

Vliv přirozeného stárnutí na strukturu isotaktického polybutenu - 1

Tereza Čermáková

Bakalářská práce
2025



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Tereza Čermáková
Osobní číslo:	T22796
Studijní program:	B0711A130009 Materiály a technologie
Specializace:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Vliv přirozeného 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 přirozenému venkovnímu stárnutí.
2. Vyšetřete změnu struktury vzorků
3. Vyhodnotte a porovnejte výsledky

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

Seznam doporučené literatury:

1. GEIL, Phillip. Polymer Single Crystals. 2. Geneva: Interscience Publishers, 1963. ISBN 9780882750880.
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 Hříbová, 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.

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

Ve Zlíně dne 3. března 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

Tato bakalářská práce se zabývá vlivem přirozeného venkovního stárnutí na strukturu izotaktického polybutenu-1 (iPB-1). Cílem bylo experimentálně vyhodnotit změny ve fyzikálně-chemických a mechanických vlastnostech materiálu po dlouhodobé expozici reálným povětrnostním podmínkám. Vzorky byly připraveny z granulovaného polymeru a následně vystaveny atmosférickému stárnutí po dobu až 26 měsíců. Během této doby byly v pravidelných intervalech odebírány a analyzovány pomocí technik WAXS, SAXS, DSC, FTIR, Shore D a SEM. Sledovány byly zejména změny v krystalinitě, podílu jednotlivých krystalických fází, změny délky periody, poločasu fázové transformace, teplotách tání a krystalizace, chemickém složení a tvrdosti materiálu. Výsledky ukázaly, že přirozené stárnutí má výrazný vliv na strukturu a vlastnosti iPB-1, přičemž došlo k nárůstu krystalinity, proměnám fázového složení a celkovému zvýšení křehkosti materiálu.

Klíčová slova: izotaktický polybuten-1, přirozené stárnutí, krystalické modifikace, fázová transformace, polymerní degradace

ABSTRACT

This bachelor's thesis investigates the impact of natural outdoor aging on the structure of isotactic polybutene-1 (iPB-1). The aim was to experimentally evaluate changes in the physicochemical and mechanical properties of the material after long-term exposure to real environmental conditions. The samples were prepared from granulated polymer and subsequently subjected to atmospheric aging for up to 26 months. During this period, they were regularly sampled and analyzed using WAXS, SAXS, DSC, FTIR, Shore D, and SEM techniques. The study focused primarily on changes in crystallinity, the proportion of individual crystalline phases, variations in long period length, phase transformation half-time, melting and crystallization temperatures, chemical composition, and material hardness. The results demonstrated that natural aging significantly affects the structure and properties of iPB-1, with an increase in crystallinity, transformations in phase composition, and an overall rise in material brittleness.

Keywords: isotactic polybutene-1, natural aging, crystalline modifications, phase transformation, polymer degradation

Poděkování:

Ráda bych touto cestou poděkovala vedoucí své bakalářské práce, doc. Ing. Martině Hřibové, Ph.D., za její trpělivost, odborné vedení, vstřícnost a cenné rady, které mi poskytla během zpracování této práce.

Zvláštní poděkování patří také mé rodině a partnerovi za jejich podporu, povzbuzení a trpělivost po celou dobu mého studia. Bez jejich pomoci a porozumění by cesta k dokončení této práce byla mnohem obtížnější.

OBSAH

ÚVOD.....	13
I TEORETICKÁ ČÁST	14
1 ÚVOD DO POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ	15
1.1 DEFINICE POLYMERŮ A JEJICH ROZDĚLENÍ	15
1.1.1 Klasifikace podle struktury	15
1.1.2 Klasifikace podle složení	16
1.2 STRUKTURA POLYMERNÍCH ŘETĚZCŮ	16
1.2.1 Izotaktický polymer	17
1.2.2 Syndiotaktický polymer	17
1.2.3 Ataktický polymer.....	17
1.3 VLASTNOSTI A VYUŽITÍ POLYMERŮ V PRŮMYSLU	18
2 POLYBUTEN-1.....	19
2.1 CHEMICKÁ STRUKTURA A SYNTÉZA POLYBUTENU-1	19
2.1.1 Struktura.....	19
2.1.2 Výroba monomeru butenu-1	19
2.1.3 Polymerace polybutenu-1.....	20
2.1.4 Katalyzátory pro syntézu polybutenu-1	21
2.1.5 Průmyslové procesy pro výrobu polybutenu-1	21
2.2 IZOMERIE A KRYSTALICKÉ FORMY.....	22
2.2.1 Izomerie.....	22
2.2.2 Krystallické modifikace izotaktického polybutenu-1	22
2.2.3 Fáze I.....	25
2.2.4 Fáze II.....	25
2.2.5 Fáze III	25
2.2.6 Fázový přechod Fáze II – Fáze I.....	26
2.3 FYZIKÁLNĚ-MECHANICKÉ VLASTNOSTI.....	27
2.4 VYUŽITÍ IZOTAKTICKÉHO POLYBUTENU-1	28
3 STÁRNUTÍ POLYMERŮ	29
3.1 TYPY STÁRNUTÍ.....	29
3.1.1 Mechanochemická degradace	29
3.1.2 Chemická degradace	30
3.1.3 Termická degradace	31
3.1.4 UV degradace.....	31
3.1.5 Oxidační degradace	32
3.2 PROCESY SPOJENÉ S PŘIROZENÝM STÁRNUTÍM.....	32
3.3 MECHANISMY DEGRADACE	32
3.3.1 Depolymerace	33
3.3.2 Náhodné štěpení	33
3.3.3 Štěpení ve střední části řetězce	33

3.3.4	Iniciovaná degradace	33
3.3.5	Síťování	34
3.4	VLIV STÁRNUTÍ NA STRUKTURU A VLASTNOSTI POLYMERU	34
3.4.1	Štěpení makromolekul	35
3.4.2	Síťování makromolekul	35
3.4.3	Chemické transformace funkčních skupin	35
4	TECHNIKY SLEDOVÁNÍ STÁRNUTÍ POLYMERŮ	36
4.1	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	36
4.1.1	Teplota skelného přechodu	36
4.1.2	Teplota krystalizace	37
4.1.3	Teplota tání	37
4.1.4	Další tepelné události	38
4.2	RENTGENOVÁ DIFRAKCE	38
4.2.1	WAXS	38
4.2.2	SAXS	39
4.3	INFRA-ČERVENÁ SPEKTROSKOPIE	39
4.4	MIKROSKOPICKÉ TECHNIKY	40
4.4.1	Optická mikroskopie	40
4.4.2	Skenovací elektronová mikroskopie	40
4.5	DYNAMICKÁ MECHANICKÁ ANALÝZA	40
4.6	ZKOUŠKY TVRDOSTI	42
4.7	TAHOVÉ ZKOUŠKY	42
II	PRAKTICKÁ ČÁST	44
5	CÍLE PRÁCE	45
6	PŘÍPRAVA VZORKŮ	46
6.1	CHARAKTERISTIKA MATERIÁLU	46
6.2	PŘÍPRAVA VZORKŮ K PŘIROZENÉMU STÁRNUTÍ	46
7	POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY	48
7.1	WAXS (WIDE-ANGLE X-RAY SCATTERING)	48
7.2	SAXS (SMALL-ANGLE X-RAY SCATTERING)	49
7.3	DSC (DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE)	50
7.4	FTIR	50
7.5	SHORE D TVRDOST	51
7.6	SEM	51
7.7	DMA	52
7.8	OHYBOVÁ ZKOUŠKA	52
8	VÝSLEDKY A DISKUZE	54
8.1	WAXS	54

8.1.1	Analýza stárnutých vzorků.....	54
8.1.2	Analýza stárnutých vzorků po druhém roztavení.....	55
8.2	SAXS.....	57
8.3	DSC	58
8.4	FTIR	60
8.5	SHORE D	61
8.6	SEM.....	62
8.7	MECHANICKÉ VLASTNOSTI (DMA A OHYBOVÁ ZKOUŠKA)	64
ZÁVĚR		65
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY		67
SEZNAM OBRÁZKŮ		70
SEZNAM TABULEK.....		71
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK		72

ÚVOD

Polymerní materiály se staly nepostradatelnou součástí moderního průmyslu i každodenního života díky svým výhodným vlastnostem, jako je nízká hmotnost, chemická odolnost, pružnost a variabilita zpracování. Jedním z těchto materiálů je izotaktický polybuten-1 (iPB-1), který patří mezi polyolefiny a je známý svou schopností krystalizovat do více krystalických modifikací. Díky svým vlastnostem nachází uplatnění například v potrubních systémech, obalové technice nebo jako příměs zlepšující vlastnosti polypropylenu.

Během životnosti polymerních výrobků dochází vlivem působení vnějších faktorů, jako jsou UV záření, teplo, vlhkost nebo kyslík, ke změnám jejich struktury a vlastností. Tento proces, označovaný jako stárnutí nebo degradace, může výrazně ovlivnit funkčnost a životnost materiálu. Pochopení těchto změn je proto klíčové nejen pro optimalizaci složení a stabilizace polymerů, ale také pro jejich praktické využití v dlouhodobých aplikacích.

Cílem této práce je experimentálně sledovat změny ve struktuře a vlastnostech izotaktického polybutenu-1 v průběhu jeho přirozeného stárnutí. Vzorky materiálu byly vystaveny reálným venkovním podmínkám po dobu dvou let a byly pravidelně analyzovány pomocí různých metod charakterizace. Práce se zaměřuje na popis pozorovaných změn a jejich interpretaci ve vztahu k degradačním procesům v izotaktickém polybutenu-1.

I TEORETICKÁ ČÁST

1 ÚVOD DO POLYMERNÍCH MATERIÁLŮ

Polymery jsou v současné době pro společnost a průmysl nezbytné, přispívají k pohodlí, hygieně a celkové prosperitě. Jedná se o makromolekuly s přesně řízenou strukturou. Studium polymerů a makromolekul se řadí do oboru nazývaného polymerní chemie nebo makromolekulární věda. Polymerní věda je podoborem materiálové vědy a zaměřuje se na syntetické polymery, jako jsou plasty a elastomery, tak i na polymery přírodní, jako například přírodní kaučuk, celulóza nebo polymery živočišného původu. Polymerní chemie se stala širší disciplínou, která měla na civilizaci větší vliv než jakákoli jiná technologická disciplína. Tento obor spojuje výzkumníky z různých disciplín, včetně chemie, fyziky a inženýrství. Základem mnoha polymerů jsou organické molekuly, které obsahují uhlík kovalentně vázaný na další atomy a jsou schopny tvořit dlouhé řetězce s jedinečnými strukturami. [1]

1.1 Definice polymerů a jejich rozdělení

Polymery představují makromolekulární látky tvořené z velkého počtu opakujících se strukturních jednotek, monomerů, které jsou navzájem chemicky propojeny. Struktura těchto jednotek, stejně jako jejich uspořádání v polymerním řetězci, závisí na použitém monomeru, iniciačním systému a podmínkách polymerační reakce. Polymery lze klasifikovat podle různých hledisek, jako je chemické složení, struktura řetězce, způsob syntézy nebo výsledné fyzikálně-chemické vlastnosti. [2]

1.1.1 Klasifikace podle struktury

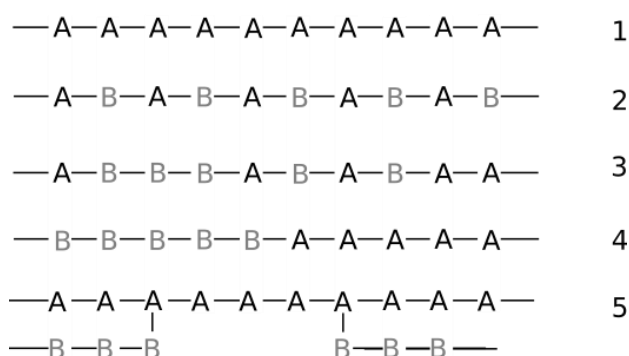
Popisuje způsob uspořádání polymerních řetězců. Dělí se na lineární polymery, jehož opakující se jednotky jsou spojeny v jednoduchém řetězci. Příkladem lineárního polymeru je polyetylen nebo polypropylen. Dalším druhem jsou větvené polymery, které obsahují větve z hlavního řetězce, jež mohou být různě dlouhé. Posledním druhem jsou síťované polymery, jejichž řetězce jsou navzájem propojeny a vytvářejí trojrozměrnou síť. Mezi monomery schopné tvořit síť patří například epoxidy a látky tvořící fenolformaldehydové, močovino-formaldehydové a melamino-formaldehydové polymery. [1]



Obrázek 1 Znázornění molekulární struktury polymerů [3]

1.1.2 Klasifikace podle složení

Z hlediska složení podle typu monomerů lze polymery rozdělit na homopolymery a kopolymery. Homopolymery jsou tvořeny výhradně jedním druhem monomeru, zatímco kopolymery vznikají polymerací dvou nebo více různých monomerů. Podle uspořádání monomerních jednotek v řetězci se kopolymery dále dělí na alternující kopolymery (střídavé uspořádání monomerů), statistické kopolymery (náhodné rozložení monomerů), blokové kopolymery (dlouhé sekvence jednoho typu monomeru střídající se s jiným) a roubované kopolymery (postranně navázané řetězce jiného monomeru na hlavní řetězec). [1]



Obrázek 2 Schéma klasifikace polymerů dle složení: 1) homopolymer 2) alternující kopolymer 3) statistický kopolymer 4) blokový kopolymer 5) roubovaný kopolymer [4]

1.2 Struktura polymerních řetězců

Struktura polymerního řetězce je klíčová pro pochopení a předpovídání vlastností materiálu. Kromě základní polymerní struktury (lineární, větvené, síťované) zahrnuje studium struktury také polymerní morfologii a stereochemii.

