH v průběhu fotodegradace

Obr. 56 Vývoj termogramů krystalizace materiálu PP během fotodegradace

Obr. 57 Vývoj termogramů krystalizace materiálu PP-MAH během fotodegradace

Obr. 58 Vývoj termogramů krystalizace materiálu SM4 během fotodegradace

Obr. 59 Vývoj termogramů krystalizace materiálu SM4-MAH během fotodegradace

Obr. 60 Vývoj termogramů krystalizace materiálu SM8 během fotodegradace

Obr. 61 Vývoj termogramů krystalizace materiálu SM8-MAH během fotodegradace

Obr. 62 Vývoj teplot druhého tání směsí PP a PP-MAH v průběhu fotodegradace

Obr. 63 Vývoj teplot druhého tání směsí SM4 a SM4-MAH v průběhu fotodegradace

Obr. 64 Vývoj teplot druhého tání směsí SM8 a SM8-MAH v průběhu fotodegradace

Obr. 65 Vývoj termogramů druhého tání materiálu PP během fotodegradace

Obr. 66 Vývoj termogramů druhého tání materiálu PP-MAH během fotodegradace

Obr. 67 Vývoj termogramů druhého tání materiálu SM4 během fotodegradace

Obr. 68 Vývoj termogramů druhého tání materiálu SM4-MAH během fotodegradace

Obr. 68 Vývoj termogramů druhého tání materiálu SM4-MAH během fotodegradace

Obr. 69 Vývoj termogramů druhého tání materiálu SM8 během fotodegradace

Obr. 70 Vývoj termogramů druhého tání materiálu SM8-MAH během fotodegradace

Obr. 71 Vývoj rentgenogramů vzorku PP směrem k lampě během fotodegradace

Obr. 72 Vývoj rentgenogramů vzorku PP směrem od lampy během fotodegradace

Obr. 73 Vývoj rentgenogramů vzorku PP-MAH směrem k lampě během fotodegradace

Obr. 74 Vývoj rentgenogramů vzorku PP-MAH směrem od lampy během fotodegradace

Obr. 75 Vývoj rentgenogramů vzorku SM4 směrem k lampě během fotodegradace

Obr. 76 Vývoj rentgenogramů vzorku SM4 směrem od lampy během fotodegradace

Obr. 77 Vývoj rentgenogramů vzorku SM4-MAH směrem k lampě během fotodegradace

Obr. 78 Vývoj rentgenogramů vzorku SM4-MAH směrem od lampy během fotodegradace

Obr. 79 Vývoj rentgenogramů vzorku SM8 směrem k lampě během fotodegradace

Obr. 80 Vývoj rentgenogramů vzorku SM8 směrem od lampy během fotodegradace

Obr. 81 Vývoj rentgenogramů vzorku SM8-MAH směrem k lampě během fotodegradace

Obr. 82 Vývoj rentgenogramů vzorku SM8-MAH směrem od lampy během fotodegradace

Obr. 83 Průběh krystalinity v průběhu fotodegradace směrem k lampě

Obr. 84 Průběh krystalinity v průběhu fotodegradace směrem od lampy

Obr. 85 Množství β -fáze u vzorků bez kompatibilizátoru

Obr. 86 Množství β -fáze u vzorků s kompatibilizátorem MAH

Obr. 87 Okem viditelná degradace vzorku SM8-MAH po 480 h fotodegradace

Obr. 88 Snímky povrchu vzorku PP po 0, 264, 372 a 516 h fotodegradace

Obr. 89 Snímky povrchu vzorku PP-MAH po 0, 264, 372 a 516 h fotodegradace

Obr. 90 Snímky povrchu vzorku SM4 po 0, 264, 372 a 516 h fotodegradace

Obr. 91 Snímky povrchu vzorku SM4-MAH po 0, 264, 372 a 516 h fotodegradace

Obr. 92 Snímky povrchu vzorku SM8 po 0, 264, 372 a 516 h fotodegradace

Obr. 93 Snímky povrchu vzorku SM8-MAH po 0, 264, 372 a 516 h fotodegradace

Obr. 94 Snímky povrchu vzorku PP po 372 a 516 h fotodegradace ve větším zvětšení

Obr. 95 Snímky povrchu vzorku PP-MAH po 372 a 516 h fotodegradace ve větším zvětšení

Obr. 96 Snímky povrchu vzorku SM4 po 372 a 516 h fotodegradace ve větším zvětšení

