

Vliv umělého stárnutí na strukturu izotaktického polybutenu - 1

Lukáš Suchý



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Lukáš Suchý
Osobní číslo:	T24485
Studijní program:	B0788A270001 Procesní inženýrství
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Vliv umělého stárnutí na strukturu isotaktického polybutenu – 1

Zásady pro vypracování

1. Vypracujte literární rešerši na zadané téma
2. Připravte vzorky isotaktického PB-1 a vystavte je umělému stárnutí
2. Vyšetřete změnu struktury vzorků
3. Vyhodnotte a porovnejte výsledky

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

Seznam doporučené literatury:

1. WYPYCH, George. Handbook of material weathering. 3rd edition. Toronto: ChemTec Publishing, 2003. ISBN 1-895198-28-3.
2. KASZONYIOVÁ, M., F. RYBNÍKÁŘ, L. LAPČÍK a J. VILČÁKOVÁ. The effect of long-term natural aging on the iPB-1 structure and the II – I phase transformation rate. Polymer Degradation and Stability 2021, 183
3. KASZONYIOVÁ, M. a F. RYBNÍKÁŘ. The Effect of Some Physical Factors on the II↔I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1. Journal of Macromolecular Science, Part B [online]. 2019, 58(8), 689-721

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Martina Hřibová, Ph.D.**
Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání bakalářské práce: **2. ledna 2025**
Termín odevzdání bakalářské práce: **16. května 2025**

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

L.S.

doc. Ing. Martin Bednařík, Ph.D. v.r.
ředitel ústavu

Ve Zlíně dne 10. února 2025

PROHLÁŠENÍ AUTORA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že

- odevzdáním bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb., v platném znění bez ohledu na výsledek obhajoby;
- bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a bude dostupná k nahlédnutí;
- jedno vyhotovení bakalářské práce v listinné podobě bude ponecháno Univerzitě Tomáše Bati ve Zlíně k uložení;
- na moji bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3;
- 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 mohu užít své dílo – bakalářskou práci – nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- pokud bylo k vypracování bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá; neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji, že

- jsem na bakalářské práci pracoval(a) samostatně a použitou literaturu jsem řádně citoval(a); v případě publikace výsledků budu uveden(a) jako spoluautor;
- odevzdaná verze bakalářské práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně, dne

.....
podpis autora

ABSTRAKT

Cílem této práce bylo za použití několika analytických metod (XRD, DSC, FTIR, Shore D) experimentálně ověřit, jak umělé UV stárnutí ovlivnilo strukturu iPB-1. UV stárnutí izotaktického polybutenu-1 (iPB-1) mírně zvýšilo celkovou krystalinitu, což mohlo souviset s tvorbou kratších polymerních fragmentů, které působily jako nukleační centra. Rychlost fázové přeměny II $\rightarrow$ I se oproti předpokladu zpomalovala s rostoucí expozicí UV záření, možným důvodem byl klesající podíl fáze II. Mírný nárůst tvrdosti Shore D nejspíš souvisel se zvýšenou krystalinitou. Výsledky FTIR potvrdily degradaci, která se projevila štěpením hlavních řetězců a fotooxidačními reakcemi. Záznamy z DSC ukázaly pokles teplot krystalizace a tání, což mohlo souviset se zkracováním řetězců a vznikem méně stabilních struktur.

Klíčová slova: izotaktický polybuten-1, polymorfie, urychlené UV stárnutí, fázová transformace II - I

ABSTRACT

The aim of this thesis was to experimentally investigate how artificial UV aging affected the structure of iPB 1 using several analytical methods (XRD, DSC, FTIR, Shore D). UV aging of isotactic polybutene-1 (iPB-1) slightly increased the overall crystallinity, which could be related to the formation of shorter polymer fragments that acted as nucleation centers. The rate of phase II $\rightarrow$ I phase transformation decreased with increasing UV exposure, contrary to the expectations, a possible reason being the decreasing proportion of phase II. The slight increase in Shore D hardness was probably related to increased crystallinity. FTIR results confirmed the degradation, which was manifested by main chain cleavage and photo-oxidation reactions. The DSC measurements showed a decrease in crystallization and melting temperatures, which could be related to chain shortening and the formation of less stable structures.

Keywords: isotactic polybutene-1, polymorphia, accelerated UV aging, phase transformation II - I

Chci poděkovat své vedoucí doc. Ing. Martině Hřibové, Ph.D. za ochotu, trpělivost, a věnovaný čas při tvorbě této bakalářské práce.

Děkuji rodině za poskytnutí podpory a zázemí k sepsání této práce.

OBSAH

ÚVOD.....	11
I TEORETICKÁ ČÁST	12
1 IZOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1 (IPB-1).....	13
1.1 VÝVOJ (HISTORIE) POLYBUTENU-1	13
1.2 VÝROBA A ZPRACOVÁNÍ POLYBUTENU-1	15
1.3 POLYMORFIE IPB-1	15
1.3.1 Krystalické formy iPB-1	16
1.3.2 Mechanismus fázové transformace	18
1.3.3 Faktory ovlivňující fázovou transformaci	21
1.4 VLASTNOSTI POLYBUTENU-1	23
2 STÁRNUTÍ POLYMERŮ	26
2.1 PŘIROZENÉ STÁRNUTÍ.....	26
2.2 UMĚLÉ STÁRNUTÍ.....	27
2.3 TEPELNÁ DEGRADACE	28
2.3.1 Pyrolýza – tepelné štěpení.....	28
2.4 FOTODEGRADACE.....	30
2.5 OXIDACE	31
2.5.1 Tepelná oxidace	32
2.5.2 Fotooxidace	33
3 METODY MĚŘENÍ.....	35
3.1 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	35
3.2 DIFERENČNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	37
3.3 RENTGENOVÁ DIFRAKČNÍ ANALÝZA.....	39
3.4 TVRDOST-SHORE D	40
II PRAKTICKÁ ČÁST	42
4 PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	43
5 OZÁŘENÍ	44
6 METODY MĚŘENÍ.....	45
6.1 XRD	45
6.2 SHORE D	47
6.3 FTIR	47
6.4 DSC	48
7 DATA A DISKUZE.....	50
7.1 XRD	50

7.2	SHORE D.....	56
7.3	FTIR	57
7.4	DSC	59
ZÁVĚR.....		63
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		65
SEZNAM OBRÁZKŮ		70
SEZNAM TABULEK.....		71
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		72

ÚVOD

Polyolefiny dnes tvoří rozsáhlou skupinu polymerních materiálů s širokým uplatněním v průmyslu. Patří mezi ně také izotaktický polybuten-1 (iPB-1), který je obecně odolnější než ostatní polyolefiny a nachází uplatnění zejména v potrubních systémech, fóliích, a obalovém průmyslu.

Důvodem ke studování iPB-1 je jeho polymorfní chování, tedy schopnost uspořádat se ve více krystalových mřížkách, což ovlivňuje jeho vlastnosti. Polymorfismus se v tomto případě projevuje mimo jiné samovolnou fázovou transformací nestabilní struktury vykrytalizované při ochlazení taveniny (obecně označované jako fáze II) na stabilnější strukturu (fáze I), která má požadované vlastnosti z hlediska aplikace. Jelikož fázová transformace běžně probíhá v jednotkách dnů, tato skutečnost komplikuje zpracování tohoto jinak konstrukčně atraktivního polymeru.

Výzkumy se proto tomuto tématu věnují dlouhodobě. Jsou studovány různé faktory a jejich vlivy na fázovou transformaci II – I případně možnosti jejího urychlení.

Tato práce se zaměřuje na změny vlastností materiálu vlivem urychleného UV stárnutí a snaží se výsledky interpretovat v kontextu krystalizačních a degradačních procesů ke kterým dochází. Získaná data mají přispět k lepšímu pochopení chování iPB-1 a nachystat podklad pro hlubší výzkum v oblasti UV stárnutí polybutenu.

Při zpracování této bakalářské práce byl jako podpůrný nástroj využit generativní jazykový model ChatGPT (aplikace ChatGPT dostupná na webové stránce <https://chat.openai.com>), a to především za účelem vyhledávání odborné literatury, ověřování pojmů a při analýze a interpretaci dat z experimentální části. Obsah vytvořený nebo upravený za pomoci tohoto nástroje byl následně autorem zkontrolován, upraven dle potřeby a autor za něj přebírá plnou odpovědnost

I TEORETICKÁ ČÁST

1 IZOTAKTICKÝ POLYBUTEN-1 (IPB-1)

V této práci studovaný polymer patří do skupiny polyolefinů. Polyolefiny díky obecně snadno dostupným surovinám, levné výrobě a dobré zpracovatelnosti představují jednu z nejrozšířenějších skupin syntetických polymerů. iPB-1 má ve srovnání s ostatními polyolefiny lepší creepové chování, odolnost proti praskání a oděru a zachovává si dobré mechanické vlastnosti při vysokých teplotách. Obtíže ve výrobě způsobené sekundární krystalizací, nízká dostupnost a vysoká cena monomeru jsou však důvodem nižšího komerčního využití oproti ostatním polyolefinům (PP, PE). [1; 2; 3]

1.1 Vývoj (historie) polybutenu-1

Původně byla polymerace α -olefinů prováděna radikálovou polymerací za vysokého tlaku. Produktem této polymerace však byly jen rozvětvené polymery o nízké hustotě, což omezovalo jejich využití. V roce 1953 německý chemik Karel Ziegler objevil třídu katalyzátorů umožňujících výrobu vysoko hustotního ethylenu (HDPE). Na jeho práci navázal italský chemik Giulio Natta a zjistil, že prostřednictvím těchto katalyzátorů lze řídit prostorové uspořádání atomů v molekulách – stereoegularitu řetězců. S využitím Zieglerových katalyzátorů tak tým Giulia Natty v roce 1954 vytvořil z 1-butenu vysoce izotaktický, semikrystalický polymer. [1; 4; 5]

Průmyslová výroba iPB-1 byla zahájena o dekádu později. Mezi prvními, od roku 1963, se o vývoj komerční výroby zajímala společnost Petrotex Corporation (USA), která vybudovala poloprovozní výrobní závod. Po třech letech však byl vyhodnocen jako neperspektivní a od vývoje se upustilo. V Evropě společnost Chemische Werke Hüls (Německo) v roce 1964 uvedla iPB-1 na trh pod obchodním názvem Vestolen BT. Přestože se v průběhu výrobní kapacity zvýšila z 3 kt/r na 12 kt/r v roce 1973 se společnost kvůli výrobním problémům z trhu stáhla. [6; 7; 8]

V roce 1967 zahájila nezávislý vývoj výroby i společnost Mobil Corporation, na který navázala Witco Chemicals, a ta o rok později postavila malý výrobní závod ve městě Taft (Louisiana, USA). Ten v roce 1977 převzala Shell Chemicals USA, dceřiná společnost Shell oil, a zahájila výrazný investiční program do výroby, v rámci kterého, se kapacita závodu navýšila na 27 kt/r. Závod byl v té době jediným významným producentem iPB-1 na světě. [6; 7]

iPB-1 jako moderní, levný a odolný materiál našel využití zejména k výrobě potrubních systémů a začal nahrazovat do té doby používané materiály, především potrubí z mědi. Během několika let byly tyto systémy naistalovány do milionů nově postavených domů v USA, hlavně v jižních státech, kde zrovna probíhal stavební rozmach. Po krátké době však začalo docházet k velkému množství defektů a následným únikům vody, které způsobily značné škody na majetku. Spotřebitelé poukazovali na různé příčiny od vadné výroby, přes špatnou instalaci až po degradaci vlivem chloru obsaženého ve vodě kvůli dezinfekci. [9]

Přestože iPB-1 je chemicky odolný materiál, zbytkový chlor ve vodě už v malých koncentracích (0,5-3 ppm) způsobuje jeho oxidaci. V kombinaci s vysokým tlakem v potrubí, vysokou teplotou, a teplotními výkyvy chlór zvýší spotřebu antioxidantů, které se přesouvají k povrchu výrobku a předčasně vyčerpají. To vede k urychlenému stárnutí iPB-1 a náchylnosti polymeru ke vzniku defektů. [10; 11]

Je však třeba vzít v úvahu, že mnoho defektů bylo způsobeno v oblasti tvarovek a adaptérů, často vyrobených z jiných materiálů (acetal, měď) a jejich špatné instalaci. Také je poukazováno na fakt, že v Evropě a Asii se polybutenové systémy užívají dodnes a defekty takového rozsahu nejsou evidovány. [12; 13]

Problémy s potrubními iPB-1 systémy vedly k mnoha soudním sporům namířeným proti stavebním společnostem, ale i výrobcům a zpracovatelům iPB-1. Největšími kauzami byly soudní spory Spencer vs Shell a Cox vs Shell. Národní hromadné žaloby, které po několika letech sporů byly sjednoceny, dospěly k dohodě o vyrovnání. To vedlo k vyplacení 950 milionů dolarů do fondu na opravy a výměny potrubí a 75 milionů na vyplacení právních zástupců žalující strany. [12; 9]

Společnost Shell nejspíš i v návaznosti na soudní spory začala přesouvat výrobu do Evropy. Správu portfolia iPB-1 převedla na svou společnost JV Montell, která po dvou letech sloučením s Targor GmbH a Elenac GmbH vytvořila společnost Basell Polyolefins. Ta na základě práce vývojového týmu z Ferrary (Itálie), kde od roku 2001 stojí výzkumný závod, v roce 2003 otevřela velký výrobní závod ve městě Moerdijk (Nizozemsko) s výrobní kapacitou 45 kt/r, která byla v roce 2008 navýšena na 61 kt/r. Výroba v USA byla utlumena. [6; 5]

1.2 Výroba a zpracování polybutenu-1

Monomer iPB-1 1-buten je společně s ethylenem a propylenem získáván tepelným štěpením (krakováním) při rafinaci ropy. Polymerací, která probíhá v rozpouštědle (roztok monomeru) za pomoci Ziegler-Nattových katalyzátorů, je získáván převážně izotaktický polymer. Ataktický podíl je při výrobě odstraňován, katalyzátor se rozkládá a jelikož polymerace probíhá v roztoku monomeru, není potřeba výsledný polymer čistit. Nepolymerovaný monomer je recyklován v rámci procesu. V průmyslu je běžně používaným katalyzátorem TiCl_4 s podporou MgCl_2 . [1; 14; 15; 16]

Výroba byla v počátcích situovaná v USA a Evropě a později se rozvinula i v Asii. Největším producentem iPB-1 je Lyondell Basell (Nizozemsko - 61 kt/r). Dalšími významnými výrobci iPB-1 jsou Mitsui Chemicals (Japonsko - 17 kt/r), Ylem Technology (Jižní Korea – 10 kt/y), Shandong Hongye Chemical (Čína – 50 kt/r) a Shandong Tengzhou Rida Chemical Co Ltd (Čína – 3 kt/r). [17; 18; 19; 20]

Největší uplatnění iPB-1 je ve výrobě potrubních systémů a v obalovém průmyslu, což se odráží i na zpracování tohoto materiálu. Nejvíce je tedy zastoupeno vytlačování (trubky), vstřikování (související vodovodní armatury) a výroba folií (potravinářské obaly). Zpracování je podobné ostatním polyolefinům v teplotním rozmezí 160 až 240 °C. [1; 14; 21]

1.3 Polymorfie iPB-1

Fyzikální a mechanické vlastnosti semikrystalických, polymerů, polymorfních obzvláště, zásadně závisí na jejich struktuře. Aby mohla být výsledná struktura řízena, je nutné plně porozumět procesům krystalizace a faktorům proces ovlivňujících. [22]

Krystalizace polymeru je způsobena uspořádáním segmentů molekulárních řetězců s nízkoenenergetickou pravidelnou konformací do elementárních buněk. Polymorfismus je většinou založen na možné existenci polymeru v několika různých konformacích v závislosti na termodynamických podmínkách, což platí i pro iPB-1. Avšak může být také způsoben různým uspořádáním polymerních řetězců tedy vzniku různých krystalických mřížek při stejné konformaci (např. izotaktický polypropylen). Stabilita různých krystalických forem je rozdílná. Některé fáze jsou označovány jako metastabilní – existují jen za určitých termodynamických podmínek a díky této nestabilitě obvykle přejdou do stabilnější fáze s nižší mírou volné energie. Různá míra stability jednotlivých fází

umožňuje při správném přístupu fázové přeměny. Proto je porozumění různým uspořádáním a transformačním procesům klíčové ke kontrole struktury polymorfních polymerů. [22]

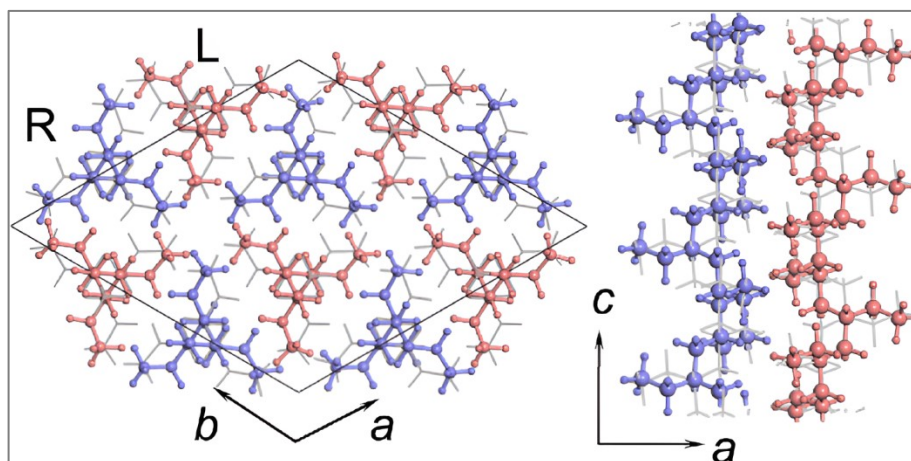
1.3.1 Krystalické formy iPB-1

iPB-1 krystalizuje nejméně ve čtyřech známých strukturách – formách značených I, II, III a I'. Základní vlastnosti jednotlivých forem popsaných v předchozí kapitole jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 1). Forma I znázorněná na obrázku (Obrázek 1), se skládá z levotočivých a pravotočivých 3/1 šroubovicových řetězců v trigonální krystalografické soustavě. Pravotočivé a levotočivé řetězce tvoří dvojice. Byť dříve bylo uvažováno, že krystalická struktura odpovídá prostorové skupině $R\bar{3}c$, nové výzkumy se přiklání ke skupině $P\bar{3}$. Mřížkové parametry jsou: $a = b = 17,53 \text{ \AA}$, $c = 6,477 \text{ \AA}$, $\gamma = 120^\circ$ [22; 23]

Tabulka 1 Základní vlastnosti iPB-1

Forma	Krystalová mřížka	Konformace	Mřížkové parametry [nm]	Prostorová skupina	Hustota [g/cm ³]	Teplota tání/skelného přechodu (T_g) [°C]
I	Zkroucená hexagonální	3/1	$a = b = 1.77$ $c = 0.65$	$P\bar{3}$	0.950	126–128
I'	Hexagonální	3/1	$a = b = 1.77$ $c = 0.65$		0.950	95–100
II	Tetragonální	11/3	$a = b = 1.542$ $c = 2.105$	$P\bar{4}b2$	0.907	114–117
III	Ortorombická	4/1	$a = 1.238$ $b = 0.888$ $c = 0.756$	$P2_12_12_1$	0.897	96
Amorfní	–	–	–	–	0.868	$T_g = -24.2$