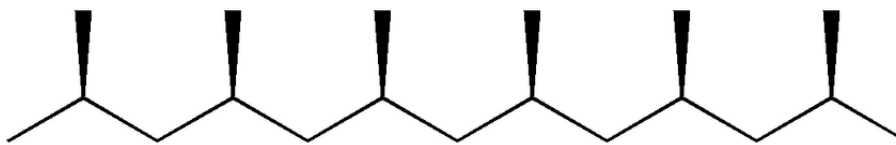
Stereochemie polymerů se zabývá prostorovým uspořádáním atomů v makromolekule. Zahrnuje studium stereoisomerie, což je zvláště významné u polymerů, které obsahují asymetrický atom uhlíku ve své opakující se jednotce. Prostorové uspořádání substituentů podél polymerního řetězce, které je dáno stereochemií, významně ovlivňuje makroskopické

vlastnosti polymeru. Morfologie polymerů se pak zabývá uspořádáním polymerních řetězců v pevné fázi, například jejich krystalinitou. [5]

Dalšími důležitými strukturními charakteristikami jsou stupeň polymerace (Degree of polymerization), molekulová hmotnost (číselně střední, hmotnostně střední, viskozitně střední) a distribuce molekulové hmotnosti (MWD) a polydisperzita. Tyto parametry jsou přímo ovlivněny procesem syntézy polymeru. [1]

1.2.1 Izotaktický polymer

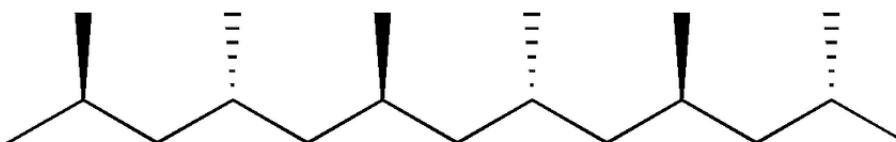
Izotaktický polymer je charakterizován tím, že všechny asymetrické atomy uhlíku v jeho hlavním řetězci mají stejnou konfiguraci. To znamená, že všechny substituenty směřují stejným směrem, pokud si řetězec zobrazíme v jedné rovině. Tato pravidelná struktura umožňuje polymeru snadněji krystalizovat, což má významný vliv na jeho fyzikální vlastnosti, zejména na teplotu tání a mechanickou pevnost. [6]



Obrázek 3 Schéma struktury izotaktického polymeru [6]

1.2.2 Syndiotaktický polymer

Syndiotaktický polymer se vyznačuje střídavou konfigurací asymetrických atomů uhlíku v hlavním řetězci, přičemž substituenty směřují střídavě na opačné strany. Takto uspořádaná struktura je stále pravidelná a umožňuje polymeru vytvářet krystalickou fázi, i když jeho vlastnosti se mohou lišit od izotaktické formy. [6]

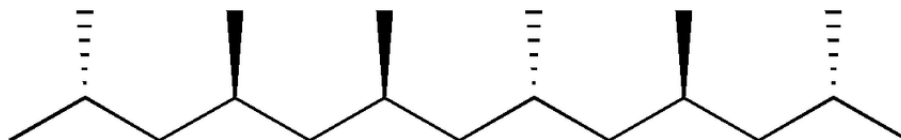


Obrázek 4 Schéma struktury syndiotaktického polymeru [6]

1.2.3 Ataktický polymer

Ataktický polymer má naopak náhodnou konfiguraci asymetrických atomů uhlíku, což znamená, že substituenty jsou rozloženy neuspořádaně podél hlavního řetězce. Tato nepravidelnost obvykle znemožňuje krystalizaci a vede ke vzniku amorfní struktury.

Amorfní polymery pak často vykazují nižší teplotu skelného přechodu (T_g) a bývají průhlednější a flexibilnější než polymery krystalické. [6]



Obrázek 5 Schéma struktury ataktického polymeru [6]

1.3 Vlastnosti a využití polymerů v průmyslu

Vlastnosti polymerů vyplývají z jejich komplexní struktury, molekulové hmotnosti, distribuce molekulové hmotnosti a u kopolymerů i z uspořádání monomerních jednotek. Polymerní chemie studuje širokou škálu vlastností, včetně mikroskopických vlastností, krystalinity, mezimolekulárních sil, dipólového momentu, chování v roztoku a termodynamických vlastností. Významnou fyzikální vlastností je také teplota skelného přechodu (T_g). Pochopení vztahu mezi strukturou polymeru a jeho materiálovými vlastnostmi je klíčovým cílem studia polymerní chemie. Struktura ve spojení s morfologií určují finální vlastnosti. [2][1]

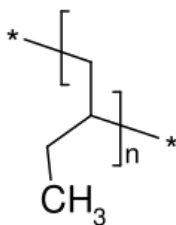
Polymery jsou nezbytné pro život, pohodlí, hygienu a pohodu a mají zásadní význam pro průmysl. Jejich využití je mimořádně široké, od špičkové vědy po spotřební produkty. Zdroje uvádějí mnoho příkladů průmyslově důležitých polymerů s rozmanitými vlastnostmi, jako je polyetylen (PE), polypropylen (PP), polystyren (PS), polyvinylchlorid (PVC), polymethylmethakrylát (PMMA), polyamid (PA), polykarbonát (PC), polyethylentereftalát (PET), polybutylentereftalát (PBT), polyetherketony (PEEK), polyoxymethylen (POM), fenolformaldehyd, akrylonitrilbutadienstyren (ABS), polyvinylacetát (PVA), polyethylenglykol (PEG), kyselina polymléčná (PLA), polykaprolakton a kyselina polyglykolová (PGA). Vlastnosti těchto polymerů jsou detailně popsány v tabulkách, což ilustruje rozmanitost jejich aplikací, od běžných plastů až po speciální materiály pro medicínské (biokompatibilní a biologicky odbouratelné polymery) a ekologické aplikace. Výroba těchto materiálů je orientována na trh a potřeby lidstva. [1]

2 POLYBUTEN-1

Polybuten-1 (PB-1) patří mezi polyolefiny, podobně jako polyethylen a polypropylen. Jedná se o nasycený polymer, jehož opakující se jednotka odpovídá obecnému vzorci C_nH_{2n} . Vyznačuje se kombinací vlastností typických pro běžné komoditní polymery s charakteristikami technických polymerů, což z něj činí materiál vhodný jak pro masové použití, tak pro specializované průmyslové aplikace. [7][8]

2.1 Chemická struktura a syntéza polybutenu-1

Isotaktický polybuten-1 (iPB1) je významný víceúčelový polymer. Jeho chemická struktura je $-[CH_2CH(CH_2CH_3)]_n-$.



Obrázek 6 Struktura polybutenu-1 [9]

2.1.1 Struktura

Struktura iPB1 je charakterizována isotaktickou konfigurací, což znamená, že ethylová skupina $-(CH_2CH_3)$ na chirálním uhlíkovém atomu v každé opakující se jednotce řetězce má stejnou relativní stereochemii. Tato pravidelnost v prostorové orientaci postranních skupin umožňuje iPB1 krystalizovat a tvořit různé krystalické modifikace.

2.1.2 Výroba monomeru butenu-1

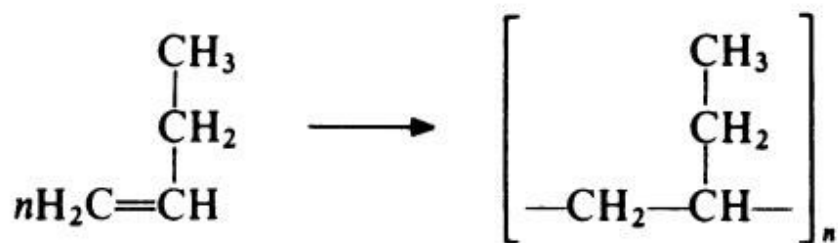
Nejběžnějším průmyslovým způsobem syntézy alkenů je proces krakování ropy. Tento proces spočívá v rozkladu složitých organických molekul na jednodušší sloučeniny, zejména lehké uhlovodíky, a to prostřednictvím štěpení uhlík-uhlíkových vazeb. Jednou z nejvýznamnějších forem krakování je parní krakování, které se řadí mezi klíčové petrochemické procesy. v jeho průběhu dochází k rozkladu nasycených uhlovodíků za vzniku menších, často nenasycených molekul – především alkenů. [10]

Parní krakování představuje hlavní průmyslovou metodu výroby lehkých alkenů, jako je eten a propen, které tvoří základní stavební jednotky pro další syntézy v petrochemickém průmyslu. Vedle těchto hlavních produktů vznikají při krakování i další důležité frakce.

z těžších uhlovodíků, například z těžké nafty, se získávají produkty bohaté na aromatické uhlovodíky, vhodné pro využití při výrobě motorových paliv a topných olejů. Mezi vedlejší produkty parního krakování patří také uhlovodíky se čtyřmi atomy uhlíku (C4-frakce), z nichž je možné izolovat buten-1 – výchozí monomer pro syntézu polybutenu-1. [10]

2.1.3 Polymerace polybutenu-1

Polybuten-1 se průmyslově vyrábí polymerací monomeru buten-1 za použití stereospecifického Zieglerova–Nattova (Z-N) katalytického systému. Výsledkem této polymerace je lineární, vysoce molekulární, izotaktický a částečně krystalický polymer, který vykazuje výborné mechanické i fyzikální vlastnosti. [10]



Obrázek 7 Schéma syntézy polybutenu-1 [11]

Polymerace olefinů je průmyslově realizována za pomoci různých typů katalyzátorů, přičemž mezi nejvýznamnější patří heterogenní i homogenní Z-N katalyzátory, oxid chromitý a v posledních desetiletích také metallocenové katalytické systémy. Z-N katalyzátor lze obecně definovat jako sloučeninu přechodného kovu schopnou tvořit kov-uhlíkové vazby, jež umožňují opakované včleňování olefinových jednotek do rostoucího polymerního řetězce. Typický Z-N systém se skládá ze dvou složek: soli přechodného kovu, nejčastěji chloridu titaničitého (TiCl_4), a organokovové sloučeniny kovu hlavní skupiny, která působí jako aktivátor. [10]

Moderní vysoce aktivní heterogenní Z-N katalyzátory mají aktivní místa umístěná na povrchu a hranách krystalické struktury chloridu titaničitého, obvykle neseného na nosiči z chloridu hořečnatého (MgCl_2). Aktivátory používané v kombinaci s těmito katalyzátory bývají téměř výlučně trialkylhliníky. Nejčastěji využívanými jsou triethylhliník (TEAL) a triisobutylhliník (TIBA), které zajišťují vytvoření aktivních center potřebných pro iniciační fázi polymerace. [10]

Polymerizace butenu-1 za přítomnosti Zieglerových koordinačních katalyzátorů vede ke vzniku směsi polymerů s různým stupněm taktičnosti, přičemž vznikají jak izotaktické,

tak i ataktické formy polybutenu-1. v průmyslové výrobě je obecně žádoucí maximalizovat podíl izotaktického polymeru, jelikož tato konfigurace přispívá k lepším mechanickým a fyzikálním vlastnostem výsledného materiálu, zejména ke schopnosti krystalizace a vyšší pevnosti. Výběr vhodného katalytického systému a optimalizace reakčních podmínek jsou proto klíčovými faktory ovlivňujícími stereospecifitu polymerace a kvalitu výsledného polymeru. [12]

2.1.4 Katalyzátory pro syntézu polybutenu-1

Při syntéze polybutenu-1 se využívají Zieglerovy–Nattovy koordinační katalyzátory, které umožňují stereospecifickou polymeraci α -olefinů. Tyto katalytické systémy se skládají z přechodného kovu, nejčastěji titanu, a z organokovové sloučeniny, zpravidla na bázi hliníku. Typickým příkladem je kombinace chloridu titaničitého (např. δ -TiCl₃) a diethylhliníku chloridu (AlEt₂Cl). [12]

Přechodný kov bývá ve formě trojmocné nebo čtyřmocné sloučeniny a působí jako základní složka katalytického centra. Organohlinité sloučeniny, jako jsou organohlinité halogenidy, plní aktivační funkci a zajišťují vznik aktivních center. Tyto halogenidy obsahují 1 až 2 atomy halogenu vázané na hliník a alespoň jeden alkylový zbytek. [12]

Z-N katalyzátory mají více aktivních center, což vede k polymerům s širším rozdělením molekulové hmotnosti. To je v kontrastu s metallocenovými katalyzátory, které jsou charakteristické jediným aktivním místem a produkují polymery s úzkým molekulovým rozdělením. Výběr vhodného katalytického systému má zásadní vliv na výsledné vlastnosti polymeru, včetně jeho stereochemie a zpracovatelnosti. [10]

2.1.5 Průmyslové procesy pro výrobu polybutenu-1

Pro polymeraci olefinů, včetně butenu-1, bylo vyvinuto několik průmyslově využívaných technologických procesů. Tyto procesy se liší zejména fyzikálním stavem reakčního média a konstrukčním řešením výrobní jednotky. Výběr konkrétního procesu závisí na celé řadě faktorů, včetně dostupnosti surovin, typu použitého katalyzátoru, nákladů na provoz a požadovaných vlastností výsledného polymeru. [10]

Jednou z klíčových kategorií výrobních procesů jsou suspenzní polymerace (tzv. slurry-phase procesy), které využívají inertní kapalná média, například nasycené uhlovodíky, nebo zkapalněný monomer. v těchto systémech jsou částice katalyzátoru rozptýleny v kapalně fázi, kde dochází k polymeraci. Výhodou tohoto přístupu je vysoká

koncentrace monomeru a účinný odvod tepla vznikajícího při exotermické polymeraci, což zajišťuje dobrou kontrolu nad reakcí a stabilní provozní podmínky. [10]

Suspenzní polymerace se ukázala jako velmi vhodná pro výrobu vysoce krystalických polymerů, jakým je izotaktický polybuten-1. Moderní variantou tohoto procesu je polymerace v izobutanu, který slouží jako inertní suspenzní médium. Tento postup umožňuje efektivní syntézu polybutenu-1 při relativně vysokých teplotách, čímž se dosahuje vysoké rychlosti polymerace a zároveň vzniká produkt s vysokou izotakticitou. [10]

První průmyslová výroba polybutenu-1 byla zahájena v roce 1964 a od té doby prošla řadou technologických a katalytických vylepšení, která umožnila zvýšit efektivitu výroby i kvalitu finálních produktů. [10]

2.2 Izomerie a krystalické formy

Izomerie a různé krystalické formy polybutenu-1 významně ovlivňují jeho fyzikální a chemické vlastnosti. Nejčastěji se tento polymer vyskytuje v izotaktické konfiguraci, která umožňuje vznik dvou hlavních krystalických modifikací – termodynamicky stabilní fáze I a metastabilní fáze II. [13][14][15]

2.2.1 Izomerie

Polybuten-1 (PB-1) je polymer získaný polymerací monomeru buten-1 (but-1-en). Jedním z klíčových strukturálních rysů, které ovlivňují jeho fyzikálně-chemické vlastnosti, je takticita – tedy prostorové uspořádání postranních ethylových skupin ($-\text{CH}_2\text{CH}_3$) podél hlavního řetězce makromolekuly. U izotaktického polybutenu-1 (iPB-1) jsou všechny postranní skupiny orientovány na stejnou stranu polymerního řetězce, pokud si řetězec představíme v natažené konformaci. Tento pravidelný stereochemický uspořádání přispívá k vysoké krystalinitě a specifickým mechanickým a tepelným vlastnostem izotaktického PB-1. [13][14][15]

2.2.2 Krystalické modifikace izotaktického polybutenu-1

Izotaktický polybuten-1 (iPB-1) je známý svou schopností krystalizovat do několika krystalických modifikací (fází), které se vyznačují rozdílnou krystalovou strukturou, konformací polymerního řetězce a fyzikálními vlastnostmi, jako jsou teplota tání a hustota. Mezi nejčastěji popisované modifikace patří fáze I, fáze II a fáze III. Některé literární zdroje uvádějí i existenci fáze označované jako I', která je považována za variantu stabilní fáze I.