Obr. 97 Snímky povrchu vzorku SM4-MAH po 372 a 516 h fotodegradace ve větším zvětšení

Obr. 98 Snímky povrchu vzorku SM8 po 372 a 516 h fotodegradace ve větším zvětšení

Obr. 99 Snímky povrchu vzorku SM8-MAH po 372 a 516 h fotodegradace ve větším zvětšení

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Chemické složení kávové sedliny.[9]

Tab. 2 Možné minerální složení kávové sedliny.[9]

Tab. 3 Distribuce velikosti částic

Tab. 4 Složení směsí. SGC - kávová sedlina, MAH - kompatibilizátor, PP - čistý lineární PP

Tab. 5 Hodnoty krystalinity v průběhu fotodegradace směrem k lampě

Tab. 6 Hodnoty krystalinity v průběhu fotodegradace směrem od lampy

SEZNAM PŘÍLOH

Příloha P I: Materiálový list Borclean HC300BF

Příloha P II: Materiálový list SCONA TPP 8112 GA

Příloha P III: Tabulky výsledků FTIR

Příloha P IV: Tabulky výsledků DSC

Příloha P V: Tabulky výsledků WAXS

PŘÍLOHA P I: MATERIÁLOVÝ LIST BORCLEAN HC300BF

PRODUCT DATA SHEET

07.11.2023 Ed.5

Polypropylene

Borclean™ HC300BF

Polypropylene Homopolymer

Description

Borclean™ HC300BF is a high crystalline propylene homopolymer designed for usage as BOPP dielectric film in capacitor application.

Borclean™ HC300BF does not contain slip, antiblock or antistatic additives.

Cas No. 9003-07-0

Borclean™ HC300BF contains:

Typical characteristics

Borclean™ HC300BF can be described with following typical characteristics:

Super high purity	High field strength (BDV) at high temperatures
Low dissipation factor	Low shrinkage film
Very low ash content	High film stiffness
Metallisable	

Applications

Borclean™ HC300BF is intended for following applications:

BOPP dielectrical film for capacitors	Metallisable films
---------------------------------------	--------------------

Physical properties

Property	Typical value *	Unit	Test method
Melt flow rate (230 °C/2.16 kg)	3.3	g/10min	ISO 1133-1
Ash content	< 20	ppm	ISO 3451-1
Aluminium content	< 3	ppm	Borealis test method
Titanium content	< 3	ppm	Borealis test method
Chloride content	< 3	ppm	Borealis test method
Molecular weight distribution	Broad	-	Borealis test method

* Data should not be used for specification work

Electrical properties

Property	Typical value *	Unit	Test method
Relative permittivity (1MHz)	2.25		IEC 62631-2-1

* Data should not be used for specification work

Processing techniques

The product is suitable for recycling using modern methods of shredding and cleaning. In-house production waste should be kept clean to facilitate subsequent recycling. Reprocessed and recycled Borclean material cannot be used for the production of capacitor film.

Borclean™ is a trademark of the Borealis Group



Polypropylene

Borclean™ HC300BF

Packaging and storage

Borclean™ HC300BF has a maximum shelf life of 18 months from production date if stored in unopened original packages, under dry and clean conditions at temperatures below 50°C and protected from UV light. Recommended storage time at customer should not exceed 6 months. Improper storage can initiate degradation, which results in odor generation and color changes and can have negative effects on the physical properties of this product.

Product compliance documents

Latest versions of product safety information sheets (PSIS), product safety data sheets (SDS) and other product liability documents are available in our website www.borealisgroup.com.

Sustainability aspects

Borealis is ever mindful of the impact of our products on the planet. We promote Design for Circularity (DfC) and Design for Recycling (DfR) to conserve natural resources and to reduce the environmental impact of products over their entire lifetime (including production, use phase and after phase). DfR helps ensure that material can be effectively recycled while maximizing the material performance efficiency. Further information on sustainability and Design for Recycling (DfR) can be found from our websites www.borealisgroup.com and www.borealiseverminds.com.

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 BORCLEAN HC300BF

SCONA TPPP 8112 GA

Adhesion promoter for TPE-S overmolding compounds and coupling agent for natural fiber compounds in polypropylene.

Product Data

Composition

Polypropylene highly functionalized with maleic anhydride

Typical Properties

The values indicated in this data sheet describe typical properties and do not constitute specification limits.