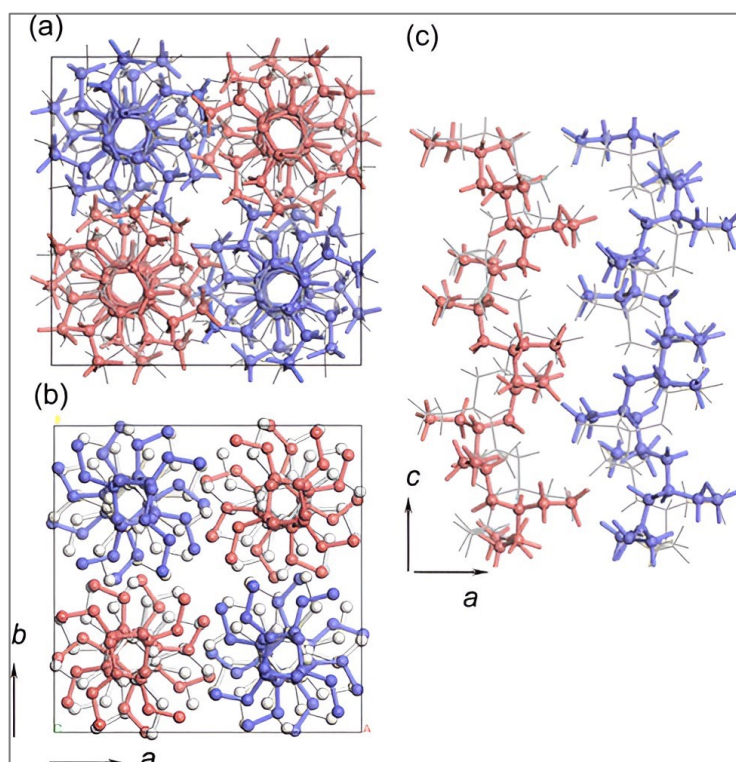
(zdroj: [24])



Obrázek 1 Krystalická struktura formy I

(zdroj: [23])

Forma II znázorněná na obrázku (Obrázek 2), krystalizuje v tetragonální krystalové soustavě s $11/3$ šroubovicovou konformací a opačnou chiralitou. Ve směru podél řetězce se struktura opakuje s periodou 21 Å. Za odpovídající prostorovou skupinu je označena $P\bar{4}b2$. Pravotočivé a levotočivé šroubovicové řetězce jsou umístěny střídavě a ve svislém směru neuspořádaně. Mřížkové parametry: $a = b = 14,6$ Å, $c = 21,2$ Å. [22; 23]



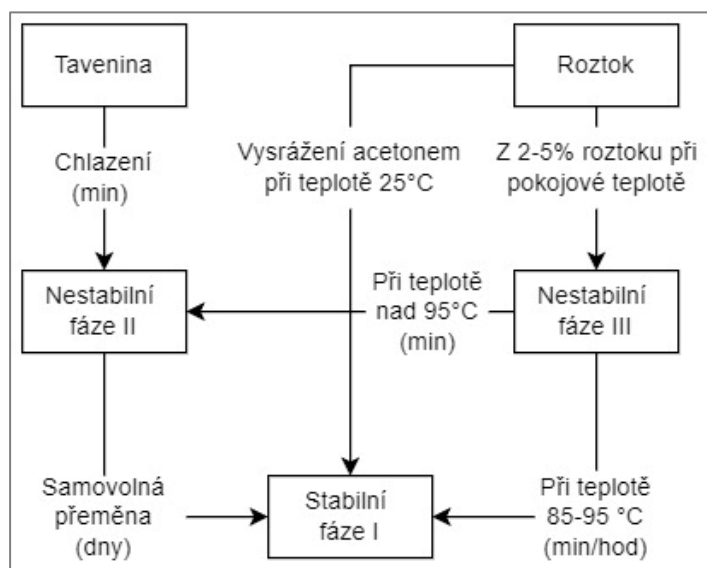
Obrázek 2 Krystalická struktura formy II

(zdroj: [23])

Forma III tvoří ortorombickou krystalovou soustavu šroubovicovými řetězci 4/1. Odpovídající prostorová skupina je $P2_12_12_1$ s mřížkovými parametry: $a = 12,38 \text{ \AA}$, $b = 8,88 \text{ \AA}$ a $c = 7,56 \text{ \AA}$. Čtvrtá forma, označovaná jako I', sice vzniká jiným způsobem než forma I, ale vykazuje identickou krystalovou strukturu (3/1). Forma I' je variantou formy I s nezkroucenou krystalovou mřížkou. Tato odlišnost v uspořádání způsobuje rozdílnou teplotu tání. Jelikož formy III a I' mohou být připraveny pouze krystalizací z určitých zředěných roztoků nebo z taveniny při krystalizaci za vysokého tlaku, nemají z praktického hlediska větší význam. [22; 24]

1.3.2 Mechanismus fázové transformace

Schéma (Obrázek 3) znázorňuje vztahy mezi popsány formami iPB-1. Forma II vzniká rychle (v řádu minut) ochlazením taveniny z taveniny a je citlivá na nukleaci. Forma II se následně při pokojové teplotě pomalu (v řádu dní) transformuje na fázi I, kdy nejrychlejší přeměny je dosaženo při teplotě 25°C . Forma III vzniká z roztoku při pokojové teplotě a je relativně stabilní. Mezi teplotami $85\text{--}95^\circ\text{C}$ však přechází na formu I a tato transformace je rychlejší než II - I. Nad teplotou 95°C forma III velmi rychle (v řádu minut) přechází na formu II. Forma I lze získat i přímo vysrážením z roztoku.

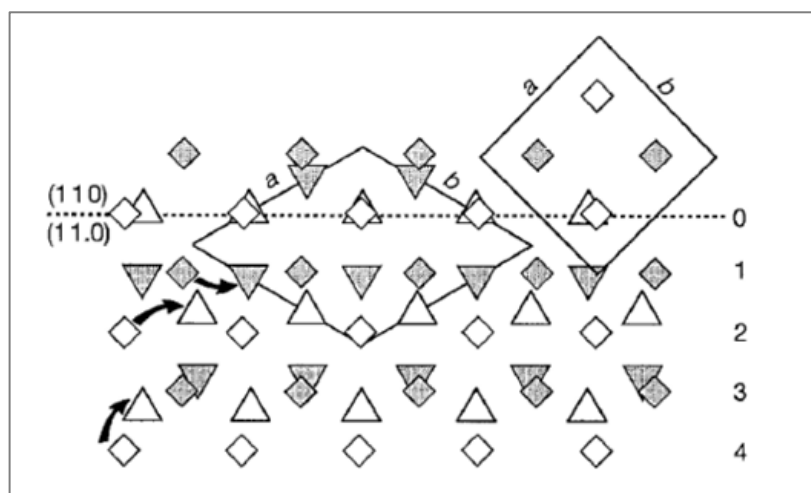


Obrázek 3 Schéma přechodů mezi fázemi

(zdroj:[25])

Vzhledem ke snaze usnadnit zpracování iPB-1 je značná pozornost výzkumu věnována porozumění principů poměrně pomalé fázové transformaci z formy II na formu I

a možnostem jejího urychlení. Fázové transformaci se výzkumy věnují od roku 1960 kdy ji poprvé popsal Natta et al. Na základě všech těchto experimentálních výsledků bylo navrženo vysvětlení fázového přechodu iPBu z formy II na formu I. Uspořádání $11/3$ šroubovic ve formě II, které se střídají v pravotočivosti a levotočivosti podél os a a b , vykazuje roviny (110) tvořené izochirálními šroubovicemi (tedy všechny se stejnou chiralitou), přičemž sousední vrstvy jsou antichirální (mají opačnou chiralitu), což lze vidět na obrázku (Obrázek 4). Struktura formy I, tvořená $3/1$ šroubovicemi, má rovněž podobné střídání rovin (110), které jsou tvořeny izochirálními a antichirálními šroubovicemi. Z paralelního zarovnání (110) rovin obou forem II a I vyplývá jistá návaznost mezi formami. Transformace tak probíhá pouze posunutím šroubovic, a ne změnou jejich chiralit, což ji dělá energeticky méně náročnou. [22]



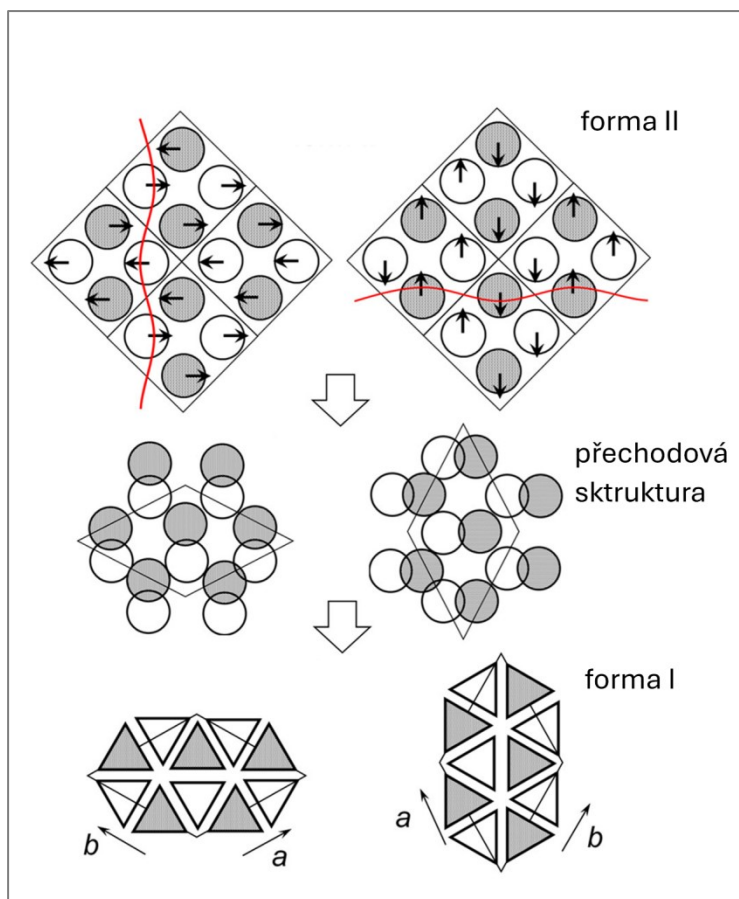
Obrázek 4 Schéma fázové transformace

(zdroj: [22])

Schéma transformačního mechanismu iPB-1 z formy II na formu I je uvedeno na obrázku (Obrázek 4). Je znázorněna tetragonální buňka formy II a trigonální (hexagonální) buňka formy I. Šroubovice forem II a I jsou znázorněny jako čtverce a trojúhelníky. Různé směry šroubovic jsou zobrazeny jako bílé a šedé. Transformace začíná ve vrstvě 0 a šíří se jak do stran, tak směrem dolů. [22]

Kohji Tahshiro se svými kolegy [23] navrhuje nový mechanismus fázové transformace. Ten předpokládá, že pravotočivé (R) a levotočivé (L) šroubovice se při transformaci pohybují kooperovaně. Šroubovice jsou podél roviny (110) uspořádány ve formě I v hexagonálním uskupení, ve formě II leží na lomené čáře (cik-cak uspořádání). Jak je znázorněno na obrázku (Obrázek 5), pokud se R řetězce přesunou doprava a L

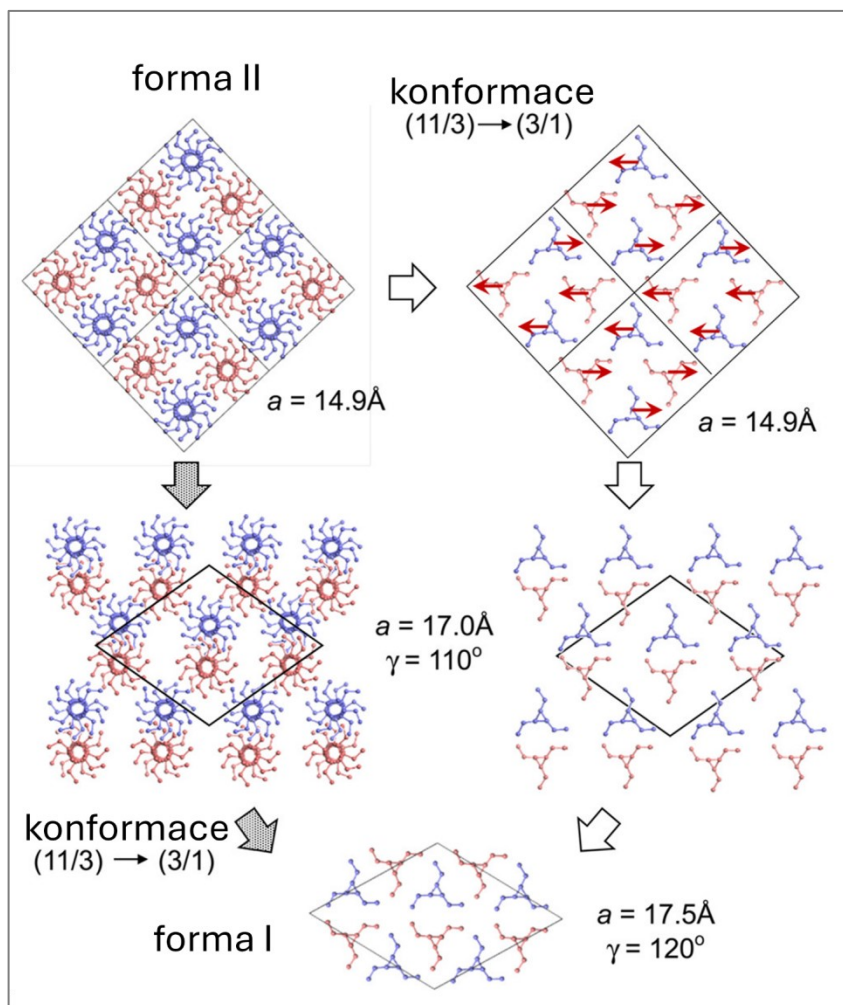
řetězce opačným směrem, vznikají páry podobné těm ve formě I dokonce s podobnými mřížkovými parametry. Toto uspořádání je však energeticky nestabilní, a proto se systém změnou konformace řetězců mění na stabilnější krystalickou strukturu formy I. Díky symetrii tetragonální buňky formy II, může docházet k pohybu i v kolmém směru ($1\bar{1}0$). [23]



Obrázek 5 Nový návrh transformačního mechanismu

(zdroj: [23])

Ke změně konformace však může dojít jak před, tak i po posunu a párování řetězců, což je znázorněno na obrázku (Obrázek 6). Energeticky výhodnější mechanismus je ten kdy nejprve dojde ke změně konformace a tyto řetězce vytvoří již stabilní páry. V realitě však dochází k oběma mechanismům současně tak, aby celý přechod z formy II do formy I byl co nejúspěšnější z hlediska volné energie. [23]



Obrázek 6 Fázová transformace s ohledem na změnu konformace

(zdroj: [23])

1.3.3 Faktory ovlivňující fázovou transformaci

V závislosti na prostředí lze mechanismy fázové transformace rozdělit do tří skupin, které se liší rychlostí a průběhem transformace. Tyto mechanismy byly označeny jako neutrální (N), urychlující (P) a zpomalující (M). Prostředí také ovlivňuje výslednou krystalinitu, velikost a dokonalost krystalů. [26]

Průběh přeměny N se vyznačuje tím, že proces začíná pomalu od počátku a probíhá rovnoměrně bez výrazného urychlení nebo zpomalení při rychlosti $r = 34\text{--}54/h$ (r značí polovinu transformační doby). V případě vzorků byla počáteční krystalinita fáze II pro všechny tři typy fázové transformace kolem 40 %. Konečné hodnoty celkové krystalinity vzorku pro typ N byly 54,2–57,2 %. Z toho až 5 % fáze II zůstala nepřeměněna. Tento průběh přeměny probíhal převážně v suchém prostředí jako je např. vakuum, prostředí pentoxidu nebo fosforu. [26]

Průběh transformace P začíná od počátku velmi rychle, což naznačuje, že v materiálu fáze II jsou již přítomna transformační jádra. Rychlost fázové transformace $r = 0,42-11,4/h$ byla nejvyšší ve srovnání s typy N nebo M. Hodnoty krystalinity dosahovaly až 57,9 %, tedy podobně jako u typu N. V tomto případě ale byly všechny krystaly formy II transformovány, tedy veškerá krystalinita odpovídá fázi I. Aktivními prostředím transformace byla většinou rozpouštědla, která iPB-1 snadno absorbuje (až do 30 % hmotnosti), a páry těchto rozpouštědel (např. trichlormethan, xylen nebo benzen) podporovaly vysokou segmentální pohyblivost polymerního řetězce. Absorbované molekuly rozpouštědla oddělují segmenty polymerních řetězců a umožňují jejich snadnější konformační změny. Absorbované páry difundují především v amorfni, nikoliv v krystalické fázi. [26]

Průběh transformace M se od předchozích liší přítomností indukčního období (IP). To je nejspíš způsobeno blokadou transformačních jader přítomností látek nebo chemických skupin, které se nechovají jako rozpouštědlo (např. voda nebo páry kyselin), což bránilo fázové transformaci. Po indukční periodě (IP) byl blokovací účinek potlačen a transformace pokračovala podobnou rychlostí jako u typu N. Doba trvání IP u běžných homopolymerů iPB-1 je většinou v rozmezí 19-24 hodin. Hodnoty r byly poměrně vysoké ($r = 20-92/h$) a relativně vysoké % fáze II zůstalo nepřeměněno. Celková krystalinita však byla poměrně vysoká (cca 60 %). [26]

Rychlost fázové transformace ovlivňují další faktory jako vnitřní struktura, podmínky při zpracování a fyzikální podmínky okolí při transformaci, které jsou shrnuty v tabulce (Tabulka 2). Vzorky s kratšími řetězci, tedy s nižší molekulovou hmotností a nepravidelnostmi v řetězci (kopolymerace) či v celém objemu (směsi), až na výjimky urychlují transformaci. Zvyšování teploty a doby tavení při přípravě následnou transformaci zpomalují. Zrychlený přechod vykazovaly i rychle chlazené vzorky (chlazení vodou přes voděodolnou separační folii) na rozdíl od vzorků chlazených na vzduchu. Vzorky však vykazovaly vyšší podíl amorfni části. [24]

Fyzikální faktory většinou fázový přechod II – I zrychlují. Vyvinutí tlaku, jakéhokoliv mechanického namáhání, nebo ozáření vzorků (gama, beta) má pozitivní vliv na rychlost fázové transformace. Jinak je tomu u teploty, kdy je maximální rychlosti přeměny dosaženo při pokojové teplotě (25 °C), a vlivu nukleačních činidel a aditiv, které můžou dle výběru rychlost zvýšit i snížit. Efekt zatím vyzkoušených nukleačních činidel je však nedostačující pro praktické využití a ani urychlení transformace mechanickým namáháním

vzorku není žádoucí. Největší praktický význam tak má využití vlivu rozpouštědel popsany výše, které dokážou transformaci urychlit až na 1-2 hodiny. [24]

Tabulka 2 Urychlující (↑) a zpomalující (↓) vlivy na fázovou transformaci

Skupina faktorů	Faktor	Vliv	Poznámka	Vliv
Vnitřní struktura	Délka řetězce	↓		
	Kopolymerace s – CH ₂ skupinami	↑		
	Směs iPB-1s polymery obsahujícími – CH ₂ skupiny	↑	Ataktický polypropylen	↓
Podmínky při zpracování	Časový nárůst	↓		
	Zvyšování teploty	↓		
Fyzikální faktory	Mechanické deformace/tlak	↑		
	Teplota	Optimum 25°	Jiné teploty	↓
	beta a gamma záření	↑		
	Prostředí – rozpouštědla	↑↑	-OH skupiny (např. voda)	↓↓
	Nukleační činidla	↑	Anti nukleační činidla	↓
	Plniva	↑		↓

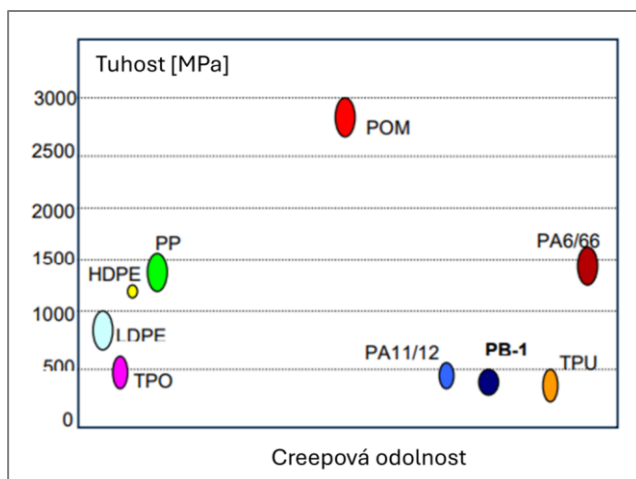
(zdroj: [24])

1.4 Vlastnosti Polybutenu-1

iPB-1 kombinuje typické vlastnosti běžných polyolefinů s některými vlastnostmi technických polymerů. Polymer vykazuje vynikající creepové vlastnosti. Je houževnatý, zachovává si pevnost při zvýšených teplotách a je odolný proti praskání vlivem prostředí a oděru. Díky podobné struktuře je iPB-1 velmi dobře kompatibilní s PP a používá se ve směsích ke zlepšení některých vlastností PP. Není kompatibilní s PE, využívají se však kopolymery PE a iPB-1 (např. některé výrobní řady Koattro – Lyondell basell). [6; 27; 28]

I přes vyšší molekulovou hmotnost (cca $M_w = 750\,000$) lze iPB-1 zpracovávat běžnými zařízeními na výrobu plastů, je však třeba vzít v potaz odlišné chování při zpracování oproti ostatním polyolefinům. Pevnost taveniny je přibližně dvakrát vyšší než u PP, má tedy lepší tažnost a menší prověšování taveniny při vytlačování. Reologické chování je velmi ne newtonovské, iPB-1 je citlivější na smyk než ostatní polyolefiny. iPB-1 trubky lze svařovat běžnými postupy (nástrčné, natupo, elektrofúzní). [6]

Dlouhé molekulární řetězce působí jako spojovací články mezi krystalitami, což způsobuje specifické tahové chování iPB-1. iPB-1 odolává praskání pod napětím, má dobrou rázovou pevnost, dobrou odolnost proti oděru a zachování mechanických vlastností blízko bodu tání a při nízkých teplotách si zachovává pružnost. Srovnání creepových vlastností je na obrázku (Obrázek 7). [6]



Obrázek 7 Srovnání polymerů v creepu

(zdroj: [6])

Obecné vlastnosti iPB-1 jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 3). Vzhledem k širokému uplatnění tohoto materiálu (vodovodní potrubí, zásobníky teplé vody, tavná lepidla, snadno odnímatelné obaly, modifikace fólií, modifikace polyolefinů) jsou hodnoty uvedené v tabulce spíše orientační. S ohledem na aplikaci se mohou hodnoty u specifických produktů lišit, viz Tabulka 4 se srovnáním vybraných produktů výrobce Lyondell Basell.