Tyto krystalické modifikace se odlišují nejen svými fyzikálně-mechanickými vlastnostmi, ale také kinetikou vzniku a stabilitou. z praktického hlediska je významné, že iPB-1 při ochlazení z taveniny zpravidla nejprve krystalizuje do metastabilní fáze II, která se následně transformuje na termodynamicky nejstabilnější fázi

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů

Akademický rok: 2024/2025

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení:	Tereza Čermáková
Osobní číslo:	T22796
Studijní program:	B0711A130009 Materiály a technologie
Specializace:	Polymerní materiály a technologie
Forma studia:	Prezenční
Téma práce:	Vliv přirozeného 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 přirozenému venkovnímu stárnutí.
2. Vyšetřete změnu struktury vzorků
3. Vyhodnoťte a porovnejte výsledky

I. Tato sekvence fázových přechodů odpovídá tzv. Ostwaldovu pravidlu stupňovitého přechodu, podle kterého látky při přechodu mezi fázemi upřednostňují kineticky dostupnější, méně stabilní mezistavy před přímým přechodem do nejstabilnější formy. [15][13][14]

2.2.3 Fáze I

Fáze I představuje termodynamicky nejstabilnější krystalickou modifikaci izotaktického polybutenu-1 (iPB-1). Tato fáze se vyznačuje vynikajícími mechanickými a termickými vlastnostmi, které převyšují vlastnosti metastabilní fáze II. v praxi se fáze I typicky získává následnou transformací z fáze II v pevném stavu, což odpovídá běžnému chování polymorfních systémů. [14][15][16]

Krystalová struktura fáze I je trigonální, přičemž polymerní řetězce zaujímají spirálovou konformaci typu 3/1. Hustota této modifikace činí přibližně $0,95 \text{ g/cm}^3$, což je více než u metastabilní fáze II. Bod tání krystalů fáze I se pohybuje kolem 130°C , čímž se opět potvrzuje vyšší stabilita této fáze. [14][15][16]

Identifikace fáze I pomocí infračervené spektroskopie je možná na základě charakteristických absorpčních pásů, zejména v oblasti 925 a 810 cm^{-1} . z morfologického hlediska mají krystaly fáze I hladký povrch, což kontrastuje s produkty obsahujícími fázi II, které často vykazují porézní strukturu s dutinami. [14][15][16]

2.2.4 Fáze II

Fáze II představuje metastabilní krystalickou modifikaci izotaktického polybutenu-1 (iPB-1), která běžně vzniká při chlazení z taveniny. Je kineticky výhodnější než ostatní modifikace, a proto při běžných podmínkách zpracování polymer zpravidla krystalizuje právě do této fáze. Krystalová struktura fáze II je tetragonální, přičemž polymerní řetězce zaujímají charakteristickou spirálovou konformaci typu 11/3. [16][15][14]

Hustota této fáze činí přibližně $0,91 \text{ g/cm}^3$ a teplota tání krystalů se obvykle pohybuje kolem 115°C . Fáze II vykazuje specifické absorpční pásy v infračerveném spektru, z nichž pás při 905 cm^{-1} slouží jako diagnostický znak této modifikace a umožňuje sledování jejího přechodu do stabilnější fáze. Morfologie fáze II je často lamelární; v tenkých filmech se mohou tvořit tzv. „lathlike“ krystaly. [16][13][14][15]

2.2.5 Fáze III

Fáze III izotaktického polybutenu-1 (iPB-1) je méně častou, avšak literárně doloženou krystalickou modifikací. Tato fáze se vyznačuje orthorombickou krystalovou strukturou a předpokládá se, že polymerní řetězce v této formě zaujímají spirálovou konformaci typu 4/1. [14]

Identifikace fáze III je možná pomocí infračervené spektroskopie, přičemž její charakteristické absorpční pásy se nacházejí přibližně na 900 a 810 cm^{-1} . Tyto pásy mohou sloužit k odlišení této fáze od stabilnějších modifikací iPB-1. [13]

2.2.6 Fázový přechod Fáze II – Fáze I

Nejdůležitějším fázovým přechodem u izotaktického polybutenu-1 (iPB-1) je ireverzibilní transformace z metastabilní fáze II na termodynamicky stabilní fázi I v pevném stavu. Tento přechod probíhá spontánně a je klasifikován jako fázový přechod prvního řádu. [16][15]

Při ochlazení z taveniny krystalizuje iPBu-1 nejprve ve fázi II, což odpovídá Ostwaldovu pravidlu stupňů, podle kterého se dříve vytváří metastabilní fáze než fáze stabilní. Následně dochází k postupné transformaci fáze II na fázi I, a to obvykle při teplotách pod bodem tání fáze I. Tento proces je za pokojové teploty velmi pomalý a může trvat i několik dní. [15]

Kinetika přechodu fáze II $\rightarrow$ fáze I je často popisována pomocí Avramiho teorie. Rychlost tohoto přechodu je řízena primární nukleací fáze I uvnitř krystalitů fáze II. Po vytvoření primárního zárodku fáze I v krystalické oblasti fáze II dojde k jeho rychlému růstu, který postupně vyplní celý objem původní krystalické domény. [14][15]

Teplotní závislost rychlosti přechodu má zvoncovitý (tzv. bell-shaped) charakter s maximem kolem 285 K (přibližně -10 °C) nebo pokojové teploty. Při vyšších teplotách je rychlost přechodu omezena tím, že teplota se blíží rovnovážné teplotě přechodu fáze II na fázi I. Při nižších teplotách, zejména v blízkosti skelného přechodu (T_g , přibližně 251 K), je rychlost přechodu omezena sníženou mobilitou polymerních řetězců v amorfních oblastech mezi krystalickými lamelami. Omezená pohyblivost se týká například skládaných a spojovacích řetězců nebo výběžků. Teplotní závislost rychlosti v této oblasti může být popsána pomocí modelu Williams-Landel-Ferry (WLF). [15][14]

Morfologické studie, například pomocí AFM a TEM, poskytují přímé důkazy o průběhu nukleace a růstu nové fáze. Bylo prokázáno, že zárodky fáze I vznikají a rostou uvnitř matrice původní fáze II, přičemž transformace často začíná na okrajích lamelárních krystalů. Nízké teploty (např. -10 °C) podporují vznik zárodků fáze I, avšak omezují jejich růst v důsledku snížené mobility řetězců. Naopak pokojová teplota podporuje růst těchto zárodků. [14]

Atomistický mechanismus přechodu z fáze II na fázi I zahrnuje změnu konformace polymerního řetězce z (11/3) na (3/1) a současně změnu uspořádání řetězců v krystalové mřížce. Literární zdroje navrhuji mechanismus založený na tzv. soft mode, tedy kolektivním translačním pohybu sousedních řetězců s určitým fázovým posunem (např. π) podél specifických směrů krystalové mřížky fáze II. Tento přechod vede k mezi-fázové struktuře, která se stabilizuje jako fáze I. Takový mechanismus by mohl být experimentálně ověřen pomocí technik, jako je nepružný koherentní neutronový rozptyl. [16]

2.3 Fyzikálně-mechanické vlastnosti

Polybuten-1 (PB-1) je částečně krystalický polyolefin, jehož fyzikálně-mechanické vlastnosti vycházejí z vysokého stupně izotakticity (98–99,5 %) a značné molekulové hmotnosti ($M_w = 2,3 \times 10^5$ až $7,5 \times 10^5$). Díky těmto parametrům vykazuje výjimečnou rozměrovou stabilitu, pevnost a odolnost vůči mechanickému namáhání. [11]

PB-1 se může vyskytovat v několika krystalických formách, přičemž z taveniny krystalizuje do metastabilní formy II (teplota tání 124 °C, hustota 0,89 g/cm³), která se během 5–7 dnů při pokojové teplotě přeměňuje na termodynamicky stabilní formu I (teplota tání 135 °C, hustota 0,95 g/cm³). Tato krystalografická transformace ovlivňuje mechanické chování polymeru, zejména v počáteční fázi po zpracování. [11]

Z hlediska mechanických vlastností má PB-1 tuhost a teplotu tání mezi nízkohustotním a vysokohustotním polyethylenem. Jeho tepelná stabilita je lepší než u polyethylenu, ale mírně nižší než u polypropylenu. Důležitou vlastností je vysoká odolnost vůči tečení (creep resistance), která je připisována velkému počtu ethylových postranních skupin bránících klouzáni polymerních řetězců a vysoké molekulové hmotnosti. [11]

PB-1 je navíc odolný vůči oxidaci, UV záření a chemickému prostředí, přičemž jeho odolnost vůči napětíovému praskání je srovnatelná s polypropylenem. Díky těmto vlastnostem se PB-1 hojně využívá při výrobě trubek pro horkou i studenou vodu nebo pro přepravu agresivních látek, kde je klíčová odolnost proti prasknutí pod tlakem. [11]

PB-1 je dostupný v různých viskozitních třídách, přičemž viskozita roste úměrně s molekulovou hmotností. v tenkých vrstvách vykazuje vysokou odolnost proti napětíovým trhlinám a nízkou míru deformace při napětí, což jej činí vhodným pro aplikace vyžadující dlouhodobou mechanickou odolnost bez trvalých změn tvaru. [11] [8]

2.4 Využití izotaktického polybutenu-1

Polybuten-1 nachází široké uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích. Jedním z hlavních použití jsou snadno otevíratelné (seal-peel) obaly, například pro balení sýrů, uzenin či cereálií. Používá se také jako příměs do polypropylenových vláken pro zajištění měkkosti a specifického „pocitu na dotek“. Dále se využívá v obalových fóliích, páscích, geotextiliích, ochranných sítích a stahovacích páskách odolných vůči teplotní deformaci. Díky výjimečným vlastnostem v oblasti krystalizace se uplatňuje i v tavných lepidlech, kde prodlužuje dobu zpracování před zatuhnutím. [7][8]

V oblasti potrubních systémů se PB-1 osvědčil jako výborný materiál pro rozvody teplé i studené vody. Je oblíbený především díky snadné instalaci, nízké hmotnosti, pružnosti a dlouhodobé odolnosti vůči vodnímu kameni a nízkým teplotám. Používá se při výstavbě nových domů i při rekonstrukcích. v některých regionech Evropy a Asie se stal preferovaným materiálem pro rozvody tepla z důvodu snadného a rychlého spojování. [8][7]

PB-1 je rovněž vhodný pro výrobu bezešvých nádrží (např. na teplou vodu), hadic, tlakových nádob, kartuší či aerosolových zásobníků. Je schopen vázat velké množství plniv, což umožňuje jeho využití v kompozitních materiálech, včetně halogen-free retardantních směsí nebo jako nosič pigmentů a aditiv. v neposlední řadě se uvažuje o jeho využití v oblasti syntetických uzávěrů vín díky jeho flexibilitě a těsnícím vlastnostem. [8]

3 STÁRNUTÍ POLYMERŮ

Stárnutí polymerních materiálů, často označované také jako degradace nebo v širším smyslu koroze, představuje komplexní proces, při kterém dochází k postupné ztrátě původních fyzikálních, chemických a mechanických vlastností polymeru v důsledku působení vnějších faktorů, jako jsou teplota, světlo, kyslík, vlhkost nebo mechanické namáhání. Ačkoliv je degradace obvykle nežádoucí, v některých aplikacích může být cíleně využívána, například za účelem zlepšení zpracovatelnosti, při recyklaci materiálu nebo při biodegradaci polymerních odpadů. [17]

Z hlediska mechanismu je degradace polymeru ve většině případů spojena se štěpením makromolekul, což vede k výraznému snížení molární hmotnosti a tím i ke změně vlastností materiálu. Pokud však štěpení makromolekul nehraje dominantní roli, hovoří se spíše o stárnutí nebo korozi polymeru. [17]

Degradační procesy vyvolávají nevratné změny ve struktuře polymeru, které mohou zahrnovat chemickou transformaci funkčních skupin, štěpení hlavního polymerního řetězce, případně síťování polymerních řetězců nebo jejich fragmentů. [17]

Zatímco síťování často vede ke zvýšené křehkosti materiálu, štěpení makromolekul má za následek vznik měkkého, voskovitého či lepivého materiálu, který bývá vizuálně charakterizován žloutnutím nebo hnědnutím v důsledku tvorby nenasycených chromoforů. [17]