MFR (190 °C, 2.16 kg): > 80 g/10 min

Drying loss (3 h, 110 °C): < 0.5 %

MAH content: 1.4 %

Supplied as: Granulate

Food Contact Legal Status

For the current food contact legal status, please contact our product safety department or visit www.byk.com for further information.

Storage and Transportation

Storage temperature max. 35 °C, relative humidity < 80 %. Avoid direct sunlight and contact with water.

Special Note

The modifier is also available as a powder under the name SCONA TPPP 8112 FA.

Applications

Thermoplastics

Special Features and Benefits

In TPE-S overmolding compounds, the modifier improves adhesion on hard substrates (such as PC, PA, ABS).

Due to the high grafting level, only part of the PP in the TPE compound must be replaced with the modifier.

In PP natural fiber compounds, the product significantly improves the mechanical properties and reduces water absorption.

SCONA TPPP 8112 GA

Data Sheet
Issue 06/2013

Recommended Levels

0.8-3 % additive (as supplied) based upon total formulation, depending on the natural fiber content in fiber compounds as well as the PP content in overmolding compounds. The above recommended levels can be used for orientation. Optimal levels are determined through a series of laboratory tests.

Incorporation and Processing Instructions

Distribute the modifier homogeneously in the compound.



BYK-Chemie GmbH
P.O. Box 10 02 45
46402 Wesel
Germany
Tel: +49 281 670-0
Fax: +49 281 65735

info@byk.com
www.byk.com/additive

ANTI-TERRA®, BYK®, BYK®-DYNWET®, BYK®-SILCLEAN®, BYKANDOL®, BYKETOL®, BYKLET®, BYKOPLAST®, BYKUMEN®, CARBOBYK®, DISPERBYK®, DISPERPLAS®, LACTIMON®, NANOBYK®, PAPERBYK®, SILBYK®, VESCOBYK®, and Greenability® are registered trademarks of BYK-Chemie. AQUACER®, AQUAMATE®, AQUATOR®, CERACOL®, CERAFAX®, CERAFLOUR®, CERAMATE®, CERATOR®, FLODAMER®, and MINERPOL® are registered trademarks of BYK-Cera.

SCONA® is a registered trademark of BYK Kemitec.

This information is given to the best of our knowledge. Because of the multitude of formulations, production, and application conditions, all the above-mentioned statements have to be adjusted to the circumstances of the processor. No liabilities, including those for patent rights, can be derived from this fact for individual cases.

This issue replaces all previous versions – Printed in Germany

PŘÍLOHA P III: TABULKY VÝSLEDKŮ FTIR

Tabulka výsledků ploch pod píky a karbonyl indexů PP a PP-MAH

Čas UV (h)	Plocha pod píkem referenčním (2 700-2 750 cm ⁻¹)		Plocha pod píkem karbonyl (1 500-1 800 cm ⁻¹)		Karbonyl index	
	K lampě	Od lampy	K lampě	Od lampy	K lampě	Od lampy
PP						
0	0,274	0,263	2,019	1,977	7,4	7,5
24	0,212	0,212	3,636	1,515	17,2	7,1
48	*	*	*	*	*	*
84	0,220	0,249	2,251	2,268	10,2	9,1
120	0,220	0,213	3,696	2,033	16,8	9,5
156	0,221	0,166	5,267	3,385	23,8	20,4
192	0,232	0,195	4,702	2,846	20,3	14,6
228	0,248	0,171	5,978	2,227	24,1	13,0
264	0,195	0,178	6,399	3,099	32,8	17,4
300	0,172	0,129	7,511	3,806	43,7	29,5
336	0,157	0,149	6,403	3,795	40,8	25,5
372	0,164	0,142	6,729	3,648	41,0	25,7
408	0,165	0,143	5,905	3,412	35,8	23,9
444	0,182	0,150	7,998	3,927	43,9	26,2
480	0,192	0,194	6,799	5,005	35,4	25,8
516	0,180	0,184	6,415	5,531	35,6	30,1
PP-MAH						
0	0,211	0,236	1,833	1,500	8,7	6,4
24	0,212	0,233	3,046	2,406	14,4	10,3
48	*	*	*	*	*	*
84	0,195	0,241	3,529	2,533	18,1	10,5
120	0,208	0,190	2,782	2,195	13,4	11,6
156	0,150	0,175	3,317	2,267	22,1	13,0
192	0,186	0,166	3,455	1,986	18,6	12,0
228	0,217	0,217	4,087	3,490	18,8	16,1
264	0,193	0,150	3,975	3,247	20,6	21,6
300	0,215	0,220	6,263	4,772	29,1	21,7
336	0,176	0,155	4,794	4,437	27,2	28,6
372	0,192	0,171	5,309	4,105	27,7	24,0
408	0,229	0,204	6,273	5,852	27,4	28,7
444	0,277	0,208	8,665	4,556	31,3	21,9
480	0,222	0,203	5,912	6,072	26,6	29,9
516	0,261	0,256	6,826	7,137	26,2	27,9