Tabulka 3 Obecné vlastnosti iPB-1

Vlastnost	Hodnota	Vlastnost	Hodnota
Tenzní modul [MPa]	290–295	Teplota rozkladu [°C]	450–460
Mez kluzu v tahu [Mpa]	16–18	Molekulová hmotnost	750 000
Mez pevnosti v tahu [MPa]	36,5	Index toku taveniny [g/10 min]	0.4–200 (190 °C/2.16kg)
Napětí při přetržení [MPa]	32–35	Dynamická viskozita [Pa·s]	64
Poměrné prodloužení [%]	275–320	Krystalinita [%]	48–55
Modul pružnosti v ohybu [Mpa]	375–380	Nasákavost vody [%]	<0,03
Rázová houževnatost [Jm ⁻¹]	640–800	Tepelná vodivost [W/m·K]	0,22
Tvrdost (Shore D)	55–65	-	-

(zdroj: [27; 29; 30; 31])

Tabulka 4 Srovnání produktů Lyondell Basell

Produkt	Akoalit PB 4237	Akoalit PB DKG 300	Koattro PB 0801M	Purell KT MR 07	Toppyl PB 0110M
Aplikace	Potrubí pro pitnou vodu, armatury, podlahové vytápění	Automobilové díly, nábytek, průmyslové obaly, potrubí, tepelné a chladicí systémy	Lubrikant při zpracování směsí polyolefinů, tavná lepidla	Polymerní modifikátor (PP), ochranné folie, aplikace ve zdravotnictví	Polymerní modifikátor (PP), odtrhové obaly, speciální folie
Index rychlosti toku	0.4 g/10 min (190 °C/2.16 kg)	2.0 g/10 min (230 °C/2.16 kg)	200 g/10 min (190 °C/2.16 kg)	1.3 g/10 min (190 °C/2.16 kg)	0.4 g/10 min (190 °C/2.16 kg)
Hustota [g/cm ³]	0.938	1.315	0.940	0.870	0.914
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	450	-	410	10	450
Napětí při přetržení [MPa]	30	72	30	12	35
Mez kluzu [MPa]	17	80	-	-	-
Poměrné prodloužení [%]	200	4.5	300	800	300
Teplota tání [°C]	129	-	125	-	117–128

(zdroj: [32])

2 STÁRNUTÍ POLYMERŮ

Zařazení polymerů mezi významné třídy materiálů bylo zpočátku brzděno předčasným selháváním materiálu. Zhoršování vlastností polymerů, přírodních i syntetických je způsobeno změnami ve složení a struktuře molekuly polymeru. V důsledku těchto změn se zhoršují mechanické, elektrické a estetické vlastnosti. Aby mohly být polymery užitečně využívány, je nutné prodlužovat jejich životnost stabilizací za užití aditiv nebo v menší míře pomocí modifikací struktury materiálu. [33]

Polymery degradují mnoha různými mechanismy, v závislosti na struktuře a podmínkách prostředí. Přestože nejčastěji degradace probíhá chemickou reakcí, tedy na molekulární úrovni, existují případy (např. tepelné křehnutí), kdy je změna fyzikálního charakteru, a tedy dochází k narušení morfologie. [33]

2.1 Přirozené stárnutí

Expozice v přirozeném venkovním prostředí nebo provozních podmínkách jsou nezbytné pro stanovení mechanismů stárnutí a sběru dat pro popis chování jakéhokoliv materiálu. Je to jediný způsob, jak uplatnit všechny vlivy prostředí současně a v přirozené míře. Na vzorky materiálu působí přímé a rozptýlené sluneční záření, teplota a vlhkost vzduchu, srážky, rosa, nečistoty, vítr a tyto vlivy je třeba zaznamenávat. Podmínky prostředí jsou různé v závislosti na místě a ročním období. Zprůměrováním hodnot povětrnostních podmínek v dlouhodobém horizontu je však lze zobecnit a rozčlenit do několika typů klimatu s vlastními charakteristikami (např. mírné klima, tropické suché/vlhké klima, mořské klima) a zkušební střediska se tak nachází po celém světě. Kromě obecného klimatu je třeba zohlednit i podmínky místní, např. reliéf terénu, okolní zástavbu nebo oblast průmyslové zóny ovlivňující znečištění ovzduší. Klíčová je také specifikace samotného umístění vzorku. To se může lišit úhlem expozice, vzorek může být umístěn staticky nebo natáčen vzhledem k poloze slunce, může být omýván, chráněn sklem nebo naopak vystaven soustředěnému ozáření pomocí zrcadel. [34; 35; 36]

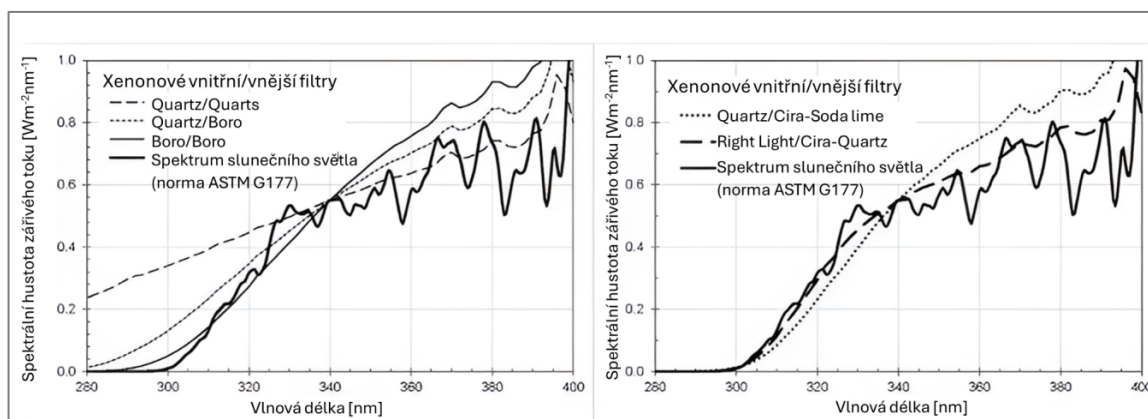
Přestože mohou být zkoušky sestaveny s ohledem na aplikaci, existují i zkoušky normované, které mohou určovat zkušební stojany, upevnění, polohu a sklon vzorku, přípravu a počet vzorků, období zahájení zkoušky, četnost a intervaly odběrů vzorků. Nevýhodami zkoušek přirozeného stárnutí je jejich dlouhodobý (v řádu měsíců až let) a relativně nákladný průběh, který je navíc vlivem proměnlivosti okolních podmínek těžké replikovat. [37]

2.2 Umělé stárnutí

Pro studium základních mechanismů jednotlivých druhů stárnutí je efektivnější studovat materiály v laboratorních kontrolovaných podmínkách, kde lze jednotlivé vlivy osamostatnit eliminací ostatních faktorů. V prostředí laboratorních zkoušek lze také zesílit intenzitu vlivů a tím urychlit zkoušku stárnutí materiálu. Je však třeba vzít v potaz odchylky od skutečného povětrnostního stárnutí způsobené nedokonalou simulací reálného prostředí. [33]

K urychlenému stárnutí se používají komory s různými umělými zdroji světla. Dříve byly využívány uhlíkové oblouky, dnes jsou nejběžnější xenonové. Dále se používají fluorescenční a halogenidové výbojky a rtuťové zářiče. Komory bývají vybaveny vodními tryskami k navlhčení vzorku (simulace rosy), a jsou schopny udržovat předem dané podmínky s ohledem na teplotu a vlhkost vzduchu. [34]

Xenonové zářiče nejlépe odpovídají spektrálnímu rozložení slunečního záření, především v oblasti UV a viditelného spektra. V oblasti IR spektra vykazují vyšší energii oproti slunečnímu záření, což má za následek zvyšování teploty, a proto je nutné je chladit. Záření je důležité upravovat pomocí filtrů. Zpravidla se používá jejich kombinace, pro vymezení UV i IR spektra, tak aby záření co nejlépe odpovídalo slunečnímu světlu. Vliv filtrů je znázorněn na obrázku (Obrázek 8). Xenonové obloukové komory se vyrábějí ve dvou základních typech. Komory s vodou chlazenou lampou mají jednu centrální lampu obklopenou otočným stojanem, na kterém jsou upevněny držáky vzorků. Většina komor se vzduchem chlazenými lampami má horizontálně umístěné lampy v horní části a stacionární vzorky na dně komory. [34]

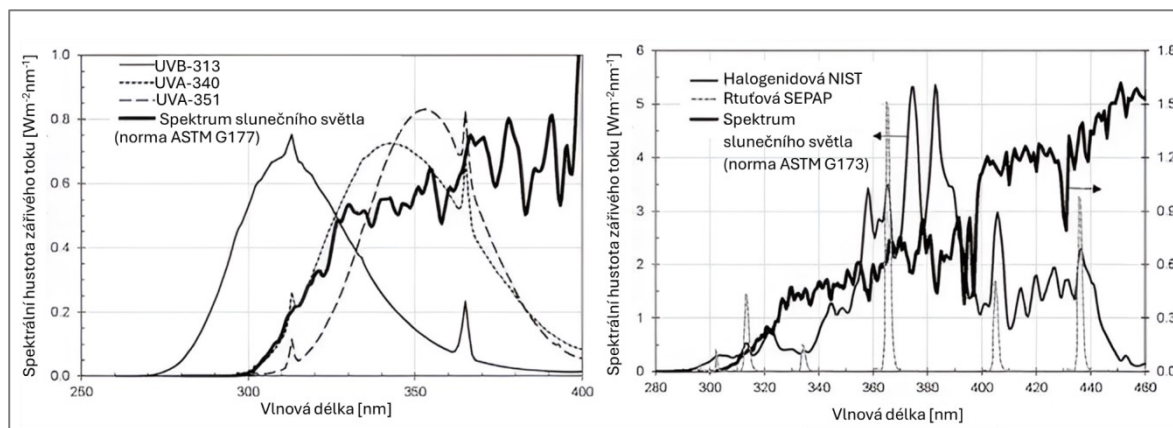


Obrázek 8 Kombinace různých filtrů s xenonovou výbojkou

(zdroj: [34])

Fluorescenční lampy obecně postrádají viditelnou složku záření a v oblasti UV záření bývají přexponované, viz Obrázek 9 vlevo. Komory většinou tvoří řada lamp v blízké vzdálenosti od stacionárního stojanu na vzorky. Komory s fluorescenčními lampami mají mnohem nižší pořizovací a provozní náklady než xenonové komory, ale kvůli absenci viditelného světla méně odpovídají skutečnému záření, což se projeví v odchylkách predikce přirozeného stárnutí. [34]

Halogenové zářiče mají velký výkon, a proto se používají pro testy při velmi vysokém ozáření. Rtuťové výbojky se užívají především pro výzkumné účely, například k posuzování relativní fotostability polymerů. Ani jeden typ zářiče neodpovídá spektrálnímu rozložení slunečního záření (viz Obrázek 9 vpravo) a používají se spíše pro základní výzkum degradace polymerů. [34]



Obrázek 9 Fluorescenční, halogenidové a rtuťové výbojky

(zdroj: [34])

2.3 Tepelná degradace

Přestože vliv tepla samotného je důležitý, málokdy je osamocený. Ve většině prostředí je alespoň zbytková část kyslíku a degradace vlivem tepla tak často působí zároveň s oxidací. Většinou je přístup kyslíku omezován při výrobě polymeru, když je ve formě taveniny, například s využitím inertních plynů. Výroba či zpracování tak může být příkladem, kdy je vliv tepla hlavní příčinou degradace. Pokud skutečně dochází k tepelné degradaci bez přístupu externích reaktantů (kyslík) lze ji označit za pyrolýzu. [33]

2.3.1 Pyrolýza – tepelné štěpení

Čistě tepelná degradace závisí na relativní síle vazeb mezi molekulami polymeru. Když je energie ve formě tepla absorbována a distribuována mezi molekuly, až do bodu, kdy

energie soustředěná na jednu vazbu dosáhne hodnoty disociační energie vazby (Tabulka 5), pak se vazba roztrhne a pokud se znovu nezformuje, dojde k nevratné chemické změně. [33]

Tabulka 5 Disociační energie vybraných vazeb

Vazba	Disociační energie [kJ/mol]	Referenční sloučenina
C=O	729	Ketony
C–O	331	$\text{H}_5\text{C}_2\text{—}\downarrow\text{O—C}_2\text{H}_5$
C≡C	838	$\text{H—C}\equiv\text{C—H}$
C=C	524	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
C–C	406	$\text{F}_3\text{C—}\downarrow\text{CF}_3$
C–C	373	$\text{H}_5\text{C}_6\text{—}\downarrow\text{CH}_3$
C–C	335	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{H}_3\text{C—C—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$
C–H	507	$\text{H—}\downarrow\text{C}\equiv\text{C—H}$
C–H	432	$\text{H—}\downarrow\text{CF}_3$
C–H	411–427	Primární alifatické sloučeniny
C–H	394	Sekundární alifatické sloučeniny
C–H	373	Terciární alifatické sloučeniny
C–H	325	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{—}\downarrow\text{H}$

(zdroj: [38])

Existují tři základní mechanismy pyrolýzy, které mohou být kombinovány:

- Náhodné (statistické) štěpení – Dochází ke štěpení vazeb po celé délce řetězců, ty jsou rozbity na velké makroradikály. Reakci doprovází značné snížení molární hmotnosti. Primární pro polyolefiny.
- Depolymerizace – Většinou je zahájena na koncích řetězce a dochází k postupnému oddělování základních jednotek. Jakmile je depolymerizace zahájena, reakce pokračuje až do úplného rozpadnutí molekuly. Primární faktor pro polyacetal a polymethylmethakryláty.

- Štěpení nestálých fragmentů – Charakteristikou mechanismu je eliminace nízkomolekulárních fragmentů podél hlavního řetězce, kdy k rozštěpení samotného řetězce nedochází. Typicky odštěpení chlorovodíku od PVC, který vede k odbarvení materiálu.

Mnoho polymerů obsahuje ve své molekulární struktuře nepravidelnosti. Pokud je disociační energie takového místa nižší než u ostatních vazeb, degradace je iniciována zpravidla tam. Například konfigurace hlava-hlava, která se může vyskytnout ve struktuře PVC, je typickým místem pro zahájení degradace. [33]

2.4 Fotodegradace

Princip fotodegradace je podobný tepelné degradaci, tedy pokud je energie dodaná polymeru zářením větší než disociační energie vazeb polymeru, dochází k trhání řetězců a síťování. Záření může být různého charakteru v závislosti na vlnové délce λ : ultrafialové ($\lambda = 400\text{--}100\text{ nm}$), rentgenové ($\lambda = 400\text{--}0,1\text{ nm}$), gama ($\lambda = 0,1\text{--}0,01\text{ nm}$), kosmické ($\lambda = 10^{-5}\text{--}10^{-7}\text{ nm}$). Z hlediska aplikace má však největší význam sluneční elektromagnetické záření ($\lambda = 290\text{--}3000\text{ nm}$), které se skládá zhruba z 50 % viditelného spektra, 40 % infračerveného záření (IR) a 10 % ultrafialové složky (UV). UV složce způsobující fotooxidaci je pro svůj vliv věnována největší pozornost. IR záření urychluje degradační reakce zvýšením teploty. [35; 38]

Změny v polymeru však vyvolává pouze absorbovaná část zářivé energie. K absorpci dochází jen v oblasti určitých vlnových délek. Většina komerčních organických polymerů však chemickým reakcím při ozáření ultrafialovým světlem podléhá, protože obsahují chromoforické skupiny, kterými mohou být i nečistoty, schopné UV světlo absorbovat. Nečistoty mohou získanou energii dále přenášet na řetězec polymeru nebo se rozpadat na radikály vyvolávající další reakce. [38; 35]

Molekula, která absorbuje záření přechází do excitovaného singletového stavu. Zpět může přejít různými způsoby. Může dojít k emitaci fotonu – fluorescence, nebo přeměně excitace ve vibrační energii. Pokud dojde ke změně spinu molekuly a ta se dostane do tripletového stavu, při přechodu zpět dochází k fosforescenci. [35]

Obecně lze polymery podle vlivu vyvolaném záření rozdělit na dvě skupiny:

- Degradací sítování: PE, PS, PA, silikony a kaučuky
- Rozklad (štěpení hlavního či bočních řetězců): PVC, PTFE, PMMA, PIB, celulóza

[35]

2.5 Oxidace

Vliv přímé oxidace, která probíhá jako spontánní elementární reakce, lze uvažovat například při reakci uhlovodíkových polymerů s manganistanem draselným (KMnO_4), kyselinou sírovou (H_2SO_4) nebo kyselinou dusičnou (HNO_3) a oxidace různých polymerů s funkčními skupinami obsahujícími ionty kovů (Cu, Co, Ni, Mn), kdy reakce probíhají za mírných podmínek okolí. Proti působení molekulárního kyslíku ve vzduchu je totiž (za normálních podmínek okolí) chemická struktura většiny polymerů poměrně stabilní. [38]

To, že nevratná reakce s kyslíkem je nejběžnějším degradačním mechanismem polymerů, je způsobeno snadností, s jakou dochází k různým iniciačním reakcím. Oxidace může být iniciována vlivem tepla, záření, chemickou reakcí nebo mechanickým zatížením. Tyto oxidační reakce již mají řetězový charakter a bývají označovány též jako autooxidace. [38; 33]

Polymery jsou k zahájení oxidačních reakcí velmi náchylné při zpracování ať už jde o výrobu směsí, granulaci či peletování. Prostředí vytlačovacích a vstřikovacích strojů obsahuje dostatečné množství kyslíku, které v kombinaci s vysokou teplotou a mechanickým namáháním vede ke vzniku iniciačních míst v polymeru. Po výrobě hotového produktu se oxidace sice zpomalí, ale probíhá po celou dobu životnosti výrobku. V běžném provozu pak oxidace probíhá vlivem absorpce energie dodané z různých zdrojů. Degradací mechanismy se však na základě druhu zdroje energie liší a musí se používat různé druhy stabilizátorů podle podmínek, kterým je polymer vystaven. Speciální stabilizátory se používají i při samotném tepelném zpracování. [33]

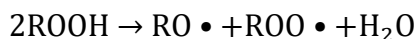
Příklady antioxidantů používaných pro stabilizaci iPB-1 jsou Pentaerytritol tetrakis (3-(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyfenyl) propionát), nebo Octadecyl [3-(3,5-di-terc-butyl-4-hydroxyfenyl) propionát]. [39; 40]

2.5.1 Tepelná oxidace

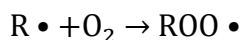
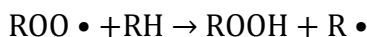
Kombinace kyslíku jako reaktantu a tepla jako zdroje energie tvoří významný faktor degradace polymerů, které při dlouhodobém působení podléhají i jinak stabilní polymery.