3.1 Typy stárnutí

Degradační procesy polymerů obvykle začínají iniciační fází, během níž dochází ke vzniku reaktivních center, nejčastěji ve formě volných radikálů. Tato centra vznikají v důsledku působení různých vnějších faktorů, jako jsou teplo (termická degradace), světelné záření (fotochemická degradace), mechanické namáhání (mechanochemická degradace) nebo přítomnost kyslíku (oxidační degradace). Typ působícího faktoru se běžně používá k označení konkrétního mechanismu degradace, a to formou přídavného jména (např. termická, fotochemická apod.). [17]

3.1.1 Mechanochemická degradace

Tyto procesy jsou iniciovány mechanickou energií působící na polymerní systém, ať už při jeho zpracování nebo následném použití. [17]

Mechanochemická degradace vzniká v důsledku mechanického namáhání, které může vést ke štěpení chemických vazeb. Typickým příkladem je přetržení vazeb v síťovaných polymerech při natažení, například u pryžových materiálů. U lineárních makromolekul může dostatečné mechanické zatížení způsobit rozštěpení polymerního řetězce na dva radikálové fragmenty. k tomu dochází zejména při přenosu mechanické energie prostřednictvím smykového napětí v toku materiálu, přičemž účinný přenos energie tímto způsobem je možný pouze u polymerů s dostatečně dlouhými řetězci. Pro tento typ degradace je charakteristické zejména štěpení uprostřed polymerního řetězce (tzv. mid-chain cleavage). [17]

Mechanochemická degradace může být také indukována ultrazvukem, který způsobuje periodické konformační změny v makromolekulách, což může vést k jejich ruptuře. Tento mechanismus je v kontextu stárnutí významný především tehdy, když je polymer opakovaně vystavován mechanickému zatížení během svého životního cyklu. [17]

3.1.2 Chemická degradace

Chemické procesy představují jednu z hlavních příčin degradace polymerních materiálů. Různé chemické reakce mohou vést ke změnám struktury polymeru, a tím i ke zhoršení jeho mechanických a fyzikálních vlastností. Mezi nejvýznamnější chemické mechanismy degradace patří hydrolytická degradace a biologická degradace. [17]

Hydrolytická degradace, spočívá v reakci polymerních vazeb s vodou, což vede k postupnému štěpení řetězců. Typickým příkladem je téměř ideální náhodné štěpení (random cleavage) pozorované při hydrolýze ve vodném prostředí u ve vodě rozpustných polyesterů. Hydrolytická nebo obecně solvolytická degradace se rovněž využívá v recyklačních procesech, zejména u polymerů připravených polykondenzací, jako jsou polyestery, polykarbonáty a polyamidy. Tímto způsobem lze polymer depolymerizovat zpět na výchozí monomery. [17]

Biologická degradace (biodegradace) spočívá v rozkladu polymeru způsobeného působením mikroorganismů, enzymů nebo přírodních environmentálních faktorů. Například polyestery připravené z přírodních monomerů, jako je kyselina polymléčná (PLA), podléhají jak hydrolytickému, tak biologickému rozkladu, přičemž konečnými produkty jsou ekologicky neškodné látky. Biologicky odbouratelné materiály, jako jsou absorbovatelné chirurgické šicí nitě, jsou navrženy tak, aby se po splnění své funkce v organismu přirozeně

rozložily. Rychlost ztráty mechanické pevnosti a úplné degradace těchto materiálů lze regulovat jejich chemickým složením. [17]

3.1.3 Termická degradace

Termická degradace představuje významný mechanismus stárnutí polymerních materiálů, zejména při vystavení zvýšeným teplotám. Při vyšších teplotách dochází ke zvýšené amplitudě intramolekulárních vibrací a k urychlení konformačních změn v polymerních řetězcích. Tyto pohyby mohou vést k namáhání a následnému homolytickému štěpení intrařetězcových chemických vazeb, čímž vznikají fragmenty s radikálovými koncovými skupinami. [17]

Vzniklé radikály hrají klíčovou roli v následných degradačních procesech. Při teplotách nad tzv. stropní teplotou (T_c) může docházet k depolymeraci formou tzv. „rozepínání“ (unzipping), tedy postupného štěpení řetězců od konce. v přítomnosti kyslíku (např. při expozici vzduchu) pak tyto radikály dále reagují za vzniku oxidačních produktů. [17]

Míra a charakter termické degradace závisí na chemické struktuře polymeru. Různé typy polymerů se liší svou tepelnou stabilitou. Při velmi vysokých teplotách, například až do 850 °C, dochází k intenzivnější fragmentaci molekul, přičemž vznikají těkavé produkty. v extrémních případech, kdy je polymer zahříván v prostředí bez přístupu kyslíku, dochází k pyrolýze – specifickému typu termické degradace, který často předchází samotnému hoření materiálu. [17][18]

3.1.4 UV degradace

Fotochemická degradace polymerů je proces iniciovaný působením elektromagnetického záření, nejčastěji v oblasti ultrafialového (UV) spektra. Při ozáření může docházet k elektronické excitaci specifických skupin v polymerním řetězci, čímž se stávají reaktivnějšími. v závislosti na energii dopadajících fotonů může dojít také k homolytickému štěpení chemických vazeb a tvorbě volných radikálů, případně i k ionizaci molekul, což vede ke vzniku radikál-iontů, zejména při působení rentgenového záření (RTG) nebo γ -záření. [17]

Fotogenerované částice, radikály a radikál-ionty, následně vstupují do různých chemických reakcí. Tyto reakce mohou vést k depolymeraci (zejména při teplotách nad stropní teplotou polymeru, T_c), štěpení hlavního řetězce, síťování nebo chemické modifikaci

polymerních makromolekul. Výsledný degradační proces závisí nejen na chemické struktuře polymeru, ale i na okolních podmínkách, jako je přítomnost kyslíku. [17]

V případě, že polymer podstupuje fotochemickou degradaci za přítomnosti kyslíku, dochází k následné oxidaci. Tento složený mechanismus, kombinující fotochemické a oxidační procesy, je označován jako fotooxidativní degradace. Jedná se o komplexní proces, který významně přispívá k degradaci polymerů vystavených přirozenému slunečnímu záření v běžných podmínkách prostředí. [17]

3.1.5 Oxidační degradace

Oxidační degradace představuje rozvětvenou radikálovou řetězovou reakci, která se podílí na poškození polymerů vystavených atmosférickému kyslíku. Tato reakce může být spuštěna záměrně, např. působením tepla nebo světla, ale může také probíhat samovolně – v takovém případě hovoříme o autoxidaci. Autoxidace je typická zejména pro konjugované polymery, které obsahují delokalizované volné radikály. [17]

Pro oxidační degradaci je charakteristické dlouhé indukční období, během něž dochází k postupné tvorbě a akumulaci hydrogenperoxidových postranních skupin ($-OOH$), které v této fázi přispívají k degradaci jen minimálně. Jakmile však jejich koncentrace dosáhne kritické úrovně, dochází k jejich bimolekulárnímu rozkladu, který významně urychlí celkovou degradaci polymeru a vede k rychlé ztrátě jeho původních vlastností. Naproti tomu některé konjugované polymery, např. monosubstituované acetylény, degradují při expozici vzduchu bez zjevného indukčního období. [17]

3.2 Procesy spojené s přirozeným stárnutím

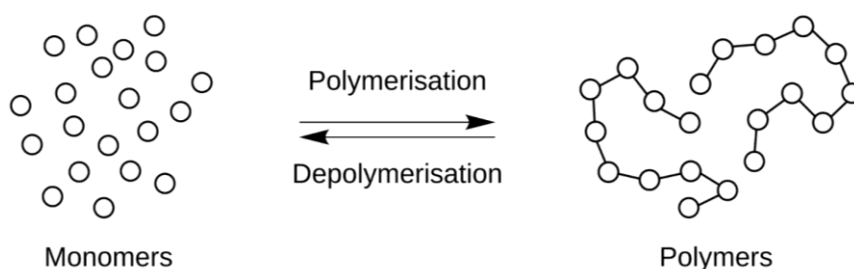
Přirozené stárnutí polymerních materiálů je důsledkem dlouhodobého působení různých environmentálních faktorů, mezi které patří především UV záření, zvýšená teplota, přítomnost kyslíku, vlhkost a biologická aktivita. Mezi hlavní degradační procesy spojené s přirozeným stárnutím patří typy degradace popsány v kapitole 3.1. Tyto procesy často působí současně a vedou ke zhoršení funkčních vlastností polymerních materiálů v průběhu času. [17]

3.3 Mechanismy degradace

Degradace polymerů zahrnuje řadu chemických procesů, které vedou ke změnám v makromolekulární struktuře.

3.3.1 Depolymerace

Dochází ke štěpení makromolekul na jednotlivé monomery, čímž se proces obrací zpět směrem k výchozím látkám. Obvykle probíhá mechanismem postupného odštěpování koncových jednotek (tzv. unzipping), k němuž dochází za předpokladu, že je tento proces termodynamicky výhodný, tedy že snižuje Gibbsovu energii systému. Depolymerizace vyžaduje překročení tzv. stropní teploty (T_c), přičemž k iniciaci může dojít např. při termické degradaci, kdy vznikají radikálové koncové skupiny. [18][17]



Obrázek 8 Schéma procesu depolymerace [19]

3.3.2 Náhodné štěpení

Náhodné štěpení, také nazývané random cleavage, je proces, při kterém má každá chemická vazba v řetězci stejnou pravděpodobnost přerušení v určitém čase. Tento mechanismus je typický např. pro hydrolýzu ve vodě rozpustných polyesterů, ale také se vyskytuje u polymerů s vysokým podílem vodíkových atomů na hlavním řetězci při tepelném zatížení. Chování tohoto typu štěpení může být za určitých podmínek popsáno jako reakce prvního řádu. Podobná kinetika se může uplatnit i u mechanochemické degradace. [17][18]

3.3.3 Štěpení ve střední části řetězce

Štěpení uprostřed řetězce, mid-chain cleavage, je typické pro mechanochemickou degradaci vyvolanou smykovým napětím nebo ultrazvukem, kdy dochází k přerušení vazeb uvnitř polymerního řetězce. [17]

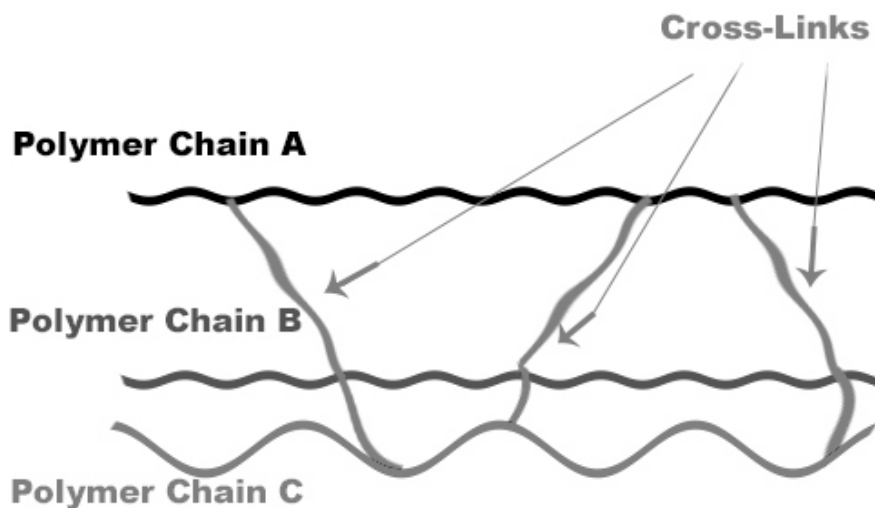
3.3.4 Iniciovaná degradace

Polymerní materiály bez přítomnosti aktivních center jsou z kinetického hlediska stabilní, i přestože mohou být termodynamicky nestabilní. k degradaci dochází teprve po vzniku aktivních center, např. radikálů, což je proces iniciace. Ta může být vyvolána tepelně,

fotochemicky, mechanochemicky nebo oxidačně – konkrétní způsob iniciace pak určuje typ degradace. [17]

3.3.5 Sít'ování

Zesít'ování, crosslinking, může probíhat souběžně s degradací, zejména při fotochemických reakcích. U polymerů s nízkým obsahem vodíku na hlavním řetězci může docházet k tvorbě vazeb mezi jednotlivými řetězci. Tento jev se vyskytuje i při pyrolýze, např. u polyvinylidenfluoridu (PVDF) nebo polyakrylonitrilu (PAN), kde ztráta atomů vodíku, fluoru nebo kyanoskupin vede k zesít'ování. Některé polymery, např. polytrivinybenzen, jsou přirozeně silně zesítěné již od syntézy. [17][18]



Obrázek 9 Znáznornění sít'ování řetězců polymeru [20]

3.4 Vliv stárnutí na strukturu a vlastnosti polymeru

Proces stárnutí polymerních materiálů vede k nevratným změnám v jejich molekulární struktuře, které se projevují změnou fyzikálních a mechanických vlastností, čímž dochází k poklesu jejich funkčnosti. [17]

Tyto strukturní změny vedou k postupné ztrátě původních vlastností polymerního materiálu, jako je pružnost, pevnost, optická čírost či chemická odolnost. z tohoto důvodu se do polymerních materiálů běžně přidávají stabilizátory, které zpomalují či zcela brání nežádoucím degradačním procesům. Stabilizátory mohou fungovat jako antioxidanty, fotostabilizátory, zhášecí radikálů a podobně. Klíčovým požadavkem na účinnost stabilizátoru je jeho dostatečná kompatibilita s polymerní matricí. Pokud stabilizátor migruje na povrch materiálu, může dojít k jeho inaktivaci a následné degradaci polymeru. [17]

3.4.1 Štěpení makromolekul

Jedním z hlavních projevů stárnutí je degradace polymerních řetězců, která se projevuje poklesem střední molární hmotnosti. Tento pokles lze efektivně sledovat např. metodou gelové permeační chromatografie (SEC), jež umožňuje detekovat raná stádía degradace. Změny v distribuci molární hmotnosti navíc poskytují důležité informace o průběhu a typu degradačního mechanismu. Výsledkem výrazného štěpení může být přechod materiálu do voskovité či lepivé formy. Nově vzniklé koncové skupiny, jako jsou karbonylové, hydroxylové nebo vinylové, ovlivňují chemickou reaktivitu i optické vlastnosti polymeru, např. tvorba nenasyčených chromoforů se může projevit žloutnutím až hnědnutím materiálu. Mechanochemická degradace navíc ovlivňuje viskozitu, což může být výhodné při zpracování, např. pryže, ale zároveň představuje komplikaci při charakterizaci polymeru, zejména při měření metodou SEC. [17]