* Hodnoty nebylo možné vypočítat z důvodu chyby měření.

Tabulka výsledků ploch pod píky a karbonyl indexů SM4 a SM4-MAH

Čas UV (h)	Plocha pod píkem referenčním (2 700-2 750 cm ⁻¹)		Plocha pod píkem karbonyl (1 500-1 800 cm ⁻¹)		Karbonyl index	
	K lampě	Od lampy	K lampě	Od lampy	K lampě	Od lampy
SM4						
0	0,218	0,237	1,578	2,304	7,2	9,7
24	0,272	0,245	4,788	2,786	17,6	11,4
48	*	*	*	*	*	*
84	0,285	0,264	5,330	3,575	18,7	13,5
120	0,262	0,229	4,837	2,487	18,5	10,9
156	0,198	0,185	3,707	1,816	18,7	9,8
192	0,226	0,243	4,937	2,401	21,8	9,9
228	0,241	0,240	6,291	2,983	26,1	12,4
264	0,252	0,235	6,598	4,826	26,2	20,5
300	0,211	0,270	5,614	5,529	26,6	20,5
336	0,193	0,208	5,180	4,124	26,8	19,8
372	0,204	0,233	4,889	4,302	24,0	18,5
408	0,234	0,243	4,410	4,865	18,8	20,0
444	0,300	0,310	4,359	5,559	14,5	17,9
480	0,305	0,273	3,806	4,830	12,5	17,7
516	0,422	0,391	5,025	5,387	11,9	13,8
SM4-MAH						
0	0,247	0,260	2,520	1,721	10,2	6,6
24	0,239	0,272	4,433	3,326	18,5	12,2
48	*	*	*	*	*	*
84	0,243	0,263	5,587	5,290	23,0	20,1
120	0,190	0,252	3,963	4,236	20,9	16,8
156	0,187	0,239	4,145	3,417	22,2	14,3
192	0,191	0,250	3,922	2,924	20,5	11,7
228	0,232	0,243	4,749	3,416	20,5	14,1
264	0,196	0,217	4,380	4,204	22,3	19,4
300	0,248	0,319	5,730	5,970	23,1	18,7
336	0,226	0,268	4,696	5,269	20,8	19,7
372	0,218	0,265	4,385	3,995	20,1	15,1
408	0,227	0,246	4,041	4,510	17,8	18,3
444	0,248	0,262	4,293	4,002	17,3	15,3
480	0,231	0,297	3,759	4,282	16,3	14,4
516	0,398	0,482	4,739	4,785	11,9	9,9

* Hodnoty nebylo možné vypočítat z důvodu chyby měření.