Z hlediska komerčních plastů, za nejdůležitější je považován tepelný rozklad hydroperoxidů. Hydroperoxidy mohou být v syntetických polymerech přítomny v nepatrném množství, a to buď chemicky zabudované do polymeru (během zpracování za zvýšených teplot), nebo přimíchané do polymeru jako nízkomolekulární sloučeniny (nečistoty). Popis kinetiky reakcí způsobených rozpadem hydroperoxidů:

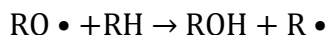
Iniciace:



Propagace:



Oxidační větvení řetězců:



kde RH představuje nízkomolekulární uhlovodík nebo uhlovodíkový polymer. [38; 33]

V případě čistých nízkomolekulárních uhlovodíků dochází k iniciaci oxidace působením volných radikálů, které vznikají při homolýze hydroperoxidů, kdy zpočátku jsou přítomny v nepatrném množství. Iniciace autooxidace polymerů je složitější. Předpokládá se, že hydroperoxidy jsou primárním zdrojem radikálů, které oxidaci iniciují, ale na iniciačním kroku se mohou podílet i různé přísady včetně stabilizátorů. [33]

Rovnice propagace znázorňují obnovování volných radikálů. Iniciace tedy spouští reakci v ostatních molekulách. S tím, jak se peroxidy hromadí, se zvyšuje rychlost větvení, což vede k autokatalytické fázi autooxidace. [33]

Důležitou roli při autooxidaci hraje chemická struktura uhlovodíkových polymerů. Vazba mezi terciálním uhlíkem (v oblasti větvení řetězce) a vodíkem má nižší disociační energii než vazba mezi vodíky a uhlíky v methylových skupinách podél řetězce. Tyto labilní vodíky jsou pravděpodobnějšími místy pro iniciaci autooxidace a v důsledku toho jsou rozvětvené polymery méně stabilní vůči oxidaci než lineární modifikace, kdy roli hraje i četnost rozvětvení na hlavním řetězci. [33]

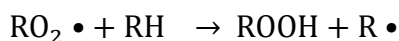
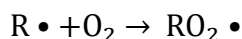
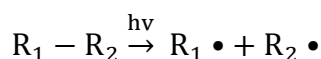
Rychlosti autooxidace je ovlivněna také fyzikálními faktory. Například díky kompaktní krystalické struktuře, u některých semikrystalických polymerů, kyslík nemůže proniknout do krystalitů a oxidaci tak podléhají převážně amorfnní části. [33]

2.5.2 Fotooxidace

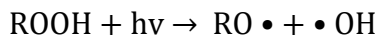
Již bylo naznačeno, že v reálných podmínkách je téměř vždy přítomen kyslík, a tedy z pohledu vlivu záření (UV záření) převažuje fotooxidační stárnutí polymerů. V případě fotooxidace ve fázi propagace řetězové reakce vznikají nové chromoforické prvky a ty mohou při delším ozařování vést k iniciaci nových řetězových reakcí, což vede ke zrychlení rozpadu polymeru. [38]

Zdrojem radikálů jsou nejčastěji rozpadové produkty hydroperoxidů a karbonylových skupin, které v polymeru vznikají při polymeraci nebo zpracování.

Mechanismus lze obecně popsat běžným průběhem autooxidace:

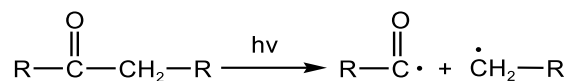


hydroperoxidové skupiny se při vlnových délkách pod 300 nm fotolyticky rozkládají:

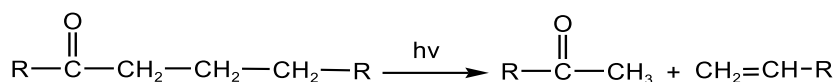


Karbonylové skupiny se rozpadají podle těchto reakcí:

Norrish I.:



Norrish II.:



Vlivem UV záření dochází k barevným změnám, povrchovým defektům – trhlinám, křehnutí polymeru a mění se elektrické vlastnosti (např. permitivita, elektrický odpor) [35]

Stabilizátory proti vlivu UV záření lze rozdělit do několika kategorií: světelné stíniče, UV absorbéry, zhášedce excitovaného stavu a antioxidanty. Barvení nelze použít na většinu plastových materiálů z důvodu neslučitelnosti polymerů s barvivem. [38]

3 METODY MĚŘENÍ

Obor testování polymerů úzce souvisí s růstem polymerního průmyslu a s vývojem makromolekulární chemie, který započal ve 20. letech 20. století. Výzkum byl zaměřený na metody syntézy a výrobu nových monomerů, polymerů a katalyzátorů i snahu popsat strukturu polymerů a jiné vlastnosti nových materiálů. To vedlo k potřebě vyvíjet i nové analytické a měřicí metody, které by umožnily přesněji kvantifikovat vlastnosti polymerů a pomohly jejich efektivnímu využití v praxi. [41]

Polymerní odvětví zažilo výrazný vzestup v 50. letech 20. století a od alternativy ke konvenčním materiálům se staly nepostradatelnými v technologickém pokroku v mnoha oblastech. Testování polymerů se tak postupně vyvinulo v samostatnou vědní disciplínu s širokým polem působnosti zasahující do oblasti syntézy a modifikace polymerů, základního výzkumu chování a obecných charakteristik materiálů, výroby, zpracování a kontroly kvality výrobků, životnosti, recyklace. [41]

3.1 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie (IRS) je důležitou technikou pro identifikaci a strukturní charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. IRS je výhodná jako analytický nástroj pro polymery, protože poskytuje bohaté informace o složitých makromolekulách s ohledem na složení, strukturu, konformaci a mezimolekulární interakce. Analyzovat je možné vzorky v pevném, kapalném i plynném skupenství. Je založena na absorpci elektromagnetického záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Celý rozsah IR záření se na základě vlnové délky obecně rozděluje do tří hlavních oblastí. Na vzdálenou ($400\text{--}10\text{ cm}^{-1}$), střední ($4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) a blízkou ($14\,000\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$), kdy pro IRS bývá střední oblast nejvyužívanější. [42; 43]

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám vibrační energie vlivem zvýšení amplitudy vibrací, kdy existují dva základní typy vibrací: valenční a deformační. Při valenční vibraci dochází ke změně délky vazby, která může být symetrická nebo asymetrická. Deformační vibrace zahrnují změnu vazebných úhlů a rotační pohyby. Záření může být absorbováno, když frekvence procházejícího IR záření odpovídá frekvenci specifické vazebné vibrace molekuly a zároveň dochází ke změně dipólového momentu. Na základě hodnoty absorpce v určitých vlnových délkách lze specifikovat, jaké funkční skupiny materiál obsahuje. [42; 43]

Výsledkem analýzy je graf infračerveného spektra, který znázorňuje, jak se po průchodu materiálem mění energie záření v závislosti na jeho vlnové délce. Typicky je tato energie vyjádřena buď jako procentuální transmitance, nebo v jednotkách absorbance. Transmitance (propustnost) je poměr mezi intenzitou záření procházejícího vzorkem a intenzitou záření přicházejícího ze zdroje. Absorbance odpovídá dekadickému logaritmu převrácené hodnoty transmitance. Protože vztah mezi energií a vlnovou délkou je logaritmický, místo vlnové délky se používá vlnčet – definovaný jako převrácená hodnota vlnové délky – díky čemuž je závislost energie na vlnčtu lineární. [43]

V intervalu 4000–1400 cm^{-1} lze na základě vrcholů absorpčních pásů identifikovat většinu funkčních skupin (např. $-\text{OH}$, $\text{C}=\text{O}$, $\text{N}-\text{H}$, CH_3 aj.). Molekuly obsahující podobné funkční skupiny mohou mít v této oblasti podobné spektrum. Naopak v oblasti 1400–400 cm^{-1} , označované jako oblast „otisku prstu“, bývá spektrum každé molekuly unikátní. Díky výrazným rozdílům v této části lze spolehlivě rozlišit i strukturálně podobné látky. [42; 43]

Rozlišují se dva typy spektroskopických zařízení. Disperzivní spektroskopie se používá již od 30. let 20. století. Zařízení se v základu skládá ze zdroje záření, monochromátoru (mřížka postupně propouštějící jednotlivé vlnové délky) a detektoru. Modernější interferometrický spektrometr (FTIR) se rozšířil v 80. letech 20. století spolu s vývojem ve výpočetní technice. V tomto zařízení je totiž monochromátor nahrazen Michelsonovým interferometrem (soustava rozdělovače paprsku, statického a pohyblivého zrcadla), který snímá celé IR spektrum naráz, to je pro získání klasického spektrálního záznamu třeba zpracovat pomocí Fourierovy transformace. FTIR umožňuje rychlejší měření v řádu jednotek minut oproti 30–60 minutám na disperzním zařízení. Absence monochromátoru umožňuje vyšší propustnost záření. FTIR záznamy tak potlačují šum a jsou citlivější. [43; 42]

K interpretaci naměřených záznamů a identifikaci látek bývají používány databáze infračervených spekter případně jiné vyhledávací programy a nástroje. Konkrétní vrcholy absorbované energie při daném vlnovém čísle se ale mohou posunout v důsledku dalších chemických a matricových faktorů. Proto nelze pouze vycházet z tabulky, která by přesně přidělila funkční skupinu k pásu energie. Spektrum je třeba interpretovat jako celý systém a přesná charakteristika vyžaduje především zkušenosti s analýzou spektrografických záznamů a různými metodami měření. V tabulce (Tabulka 6) jsou uvedeny absorpční frekvence běžných funkčních skupin. [44; 45]

Tabulka 6 IR absorpce běžných skupin

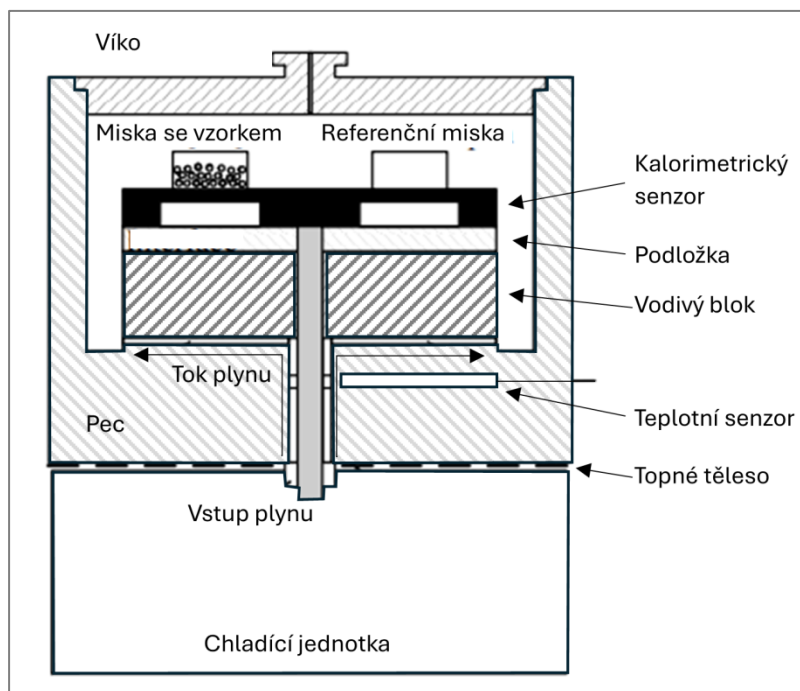
Funkční skupina	Absorpční rozsah [cm ⁻¹]
N-H	3500-3250
CON-H	3500-3000
O-H	3700-3200
COO-H	3200-2200
C-H	3100-2700
C≡N	2300-2200
C≡C	2250-2100
C=O	1850-1640
C=C	1680-1590

(zdroj: [44])

3.2 Diferenční skenovací kalorimetrie

Měření toku energie, ať už *do* nebo *z* materiálu, je důležitou oblastí analýzy a hlavním používaným přístrojem pro jeho měření je diferenční skenovací kalorimetr (DSC). Energie obvykle proudí v návaznosti na změnu teploty materiálu. Zařízení DSC tedy řízeně mění nebo naopak udržuje požadovanou teplotu a tok energie při tomto procesu. Tímto způsobem se měří přechody, ke kterým ve sledovaném rozsahu teplot v materiálu dochází a zaznamenávají se teploty, při kterých k nim dochází. Pomocí DSC lze charakterizovat endotermické a exotermické jevy, měřit entalpie, charakteristické teploty (tání/tuhnutí, skelný přechod, tepelný rozklad, ...), tepelnou kapacitu, stanovit krystalizační chování materiálů (včetně podchlazení), pozorovat fázové přechody a polymorfní chování, zkoumat chemické reakce, jejich kinetiku, stanovit oxidační stabilitu. [46; 47]

Zjednodušená struktura zařízení je znázorněna na obrázku (Obrázek 10). Zařízení zpravidla obsahuje pec s nejčastěji elektrickým topným tělesem, které je tepelně vodivě propojené (využití stříbra nebo slitin hliníku) s kalorimetrickými senzory radiálně rozmístěnými pod miskami se vzorky, dále přesné a dlouhodobě stabilní teplotní čidlo, chladicí jednotky (vzduch, tekutý dusík) a systémy řízení tlaku. [47]



Obrázek 10 Zjednodušený řez DSC

(zdroj: [47])

Princip DSC je takový, že přístroj měří tepelný tok mezi vzorkem a referencí, přičemž sleduje změny, ke kterým dochází v důsledku tepelných procesů, jako je tání, krystalizace nebo jiné přechody. V zařízení DSC jsou dvě oddělené misky obsahující vzorek a referenční vzorek, případně je referenční miska prázdná. Misky jsou zahřívány řízeným způsobem. Měření spočívá v tom, že systém zaznamenává rozdíl v množství tepla, které je třeba dodat oběma miskám, aby měly stejnou teplotu. Tento rozdíl odpovídá chemickému nebo fyzikálnímu procesu který ve vzorku probíhá. Teplota vzorku je přitom měřena pomocí teplotního čidla, přímo pod miskou, což umožňuje přesně zaznamenávat i velmi malé teplotní změny v reálném čase. [47; 46]

Pomocí DSC se získává tzv. křivka tepelného toku, která vyjadřuje závislost uvolněného nebo absorbovaného tepla na teplotě nebo čase. Na ose x bývá zobrazena teplota [$^{\circ}\text{C}$] nebo čas [s], zatímco osa y znázorňuje tepelný tok obvykle v jednotkách [mW]. Z průběhu křivky se pak získávají informace o různých tepelných jevech. Interpretace DSC křivek však vyžaduje určitou míru zkušeností. Samotná analýza není vždy jednoznačná a správné interpretaci tepelných efektů napomáhá znalost chemického složení a historie vzorku, povědomí o možných fyzikálních a chemických procesech, které může materiál vykazovat, a schopnost rozlišit skutečné signály od těch způsobených např. vlivem nevhodného uložení vzorku v misce nebo přítomností nečistot. [47]

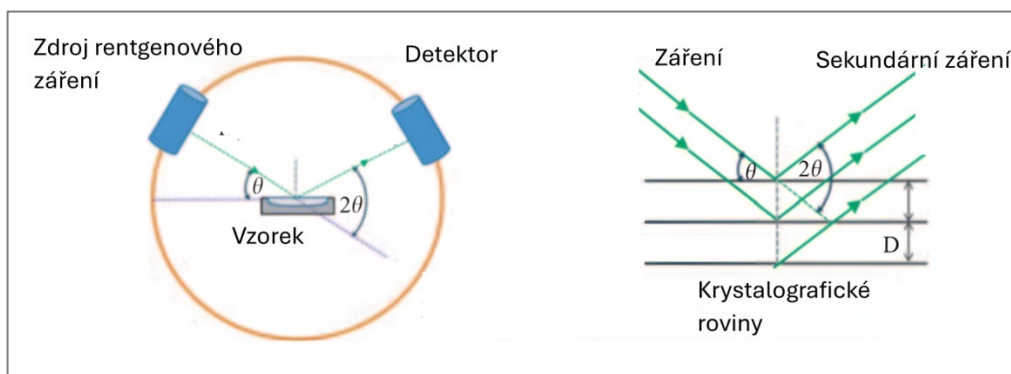
3.3 Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza (XRD) je základním nástrojem pro nedestruktivní analýzu a studium krystalografických vlastností širokého spektra materiálů, včetně polymerů, kompozitních materiálů, kovů a nanomateriálů. Používá se ke kvalitativní a kvantitativní identifikaci krystalických fází, stanovení krystalického nebo amorfního podílu materiálu, výpočtu průměrné velikosti krystalitů. Kromě uplatnění ve výzkumu, je využívána například v polovodičovém průmyslu nebo v biologických aplikacích pro analýzu DNA, vitamínů a proteinů a ve farmaceutickém průmyslu. [42; 48]

Princip XRD je znázorněn na obrázku (Obrázek 11). Soustředěný paprsek rentgenového záření dopadajícího pod úhlem θ po interakci se vzorkem způsobí oscilaci elektronů v obalech atomů a elasticky se rozptýlí (rozptýlené vlny tedy přejímají frekvenci původního záření). Tyto nově vzniklé vlny sekundárního elektromagnetického záření konstrukčně a destruktivně interferují a na detektoru tak vznikají body odpovídající struktuře vzorku. V případě uspořádání vzorku lze stanovit vzdálenosti mezi těmito body, které odpovídají vzdálenostem mřížkových rovin vzorku. Interferenci popisuje Braggova rovnice:

$$n\lambda = d \sin\theta$$

kde n je celé číslo, λ je vlnová délka záření, θ úhel dopadu záření a d je vzdálenost mezi atomovými vrstvami (mřížkovými rovinami). [42; 48]



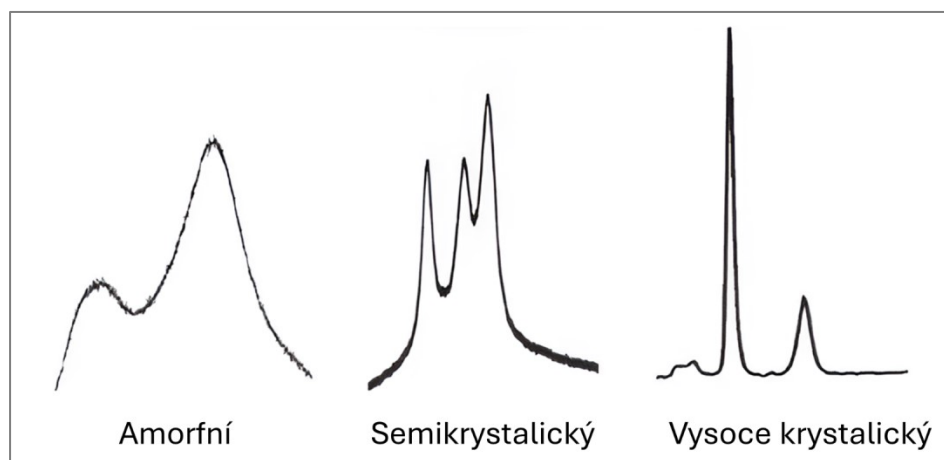
Obrázek 11 Princip XRD

(zdroj: [48])