3.4.2 Sít'ování makromolekul

Opačný efekt než štěpení, představuje zesít'ování polymerních řetězců, které vede ke vzniku trojrozměrné struktury a nárůstu efektivní molární hmotnosti. Zesít'ování má zásadní vliv na mechanické vlastnosti materiálu, zvyšuje jeho tvrdost, ale zároveň snižuje houževnatost, čímž se materiál stává křehčím. v některých případech, zejména při vysokoteplotní degradaci, může zesít'ování vyústit v tvorbu zkarbonizovaného zbytku, který již není dále zpracovatelný. [17][18]

3.4.3 Chemické transformace funkčních skupin

Stárnutí často zahrnuje i chemické změny v polymerním řetězci, a to jak v jeho hlavní části, tak v postranních skupinách. Typickým příkladem je oxidační degradace, při níž vznikají hydrogenperoxydy, které se dále rozkládají za vzniku karbonylových a hydroxylových skupin. Tyto transformace vedou k výrazné změně chemické identity polymeru a mohou zásadně ovlivnit jeho stabilitu i kompatibilitu s jinými materiály. [17]

4 TECHNIKY SLEDOVÁNÍ STÁRNUTÍ POLYMERŮ

Charakterizace struktury a morfologie polymerních materiálů představuje zásadní krok při hodnocení jejich vlastností a provozní spolehlivosti. v důsledku přirozeného stárnutí dochází v polymerní matici k řadě změn, mezi které patří např. krystalizace, rekystalizace, chemické přeměny, degradace polymerních řetězců či změny v orientaci makromolekul. Tyto procesy mají přímý dopad na funkčnost a životnost materiálu. [21]

Ke sledování uvedených změn je nezbytné využívat vhodné analytické metody, které umožňují detailní pohled na molekulární i nadmolekulární úroveň struktury polymeru. Tato kapitola se věnuje přehledu klíčových technik používaných pro charakterizaci polymerů a pro hodnocení změn jejich struktury v průběhu stárnutí. [21]

4.1 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je široce využívanou termickou analytickou metodou, která umožňuje sledovat tepelné jevy v polymerních materiálech jako funkci teploty. Princip této metody spočívá v měření rozdílu tepelného toku mezi vzorkem a referenční látkou při řízeném teplotním programu. DSC poskytuje cenné informace o fázových přechodech a dalších termických procesech, které přímo souvisejí se strukturálními a morfologickými změnami v polymeru. [21][22]

Nejvýznamnější aplikace DSC v kontextu polymerů zahrnují teplota přechodu do skelného stavu (T_g), teplota krystalizace (T_c), teplota tání (T_m) a další tepelné události. [21][22]

V kontextu sledování stárnutí polymerů poskytuje DSC důležité informace o změnách T_g , teplotách a entalpiích krystalizace a tání, jakož i o vzniku nových přechodů v čase. Tyto změny odrážejí modifikace molekulární mobility, krystalinity, morfologie nebo chemických přeměn (např. degradace vedoucí k tvorbě nízkomolekulárních produktů). v literatuře je DSC hojně využívána při studiu stárnutí polymerů jako polyethylentereftalát (PET), isotaktický polypropylen (iPP), polytetrafluorethylen (PTFE), polymethylmethakrylát (PMMA), polyethylenglykol (PEO) a dalších. [22][21]

4.1.1 Teplota skelného přechodu

Teplota skelného přechodu (T_g) představuje jeden z nejdůležitějších tepelných přechodů charakteristických pro amorfni a částečně krystalické polymery. Jedná se o teplotu, při níž

dochází k výrazné změně v tepelné kapacitě materiálu, která souvisí s přechodem polymeru ze skelného, rigidního stavu do pružnějšího, kaučukovitého stavu. [21][22]

Pod T_g je segmentální pohyblivost hlavního polymerního řetězce silně omezena – makromolekuly zůstávají prakticky „zmražené“ ve své poloze, což se projevuje vysokým modulem pružnosti, nízkou tažností a křehkým mechanickým chováním. Při zahřátí nad tuto teplotu získávají segmenty polymerních řetězců větší volnost pohybu, což vede ke snížení mechanické tuhosti a přechodu materiálu do měkkého a elastického stavu. s přechodem je spojena také změna v koeficientu tepelné roztažnosti, což má významný dopad na rozměrovou stabilitu polymeru. [21][22]

Z pohledu aplikací a technologického zpracování polymerních materiálů je T_g kritickým parametrem, neboť ovlivňuje jejich mechanické vlastnosti, tvarovou stabilitu i teplotní odolnost. Rovněž má význam při hodnocení stárnutí, protože absorpce nízkomolekulárních látek nebo chemická degradace může vést ke změně T_g , čímž se mění i funkční vlastnosti daného materiálu. [21][22]

4.1.2 Teplota krystalizace

Krystalizační proces je zaznamenáván jako exotermický signál a může probíhat z taveniny (melt crystallization) nebo z amorfního stavu (cold crystallization). Krystalizace může být studována v izotermních i neizotermních podmínkách, přičemž kvantitativní hodnocení izotermní krystalizace bývá často založeno na Avramiho rovnici. Pro získání reprodukovatelných výsledků je běžné zahřátí vzorku nad teplotu tání za účelem odstranění tepelné historie, následované rychlým ochlazením na krystalizační teplotu (T_c). Přítomnost více krystalizačních píků může indikovat různorodé mechanismy nukleace nebo tvorbu více krystalických forem. [21]

4.1.3 Teplota tání

Proces tání krystalických oblastí je zaznamenáván jako endotermický signál. DSC může rozlišit více távicích píků, což může odrážet přítomnost různých typů krystalitů nebo krystalových modifikací. Teplota a tvar távicího píku závisí na tepelné historii, orientaci řetězců a přítomnosti aditiv či rozpouštědel. [21]

4.1.4 Další tepelné události

DSC je rovněž schopna detekovat další změny, jako jsou krystal-krystalové přechody (např. u PTFE), exotermické reakce (např. vytvrzování) nebo odpařování těkavých složek, které mohou ovlivnit základní linii záznamu. [21][22]

4.2 Rentgenová difrakce

Rentgenová difrakce představuje efektivní nástroj pro studium krystalické struktury polymerních materiálů. v případě polymerů je obzvláště přínosná kombinace dvou technik: SAXS (Small-Angle X-ray Scattering) a WAXS (Wide-Angle X-ray Scattering), které umožňují simultánní charakterizaci struktury na různých délkových měřítkách. [23]

Metody WAXS a SAXS jsou založeny na principu rozptylu rentgenového záření na elektronech v materiálu. Při ozáření pevné látky rentgenovými paprsky dochází k rozptylu záření v závislosti na vnitřní struktuře vzorku. Tento rozptyl je výsledkem interakce rentgenových paprsků s pravidelně uspořádanými elektrony, které lze považovat za imaginární roviny v krystalické mřížce. Vzdálenost mezi těmito rovinami se označuje jako d-spacing, přičemž intenzita rozptylu odpovídá počtu elektronů v dané strukturní rovině. [24]

Kombinací SAXS a WAXS v jednom experimentálním uspořádání lze získat komplexní přehled o vnitřní morfologii polymerního materiálu napříč několika strukturálními úrovněmi. v kontextu stárnutí polymerů tyto techniky umožňují sledovat změny v míře krystalinity, detekovat polymorfní transformace, kvantifikovat změny v lamelární tloušťce nebo rozestupech a analyzovat změny v orientaci krystalitů a amorfních oblastí, zejména u orientovaných materiálů (např. vláken, fólií). [23][21]

4.2.1 WAXS

Wide-Angle X-ray Scattering poskytuje informace o struktuře na atomárním až nanometrovém měřítku, typicky související s uspořádáním polymerních řetězců v rámci krystalové mřížky. Umožňuje identifikaci typu krystalové formy přítomné v polymeru a stanovení parametrů jako je vzdálenost mezi řetězci. Tato technika je například využívána pro analýzu polymorfních přechodů a pro určování specifických krystalických modifikací. [21][23]

4.2.2 SAXS

Small-Angle X-ray Scattering naopak poskytuje informace o nadmolekulárních strukturách, jako je lamelární uspořádání nebo velikost krystalických oblastí. Je citlivá na struktury v řádu jednotek až desítek nanometrů, například lamelární rozestupy ve vícefázových systémech nebo morfologii blokových kopolymerů. [23]

4.3 Infra-červená spektroskopie

Fourierova transformační infračervená spektroskopie (FTIR) je analytická metoda sloužící ke studiu vibračních vlastností molekul, které se projevují jako charakteristické absorpční pásy v infračerveném spektru. Tyto pásy odpovídají vibračním specifických funkčních skupin a jsou citlivé na změny v molekulární struktuře a okolním chemickém prostředí. [25]

Princip FTIR spočívá v detekci vibrací, které jsou IR aktivní – tj. při nichž dochází ke změně dipólového momentu molekuly. Typicky jsou detekovány asymetrické vibrace, zatímco symetrické vibrace bývají v IR spektru nedetekovatelné. Největší absorpci vykazují skupiny s permanentním dipólem, jako jsou karbonylové nebo hydroxylové skupiny. [25]

Ve spektrální oblasti $4000\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ se sledují především stretchingové (natahovací) a bendingové (ohnutí) vibrace. Jejich frekvence závisí na hmotnosti zapojených atomů a síle chemických vazeb, přičemž faktory jako vodíkové vazby nebo elektronegativita sousedních atomů mohou tyto frekvence dále modifikovat. Například tvorba vodíkové vazby u karbonylové skupiny může vést ke snížení vibrační frekvence až o 20 cm^{-1} . [25]

Velkou výhodou FTIR je možnost detekce i velmi malých změn v délce chemických vazeb (řádově $0,2\text{ Å}$) a vysoká citlivost na lokální chemické prostředí. Metoda také umožňuje izotopové značení (např. substituce ^1H za ^2H), které usnadňuje přiřazení absorpčních pásů konkrétním funkčním skupinám. [25]

FTIR spektroskopie nachází široké uplatnění při studiu polymerů, zejména při sledování chemických změn souvisejících s degradací, stárnutím nebo interakcemi s okolím (např. vlhkostí). Její schopnost detekovat změny v přítomnosti funkčních skupin či tvorbě nízkomolekulárních produktů činí z FTIR citlivý nástroj pro monitorování chemických aspektů přirozeného stárnutí polymerních materiálů.

4.4 Mikroskopické techniky

Mikroskopické techniky představují klíčové nástroje pro vizualizaci morfologie povrchu polymerních materiálů. Slouží zejména k identifikaci strukturálních rysů, jako jsou fáze, orientace, defekty či kontaminace, a často doplňují jiné analytické metody. Mikroskopie tak představuje nepostradatelný nástroj pro detailní studium heterogenity a povrchové struktury polymerních materiálů, zejména při hodnocení jejich změn v čase či po zpracování. [21]

4.4.1 Optická mikroskopie

Optická mikroskopie, včetně polarizační varianty, umožňuje pozorování mikrostruktur ve vzorcích. Například u biaxiálně orientovaných polymerů lze pomocí optického mikroskopu pozorovat zachovaná jádérka ve tvaru řádků i po roztavení materiálu. Optická mikroskopie rovněž slouží jako nástroj pro předběžnou lokalizaci oblastí zájmu před detailnější analýzou. [21]

4.4.2 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) je vysoce výkonná zobrazovací technika, která umožňuje detailní analýzu povrchu vzorků v rozmezí od nanometrů po mikrometry. Na rozdíl od optické mikroskopie, která využívá viditelné světlo, je princip SEM založen na interakci zaostřeného elektronového svazku s atomy ve vzorku. Tato interakce vede ke vzniku různých druhů signálů (např. sekundárních elektronů), které jsou detekovány a převedeny na obraz. [26][27]

Elektronový svazek je systematicky skenován po povrchu vzorku, přičemž výsledný obraz je tvořen bod po bodu podle intenzity signálu a polohy svazku. Výsledkem je černobílý obraz s vysokým rozlišením, který poskytuje informace o topografii a morfologii povrchu materiálu. Hloubka penetrace elektronů závisí na vlastnostech vzorku a akceleračním napětí, typicky dosahuje několika mikrometrů. [26][27]

SEM se uplatňuje jak v materiálových vědách, tak i v biologii či forenzní analýze, a je vhodná pro zkoumání organických i anorganických materiálů, včetně polymerů. Významně překonává optickou mikroskopii v možnostech zvětšení i rozlišení. [26][27]

4.5 Dynamická mechanická analýza

Dynamická mechanická analýza (DMA) je technika termické analýzy sloužící ke studiu viskoelastického chování polymerních materiálů. Tato metoda poskytuje kvantitativní

informace o mechanické odezvě materiálu na oscilující zatížení v závislosti na teplotě, čase nebo frekvenci. Umožňuje tak sledovat fyzikální stav polymeru a jeho změny během fázových přechodů, relaxací nebo degradace. [21]

Princip DMA spočívá v aplikaci oscilující mechanické síly (nebo deformace) na vzorek a měření výsledné odezvy v rámci lineární viskoelastické oblasti. Přístroje DMA pracují buď v dynamickém (oscilačním), nebo statickém režimu, přičemž statický režim odpovídá termomechanické analýze (TMA). Pro analýzu lze využít různé režimy deformace, jako je třibodový ohyb, konzolové ohyby, tah, tlak, střih či penetrace. Výběr geometrie závisí na typu vzorku a požadovaných datech. U některých konfigurací, například třibodového ohybu, je nutné aplikovat korekce koncových efektů, které bývají součástí analytického softwaru zařízení. [21]