Tabulka výsledků ploch pod píky a karbonyl indexů SM8 a SM8-MAH

Čas UV (h)	Plocha pod píkem referenčním (2 700-2 750 cm ⁻¹)		Plocha pod píkem karbonyl (1 500-1 800 cm ⁻¹)		Karbonyl index	
	K lampě	Od lampy	K lampě	Od lampy	K lampě	Od lampy
SM8						
0	0,281	0,214	1,489	1,691	5,3	7,9
24	0,195	0,274	2,869	3,081	14,7	11,2
48	*	*	*	*	*	*
84	0,215	0,256	5,386	5,281	25,1	20,6
120	0,202	0,246	5,082	5,042	25,2	20,5
156	0,187	0,192	5,022	3,771	26,9	19,6
192	0,209	0,213	4,853	3,927	23,2	18,4
228	0,220	0,230	5,072	4,159	23,1	18,1
264	0,240	0,205	6,072	4,183	25,3	20,4
300	0,248	0,212	5,544	4,245	22,4	20,0
336	0,243	0,205	5,585	3,502	23,0	17,1
372	0,237	0,221	5,600	3,730	23,6	16,9
408	0,227	0,223	3,313	6,829	14,6	30,6
444	0,308	0,170	3,324	4,533	10,8	26,7
480	0,244	0,205	2,483	4,221	10,2	20,6
516	0,485	0,400	4,272	5,477	8,8	13,7
SM8-MAH						
0	0,187	0,180	1,635	1,611	8,7	9,0
24	0,258	0,279	4,352	3,318	16,9	11,9
48	*	*	*	*	*	*
84	0,264	0,278	7,094	5,806	26,9	20,9
120	0,239	0,265	6,664	5,953	27,9	22,5
156	0,205	0,235	5,292	3,252	25,8	13,8
192	0,197	0,240	4,336	4,461	22,0	18,6
228	0,211	0,239	4,804	3,976	22,8	16,6
264	0,203	0,211	4,538	3,803	22,4	18,0
300	0,284	0,376	5,841	5,322	20,6	14,2
336	0,256	0,283	4,519	4,203	17,7	14,9
372	0,246	0,264	4,203	3,738	17,1	14,2
408	0,204	0,234	3,492	4,636	17,1	19,8
444	0,309	0,239	3,409	4,720	11,0	19,7
480	0,302	0,221	3,887	4,010	12,9	18,1
516	0,652	0,500	6,037	5,540	9,3	11,1

* Hodnoty nebylo možné vypočítat z důvodu chyby měření.

PŘÍLOHA P IV: TABULKY VÝSLEDKŮ DSC

Tabulka výsledků teplot a tepel prvního tání PP a PP-MAH

Čas UV [h]	teplota prvního tání T_{m1} [°C]	teplo prvního tání ΔH_{m1} (J/g)	teplota prvního tání T_{m1} [°C]	teplo prvního tání ΔH_{m1} (J/g)
	PP		PP-MAH	
0	165,72	104,00	166,37 (163,81)	106,00
24	164,43	110,00	165,43	107,00
48	167,10	106,00	163,74	113,00
84	166,21	115,00	164,26	102,00
120	164,99	109,00	162,01	109,00
156	164,74	109,00	161,64	*
192	165,10 (145,32)	106,00	162,04	110,00
228	163,58	104,00	162,69	116,00
264	163,54	95,00	160,48	112,00
300	158,30 (144,19)	112,00	159,05	121,00
336	157,15 (143,52)	117,00	158,38	125,00
372	156,36	122,00	157,31	122,00
408	156,26 (141,13)	123,00	*	*
444	155,77 (141,51)	115,00	155,60	113,00
480	154,48	125,00	155,69	126,00
516	154,46 (141)	129,00	152,89	130,00

* Hodnoty nebylo možné vypočítat z důvodu chyby měření.

Tabulka výsledků teplot a tepel prvního tání SM4 a SM4-MAH

Čas UV [h]	teplota prvního tání T_{m1} [°C]	teplo prvního tání ΔH_{m1} (J/g)	teplota prvního tání T_{m1} [°C]	teplo prvního tání ΔH_{m1} (J/g)
	SM4		SM4-MAH	
0	166,54 (151,24; 144,42)	92,00	166,38	97,00
24	167,13 (145,95)	99,00	164,46	96,00
48	165,51 (163,52; 152,66; 144,67)	96,00	166,02 (162,32; 146,75)	106,00
84	165,85 (163,70; 146,22)	109,00	165,75	96,00
120	164,44 (152,59; 144,61)	100,00	163,12	101,00
156	165,07 (152,23; 144,79)	104,00	165,95 (161,41; 146,65)	97,00
192	166,41 (161,44; 152,41; 144,93)	106,00	161,72 (145,92)	104,00
228	160,67 (152,12; 144,64)	106,00	163,17	109,00
264	162,14 (144,41)	82,00	162,39	107,00
300	159,84 (143,98)	109,00	160,93	113,00
336	158,51 (143,98)	108,00	161,40	115,00
372	159,09 (143,59)	114,00	161,90	113,00
408	158,15 (144,62)	119,00	157,74	112,00
444	157,64 (143,95)	113,00	157,77	115,00
480	160,45 (144,84)	110,00	161,57 (157,33)	130,00
516	155,50 (143,14)	120,00	155,82	127,00