Aby bylo zachycené celé spektrum, existují dvě metody XRD. Laueova metoda, při níž se úhel (θ) udržuje konstantní a mění se vlnová délka (λ), je vhodná především pro

monokrystalické vzorky a analýzu krystalů. Metoda práškové difrakce, při níž zůstává λ konstantní a θ se mění je vhodná hlavně pro práškové vzorky nebo polykrystalické materiály, tvořené mnoha malými náhodně orientovanými krystaly. Různé části vzorku jsou tak vystaveny různým úhlům dopadu, což umožní získání komplexního obrazu struktury vzorku. [42; 48]

Detekované signály jsou softwarově upraveny a výsledným záznamem XRD je difraktogram, graf závislosti intenzity detekovaného rentgenového záření (osa y) na difrakčním úhlu 2θ (osa x). Pozice vrcholů (na ose x) odkazuje na vzdálenost mezi mřížkovými rovinami. Tyto vzdálenosti jsou obvykle typické pro určitou strukturu, což umožňuje identifikaci materiálu nebo krystalické fáze. Výška vrcholu pak odpovídá kvantitativnímu zastoupení daných rovin, lze tedy určit procentuální krystalinitu vzorku. Z šířky vrcholů lze určovat velikost krystalitů. Různé tvary vrcholů pak mohou odkazovat na překrývání více fází, z čehož lze například určit amorfnní část. Charakteristické tvary vrcholů jsou znázorněny na obrázku (Obrázek 12). [42; 48]



Obrázek 12 Charakteristické píky pro různé polymerní fáze

(zdroj: [46])

3.4 Tvrdost-Shore D

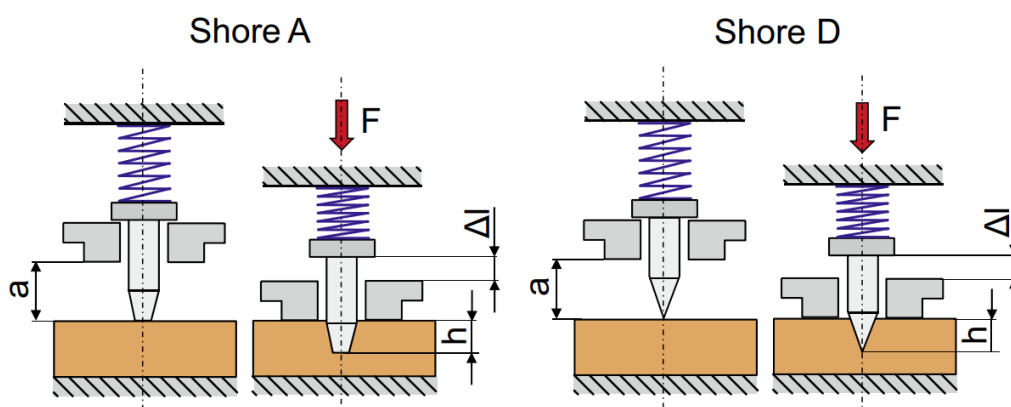
Testování tvrdosti polymerů vychází z metod původně vyvinutých pro kovové materiály. Již v roce 1908 definoval Martens tvrdost jako odolnost vůči vniknutí tvrdšího tělesa a tato jednoduchá a výstižná definice je i přes svoji jistou neurčitost používána dodnes. Díky své jednoduchosti a rychlosti patří zkouška tvrdosti mezi nejpoužívanější metody testování mechanických vlastností. Výhodou je také nízká destruktivita zkoušky, kdy drobné vtisky většinou nemají vliv na funkčnost zkoušeného výrobku. Jelikož zkouška je v podstatě

měřítkem schopnosti materiálu odolávat plasticitě, lze z ní u některých skupin materiálů odvodit odhad meze kluzu a odolnost proti opotřebení materiálu.

Zkouška se obecně provádí vtlačení zkušební tělesa do materiálu vzorku. Jednotlivé standardizované zkušební metody se výrazně liší tvarem vnikajícího tělesa (např. koule, kužel, pyramida), jeho materiálem (ocel, diamant), úrovní zatížení a dobou působení zatížení. Hodnoty tvrdosti jsou závislé na použité metodě a nejsou mezi sebou snadno porovnatelné.

Testování tvrdosti plastů probíhá s ohledem na specifické chování materiálu. Z deformace vtisku lze pozorovat, jaký typ deformace při zatížení nastal: od pružně-elastické (elastomery), přes viskoelasticko-plastickou (termoplasty) až po převážně plastickou deformaci (termosety). Vliv má také kromě průběhu zkoušky (teplota, zatížení a doba jeho působení), orientace polymerních řetězců, zbytková napětí, morfologie, plniva a výztuže. Také měření hloubky vpichu až po odlehčení zatížení, má kvůli elasticitě polymerů vliv (především elastomery).

Existuje řada normovaných zkoušek tvrdosti, např. Vickers, Knoop, Rockwell, Shore, Barcol. Vhodnou zkušební metodou pro plasty jsou zkoušky Shore znázorněné na obrázku (Obrázek 13). Při tomto postupu je do zkušební tělesa pomocí pružiny vtlačován zkrácený kužel (Shore A pro měkké pryže a velmi měkké plasty) nebo zkrácený kužel s kulovou špičkou (Shore D pro tvrdou pryž a termoplasty). Hloubka vtisku slouží jako měřítko tvrdosti, přičemž tvrdost podle Shorea je definována jako rozdíl mezi číslem 100 a hloubkou vtisku při celkovém zatížení v milimetrech, dělený hodnotou stupnice 0,025.



Obrázek 13 Zkoušky tvrdosti Shore A a D

(zdroj: [41])

II PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Komerčně dostupný granulát nizozemského výrobce Lyondell Basell PB 0110M (výrobní řada Toppyl) byl roztaven v laboratorním lisu. Jedná se o semikrystalický homopolymer s typickými vlastnostmi iPB-1, tedy dobrými creepovými vlastnostmi, odolností proti trhlinám pod vlivem namáhání a odolností při vyšších teplotách. Vzhledem k vysoké kompatibilitě s polypropylenem se často přidává do směsí za účelem zlepšení mechanických vlastností, zejména chování při zvýšených teplotách. Základní vlastnosti udávané výrobcem jsou znázorněny v tabulce (Tabulka 7).

Tabulka 7 Vlastnosti PB 0110M

Aplikace	Polymerní modifikátor (PP), odtrhové obaly, speciální folie
Index rychlosti toku	0.4 g/10 min (190 °C/2.16 kg)
Hustota [g/cm ³]	0.914
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	450
Napětí při přetržení [MPa]	35
Poměrné prodloužení [%]	300
Teplota tání [°C]	117-128

(zdroj: [32])

Způsob přípravy vzorků lisováním byl zvolen jakožto relativně šetrný způsob tepelné přípravy (v porovnání se vstřikováním nebo vytlačováním), který vyústí v nejméně poškozené sférolitické útvary. Nejprve byly v ručním laboratorním lisu roztavením granulátu (teplota 160 °C po dobu 5 minut) vyrobeny desky o rozměrech 13x13x1 mm. Po vyjmutí desky z formy a ochlazení materiálu na vzduchu byly následně na laboratorním hydraulickém lisu vyseknuty pásy o šířce cca 20 mm.

5 OZÁŘENÍ

Před zahájením urychleného UV stárnutí byly vzorky po šest dní ponechány v klidu a temnotě při pokojové teplotě, než proběhla fázová transformace. Po ozáření první sady vzorků, které trvalo 2 – 93 h (4 dny), byla po základním zhodnocení dat doba ozáření vyhodnocena jako příliš krátká a bylo rozhodnuto pro vystavení dalších vzorků (vyrobených ve shodné várce jako první sada vzorků) UV záření po delší dobu, a to 30 – 450 h (18 dní). Vzorky druhé sady v čase vystavení první várky UV záření stárly přirozeně ve tmě při pokojové teplotě a tlaku a až poté, co byla UV komora uvolněna, byly vystaveny urychlenému UV stárnutí. Toto přirozené stárnutí se projevilo v některých naměřených hodnotách, především vyšší krystalinitě oproti první sadě vzorků. Vzorky byly ozařovány z jedné strany. Byly zvoleny tři referenční vzorky. Vzorek (R1) ponechaný při pokojové vlhkosti a teplotě, ve tmě, vzorek (R2) vystaven teplotě a vlhkosti komory, ale ne přímému záření, a vzorek (R3) vystavený vlhkosti 50% v exikátoru.

Pro urychlené UV stárnutí byl použit přístroj Xenotest alpha+ (USA) (Obrázek 14) vybaveném 2200 W vzduchem chlazenou xenonovou výbojkou v režimu vlnové délky 300-400 nm, při nastavené intenzitě záření 60 W/m². Teplota v komoře byla udržována v rozmezí 20 – 25 °C a vlhkost v komoře byla 50 %.



Obrázek 14 Xenotest alpha+

(zdroj: [49])

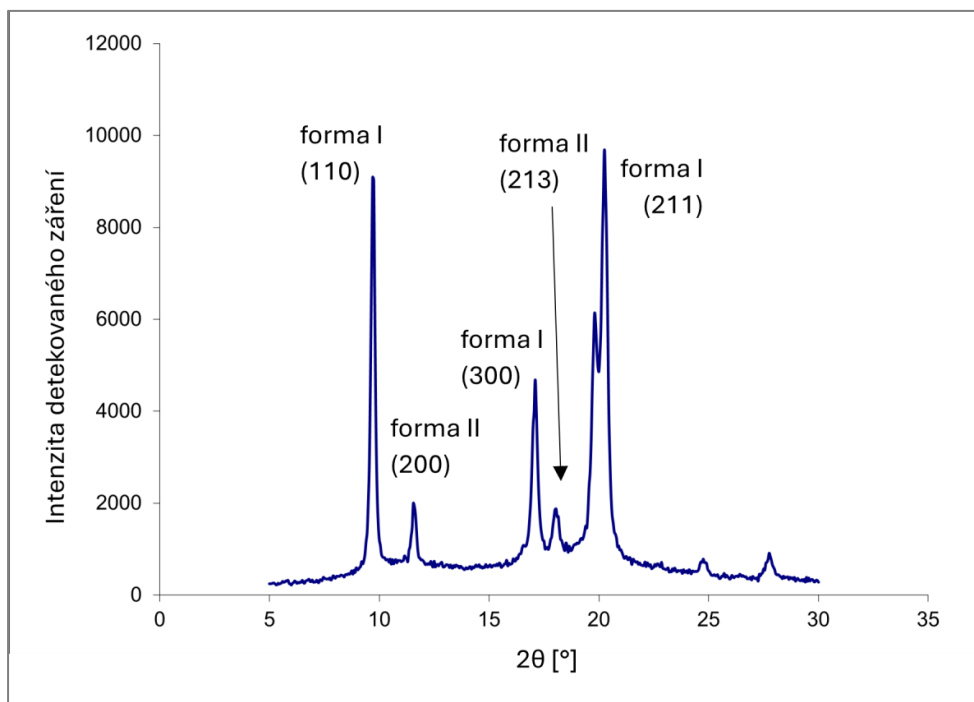
6 METODY MĚŘENÍ

V průběhu ozařování byly vzorky postupně vytahovány ze zkušební komory a měřeny. Měření bylo prováděno na přístrojích XRD pro identifikaci změn v krystalické struktuře, Shore D pro znázornění změny mechanických vlastností vzorků, FTIR pro získání povědomí o degradaci způsobené ozářením a DSC pro analýzu změny charakteristických teplot.

6.1 XRD

K popisu fázové přeměny iPB-1 bylo použito automatizovaného rentgenového difraktometru XRDynamic 500 výrobce Anton Paar (Rakousko) (Obrázek 16) v režimu rozptylu rentgenového záření pod velkými úhly WAXS (Wide-Angle X-ray Scattering). Ta umožňuje stanovit kvantitativní zastoupení amorfnní fáze, krystalické fáze a specificky také fáze I. Aby došlo k sekundární krystalizaci vzorků, měření proběhlo týden po vytažení vzorků z UV komory. Při měření vzorků bylo použito rentgenové záření CuK_α filtrované niklovým filtrem, v Bragg-Brentano konfiguraci přístroje vhodné k měření rovinatých vzorků. Přístroj pracoval při napětí 50 kV a proudu 50 mA. Difrakční data byla sbírána v rozsahu 2Θ od 5° do 30° za laboratorních podmínek (pokojová teplota a tlak).

Podíl krystalické a amorfnní fáze byl určen na základě poměru ploch difrakčních píků odpovídajících krystalickým strukturám a amorfnnímu pozadí. Zastoupení fáze I bylo následně stanoveno porovnáním ploch difrakčních píků příslušejících krystalickým fázím I a II. Vzorky byly měřeny dvakrát. Nejprve po vytažení z UV komory pro analýzu krystalové mřížky a následně po druhém roztavení vzorků pro sledování změn fázové transformace II - I. Příklad pořízeného XRD záznamu je na obrázku (Obrázek 15).



Obrázek 15 Příklad XRD záznamu (vzorek vystaven 1486 min UV záření)

(zdroj: vlastní)



Obrázek 16 XRDynamics 500

(zdroj: [50])

6.2 Shore D

Pro hodnocení změn mechanických vlastností vlivem UV ozáření bylo zvoleno měření tvrdosti, konkrétně Shore D na přístroji výrobce Bareiss (Německo) (Obrázek 17). Na každém vzorku bylo provedeno 10 měření, která se zprůměrovala. Pro dosažení požadované tloušťky pro měření bylo třeba vzorky navrstvit (3 vrstvy), což mohlo vnést nepřesnosti do měření (vzorky nebyly dokonale rovné a mohlo dojít k napružení). Měření probíhalo za běžných laboratorních podmínek (pokojová teplota, atmosférický tlak).



Obrázek 17 Shore D Bareiss

(zdroj: [51])

6.3 FTIR

K naměření infračerveného spektra byl použit kompaktní FTIR spektrometr Alpha výrobce Bruker (USA) (Obrázek 18), který je využíván převážně ve výukovém a laboratorním prostředí. Zařízení je vybaveno interferometrem RockSolid s rohovými pozlacenými zrcadly, zdrojem záření SiC Glowbar, DTGS detektorem, a nabízí spektrální rozsah 6000 až 400 cm^{-1} , spektrální rozlišení $< 2\text{ cm}^{-1}$ a poměr signálu k šumu $55\,000 : 1$. [52]

K měření byla využita metoda zeslabeného úplného odrazu (ATR – Attenuated Total Reflection). Ta je založena na principu úplného odrazu záření na fázovém rozhraní mezi měřeným vzorkem a krystalem s vysokým indexem lomu. Díky úplnému odrazu záření do vzorku pronikají pouze evanescentní vlny. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité

frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém záření zeslabena. Vzhledem k principu je možné měřit pouze povrchové vrstvy vzorku do hloubky řádově v jednotkách μm . [53]

Měření proběhlo při počtu 64 skenů v rozsahu vlnových délek 4000 až 500 cm^{-1} . K vyhodnocení byl použit software OPUS. Spektroskopický záznam byl porovnáván s literaturou k analýze nárůstů píků.



Obrázek 18 FTIR Spektrometr Alpha

(zdroj: [52])

6.4 DSC

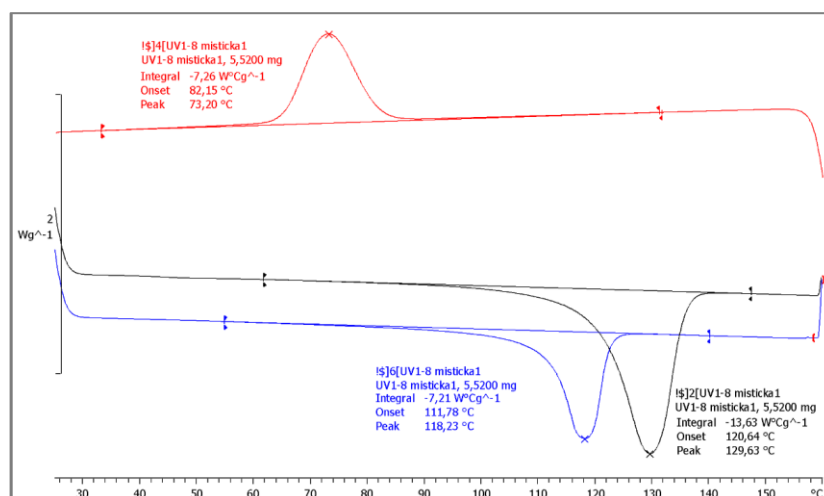
Pro naměření změn v teplotách tání a krystalizace byl použit diferenční snímací kalorimetr DSC1 výrobce Mettler Toledo (Švýcarsko) (Obrázek 19) s využitím prázdné referenční misky chladícím systémem využívajícím dusík a vyhodnocovací software STAR. Vzorky o hmotnosti zhruba 5 mg byly připraveny do zalisovaných mističek, které byly vloženy do automatického podavače přístroje. Pro každý vzorek byla provedena tři měření a jejich výsledky zprůměrovány.



Obrázek 19 DSC1 Mettler Toledo

(zdroj: [54])

V průběhu měření byly vzorky nejprve zahřívány rychlostí $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ na teplotu 160°C , na které byla minutová výdrž. Toto tavení má za účelem smazání tepelné historie. Následně byly vzorky stejnou rychlostí ochlazovány na teplotu 25°C . Při tomto ochlazení vzorek prošel krystalizací a byla změřena hodnota teploty krystalizace. Po minutové pauze byly vzorky opětovně roztaveny ($10^{\circ}\text{C}/\text{min} > 160^{\circ}\text{C}$) pro změření druhé teploty tání odpovídající krystalografické fázi II. Příklad získaného kalorimetrického záznamu je na obrázku, kde černá křivka značí první ohřev a teplotu tavení fáze I, červená křivka znázorňuje ochlazení a teplotu krystalizace, modrá křivka pak představuje druhý ohřev s charakteristickou teplotou tání fáze II.



Obrázek 20 Příklad DSC záznamu iPB-1 ozářeného 1486 min

(zdroj: vlastní)

7 DATA A DISKUZE

7.1 XRD

Tabulka 8 Data první sady vzorků

Doba ozáření [min]	Celková krystalinita [%]	Podíl fáze I [%]	Doba ozáření [min]	Celková krystalinita [%]	Podíl fáze I [%]
R1	48,4	51,6	2880	48,5	51,5
R2	45,0	55,0	3713	47,6	52,4
R3	47,0	53,0	3815	46,1	53,9
163	47,0	53,0	3931	49,1	50,9
233	46,5	53,5	3991	43,8	56,2
293	50,6	49,4	4105	44,4	55,6
353	46,4	53,6	4221	47,7	52,3
413	49,1	50,9	4280	45,8	54,2
1253	50,1	49,9	5171	43,4	56,6
1373	50,6	49,4	5232	47,4	52,6
1486	46,2	53,8	5336	44,8	55,2
1670	46,4	53,6	5392	50,6	49,4
1792	47,4	52,6	5507	46,1	53,9
2623	44,2	55,8	5620	48,8	51,2
2665	50,0	50,0	5690	47,9	52,1
2767	42,5	57,5	-	-	-

(zdroj: vlastní)

Tabulka 9 Data druhé sady vzorků

Doba ozáření [min]	Celková krystalinita [%]	Podíl fáze I [%]	Doba ozáření [min]	Celková krystalinita [%]	Podíl fáze I [%]
0	57,5	89,0	15663	57,0	87,8
1825	52,6	88,3	17484	59,5	90,8
4115	54,0	88,9	19068	53,2	84,0
5512	59,2	88,2	19963	61,0	88,6
7401	55,9	86,1	21391	57,2	88,5
8680	56,0	86,1	22880	60,8	87,0
9932	58,8	88,2	24466	58,6	89,6
11482	52,7	85,5	25508	58,7	91,6
12701	54,8	85,5	26975	62,2	91,0
14079	57,7	89,7	27930	57,1	82,0
15663	51,4	85,7	33620	58,9	89,6

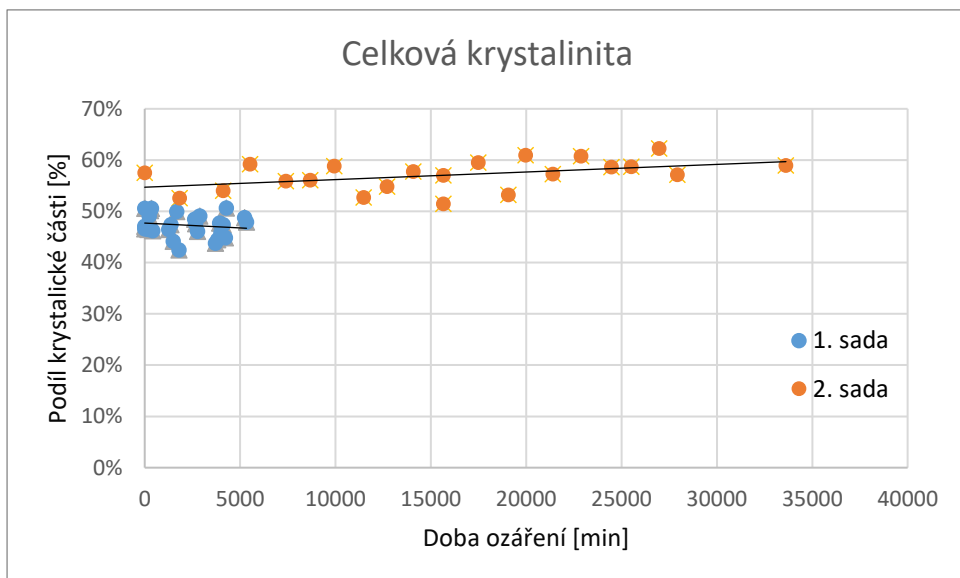
(zdroj: vlastní)

Tabulky (Tabulka 8 a Tabulka 9) znázorňují vývoj celkové krystalinity a relativního podílu fáze I u vzorků izotaktického polybutenu-1 po různých dobách UV expozice. V žádném z difraktogramů nebyly detekovány reflexe odpovídající polymorfním modifikacím I' nebo III.