Dynamická mechanická analýza (DMA) poskytuje široké spektrum informací o vlastnostech polymerních materiálů, zejména prostřednictvím stanovení teploty skelného přechodu (T_g) na základě relaxačních procesů, přičemž výsledky jsou závislé na frekvenci měření a nejsou přímo srovnatelné s hodnotami získanými metodou DSC. Měří se pružně akumulární modul (E'), který reprezentuje elastickou složku odezvy, a ztrátový modul (E''), jenž vyjadřuje disipaci energie. Poměr těchto modulů ($\tan \delta$) slouží jako ukazatel viskoelastického chování a jeho maximum se často používá k určení (T_g). DMA rovněž umožňuje detekci sekundárních relaxací (např. β , γ), jež souvisejí s lokálními pohyby polymerních segmentů, a dále poskytuje informace o teplotě tání (T_m), zejména u vláken a tenkých filmů, o fázových přechodech, které nemusí být detekovatelné metodou DSC, a o chladné krystalizaci, která se projevuje změnami modulu po přechodu skelného stavu. Kromě toho umožňuje měření časově závislých jevů, jako je dotvarování (creep) a relaxace napětí, a je rovněž využitelná při sledování vytvrzovacích procesů polymerních pryskyřic, kdy dochází ke změnám modulu v důsledku zesíťování a vitrifikace. [21]

Kvalita výsledků DMA výrazně závisí na správné přípravě vzorku. Vzorky by měly mít pravidelný tvar s hladkými a rovnými hranami, aby bylo možné přesně určit moduly na základě geometrických parametrů. [21]

DMA přístroje běžně pracují v teplotním rozsahu od $-170\text{ }^{\circ}\text{C}$ (s chlazením kapalným dusíkem) do $600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Pomocí metody časově-teplotní superpozice, Time–Temperature Superposition (TTS), lze z dat DMA sestavit tzv. master křivky, které popisují viskoelastické chování materiálu v širokém spektru teplot a frekvencí. [21]

4.6 Zkoušky tvrdosti

Durometrická (Shore) tvrdost je běžně používanou metodou pro hodnocení tvrdosti elastomerů a materiálů s podobnými mechanickými vlastnostmi. Tato zkouška umožňuje rychlé, jednoduché a nedestruktivní posouzení elastického chování materiálů, přičemž výsledná tvrdostní hodnota přímo odráží míru odporu materiálu proti vniknutí měřicího hrotu. Díky své přenosnosti a jednoduchosti nachází široké uplatnění v elastomerovém průmyslu, a to jak při kontrole kvality, tak i při přímém hodnocení hotových výrobků. [28]

Zkouška je využívána nejen v oblasti polymerů, ale také pro charakterizaci měkkých biologických tkání, například kůže nebo nádorových útvarů. Je definováno sedm různých typů durometrů (A, B, C, D, DO, O a OO), které se liší konstrukcí a aplikací v závislosti na tvrdosti měřených materiálů. Nejčastěji se používá stupnice Shore A pro měkké materiály a Shore D pro tvrdší materiály. [28][29]

Princip zkoušky tvrdosti metodou durometru spočívá v měření odporu materiálu proti vniknutí indentoru, který je zatlačován do povrchu vzorku kalibrovanou pružinou. Durometr se skládá z patky, indentoru, měřicího zařízení a pružiny. Při měření je přístroj přiložen na povrch vzorku, čímž dochází k proniknutí hrotu indentoru do materiálu. Síla působící na indentor a jeho pohyb jsou navzájem svázány lineární rovnicí, přičemž výsledná tvrdost je přímo úměrná hloubce proniknutí hrotu do materiálu. Tvrdostní hodnota se určuje na základě rovnováhy mezi silou pružiny a reakcí materiálu. Přesné stanovení průběhu této interakce vyžaduje numerické modelování, například pomocí metody konečných prvků (FEM), které umožňuje určit průsečík mezi silovou charakteristikou pružiny a odporem materiálu při penetraci. [28][29]

4.7 Tahové zkoušky

Tahová zkouška patří k základním a nejčastěji využívaným metodám mechanického zkoušení, jejímž cílem je kvantitativně popsat chování materiálu při působení tahové síly. Společně s měřením tvrdosti představuje jeden z nejrozšířenějších způsobů hodnocení mechanických vlastností materiálů. [30]

Hlavním cílem tahové zkoušky je stanovení pevnostních a deformačních charakteristik materiálu, které jsou klíčové pro výpočet a dimenzování staticky namáhaných konstrukčních prvků, pro popis chování materiálu při zpracování, pro kontrolu kvality a stabilitu výrobních

procesů a rovněž pro volbu vhodného materiálu či porovnání různých materiálů a jejich strukturálních stavů. [30]

Zkouška se provádí tak, že se zkušební těleso zatěžuje rostoucí tahovou silou až do jeho porušení. Během zkoušky se kontinuálně zaznamenává síla působící na vzorek a odpovídající prodloužení tělesa. Klíčovým faktorem pro získání relevantních výsledků je dodržení předepsané, obvykle nízké, deformační rychlosti. [30]

Tahové zkoušky lze provádět na široké škále vzorků, včetně standardních tenkých těles pro jednoosé zatížení, vzorků s vrubem simulujících víceosé napět'ové stavy, a rovněž přímo na výrobcích jako jsou dráty, fólie, lana nebo komponenty a sestavy. Podle způsobu zatěžování se rozlišují různé varianty zkoušky: klasická kvazistatická zkouška s plynulým nárůstem zatížení při nízké rychlosti deformace (obvykle do $0,1 \text{ s}^{-1}$), statická tahová zkouška (kríповá), kdy je materiál dlouhodobě vystaven konstantnímu zatížení, zkouška při střídavém zatížení (nízkocyklová únava) pro stanovení cyklické odezvy, a zkoušky při vysokých rychlostech zatěžování (rázové). Tahové zkoušky se obvykle provádějí při laboratorní teplotě ($10\text{--}35 \text{ }^{\circ}\text{C}$), ale mohou být realizovány i za extrémních teplot, od kryogenních podmínek (až $-269 \text{ }^{\circ}\text{C}$) po vysokoteplotní prostředí nad $1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$. [30]

II PRAKTICKÁ ČÁST

5 CÍLE PRÁCE

Cílem této bakalářské práce je studium vlivu přirozeného stárnutí na strukturu izotaktického polybutenu-1 (iPB-1). Za tímto účelem byly připraveny zkušební vzorky z materiálu PB 0110M, přičemž jeden referenční vzorek byl uchováván ve tmě za laboratorních podmínek, zatímco ostatní vzorky byly vystaveny venkovnímu prostředí a přirozenému povětrnostnímu stárnutí. Stárnutí probíhalo v období od května 2022 do září 2024.

V rámci experimentu bylo cílem sledovat časové změny struktury materiálu a jejich dopad na jeho fyzikálně-chemické vlastnosti. Vzorky byly periodicky odebírány a podrobeny sérii analýz, které zahrnovaly mimo jiné vyhodnocení změn krystalického a amorfního podílu, podílů krystalických fází I a II, změny teploty tání a teploty krystalizace, změnu délky periody, určení poločasu fázové transformace, hodnocení tvrdosti pomocí Shore D metody a pozorování morfologických změn pomocí rastrovací elektronové mikroskopie (SEM)

Výsledky jednotlivých měření byly následně vyhodnoceny a porovnány s cílem popsat a objasnit vliv přirozeného stárnutí na strukturu a vlastnosti iPB-1.

6 PŘÍPRAVA VZORKŮ

6.1 Charakteristika materiálu

Jako materiál pro přípravu vzorků byl zvolen PB 0110M, který ve formě granulátů vyrábí firma LyondellBasell (Nizozemsko). Tento materiál představuje semikrystalický homopolymer polybutenu-1 (PB-1), který je určen zejména pro aplikace, kde jsou klíčové požadavky na odolnost proti tečení (creep), praskání vlivem napětového prostředí (ESCR) a stabilitu mechanických vlastností při zvýšených teplotách. [31]

PB 0110M vykazuje vysokou kompatibilitu s polypropylenem, což je dáno jejich podobnou molekulární strukturou. v polymerních směsích se tak často používá ke zlepšení mechanických vlastností při vyšších teplotách. s polyethylenem je sice méně kompatibilní, avšak i přesto je snadno dispergovatelný, čímž umožňuje tvorbu dvoufázové struktury, která je základem tzv. seal-peel technologie pro snadno otevíratelné obaly. [31]

Jednou z důležitých vlastností materiálu je jeho relativně pomalá kinetika krystalizace, která umožňuje velmi dobré smáčení a přispívá ke kvalitnímu zpracování. Díky vysoké smykové citlivosti toku je navíc materiál dobře zpracovatelný i v méně kompatibilních matricích, například v termoplastických elastomerech, což dále rozšiřuje jeho využitelnost v polymerních směsích. [31]

6.2 Příprava vzorků k přirozenému stárnutí

Pro experimentální část této práce byly připraveny vzorky z polymerního materiálu PB 0110M. k lisování byla použita ocelová forma o rozměrech 150 mm × 150 mm × 3 mm. Na základě objemu formy a hustoty iPB-1 byla vypočtena potřebná navážka polymeru, která činila 65 g. Tato hmotnost byla přesně zvážena na analytických vahách.

Pro zajištění snadného oddělení vzorku od formy byly obě stykové plochy odděleny separační fólií. Následně byl polymer taven na ručním lisu při teplotě 160 °C po dobu 5 minut. Po uplynutí této doby byly vzorky ponechány k přirozenému ochlazení na laboratorní teplotu, aniž by bylo použito aktivní chlazení.

Po ochlazení byly lisované desky rozřezány na čtyři části, které byly následně vystaveny přirozenému povětrnostnímu stárnutí. Stárnutí probíhalo ve venkovním prostředí v časovém rozmezí od května 2022 do září 2024. Vzorky izotaktického polybutenu-1 byly během procesu přirozeného stárnutí umístěny ve svislé poloze, nechráněné proti

atmosférickým vlivům, tedy vystaveny přímému slunečnímu záření i dešťovým srážkám. Tato expozice probíhala ve venkovním prostředí po stanovenou dobu. Referenční vzorek byl uschován ve tmě při laboratorních podmínkách.

Pro sledování klimatických podmínek během stárnutí byl veden záznam průměrných měsíčních teplot ve Zlínském kraji, a to na základě údajů získaných z Českého hydrometeorologického ústavu (ČHMÚ), viz Tabulka 1.

Tabulka 1 Průměrné měsíční teploty během doby stárnutí pro zlínský kraj [32]

	2022	2023	2024
<i>Leden</i>	-	2,1 °C	-0,3 °C
<i>Únor</i>	-	0,7 °C	6,5 °C
<i>Březen</i>	-	4,9 °C	7,7 °C
<i>Duben</i>	-	6,8 °C	10,5 °C
<i>Květen</i>	14,3 °C	12,5 °C	15,3 °C
<i>Červen</i>	18,9 °C	17,3 °C	18,4 °C
<i>Červenec</i>	19,1 °C	19,9 °C	20,6 °C
<i>Srpen</i>	19,7 °C	19,0 °C	20,7 °C
<i>Září</i>	12,3 °C	17,0 °C	15,5 °C
<i>Říjen</i>	10,9 °C	11,9 °C	-
<i>Listopad</i>	4,8 °C	4,5 °C	-
<i>Prosinec</i>	0,5 °C	1,8 °C	-

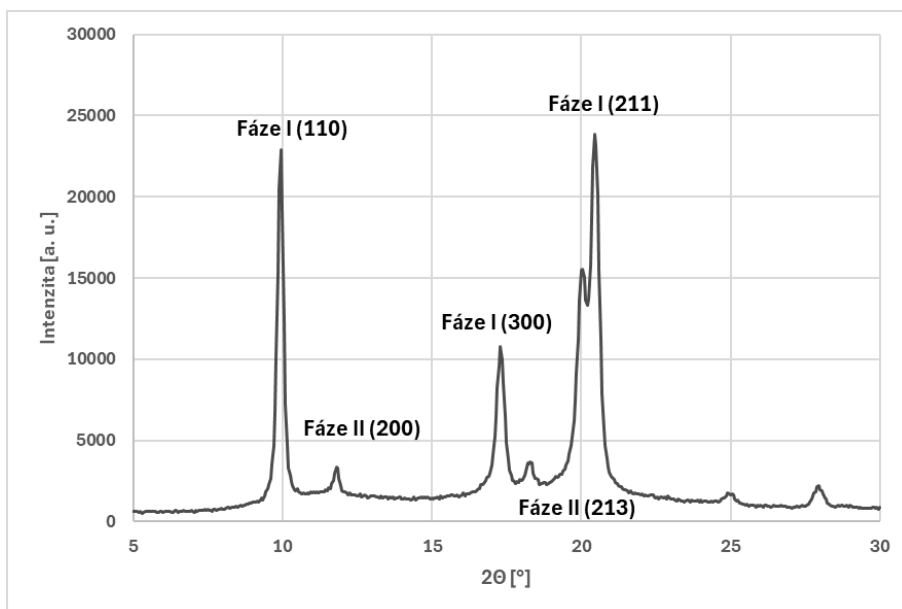
7 POUŽITÉ ANALYTICKÉ METODY

7.1 WAXS (Wide-Angle X-ray Scattering)

Analýza širokoúhlého rentgenového rozptylu (WAXS) byla provedena za účelem posouzení krystalinity a fázového složení isotaktického polybutenu-1. Měření byla realizována na zařízení XRDynamic 500 od společnosti Anton Paar (Rakousko). Jako zdroj rentgenového záření bylo použito CuK_α s niklovým filtrem a konfigurací Bragg-Brentano. Přístroj byl nastaven na napětí 50 kV a proud 50 mA.

Vzorky byly měřeny za pokojové teploty a atmosférického tlaku v rozsahu 2θ od 5° do 30° . První měření byla provedena ihned po odebrání vzorků, aby bylo možné určit celkový krystalový a amorfni podíl iPB-1, stejně jako zastoupení fáze I a fáze II. Další měření vzorků byla provedena po určitých dobách stárnutí.