Tabulka výsledků teplot a tepel prvního tání SM8 a SM8-MAH

Čas UV [h]	teplota prvního tání T_{m1} [°C]	teplo prvního tání ΔH_{m1} (J/g)	teplota prvního tání T_{m1} [°C]	teplo prvního tání ΔH_{m1} (J/g)
	SM8		SM8-MAH	
0	165,36	96,00	165,03	102,00
24	163,25 (145,95)	108,00	165,01	100,00
48	161,59 (145,62)	103,00	162,99	99,00
84	167,18 (164,32; 145,49)	101,00	164,16	108,00
120	162,76 (145,99)	96,00	162,41 (112,03)	100,00
156	165,90 (146,95)	101,00	162,05	99,00
192	165,11 (145,5)	112,00	162,42	102,00
228	162,43 (145,64)	108,00	161,71	108,00
264	163,96 (145,98)	110,00	163,58	104,00
300	162,46 (145,49)	91,00	161,22	130,00
336	159,97 (145,3)	100,00	161,52	118,00
372	160,46	111,00	160,82	103,00
408	159,19	103,00	160,47	109,00
444	159,41	111,00	161,36 (155,57)	95,00
480	157,07	117,00	161,61 (153,21)	101,00
516	155,40	121,47	160,39 (152,89)	114,00

Tabulka výsledků teplot a tepel krystalizace PP a PP-MAH

Čas UV [h]	teplota krystalizace T_C [°C]	teplo krystalizace ΔH_C (J/g)	teplota krystalizace T_C [°C]	teplo krystalizace ΔH_C (J/g)
	PP		PP-MAH	
0	112,84	107,00	118,81	105,00
24	113,02	110,00	118,92	110,00
48	112,01	106,00	118,78	112,00
84	112,55	112,00	117,48	106,00
120	112,36	107,00	117,97	108,00
156	112,78	107,00	118,44	102,00
192	113,09	105,00	118,24	105,00
228	113,62	102,00	118,70	108,00
264	113,21	93,30	117,85	105,00
300	114,04	105,00	117,49	110,00
336	113,56	105,00	116,91	110,00
372	113,04	105,00	116,59	107,00
408	112,91	106,00	116,00	105,00
444	112,64	98,00	115,73	94,00
480	110,78	92,00	115,36	102,00
516	112,26	105,00	115,76	105,00

Tabulka výsledků teplot a tepel krystalizace SM4 a SM4-MAH

Čas UV [h]	teplota krystalizace T_C [°C]	teplo krystalizace ΔH_C (J/g)	teplota krystalizace T_C [°C]	teplo krystalizace ΔH_C (J/g)
	SM4		SM4-MAH	
0	119,14	94,00	118,44	99,00
24	117,51	102,00	117,86	97,00
48	117,55	101,00	118,44	105,00
84	116,76	106,00	118,52	98,00
120	116,73	101,00	118,09	99,00
156	116,30	106,00	117,95	96,00
192	115,79	107,00	117,53	101,00
228	115,62	102,00	117,47	104,00
264	115,38	83,00	116,53	96,00
300	114,82	101,00	115,43	105,00
336	114,53	103,00	114,74	102,00
372	114,60	103,00	116,34	103,00
408	113,90	105,00	115,15	99,00
444	113,92	99,00	114,40	100,00
480	113,19	93,00	113,12	92,00
516	113,54	101,00	113,44	104,00

Tabulka výsledků teplot a tepel krystalizace SM8 a SM8-MAH

Čas UV [h]	teplota krystalizace T_C [°C]	teplo krystalizace ΔH_C (J/g)	teplota krystalizace T_C [°C]	teplo krystalizace ΔH_C (J/g)
	SM8		SM8-MAH	
0	118,71	103,00	118,45	105,00
24	118,07	109,00	118,98	97,00
48	117,78	102,00	119,02	99,00
84	117,52	101,00	119,19	102,00
120	118,07	95,00	119,19	101,00
156	117,16	100,00	119,25	100,00
192	116,77	108,00	118,89	97,00
228	117,13	101,00	117,89	102,00
264	116,25	101,00	118,29	100,00
300	115,95	85,00	117,97	123,00
336	116,02	91,00	116,64	110,00
372	115,62	102,00	117,52	94,00
408	115,11	95,00	116,40	99,00
444	114,46	98,00	116,35	87,00
480	113,61	97,00	114,96	89,00
516	113,32	103,00	116,32	99,00