Z naměřených dat vyplývá, že s prodlužující se dobou ozáření (2. sada vzorků) lze pozorovat mírný trend růstu celkové krystalinity. Nejnižší hodnota (42,5 %) byla zaznamenána u vzorku ozářeného 2767 minut, zatímco nejvyšší (62,3 %) u vzorku po 26 975 minutách. Tento nárůst může souviset s chemi-krystalizací indukovanou degradací: štěpením polymerních řetězců vznikají kratší fragmenty, které mají vyšší mobilitu a snadněji krystalizují. Tento mechanismus je popisován i v literatuře [55] kde bylo pozorováno zvýšení krystalinity u degradovaných polyolefinů.

Zároveň však Beníček et al. [55] upozorňuje na konkurenční jev kdy s pokračující degradací se ve struktuře hromadí defekty a nízkomolekulární vedlejší produkty, které mohou krystalizaci naopak bránit. Tyto dva efekty (chemi-krystalizace vs. tvorba nečistot) působí protichůdně a jejich relativní dominance závisí na stavu degradace. Hypoteticky by chemi-krystalizační efekt mohl vysvětlit rostoucí krystalinitu v případě kdy doba UV ozáření nepřesáhla hranici, při níž by destruktivní mechanismy výrazně dominovaly. Vzhledem k výsledkům FTIR, které vykazují degradaci makromolekulárního řetězce projevující se nárůstem pásů odpovídajících hydroperoxidům a vinylovým skupinám, je však dominance chemi-krystalizačního efektu nepravděpodobná.

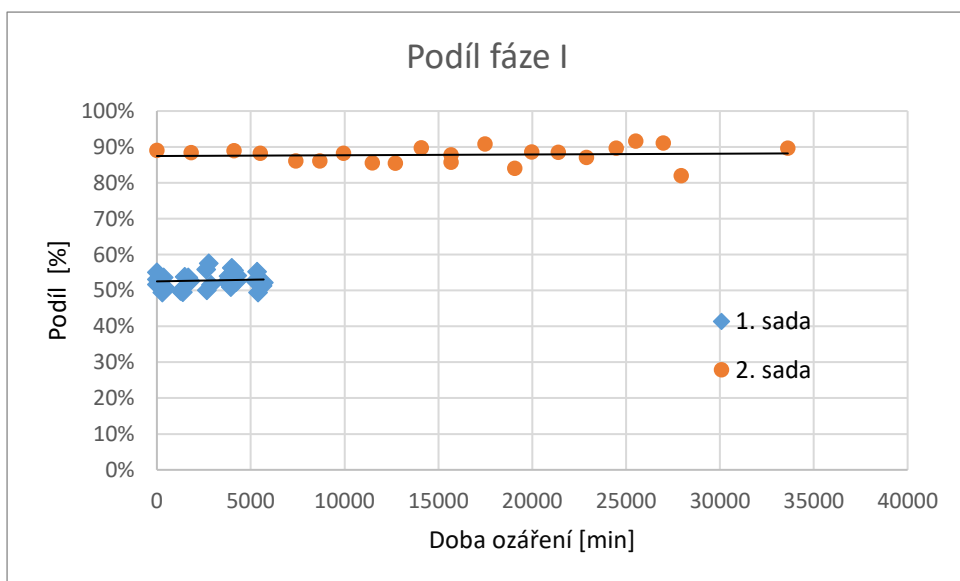
Rozdíl v krystalinitě mezi 1. a 2. sadou vzorků lze přičíst přirozenému stárnutí iPB-1, kterému byly vzorky 2. sady vystaveny ještě před akcelerovaným UV stárnutím. Referenční vzorky měly hodnoty krystalinity srovnatelné se vzorky 1. sady, ze které pocházely.



Obrázek 21 Závislost krystalinity na době ozáření

(zdroj: vlastní)

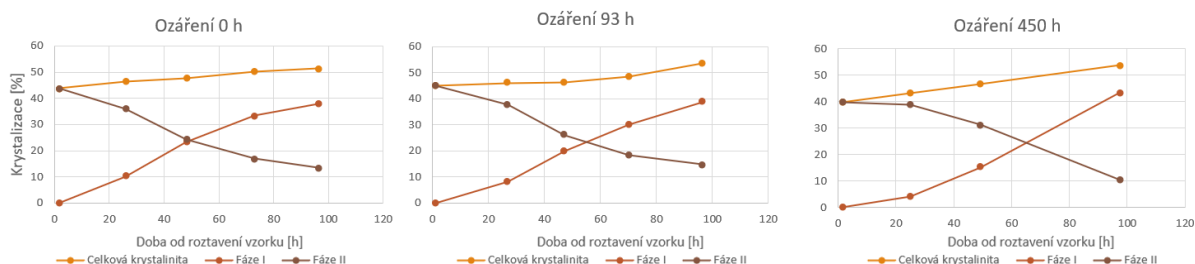
Z grafu závislosti podílu fáze I na době ozáření (Obrázek 22) není patrný významnější trend nárůstu fáze I. To lze vysvětlit prodlevou mezi výrobou vzorků a UV stárnutím. Ve vzorcích už byla fáze II transformována na fázi I a UV záření v tomto případě nevedlo k dodatečné fázové transformaci. Rozdíl podílu fáze I první a druhé skupiny je způsoben vystavením vzorků sady 2 přirozenému stárnutí před akcelerovaným UV ozářením. Podíl fáze I byl u referenčních vzorků obdobný jako v sadě 1.



Obrázek 22 Závislost podílu fáze I na době ozáření

(zdroj: vlastní)

Ozářené vzorky byly podruhé roztaveny v lisu a změřeny na rentgenové difrakci, a to každý den po dobu pracovního týdne. Pro každý vzorek byl vytvořen graf, ze kterého byl odečítán poločas fázové transformace z fáze II na fázi I, tedy čas, kdy je ve vzorku stejné množství obou fází. Z naměřených dat je vidět posun průsečíku vpravo, tedy zpomalení fázové transformace.



Obrázek 23 Grafy fázové transformace

(zdroj: vlastní)

Tabulka 10 Fázová transformace

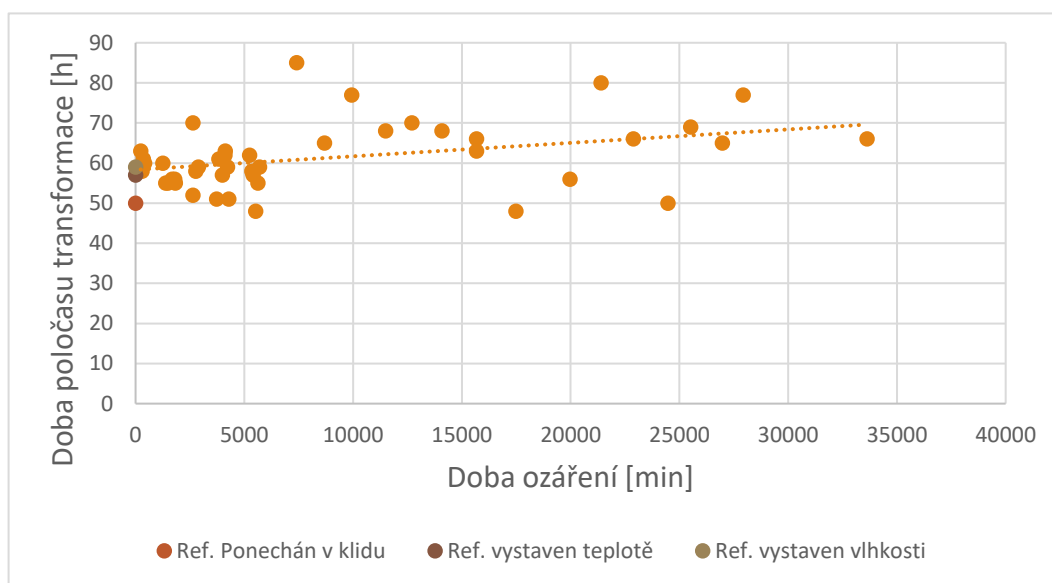
Doba ozáření [min]	Podíl fáze II na počátku měření [%]	Typ fázového přechodu	r [h]	IP [h]	Celková krystalinita na konci měření [%]	Podíl fáze I na konci měření [%]	Velikost krystalitů fáze I na konci měření [Å]
R1	43,8	N	50		51,3	37,8	476,4
R2	41,9	M	44	28	52,1	38,3	627,5
R3	46,0	M	59	27	51,7	37,7	-
0	45,1	M	57	24	50,7	37,7	487,8
163	46,0	N	45	-	52,9	40,6	493,6
233	43,0	M	63	26	48,9	32,4	595,1
293	36,5	N	58	-	49,9	34,2	590,7
353	43,8	M	61	26	51,3	34,3	561,8
413	43,4	M	60	26	50,0	34,1	587,0
1253	45,1	M	60	27	48,8	33,6	638,7
1373	42,0	M	55	26	49,4	33,7	551,1
1486	46,1	M	55	27	52,7	37,6	615,2
1670	44,6	M	56	26	52,4	37,1	595,2
1792	46,1	M	56	25	53,4	38,5	-
1825	46,6	M	55	47	52,0	39,1	-
2623	45,6	M	52	26	51,4	38,5	662,3
2665	47,1	M	47	27	54,9	41,7	-
2767	44,4	M	58	27	49,5	34,3	609,2
2880	44,9	N	59	-	48,9	32,5	587,5
3713	44,0	M	51	28	53,6	41,9	-

Doba ozáření [min]	Podíl fáze II na počátku měření [%]	Typ fázového přechodu	r [h]	IP [h]	Celková krystalinita na konci měření [%]	Podíl fáze I na konci měření [%]	Velikost krystalitů fáze I na konci měření [Å]
3815	44,4	M	61	27	50,9	34,6	636,7
3931	47,1	M	48	25	53,6	41,9	695,0
3991	42,9	M	57	26	48,6	33,3	552,7
4105	43,5	M	62	26	48,9	33,8	-
4221	42,2	M	59	27	50,0	33,8	605,3
4115	43,9	M	63	23	50,2	34,6	-
4280	42,9	M	51	26	52,5	38,7	658,3
5171	45,0	N	42	27	52,8	43,3	549,1
5232	45,5	M	62	27	52,5	38,1	-
5336	44,0	M	58	26	49,9	34,7	525,3
5392	45,5	M	57	27	51,4	36,2	613,2
5507	44,8	N	68	26	52,2	40,3	676,1
5512	44,6	M	48	23	53,3	42,3	-
5620	44,8	M	55	27	53,4	38,6	654,0
5690	42,7	M	59	27	51,9	37,6	644,7
7401	43,3	M	85	47	50,8	30,2	489,7
8680	45,9	M	65	24	50,5	37,0	571,8
9932	41,8	N	77	-	49,3	34,8	567,4
11482	45,7	M	68	24	52,1	37,7	575,1
12701	44,0	M	70	25	50,8	36,4	491,3
14079	43,6	M	68	24	49,9	35,3	-
15663	45,3	M	63	23	51,7	39,1	569,8
15663	42,3	M	66	24	49,2	36,0	567,9
17484	42,4	M	48	25	50,6	36,8	-
19068	42,9	M	70	25	50,8	37,3	576,9
19963	40,5	M	56	24	53,5	43,1	565,4
21391	42,1	M	80	23	49,9	32,7	600,8
22880	41,8	M	66	47	52,4	38,5	473,7
24466	41,8	M	50	25	51,3	41,0	-
25508	43,1	M	69	25	50,6	38,1	728,8
26975	39,9	M	65	25	53,7	43,3	603,0
27930	41,4	M	77	47	50,7	36,0	530,9
33620	39,9	M	66	25	52,1	41,6	538,0

(zdroj: vlastní)

Podíl fáze II před transformací, typ přechodu, a jeho rychlost, krystalinita po fázové transformaci a velikosti krystalitů fáze I jsou uvedeny v tabulce (Tabulka 10). Kromě referenčního vzorku R1 a těch, které byly UV záření vystaveny nejméně (UV záření 293 min), typ fázové transformace byl M. Výjimku tvořily vzorky 2880, 5171 a 5507 min.

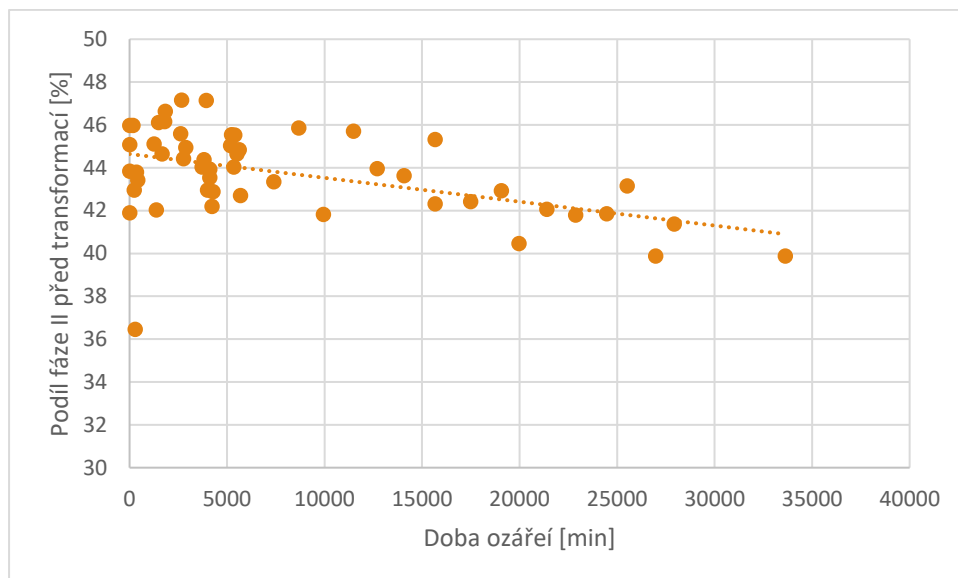
Lze pozorovat pokles rychlosti fázové transformace s dávkou UV záření (Obrázek 24). Tento trend nebyl předpokládán, neboť faktory jako tlak, mechanické namáhání, beta záření fázovou transformaci II – I urychlovaly viz [56; 24]. Toto zpomalení rychlosti fázové transformace by mohlo být vysvětleno vznikem nepravidelností ve struktuře iPB-1 a tím snížení mobility segmentů řetězců, což je nepřímě podpořeno prokázanou degradací makromolekul na FTIR analýze a klesající rychlostí krystalizace stanovenou pomocí DSC. To je však v nesouladu s růstem celkové krystalinity.



Obrázek 24 Závislost poločasu fázové transformace na době ozáření

(zdroj: vlastní)

S rostoucí dobou vystavení UV záření vzorky iPB-1 vykazují nižší počáteční podíl fáze II před začátkem fázové transformace II – I (Obrázek 25), i toto může být příčinou jejího zpomalení. Z termodynamického hlediska je přeměna z metastabilní fáze II na stabilní fázi I poháněna rozdílem volné Gibbsovy energie. Vyšší podíl fáze II ve vzorku znamená větší celkovou energetickou nerovnováhu, a tedy i větší hnací sílu pro fázovou transformaci.



Obrázek 25 Podíl fáze II před transformací v závislosti na době ozáření

(zdroj: vlastní)

7.2 Shore D

Tabulka 11 Naměřené hodnoty Shore D

Doba ozáření [min]	Shore D - průměr z 10 hodnot	Doba ozáření [min]	Shore D - průměr z 10 hodnot	Doba ozáření [min]	Shore D - průměr z 10 hodnot	Doba ozáření [min]	Shore D - průměr z 10 hodnot
R1	55,75	1825	57,27	5232	59,07	15663	56,60
R2	59,65	2623	59,47	5336	57,32	17484	58,11
R3	55,62	2665	55,39	5392	52,55	19068	57,28
0	56,59	2767	55,86	5507	57,20	19963	58,38
163	54,05	2880	53,94	5512	55,80	21391	56,29
233	54,56	3713	58,81	5620	55,35	22880	60,29
293	56,00	3815	57,73	5690	55,61	24466	59,21
353	58,42	3931	55,16	7401	57,11	25508	59,60
413	55,16	3991	57,02	8680	58,10	26975	60,95
1253	54,68	4105	56,63	9932	59,78	27930	58,62
1373	54,22	4115	55,86	11482	57,09	33620	59,05
1486	55,52	4221	54,23	12701	55,72	-	-
1670	58,33	4280	58,71	14079	58,30	-	-
1792	55,38	5171	58,08	15663	57,93	-	-

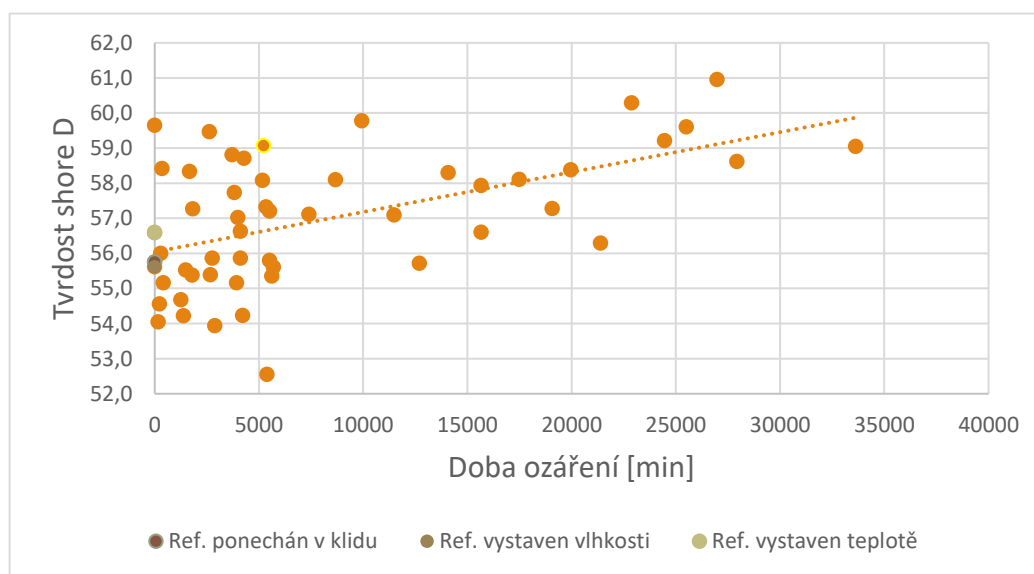
(zdroj: vlastní)

V tabulce (Tabulka 11) jsou uvedené průměrné hodnoty tvrdosti Shore D (z 10 měření) ozářených a referenčních vzorků. Závislost tvrdosti na době ozáření je znázorněná na grafu (Obrázek 26). Byl naměřen nárůst tvrdosti Shore D z hodnot kolem 55 pro málo ozářené

vzorky na 60 což neodpovídá chybě měření, tedy jedná se vliv UV záření. Toto může souviset s růstem krystalinity či růstem velikosti krystalů.