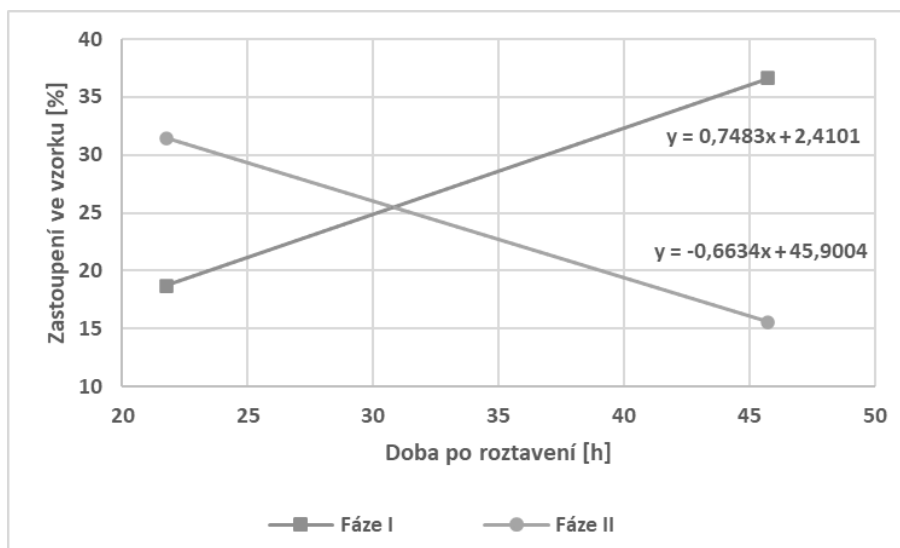
Vyhodnocení WAXS analýzy bylo založeno na výpočtu ploch pod křivkou (Obrázek 10), odpovídajících difrakčním píkům krystalických fází a amorfni pozadí. Při zpracování dat byly jednotlivé krystalické píky přiřazeny specificky ke krystalické fázi I a fázi II izotaktického polybutenu-1. Součet ploch těchto píků byl porovnáván s plochou amorfni složky za účelem kvantifikace míry krystalinity.



Obrázek 10 Záznam měření WAXS pro referenční vzorek s vyhodnocenými píky fází
(zdroj: vlastní)

Následně byly stárnuté vzorky přetaveny a ponechány ke krystalizaci. Po ztuhnutí byly opakovaně měřeny každý den po dobu jednoho týdne. Cílem bylo sledovat kinetiku fázové

transformace z fáze II na stabilnější fázi I. Na základě změn v intenzitách difrakčních maxim obou fází byl sestaven graf závislosti jejich podílů na čase. z tohoto grafu byl poté vypočten poločas fázové transformace, a to průsečíkem směrnic přímek pro fázi I a fázi II (Obrázek 11).



Obrázek 11 Grafické znázornění poločasu fázové transformace (zdroj: vlastní)

7.2 SAXS (Small-Angle X-ray Scattering)

Metoda SAXS (Small Angle X-ray Scattering) byla využita k určení tzv. dlouhé periody (LP), která popisuje vzdálenost mezi pravidelně se opakujícími strukturami v materiálu, typicky lamelami v semikrystalických polymerech. Měření byla provedena na zařízení po odebrání vzorků z různých stadií přirozeného stárnutí.

SAXS měření proběhlo na přístroji SAXSpace od společnosti Anton Paar (Rakousko). Jako zdroj záření bylo použito CuK_α rentgenové záření s nastaveným napětím 40 kV a proudem 50 mA. Kolimace paprsku byla řešena podle Kratkyho geometrie. Vzorky o rozměrech 10 mm × 10 mm byly umístěny do držáku a měřeny ve směru 2Θ v rozsahu od 5° do 30° , přičemž vzdálenost mezi vzorkem a detektorem činila 268,5 mm. Expoziční doba pro jeden vzorek byla nastavena na 5 minut.

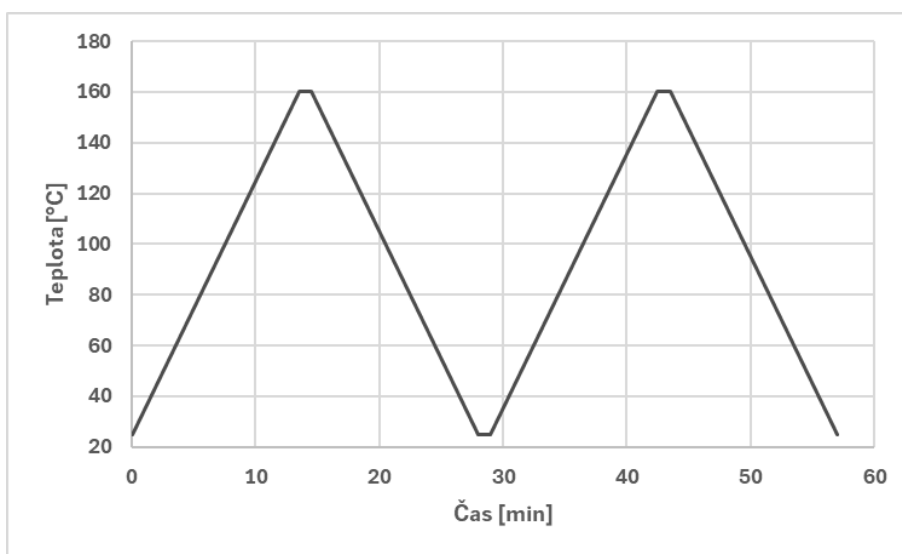
Dlouhá perioda (LP) byla vypočtena z pozice maximální intenzity rozptylového píku pomocí vztahu:

$$LP = \frac{2\pi}{q_{\max}} \quad (1)$$

kde $q_{\max}$ je hodnota rozptylového vektoru odpovídající nejvyšší intenzitě rozptylu.

7.3 DSC (Diferenciální skenovací kalorimetrie)

Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) byla použita ke sledování tepelného chování izotaktického polybutenu-1 (PB-1) v průběhu jeho přirozeného stárnutí. Před samotnou analýzou byly vzorky naváženy na analytických vahách KERN ABT 320-4M (KERN & SOHN GmbH, Německo). Hmotnost jednotlivých navážek se pohybovala v rozmezí 5–6 mg. Takto připravené vzorky byly umístěny do hliníkových mistichek, které byly po obvodu mechanicky uzavřeny lisováním. Samotná měření pak probíhala na přístroji Mettler Toledo DSC 3 (Switzerland) při atmosférickém tlaku. Vzorky byly zahřívány z teploty 25 °C do 160 °C rychlostí 10 °C za minutu (Obrázek 12). Cílem prvního ohřevu bylo odstranění tepelné historie polymeru, přičemž po dosažení 160 °C byla tato teplota udržována po dobu 1 minuty. Po následném ochlazení, a opětovném minutovém čekání na 25 °C, proběhl druhý ohřev, ze kterého byla vyhodnocena teplota tání reorganizované krystalické struktury izotaktického polybutenu-1.



Obrázek 12 Graf teplotního profilu pro DSC analýzu (*zdroj: vlastní*)

Získaná data z termické analýzy byla vyhodnocena integrační metodou pomocí softwaru STARe. Sledovanými parametry byla teplota tání při prvním ohřevu ($T_m I.$), teplota krystalizace během ochlazování (T_c) a teplota tání při druhém ohřevu ($T_m II.$).

7.4 FTIR

K detekci chemických změn v izotaktickém polybutenu-1 (iPB-1) v důsledku stárnutí byla využita Fourierova transformovaná infračervená spektroskopie (FTIR). Měření bylo prováděno na zařízení FTIR spektrometr Alpha II (Bruker, USA).

Vzorky po různě dlouhé době stárnutí byly analyzovány za laboratorní teploty v rozsahu vlnových čísel $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$. Pro každé měření bylo pořízeno 64 skenů, přičemž naměřená spektra byla normalizována vzhledem k tloušťce vzorku.

Vyhodnocení naměřených dat bylo realizováno pomocí softwaru OPUS. Spektra jednotlivých vzorků byla vzájemně porovnávána s cílem identifikovat chemické změny probíhající v izotaktickém polybutenu-1 vlivem přirozeného stárnutí.

7.5 Shore D tvrdost

Tvrdost vzorků izotaktického polybutenu-1 byla stanovena pomocí digitálního tvrdoměru Bareiss (Německo) v souladu s normou ISO 868 pro tvrdost podle stupnice Shore D. k měření byl použit indentor s kuželovitým hrotem o úhlu 30° a špičce o poloměru $R = 0,1\text{ mm}$. Zatěžovací síla během měření činila 5 kg, jak stanovuje příslušná norma.

Jelikož minimální požadovaná tloušťka vzorku pro správné měření je 6 mm, byly původní vzorky o tloušťce 3 mm rozříznuty a navrstveny na sebe, čímž se dosáhlo potřebné tloušťky – tento postup je normou povolen.

Měření probíhalo za laboratorních podmínek, tj. při pokojové teplotě a atmosférickém tlaku. Každý vzorek byl změřen 10krát, přičemž výsledky byly zpracovány v softwaru Microsoft Excel, kde byly následně vypočteny aritmetické průměry tvrdostí vzorků v různých stádiích stárnutí a byl vytvořen graf závislosti tvrdosti na době stárnutí.

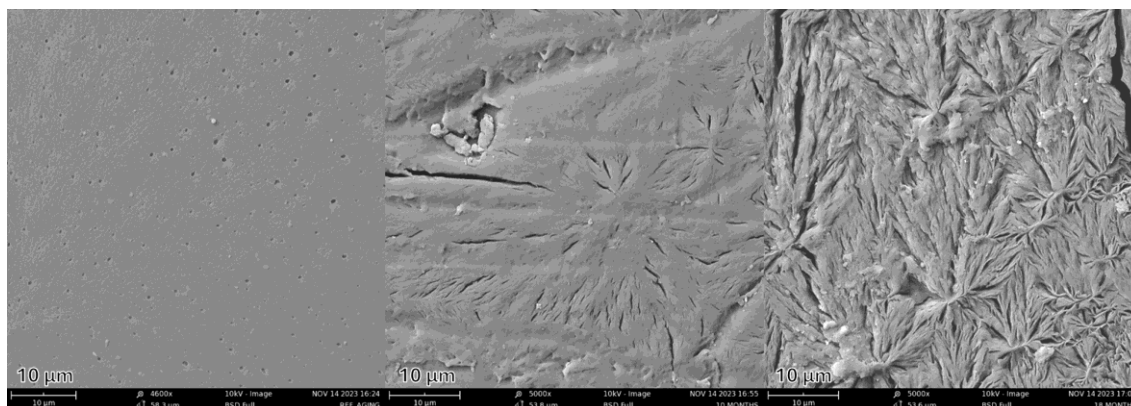
Z důvodu vysoké křehkosti stárnoucího materiálu bylo měření ukončeno po 18. měsíci stárnutí. U starších vzorků došlo při vtláčování hrotu přístroje k jejich roztříštění, a proto již nebylo možné získat relevantní hodnoty tvrdosti. Tato skutečnost naznačuje výrazné zhoršení mechanické integrity materiálu v důsledku degradace struktury polymeru.

7.6 SEM

SEM analýza, provedená pomocí stolního skenovacího elektronového mikroskopu Phenom XL (Nizozemsko), umožnila detailní pozorování povrchové morfologie izotaktického polybutenu-1 v různých stádiích přirozeného stárnutí. k analýze byly využity vzorky o stáří: referenční (nestárnutý), 10měsíční a 18měsíční, které byly snímány při zvětšeních $295\times$, $5000\times$ a $22\,500\times$.

Před samotným snímkováním byly vzorky o rozměrech $10\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ selektivně naleptány po dobu 1–10 minut v 1 hmotn. % roztoku KMnO_4 v 85 hmotn. % kyselině

fosforečné, aby se zvýraznila jejich morfologie. Teprve následně byl povrch připraven pro pozlacení (shadowing), nezbytné pro SEM analýzu. [33]



Obrázek 13 Záznamy SEM, zleva doprava: referenční vzorek, deseti měsíční vzorek, osmnácti měsíční vzorek (*zdroj: vlastní*)

7.7 DMA

Dynamicko-mechanická analýza (DMA) byla původně zamýšlena jako součást komplexní charakterizace mechanických vlastností stárnutých vzorků izotaktického polybutenu-1. k tomuto účelu měl být využit přístroj DMA 1 od společnosti Mettler Toledo (Švýcarsko) v režimu třibodového ohybu. v průběhu přípravy se však ukázalo, že materiál po stárnutí vykazuje výraznou křehkost, což znemožnilo výrobu odpovídajících testovacích těles. Pokusy o vysekávání zkušebních tělísek vedly opakovaně k mechanickému poškození nebo úplnému zlomení vzorků. Alternativní metoda přípravy vzorků pomocí laserového řezání sice umožnila vytvářet přesnější tvary, ale současně docházelo k natavení okrajů materiálu. Tato tepelná úprava by vedla k výraznému ovlivnění výsledků během DMA analýzy, konkrétně k velkým výkyvům v naměřených datech a tím i ke značné nepřesnosti měření. Kromě toho nebylo možné ze stárnutých vzorků připravit dostatečné množství testovacích těles, které by umožnily provést analýzu s přijatelnou statistickou relevancí. z těchto důvodů bylo nakonec od DMA analýzy upuštěno.

7.8 Ohybová zkouška

Ohybová zkouška byla původně plánována jako součást mechanického testování vzorků izotaktického polybutenu-1. Pro tuto analýzu byl použit univerzální zkušební stroj Galdabini QUASAR 25 (Itálie), přičemž vzorky měly být zatěžovány v třibodovém ohybu rychlostí 2 mm za minutu. v průběhu přípravy testovacích tělísek však nastaly zásadní problémy, které vedly k úplnému upuštění od tohoto typu zkoušky. Jedním z hlavních důvodů bylo, že se

vzorky vlivem stárnutí staly extrémně křehkými, a proto se při vysekávání drolily, lámaly nebo se rozpadaly. Další komplikací představovalo řezání laserem, které sice umožnilo přesnější tvarování, ale zároveň docházelo k natavení okrajů vzorků. To mohlo způsobit lokální změny ve struktuře polymeru, čímž by došlo k narušení objektivitu výsledků měření. Vzhledem k těmto překážkám nebylo možné připravit dostatečný počet vzorků odpovídající požadovaným rozměrům a kvalitativním parametrům, což by znemožnilo provedení statisticky relevantní analýzy.