Tabulka výsledků teplot a tepele druhého tání PP a PP-MAH

Čas UV [h]	teplota druhého tání T_{m2} [°C]	teplo druhého tání ΔH_{m2} (J/g)	teplota druhého tání T_{m2} [°C]	teplo druhého tání ΔH_{m2} (J/g)
	PP		PP-MAH	
0	163,68	106,00	164,49	111,00
24	162,22 (147,29)	110,00	163,57	112,00
48	163,08	107,00	163,06	115,00
84	163,82	115,00	163,88	104,00
120	161,98	109,00	162,97	112,00
156	161,07	109,00	162,14	110,00
192	160,90	108,00	162,36	109,00
228	159,87	104,00	159,92	118,00
264	162,94 (157,18)	99,00	157,14	112,00
300	161,55 (155,28; 142,01)	111,00	154,80	123,00
336	160,42 (154,17)	112,00	153,47	117,00
372	151,61	112,00	151,78	114,00
408	151,00	113,00	151,76	114,00
444	152,85	104,00	154,89 (149,72)	100,00
480	148,25	99,00	149,12	112,00
516	149,35	112,00	148,68	114,00

Tabulka výsledků teplot a tepele druhého tání SM4 a SM4-MAH

Čas UV [h]	teplota druhého tání T_{m2} [°C]	teplo druhého tání ΔH_{m2} (J/g)	teplota druhého tání T_{m2} [°C]	teplo druhého tání ΔH_{m2} (J/g)
	SM4		SM4-MAH	
0	163,7 (149,02)	100,00	164,36	102,00
24	163,93 (148,58)	104,00	163,59	99,00
48	163,12 (148,46)	104,00	163,77	107,00
84	163,84 (148,53)	111,00	163,51	96,00
120	162,56 (147,59)	103,00	163,61	102,00
156	162,18 (147,41)	109,00	163,38	98,00
192	161,63 (147,27)	108,00	162,69	106,00
228	160,91 (146,64)	109,00	162,99	108,00
264	159,77	90,00	160,19	102,00
300	157,15	109,00	159,79 (145,47)	111,00
336	154,81	108,00	158,32	108,00
372	154,42	111,00	157,62	110,00
408	153,98	111,00	153,81	106,00
444	153,15	105,00	152,64	106,00
480	151,53	100,00	152,73	99,00
516	151,19 (122,36)	104,00	152,37	112,00

Tabulka výsledků teplot a tepel druhého tání SM8 a SM8-MAH

Čas UV [h]	teplota druhého tání T_{m2} [°C]	teplo druhého tání ΔH_{m2} (J/g)	teplota druhého tání T_{m2} [°C]	teplo druhého tání ΔH_{m2} (J/g)
	SM8		SM8-MAH	
0	164,95	102,00	164,35	106,00
24	163,19	111,00	163,66	101,00
48	163,68	103,00	163,45	101,00
84	162,75	104,00	163,63	101,00
120	163,55	98,00	163,70	103,00
156	163,35	104,00	163,18	103,00
192	163,23	112,00	163,23	100,00
228	162,05	107,00	163,40	107,00
264	161,61 (147,47)	107,00	162,61	104,00
300	160,45 (145,47)	91,00	162,21	130,00
336	159,12	97,00	161,16	118,00
372	157,31	108,00	161,47	101,00
408	155,18	101,00	160,81 (150,07)	103,00
444	154,15	104,00	159,85	91,00
480	150,32	105,00	159,28 (147,51)	97,00
516	149,15	108,00	155,40 (148,60)	105,00