Měření tvrdosti metodou Shore D (Tabulka 12, Obrázek 26) ukázalo vzrůstající trend tvrdosti povrchu vzorků izotaktického polybutenu-1 s rostoucí dobou UV ozáření. Naměřené hodnoty se pohybují v rozmezí 52–61, kdy nejvyšší tvrdost vykazovaly vzorky s nejdelší expozicí (60,95 pro vzorek ozářený 26 975 minut).

Tento nárůst lze interpretovat jako důsledek strukturálních změn na úrovni krystalinity a morfologie povrchu. Výsledky RTG difrakční analýzy (viz kapitola XRD) ukázaly mírný nárůst celkové krystalinity u delších UV expozic, což je v souladu s hypotézou, že degradací vzniklé kratší polymerní fragmenty (chemi-krystalizace) přispívají k růstu krystalických oblastí. Vyšší krystalinita pak typicky zvyšuje povrchovou tvrdost materiálu, jelikož krystalické fáze vykazují vyšší odpor vůči penetraci než amorfni části.



Obrázek 26 Závislost tvrdosti na době ozáření

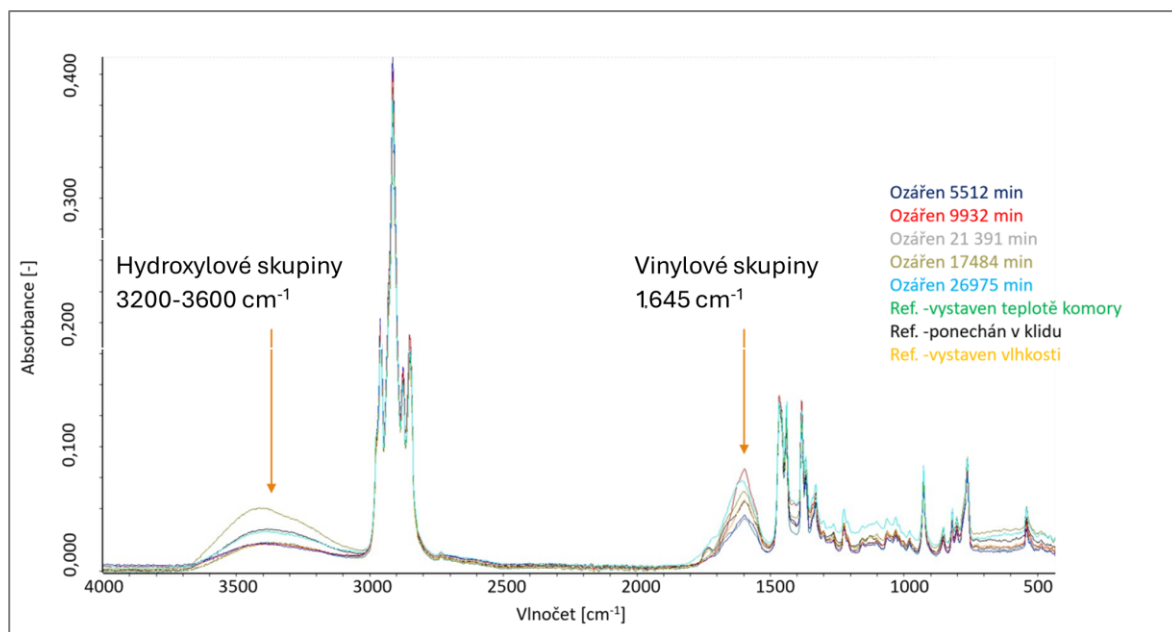
(zdroj: vlastní)

7.3 FTIR

Spektrální záznamy FTIR-ATR (Obrázek 27) ukazují chemické změny ve struktuře makromolekul iPB-1 v důsledku působení UV záření. Pro přehledné znázornění výsledků byly vybrány reprezentativní FTIR křivky. V porovnání záznamů vzorků nejvíce ozářených UV zářením (26 975 minut) s málo ozářenými (5 512 minut) a referenčními vzorky (R1, R2, R3) je patrné zvyšování intenzity absorpčních pásem s píky okolo 1600 cm^{-1} a 3450 cm^{-1} .

Pásmo 1600 cm^{-1} dle literatury [55] lze přiřadit vinylovým skupinám ($\text{C}=\text{C}$), které vznikají při radikálovém štěpení hlavního řetězce a následné eliminaci vodíku. Tyto zkrácené fragmenty díky své mobilitě napomáhají krystalizaci, která se v důsledku toho zvyšuje, což souvisí s výsledky XRD.

Nárůst pásma okolo $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ je dle literatury [57] důsledkem tvorby hydroperoxidů (ROOH). Hydroxylové skupiny vznikají při fotodegradčních procesech. Literatura často uvádí jako ukazatel oxidace nárůst množství karbonylových skupin v rozmezí $1700\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ [55]. Tento pík v námi naměřených záznamech není tak patrný. Při fotoxidačních procesech jsou často hydroperoxidy meziproduktem, který vede právě k tvorbě karbonylových skupin. Je přepokládáno, že UV záření iniciuje fotodegradaci štěpením vodíků, který reaguje s kyslíkem za vzniku hydroperoxidů. Ty jsou nestabilní, za působení světla nebo tepla se $-\text{OH}$ skupina odštěpí a kyslík zreaguje s uhlíkem, tedy vytvoří se dvojná vazba $\text{C}=\text{O}$ karbonylových skupin. Přítomnost hydroxylových skupin může být způsobena zastavením rozpadu hydroperoxidů uchováním vzorků v temnotě za pokojové teploty a tlaku mezi vystavením UV záření a pořízením FTIR záznamu.



Obrázek 27 FTIR záznam

(zdroj: vlastní)

7.4 DSC

Tabulka 12 Naměřené hodnoty DSC

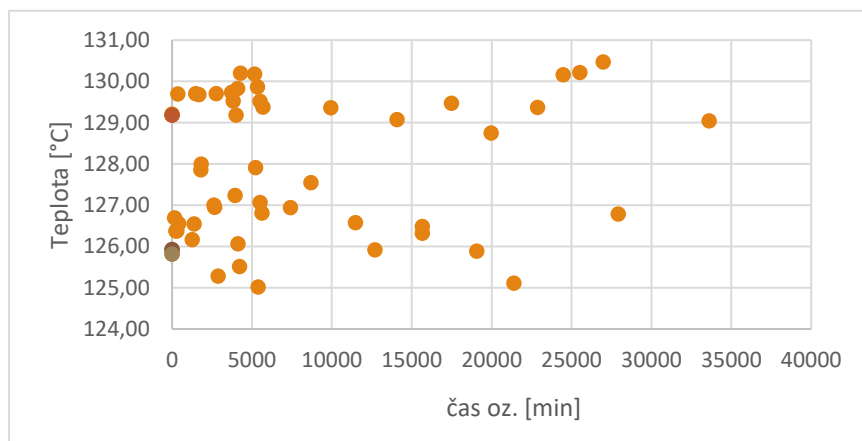
Doba ozáření [min]	Teplota krystalizace fáze II [°C]	Teplota tání fáze I [°C]	Teplota tání fáze II [°C]	Doba ozáření [min]	Teplota krystalizace fáze II [°C]	Teplota tání fáze I [°C]	Teplota tání fáze II [°C]
R1	73,7	129,2	117,5	5171	71,4	130,2	118,0
R2	75,0	125,9	117,8	5232	69,8	127,9	117,5
R3	75,1	125,8	117,4	5336	70,7	129,9	117,4
0	74,6	129,2	117,4	5392	71,7	125,0	117,7
163	74,5	126,7	117,7	5507	71,0	129,5	117,6
233	73,8	126,4	117,9	5512	69,3	127,1	117,4
293	73,8	126,4	118,1	5620	70,7	126,8	117,7
353	73,9	129,7	117,9	5690	71,3	129,4	117,6
413	73,9	126,6	117,6	7401	67,2	126,9	115,6
1253	72,8	126,2	118,4	8680	66,0	127,5	115,2
1373	73,2	126,5	117,8	9932	64,2	129,4	113,2
1486	73,3	129,7	118,1	11482	62,4	126,6	111,6
1670	73,1	129,7	117,9	12701	62,5	125,9	111,1
1792	72,9	127,9	117,4	14079	63,9	129,1	111,7
1825	73,2	128,0	117,4	15663	63,0	126,3	111,1
2623	72,8	127,0	117,7	15663	62,9	126,5	111,0
2665	72,9	127,0	117,1	17484	64,0	129,5	111,7
2767	73,0	129,7	117,4	19068	61,9	125,9	109,4
2880	72,0	125,3	117,7	19963	63,1	128,7	112,2
3713	71,5	129,7	118,0	21391	61,8	125,1	109,8
3815	71,7	129,5	117,7	22880	61,9	129,4	111,3
3931	71,3	127,2	117,0	24466	61,0	130,2	111,6
3991	71,7	129,2	117,7	25508	61,1	130,2	111,5
4105	72,5	129,8	117,9	26975	61,5	130,5	111,7
4115	70,3	126,1	117,3	27930	61,1	126,8	109,3
4221	71,0	125,5	117,5	33620	61,5	129,0	109,3
4280	71,2	130,2	117,7	-	-	-	-

(zdroj: vlastní)

Pomocí diferenční kalorimetrie byly naměřeny teploty tání (dva ohřevy) a teploty krystalizace při různých dobách ozáření (Tabulka 12).

Teplota tání při prvním ohřevu, tedy teplota tání formy I se pohybovala v rozmezí 125,02-130,47 °C ale vzhledem k rozptylu hodnot nevykázala žádný výrazný trend. Podobný rozsah teplot tání fáze I byl zaznamenán v literatuře [58] studující přirozené stárnutí iPB-1. Mudříková [58] navíc z počátku stárnutí (do 46-58 dnů) pozorovala zvýšení

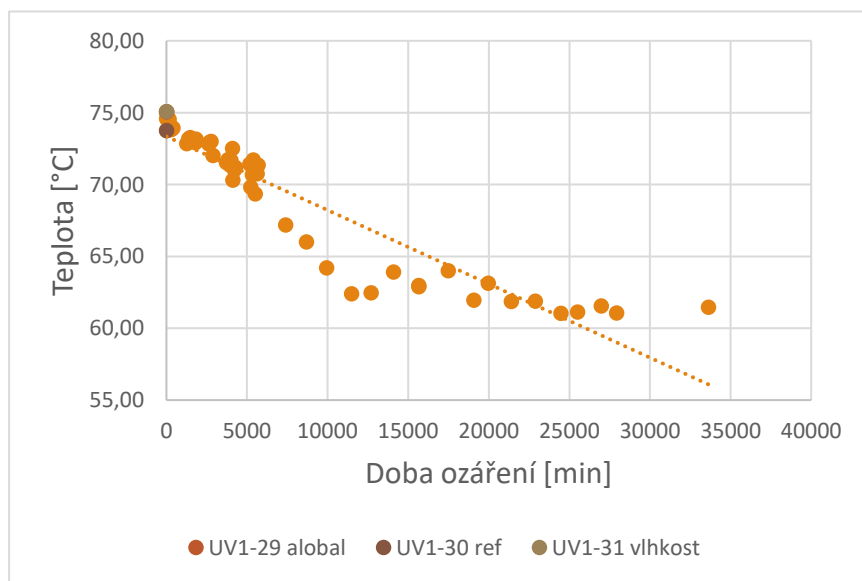
teploty tání fáze I a její následný prudký pokles. Mudříková navrhuje vysvětlení jevu počátečním pozitivním vlivem štěpení řetězců na kinetiku krystalizace a vznik krátkodobě termodynamicky stabilnější struktury, která mají teplotu tání vyšší než neozářený vzorek. Což je v souladu i s literaturou [55] viz kapitola XRD.



Obrázek 28 Teplota tání fáze I

(zdroj: vlastní)

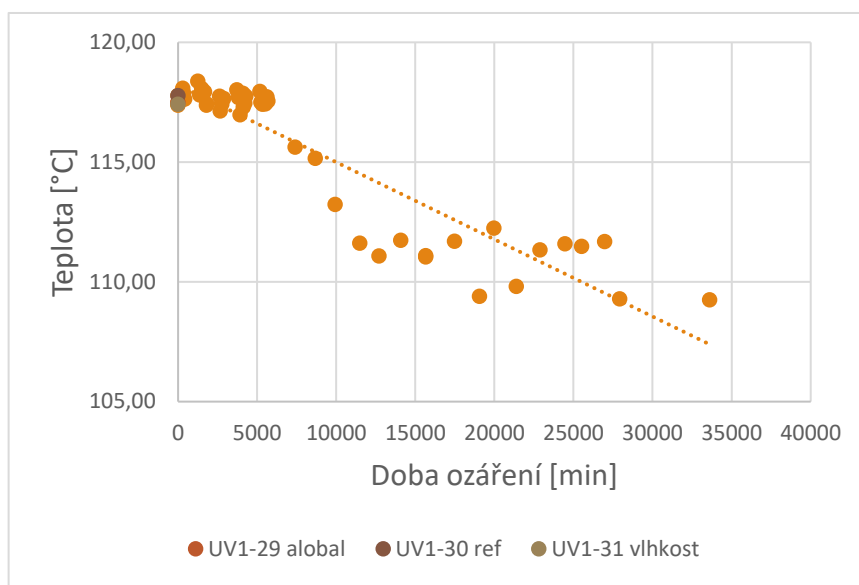
Teplota krystalizace v závislosti na době ozáření prokazuje pokles o 13 °C ze zhruba 74 °C na 61 °C. Nejvyšší naměřená hodnota teploty krystalizace (74,54 °C) vykázal vzorek vystaven UV záření po dobu 163 minut, Nejnižší naměřenu teplotu krystalizace (61,03 °C) prokázal vzorek vystavený UV záření 24 466 minut.



Obrázek 29 Teplota krystalizace v závislosti na době ozáření

(zdroj: vlastní)

Teplota tání fáze II v závislosti na době ozáření prokazuje pokles o 9 °C ze zhruba 118 °C na 109 °C. Nejvyšší rychlost Maximální teplotu tání (118,38 °C) vykázal vzorek vystaven UV záření po dobu 1253 minut, nejnižší naměřená teplota (109,26 °C) byla naměřena u vzorku vystaveného UV záření 33 620 minut.



Obrázek 30 Závislost teploty tání fáze II na době ozáření

(zdroj: vlastní)

Z dat plyne, že teplota krystalizace a teplota tání fáze II se se zvyšující dobou ozáření snižují (Tabulka 12, Obrázek 29, Obrázek 30). Referenční vzorek vystavený zvýšené teplotě měl vyšší teplotu tání fáze I než referenční vzorky vystavené vlhkosti a čistě stárnuté, z čehož lze, ve shodě s výsledky měření XRD a tvrdosti Shore, soudit, že by se mohlo jednat o nárůst krystalinity i podílu fáze I s teplotou prostředí.

Změna teploty krystalizace může být vysvětlena termodynamickou teorií kinetiky krystalizace (popsanou např. zde: [59]). Vlivem degradace, dochází ke štěpení makromolekul na kratší řetězce a vniku nečistot. Zkrácení řetězců vede ke změně rozdílu entropie (ΔS) a rozdílu entalpie (ΔH) při krystalizaci, tedy rozdíl mezi amorfním a krystalickým stavem. Delší řetězce krystalizací přichází o větší volnost uspořádání což vede k většímu rozdílu entropie (neuspořádanosti systému). Při krystalizaci jako termodynamickém procesu dochází k uvolnění vnitřní energie. Rozdíl vnitřní energie amorfního a krystalického stavu ΔH však také závisí na délce řetězců. Delší řetězce jsou více ovlivněny mezimolekulárními silami, jsou více stabilizovány což se projeví na vyšším

uvolnění entalpie, a tedy vyšším ΔH než u krátkých řetězců. Změna těchto členů zkrácením řetězců sníží teplotu krystalizace, jak popisuje Gibbsova rovnice volné energie:

$$\Delta G = \Delta H - T_c \cdot \Delta S$$

Krystalizace je poháněna snahou systému zachovat si nejnižší volnou energii, tedy ke krystalizaci dochází pokud $\Delta G < 0$ (člen $T_c \cdot \Delta S$ je vyšší než ΔH), což označuje stav, kdy je změna struktury energeticky výhodná.

Literatura [59] uvádí, že přítomnost nekrystalizujících látek (zřed'ovadel), mezi které patří i konce makromolekul vzniklých např. UV ozářením, způsobuje snížení teploty tání. Tedy možným vysvětlením snížení teploty tání fáze II je snížení délky řetězců tedy nárůst koncových skupin. Toto vysvětlení je v souladu s výsledky FTIR analýzy, kdy byl změřen nárůst vinylových skupin, který indikuje štěpení řetězců.

ZÁVĚR

Cílem této práce bylo analyzovat vliv umělého stárnutí, konkrétně vystavení UV záření, na strukturu izotaktického polybutenu-1 (iPB-1). Práce se zaměřuje na změny v krystalinitě a rychlosti fázové transformace II – I (XRD), změny ve struktuře materiálu (FTIR) a vliv UV záření na termické a mechanické vlastnosti iPB-1 (Lyondell Basell PB 0110 M).

Ze záznamů rentgenové difrakce (XRD) byla potvrzena přítomnost forem I a II. Formy I' a III nebyly identifikovány. Výsledky ukázaly, že s rostoucí dobou ozáření dochází k mírnému nárůstu celkové krystalinity, což bylo vysvětleno vznikem kratších polymerních fragmentů během degradace, které díky vyšší mobilitě působí jako nukleační centra. Dochází zde k možnému rozporu s literaturou, Druhé měření XRD odhalilo nepředpokládané zpomalení rychlosti fázové transformace II – I se zvyšující se dobou vystavení UV záření. Bylo identifikováno, že s rostoucí dobou UV expozice klesal počáteční podíl fáze II, což může být příčinou pozorovaného zpomalení přeměny.

Tvrdoost Shore D vykazovala mírně vzrůstající trend v rozsahu 55–60 s rostoucí dobou ozáření. Tato změna, i přes svou malou absolutní hodnotu, překračuje obvyklou chybu metody a naznačuje vliv degradace na mechanické vlastnosti materiálu. Překvapivě degradace zvyšuje tuto mechanickou vlastnost iPB-1, zvýšení je však v souladu se zvýšenou krystalinitou, kdy uspořádanější struktura obecně vykazuje lepší mechanické vlastnosti.

FTIR spektra poukázala na chemickou degradaci řetězců. Docházelo ke vzniku vinylových skupin (cca 1600 cm^{-1}) a hydroperoxidů (cca $3200\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$). Zaznamenané změny potvrdily přítomnost radikálového štěpení hlavního řetězce a iniciaci oxidačních procesů, přičemž karbonylové skupiny typické pro pokročilou oxidaci se v analyzovaném spektru výrazně neprojevily, pravděpodobně z důvodu načasování měření během propagace degradační reakce.

DSC měření ukázalo, že teplota krystalizace klesá s rostoucí dávkou UV záření. Tento jev je připisován zkracování polymerních řetězců. Teplota tání fáze II při rovněž klesala, což může souviset se vznikem méně stabilních struktur a nečistot v důsledku degradace.

Původní doba ozáření (4 dny) se ukázala jako nedostatečná, proto byl zvolen delší interval 18 dní pro pozorování změn vlivem UV záření. Pro další výzkumy je tedy doporučeno sledovat delší časové intervaly nebo zvolit vyšší intenzitu UV záření.