PŘÍLOHA P V: TABULKY VÝSLEDKŮ WAXS

Tabulky výsledků krystalinity a β -fáze u PP a PP-MAH

Čas UV (h)	krystalinita X_c k lampě (%)	krystalinita X_c od lampy (%)	β -fáze k lampě (%)	β -fáze od lampy (%)
PP				
0	61,5	61,5	4,3	3,5
24	60,9	63,7	3,8	3,4
48	64,1	62,7	4,1	2,3
84	65,0	63,8	5,8	3,3
120	63,8	62,3	4,0	2,8
156	64,4	57,7	3,8	3,0
192	65,8	62,6	2,8	3,0
228	66,1	64,7	1,8	1,7
264	68,2	65,4	1,9	2,2
300	68,1	68,3	2,4	3,2
336	67,8	70,2	1,8	3,5
372	70,1	70,3	2,4	2,7
408	68,9	71,8	1,6	3,2
444	68,9	73,4	2,4	3,3
480	70,0	72,4	2,3	2,9
516	*	73,3	*	2,5
PP-MAH				
0	54,3	61,0	0	0
24	61,0	61,1	0	0
48	61,1	62,5	0	0
84	63,4	62,1	0	0
120	61,8	63,2	0	0
156	63,2	62,4	0	0
192	65,1	63,8	0	0
228	65,7	66,5	0	0
264	64,5	65,8	0	0
300	68,0	65,9	0	0
336	66,0	67,0	0	0
372	65,6	68,8	0	0
408	68,6	66,3	0	0
444	66,6	69,3	0	0
480	*	68,1	0	0
516	69,2	70,5	0	0

* Hodnoty nebylo možné vypočítat z důvodu chyby měření.

Tabulky výsledků krystalinity a β -fáze u SM4 a SM4-MAH

Čas UV (h)	krystalinita X_c k lampě (%)	krystalinita X_c od lampy (%)	β -fáze k lampě (%)	β -fáze od lampy (%)
SM4				
0	54,2	53,4	30,5	29,2
24	58,5	59,1	28,7	28,9
48	57,8	59,1	28,4	31,0
84	55,8	60,1	28,8	28,8
120	59,3	60,4	29,5	29,2
156	59,1	59,3	28,4	28,2
192	61,7	60,7	28,7	28,7
228	62,9	62,5	29,2	28,8
264	63,4	63,1	29,0	29,1
300	64,2	62,6	28,3	29,5
336	64,7	64,0	29,6	29,3
372	63,7	64,8	28,7	29,5
408	64,3	65,2	29,1	29,5
444	61,3	65,5	26,8	29,0
480	63,9	65,8	27,6	28,7
516	64,9	66,0	29,6	29,1
SM4-MAH				
0	57,3	57,2	1,9	2,2
24	60,5	56,4	2,2	1,7
48	60,2	60,6	2,0	2,1
84	62,0	60,4	2,2	2,0
120	60,9	61,1	2,1	1,7
156	60,2	62,6	2,4	1,6
192	64,3	61,3	2,3	1,7
228	62,3	60,3	2,2	2,0
264	65,0	62,1	1,9	1,8
300	65,1	61,3	1,5	2,2
336	66,3	61,6	2,1	1,5
372	65,1	64,0	2,0	1,9
408	65,5	64,9	2,1	2,3
444	63,9	65,7	2,3	2,1
480	65,8	65,5	2,2	2,3
516	65,8	67,5	2,3	2,0

Tabulky výsledků krystalinity a β -fáze u SM8 a SM8-MAH

Čas UV (h)	krystalinita X_c k lampě (%)	krystalinita X_c od lampy (%)	β -fáze k lampě (%)	β -fáze od lampy (%)
SM8				
0	60,2	54,9	8,0	10,6
24	60,0	57,7	6,9	8,3
48	60,3	58,5	5,9	8,7
84	61,0	56,2	6,4	14,4
120	61,4	57,9	6,6	11,7
156	61,1	57,5	6,2	14,5
192	62,4	58,3	6,2	10,6
228	63,2	*	6,4	*
264	60,1	59,1	9,3	13,2
300	62,6	60,3	6,2	10,0
336	62,3	61,3	6,1	12,7
372	66,1	61,5	7,0	11,4
408	66,3	60,0	5,9	10,0
444	66,2	64,7	6,7	12,5
480	64,8	63,1	6,0	14,5
516	61,9	56,4	6,7	17,8
SM8-MAH				
0	57,7	56,0	2,5	4,1
24	58,5	59,2	2,1	2,8
48	59,5	59,5	1,4	2,7
84	58,3	59,3	2,3	3,9
120	59,5	58,8	2,3	2,7
156	59,4	59,0	1,7	2,8
192	59,9	58,8	2,1	3,3
228	59,6	58,6	2,2	3,1
264	61,0	59,4	1,6	3,1
300	64,2	61,8	1,9	3,0
336	63,7	59,8	1,7	3,1
372	62,5	60,4	2,2	2,5
408	63,7	60,2	1,3	3,2
444	65,1	61,8	2,0	2,4
480	64,1	60,3	2,1	3,4
516	65,3	61,2	2,1	3,0

* Hodnoty nebylo možné vypočítat z důvodu chyby měření