Neočekávaně došlo k nárůstu krystalinity, přičemž je možné, že při delší expozici nastane její pokles. Rovněž bylo zaznamenáno zpomalení fázové přeměny $II \rightarrow I$, které nebylo předpokládáno. V dalších experimentech by bylo vhodné tyto jevy ověřit a případně podrobněji vysvětlit jejich příčiny. Na rozdíl od PP nejsou mechanismy iPB-1 plně stanoveny což představuje další oblast možného výzkumu.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] MLEZIVA, Josef. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha: Sobotáles, 1993. ISBN 80-901570-4-1.
- [2] What is PB-1? *Polybutene Piping System Association* [online]. © 2025 [cit. 2024-02-11]. Dostupné z: <https://www.pbpsa.com/what-is-pb-1>
- [3] ERDEM, Hacı Bayram. *THE CRYSTALLIZATION BEHAVIOUR OF ISOTACTIC POLYBUTENE-1* [online]. Ankara, 2002 [cit. 2025-01-13]. Dostupné z: <https://core.ac.uk/download/pdf/52939531.pdf>. Diplomová práce. BILKENT UNIVERSITY.
- [4] Olefin Polymerization with Ziegler-Natta Catalyst. *Libre Texts Chemistry* [online]. © 2024 [cit. 2024-02-12]. Dostupné z: [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_\(Inorganic_Chemistry\)/Catalysis/Catalyst_Examples/Olefin_Polymerization_with_Ziegler-Natta_Catalyst](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Inorganic_Chemistry/Supplemental_Modules_and_Websites_(Inorganic_Chemistry)/Catalysis/Catalyst_Examples/Olefin_Polymerization_with_Ziegler-Natta_Catalyst)
- [5] History | Polybutene Piping Systems (PB-1). *Polybutene Piping System Association* [online]. © 2025 [cit. 2024-02-12]. Dostupné z: <https://www.pbpsa.com/history>
- [6] SCHEMM, F., F. VAN DE VLIET, J. GRASMEDER a F. COCOLA. *Basell Polybutene-1: High Performance Polyolefin for Plumbing Applications: Detailed technical report from BASELL about PB* [online]. 2003 [cit. 2025-03-20]. Dostupné z: <https://cms.mkhoster.com/nobles/images/pdf/technical/pb/G-%20Why%20PB%20is%20Perfect%20for%20High%20Rise%20Buildings/Detailed%20technical%20report%20from%20BASELL%20about%20PB.pdf>
- [7] WHITE, James Lindsay a David D. CHOI. *Polyolefins: processing, structure development and properties*. Munich: Hanser Publishers, c2005. ISBN 978-1-60119-160-1. Dostupné také z: http://www.knovel.com/web/portal/basic_search/display?_EXT_KNOVEL_DISPLAY_bookid=1525&_EXT_KNOVEL_DISPLAY_fromSearch=true
- [8] WILEY-VCH. *Ullmann's Polymers and Plastics - Products and Processes, 4 Volume Set*. John Wiley. ISBN 978-3-527-33823-8. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpUPPPPV51/ullmanns-polymers-plastics/ullmanns-polymers-plastics>
- [9] HENSLER, Deborah R., Nicholas M. PACE, Bonita DOMBEY-MOORE, Beth GIDDENS, Jennifer GROSS a Erik K. MOLLER. POLYBUTYLENE PLUMBING PIPES LITIGATION: COX v. SHELL OIL: Pursuing Public Goals for Private Gain. In: *Class Action Dilemmas*. RAND Corporation, 2000, s. 375. ISBN 9780833026019. Dostupné také z: <http://www.jstor.org/stable/10.7249/mr969icj.20>
- [10] FUJII, Takehiro, Yuichi MATSUI, Hideo HIRABAYASHI, Kazuhisa IGAWA, Saori OKADA, Hidekazu HONMA, Hiroyuki NISHIMURA a Kazushi YAMADA. Influence of residual chlorine and pressure on degradation of polybutylene pipe. *Polymer Degradation and Stability*. 2019, **167**, 1-9. ISSN 0141-3910. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.06.012](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.06.012)
- [11] LUNDBÄCK, M., J. HASSINEN, U. ANDERSSON, T. FUJIWARA a U.W. GEDDE. Polybutene-1 pipes exposed to pressurized chlorinated water: Lifetime and antioxidant consumption: Lifetime and antioxidant consumption. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, **91**(4), 842-847. ISSN 0141-3910. Dostupné z:

doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.06.015>

- [12] *HOSPITALITY MANAGEMENT ASSOCIATES INC v. SHELL OIL COMPANY South Carolina Supreme Court No. 25764*. [online]. In: . 2004 [cit. 2025-04-13]. Dostupné z: <https://caselaw.findlaw.com/court/sc-supreme-court/1339631.html>
- [13] Frequently Asked Questions. *PBPSA | Polybutene Piping Systems Association* [online]. © 2025 [cit. 2025-04-14]. Dostupné z: <https://www.pbpsa.com/pb1-faq>
- [14] Manufacturing | Polybutene Piping Systems. *PBPSA | Polybutene Piping Systems Association* [online]. © 2025 [cit. 2024-02-12]. Dostupné z: <https://www.pbpsa.com/manufacturing>
- [15] RYBNIKÁŘ, František. *Makromolekulární chemie*. Brno, 2000. ISBN 80-214-1556-8. Učební texty vysokých škol. Vysoké učení technické.
- [16] HE, Aihua, Weiping ZHENG, Yangwei SHI, Guoqing LIU, Wei YAO a Baochen HUANG. In situ synthesis of polybutene-1/polypropylene spherical alloys within a reactor with an MgCl₂-supported Ziegler–Natta catalyst. *Polymer International* [online]. John Wiley & Sons, 2012/10/01, **61**(10), 1575-1581 [cit. 2025-05-17]. ISSN 0959-8103. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1002/pi.4250>
- [17] Global Polybutene-1 (Resin) Market Research Report 2021 Professional Edition. *ACOR Insights* [online]. 2021 [cit. 2025-04-15]. Dostupné z: <https://www.acorinsights.com/report/global-polybutene-1-resin-market/87842/>
- [18] Global Polybutene-1 Market Forecast and Trends: Total Revenue is Expected to Hit \$396.15 Million by 2029. *Global market monitor* [online]. 2024, 13.09. 2024 [cit. 2025-04-15]. Dostupné z: https://www.globalmarketmonitor.com/report_blog/1862339.html
- [19] Major technological breakthrough! Sinopec successfully produced "plastic gold"! *China valve enterprize display* [online]. 2022, 02.03. 2022 [cit. 2025-04-15]. Dostupné z: <https://www.prc-valve.com/ENM/NewsDet-26347.html>
- [20] Shandong Orient Hongye Chemical Co., Ltd. *Made in China* [online]. © 1998-2025 [cit. 2025-04-15]. Dostupné z: <https://chogac.en.made-in-china.com/>
- [21] LyondellBasell Polybutene-1 grades. *LyondellBasell* [online]. c 2024 [cit. 2024-02-13]. Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/4a90f3/globalassets/documents/polymers-technical-literature/polybutene-1/pb-1-grades---seal-peal-and-reclosable-packaging.pdf>
- [22] XIN, Rui, Jie ZHANG, Xiaoli SUN, Huihui LI, Zhongjie REN a Shouke YAN. Polymorphic Behavior and Phase Transition of Poly(1-Butene) and Its Copolymers. *Polymers* [online]. 2018, **10**(5), 1-34 [cit. 2025-03-13]. ISSN 2073-4360. Dostupné z: doi:10.3390/polym10050556
- [23] TASHIRO, Kohji, Jian HU, Hai WANG, Makoto HANESAKA a Alberto SAIANI. Refinement of the Crystal Structures of Forms I and II of Isotactic Polybutene-1 and a Proposal of Phase Transition Mechanism between Them. *Macromolecules* [online]. American Chemical Society, 2016/02/23, **49**(4), 1392-1404 [cit. 2025-05-17]. ISSN 0024-9297. Dostupné z: doi:10.1021/acs.macromol.5b02785
- [24] KASZONYIOVÁ, M. a F. RYBNIKÁŘ. The Effect of Some Physical Factors on the II → I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2019, 2019-08-03, **58**(8), 689-721 [cit. 2024-05-12]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2019.1642549
- [25] KASZONYIOVA, M., F. , RYBNIKAR a P. H. AND GEIL. Polymorphism of Isotactic Poly(Butene-1). *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. Taylor & Francis, 2005/05/01, **44**(3), 377-396 [cit. 2025-05-17]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1081/MB-200057353

- [26] KASZONYIOVÁ, M. a F. RYBNIKÁŘ. The Three Processes of Phase II – I Transformation of Isotactic Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. 2018, 2018-04-20, **57**(4), 278-286 [cit. 2024-05-12]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: doi:10.1080/00222348.2018.1459131
- [27] MARK, James E., ed. *Polymer data handbook*. 2nd ed. Oxford: Oxford University Press, 2009. ISBN 978-0-19-518101-2.
- [28] Koattro PB M 8510M. *Lyondell Basell* [online]. © 2025 [cit. 2025-05-11]. Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Koattro-PB-0801M/1d1659b1-db5c-4f69-a1eb-d1f827bf2259>
- [29] FREEMAN, Andrew, Susan C. MANTELL a Jane H. DAVIDSON. Mechanical performance of polysulfone, polybutylene, and polyamide 6/6 in hot chlorinated water. *Solar Energy*. 2005, **79**(6), 624-637. ISSN 0038-092X. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/j.solener.2005.07.003>
- [30] PB: Polybutene. *NETZSCH Polymers* [online]. © 2025 [cit. 2025-05-11]. Dostupné z: https://polymers.netzsch.com/Materials/Details/12?utm_source=chatgpt.com
- [31] Overview of materials for Polybutene. *Songhan Plastic Technology* [online]. [2015] [cit. 2025-05-11]. Dostupné z: <https://www.lookpolymers.com/pdf/Overview-of-materials-for-Polybutene.pdf>
- [32] *Lyondell Basell* [online]. © 2025 [cit. 2025-05-11]. Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/en/>
- [33] HAWKINS, W. Lincoln. *Polymer degradation and stabilization*. Berlin: Springer, 1984. Polymers, properties and applications. ISBN 0-387-12851-4.
- [34] PICKETT, James E. 1 - Introduction to polymer weathering, stabilization, and testing. In: *Plastics Design Library*. William Andrew Publishing, 2020, s. 1-18. ISBN 978-0-12-818367-0. Dostupné z: doi:<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818367-0.00001-1>
- [35] HAGEN, Vladislav. *Únava a stárnutí materiálu*. 2. vyd. Brno: Ediční středisko Vysokého učení technického, 1981.
- [36] NICHOLSON, John W. *Chemistry of Polymers (3rd Edition)*. In: . Royal Society of Chemistry (RSC). ISBN 978-0-85404-684-3. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00BYVSO2/chemistry-polymers-3rd/behaviour-polymers-in>
- [37] JARUŠEK, Jaroslav. *Metody zkoumání polymerů*. Pardubice: VŠCHT, 1984.
- [38] SCHNABEL, Wolfram. *Polymer degradation: principles and practical application*. Berlin: Akademie-Verlag, 1981. ISBN 3-446-13264-3.
- [39] IRGANOX® 1010. *BASF* [online]. April 2015 [cit. 2025-04-23]. Dostupné z: <https://dispersions-resins-products.basf.us/products/irganox-1010>
- [40] IRGANOX® 1076. *BASF* [online]. July 2019 [cit. 2025-04-23]. Dostupné z: <https://dispersions-resins-products.basf.us/products/irganox-1076>
- [41] GRELLMANN, Wolfgang a Sabine SEIDLER. In: *Polymer Testing*. 3. Hanser Publishers, 2022. ISBN 978-1-56990-806-8. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt0138PP2O/polymer-testing-3rd-edition/genesis-polymer-testing>
- [42] THOMAS, Sabu, Didier ROUXEL a Deepalekshmi PONNAMMA. *Spectroscopy of Polymer Nanocomposites*. Elsevier, 2016. ISBN 978-0-323-40183-8. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpSPN0000A/spectroscopy-polymer/spectroscopy-polymer>

- [43] POSPÍŠIL, Ladislav. *Infračervená Spektroskopie*. 2013. Dostupné také z: https://is.muni.cz/el/sci/podzim2013/C3804/Infracervena_Spektroskopie_VSCHT.pdf
- [44] WHITTAKER, David. *Interpreting Organic Spectra*. Royal Society of Chemistry (RSC). ISBN 978-0-85404-601-0. Dostupné také z: <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpIOS00012/interpreting-organic/interpreting-organic>
- [45] FTIR Analysis. *Unitechlink* [online]. [cit. 2025-05-11]. Dostupné z: <https://unitechlink.com/ftir-analysis/>
- [46] GAISFORD, Simon, Vicky KETT a P. J. HAINES, ed. *Principles of thermal analysis and calorimetry*. 2nd edition. Cambridge: Royal Society of Chemistry, [2016]. ISBN 978-1-78262-051-8.
- [47] WAGNER, Matthias. *Thermal analysis in practice: fundamental aspects*. Cincinnati: Hanser Publications, [2018]. ISBN 978-1-56990-643-9.
- [48] ALMAADEED, Mariam Al Ali, Deepalekshmi PONNAMMA a Marcelo CARIGNANO. *Polymer science and innovative applications: materials, techniques, and future developments*. Amsterdam: Elsevier, [2020]. ISBN 978-0-12-816808-0.
- [49] Xenotest Alpha+. *Atlas/Ametek* [online]. ©2024 [cit. 2025-05-14]. Dostupné z: <https://www.atlas-mts.com/products/standard-instruments/xenon-arc-weathering-test/xenotest/alpha>
- [50] Automatizovaný rentgenový difraktometr. *Fakulta Technologický - UTB* [online]. © 2025 [cit. 2025-05-15]. Dostupné z: <https://ft.utb.cz/o-fakulte/ustav-inzenyrstvi-polymeru/veda-a-vyzkum/pristrojove-vybaveni/automatizovany-rentgenovy-difraktometr/>
- [51] Tvrdoměr Shore A a D Bareiss. *Fakulta Technologický - UTB* [online]. © 2025 [cit. 2025-05-15]. Dostupné z: <https://ft.utb.cz/o-fakulte/ustav-inzenyrstvi-polymeru/veda-a-vyzkum/pristrojove-vybaveni/tvrdomer-shore-a-a-d-bareiss/>
- [52] Infračervený (FTIR) spektrometr Alpha. *Fakulta Technologický - UTB* [online]. © 2025 [cit. 2025-05-14]. Dostupné z: <https://ft.utb.cz/o-fakulte/ustav-chemie/veda-a-vyzkum/pristrojove-vybaveni/infracerveny-ftir-spektrometr-alpha-vyrobce-bruker/>
- [53] KANIA, Patrik. *INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE* [online]. [2017]. Dostupné také z: <https://uanlch.vscht.cz/files/uzel/0012437/0007~~M9f1dAYA.pdf?redirected>
- [54] Diferenční snímací kalorimetrie DSC1 Mettler Toledo. *Fakulta Technologický - UTB* [online]. © 2025 [cit. 2025-05-15]. Dostupné z: <https://ft.utb.cz/o-fakulte/ustav-inzenyrstvi-polymeru/veda-a-vyzkum/pristrojove-vybaveni/diferencni-snimaci-kalorimetrie-dsc1-mettler-toledo/>
- [55] BENÍČEK, Lubomír, Lenka CHVÁTALOVÁ, Martin OBADAL, Roman ČERMÁK, Vincent VERNEY a Sophie COMMEREUC. Photodegradation of isotactic poly(1-butene): Multiscale characterization: Multiscale characterization. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2011, **96**(10), 1740-1744 [cit. 2025-05-17]. ISSN 0141-3910. Dostupné z: [doi:https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.08.001](https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.08.001)
- [56] KASZONYIOVA, M., F. , RYBNIKAR, L. , LAPCIK JR. a D. AND MANAS. Effects of Beta Irradiation, Copolymers, and Blends on the Transformation Rate of Polybutene-1. *Journal of Macromolecular Science, Part B* [online]. Taylor & Francis, 2012/05/01, **51**(5), 926-945 [cit. 2025-05-17]. ISSN 0022-2348. Dostupné z: [doi:10.1080/00222348.2011.610253](https://doi.org/10.1080/00222348.2011.610253)
- [57] Physico-chemical studies on the photostabilization of poly(1-butene) film. *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Chemical Sciences*. 1981, **90**(2), s. 93-103.. ISSN

0370-0089.

- [58] MUDŘÍKOVÁ, Hana. *Venkovní stárnutí polybutenu - I.* Zlín, 2022. Diplomová práce. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně.
- [59] MEISSNER, Bohumil a Václav ZILVAR. *Fyzika polymerů.* Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1987.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Krystalická struktura formy I	17
Obrázek 2 Krystalická struktura formy II	17
Obrázek 3 Schéma přechodů mezi fázemi	18
Obrázek 4 Schéma fázové transformace	19
Obrázek 5 Nový návrh transformačního mechanismu.....	20
Obrázek 6 Fázová transformace s ohledem na změnu konformace.....	21
Obrázek 7 Srovnání polymerů v creepu.....	24
Obrázek 8 Kombinace různých filtrů s xenonovou výbojkou	27
Obrázek 9 Fluorescenční, halogenidové a rtuťové výbojky	28
Obrázek 10 Zjednodušený řez DSC.....	38
Obrázek 11 Princip XRD	39
Obrázek 12 Charakteristické píky pro různé polymerní fáze	40
Obrázek 13 Zkoušky tvrdosti Shore A a D	41
Obrázek 14 Xenotest alpha+	44
Obrázek 15 Příklad XRD záznamu (vzorek vystaven 1486 min UV záření)	46
Obrázek 16 XRDynamics 500	46
Obrázek 17 Shore D Bareiss	47
Obrázek 18 FTIR Spektrometr Alpha.....	48
Obrázek 19 DSC1 Mettler Toledo	49
Obrázek 20 Příklad DSC záznamu iPB-1 ozářeného 1486 min.....	49
Obrázek 21 Závislost krystalinity na době ozáření	52
Obrázek 22 Závislost podílu fáze I na době ozáření	52
Obrázek 23 Grafy fázové transformace	53
Obrázek 24 Závislost poločasu fázové transformace na době ozáření	55
Obrázek 25 Podíl fáze II před transformací v závislosti na době ozáření.....	56
Obrázek 26 Závislost tvrdosti na době ozáření	57
Obrázek 27 FTIR záznam	58
Obrázek 28 Teplota tání fáze I.....	60
Obrázek 29 Teplota krystalizace v závislosti na době ozáření	60
Obrázek 30 Závislost teploty tání fáze II na době ozáření.....	61

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Základní vlastnosti iPB-1	16
Tabulka 2 Urychlující (↑) a zpomalující (↓) vlivy na fázovou transformaci	23
Tabulka 3 Obecné vlastnosti iPB-1	25
Tabulka 4 Srovnání produktů Lyondell Basell	25
Tabulka 5 Disociační energie vybraných vazeb	29
Tabulka 6 IR absorpce běžných skupin	37
Tabulka 7 Vlastnosti PB 0110M.....	43
Tabulka 8 Data první sady vzorků	50
Tabulka 9 Data druhé sady vzorků	50
Tabulka 10 Fázová transformace	53
Tabulka 11 Naměřené hodnoty Shore D.....	56
Tabulka 12 Naměřené hodnoty DSC	59

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

iPB-1	Izotaktický polybuten-1
PP	Polypropylen
PE	Polyethylen
kt/r	Kilotuna za rok
ppm	Parts per milion – počet částic na milion
λ	Vlnová délka
UV	Ultrafialové záření
IR	Infračervené záření
N	Neutrální typ fázové transformace
P	Zrychlený typ fázové transformace
M	Zpomalený typ fázové transformace
r	Polovina transformační doby
IP	Indukční perioda
T_g	Teplota skelného přechodu
T_c	Teplota krystalizace
M_w	Molekulová hmotnost
n	Přirozené číslo
d	Vzdálenost mezi rovnoběžnými rovinami mřížky
θ	Úhel mezi rentgenovým paprskem a rovinou mřížky
XRD	Rentgenová difrační analýza (X-ray diffraction)
IRS	Infračervená spektroskopie
FTIR	Interferometrický spektrometr s Fourierovou transformací
DSC	Diferenční skenovací kalorimetrie
ΔG	Změna Gibbssovi volné energie
ΔH	Změna entalpie

ΔS Změna entropie