Navzdory výše uvedeným problémům byl proveden alespoň jeden zkušební ohybový test na vzorku o rozměrech 50 mm × 10 mm. I tento pokus však potvrdil předpokládanou nevhodnost materiálu pro tuto metodu testování, neboť došlo ke zlomení vzorku již po 3 sekundách při zatížení 4 N. Tato skutečnost jen podtrhla vysokou křehkost materiálu po stárnutí a potvrdila, že ohybová zkouška není pro tento soubor vzorků proveditelná.

8 VÝSLEDKY A DISKUZE

8.1 WAXS

8.1.1 Analýza stárnutých vzorků

Tabulka 2 zachycuje vývoj amorfního a krystalického podílu, stejně jako zastoupení fází I a II ve vzorcích izotaktického polybutenu-1 během jejich přirozeného stárnutí v exteriéru po dobu 26 měsíců. Jiné krystalické fáze nebyly ve vzorcích detekovány.

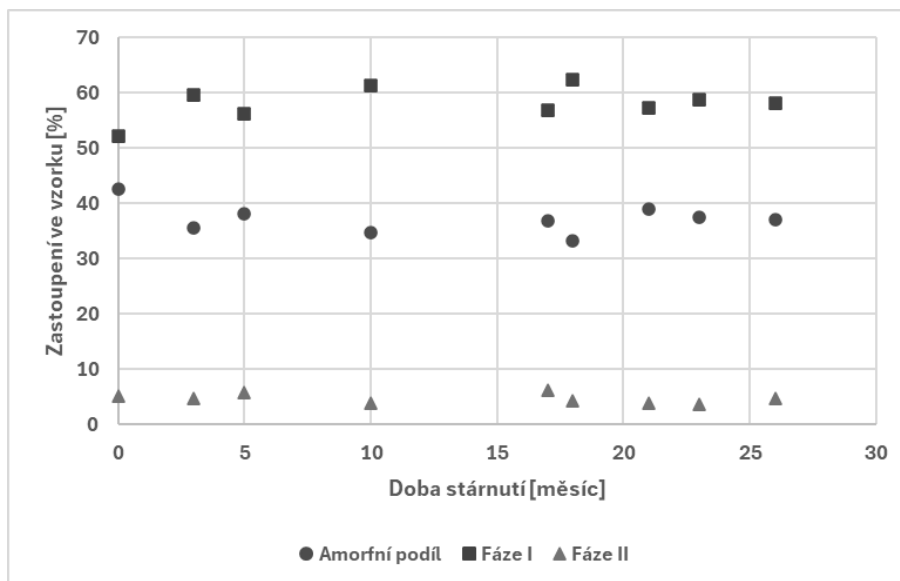
Tabulka 2 Zastoupení krystalového a amorfního podílu a podílu fáze I a II ve vzorku

<i>Doba stárnutí [měsíc]</i>	<i>Amorfní podíl po stárnutí [%]</i>	<i>Krystalinita po stárnutí [%]</i>	<i>Podíl fáze I. po stárnutí [%]</i>	<i>Podíl fáze II. po stárnutí [%]</i>
0	42,7	57,3	52,1	5,2
3	35,6	64,4	59,7	4,7
5	38,1	61,9	56,2	5,8
10	34,7	65,3	61,3	3,9
17	36,9	63,1	56,9	6,2
18	33,2	66,8	62,4	4,4
21	38,9	61,1	57,3	3,8
23	37,5	62,5	58,8	3,7
26	37,1	62,9	58,2	4,7

(zdroj: vlastní)

Na počátku stárnutí vykazuje vzorek krystalinitu 57,3 %, přičemž podíl fáze I činí 52,1 % a fáze II 5,2 %. Během prvních tří měsíců dochází k nárůstu krystalinity na 64,4 %, což lze přičíst probíhající postkrystalizaci materiálu za podmínek okolního prostředí. Tato tendence pokračuje i nadále, přičemž maximální krystalinity je dosaženo po 18 měsících (66,8 %). Poté dochází k mírnému poklesu, nicméně krystalinita zůstává vyšší než na začátku stárnutí, viz Obrázek 14.

Z hlediska fázového složení je patrný nárůst podílu fáze I, který svědčí o postupné transformaci metastabilní fáze II na stabilnější fázi I. z počátečních 52,1 % fáze I se tento podíl zvyšuje na hodnoty kolem 58–62 % v průběhu celého stárnutí. Nejvyššího zastoupení fáze I bylo dosaženo po 18 měsících (62,4 %). Naopak podíl fáze II zůstává nízký a kolísá v rozmezí 3,7–6,2 %, přičemž celkově lze sledovat mírný klesající trend, viz Obrázek 14.



Obrázek 14 Graf závislosti zastoupení formy ve vzorku na délce stárnutí (*zdroj: vlastní*)

Zaznamenané výsledky potvrzují, že během přirozeného stárnutí dochází nejen ke zvýšení stupně krystalinity, ale i k fázové transformaci mezi polymorfními strukturami izotaktického polybutenu-1. Tento proces je pravděpodobně řízen teplotními cykly okolního prostředí a pomalou morfologickou změnou polymerních řetězců v pevném stavu.

8.1.2 Analýza stárnutých vzorků po druhém roztavení

Poločas fázové transformace byl sledován po stárnutí a následném roztavení a ztuhnutí vzorků izotaktického polybutenu-1, přičemž se každý vzorek měřil po dobu jednoho týdne s periodou jednoho dne. z vytvořených grafů závislosti obsahu fází I a II na čase byl poločas určen průsečíkem směrnic lineárního nárůstu fáze I a poklesu fáze II.

Z dat uvedených v Tabulka 3 je patrné, že poločas fázové transformace není konstantní, ale kolísá v závislosti na délce předchozí expozice vzorku přirozenému stárnutí. Nejnižší poločas fázové transformace byl zaznamenán u referenčního vzorku (0 měsíců) a činil 30,8 h, což ukazuje na rychlejší transformaci metastabilní fáze II na stabilnější fázi I v čerstvém materiálu.

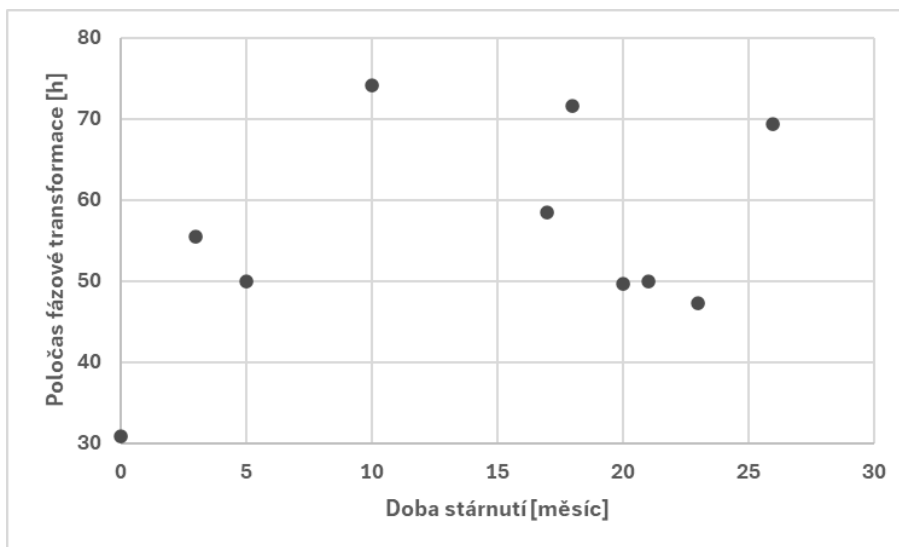
Tabulka 3 Zastoupení krystalických fází I a II ve vzorku 1) první dva podíly měřeny po přetavení a následném ztuhnutí vzorků 2) druhé dva podíly měřeny týden od přetavení

<i>Čas stárnutí [měsíc]</i>	<i>Podíl fáze I. po tavení [%]</i>	<i>Podíl fáze II. po tavení [%]</i>	<i>Poločas fázové transformace [h]</i>	<i>Podíl fáze I. týden po tavení [%]</i>	<i>Podíl fáze II. týden po tavení [%]</i>
0	2,5	44,7	30,8	36,6	15,6
3	1,1	43,2	55,4	34,4	18
5	1	44,6	49,9	35,9	14,8
10	0,5	45	74,2	22,9	26,4
17	0,8	43,7	58,4	31	19,5
18	0,3	41,9	71,6	24	25,1
20	1	38,2	49,6	35,1	11,9
21	0,9	51,9	50	35	8,7
23	0,8	52,5	47,3	35,9	7,2
26	1	46,5	69,4	25,8	19,7

(zdroj: vlastní)

Se stárnutím materiálu dochází k postupnému prodlužování poločasu transformace, např. po 10 měsících vzorek dosahuje maxima 74,2 h, viz Obrázek 15, což svědčí o poklesu kinetické pohyblivosti řetězců v důsledku částečné restrukturalizace materiálu během stárnutí. Vyšší krystalinita, stárnutí nebo restrukturalizace pravděpodobně způsobují ztížení reorganizace segmentů molekulárních řetězců nutné pro transformaci fází.

Zajímavostí je relativní pokles poločasu u vzorků po 20 až 23 měsících stárnutí (např. 47,3 h u 23 měsíců), což může souviset s lokální rekrytalizací nebo degradací polymerních řetězců, která může zvýšit lokální volný objem a tím usnadnit pohyb řetězců. Následně ale opět dochází ke zvýšení hodnoty poločasu fázové transformace na 69,4 h po 26 měsících, viz Obrázek 15, což ukazuje na pokračující zpomalování fázové transformace II - I.

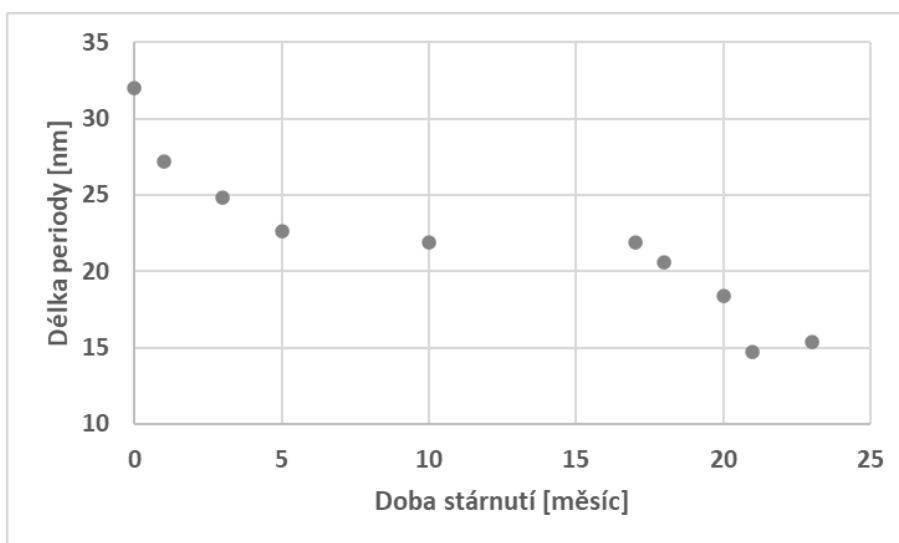


Obrázek 15 Graf závislosti poločasu fázové transformace na době stárnutí (*zdroj: vlastní*)

Celkově lze říct, že přirozené stárnutí ovlivňuje kinetiku fázové transformace PB-1, přičemž materiál časem vykazuje tendenci ke zpomalení transformace fáze II na fázi I v důsledku restrukturalizace a změn v morfologii materiálu.

8.2 SAXS

Z grafu závislosti délky periody na době stárnutí (Obrázek 16) lze pozorovat, že u referenčního, nestárnutého, vzorku činila délka periody 32 nm, zatímco po 23 měsících přirozeného stárnutí poklesla až na 15,4 nm, což představuje snížení o více než 50 %. Tento trend ukazuje na postupnou reorganizaci lamelární morfologie, pravděpodobně v důsledku rekrytalizace a vnitřní relaxace polymerních řetězců.



Obrázek 16 Graf závislost délky periody na době stárnutí (*zdroj: vlastní*)

Z počátku, 0–5 měsíců, dochází k prudkému poklesu délky periody z 32 na 22,6 nm. Následuje období relativní stagnace mezi 10. a 18. měsícem, kdy se délka periody pohybuje okolo 21,9–20,6 nm, viz Obrázek 16. Tato fáze může být ovlivněna nižší intenzitou UV záření během zimních měsíců, kdy je sluneční svit omezený a fotodegradační procesy probíhají pomaleji. Omezená energie z okolního prostředí může zpomalit restrukturalizaci polymerních segmentů.

Po 20. měsíci, tj. zhruba v období jara a léta, dochází k opětovnému poklesu délky periody až na hodnoty 14,7–15,4 nm, viz Obrázek 16, což souvisí s intenzivnějším UV zářením a vyššími teplotami, které urychlují fyzikální změny v izotaktickém polybutenu-1. Tento pokles může být také výsledkem přeměny fáze II na fázi I a pokračující redukce amorfních oblastí mezi krystalickými lamelami.

Celkově výsledky ukazují, že délka periody v lamelární struktuře izotaktického polybutenu-1 výrazně závisí na době a podmínkách stárnutí. Vliv ročního období a klimatických faktorů, zejména intenzita UV záření, hraje nezanedbatelnou roli při rychlosti těchto změn.

8.3 DSC

Teplota tání fáze I izotaktického polybutenu-1 při prvním ohřevu se pohybovala v rozmezí od 126,22 °C do 130,55 °C (Tabulka 4). Nejvyšší hodnoty byly pozorovány u čerstvých a krátce stárnutých vzorků (0 až 3 měsíce), což ukazuje na vyšší tepelnou stabilitu a minimální narušení krystalické struktury. Postupem času dochází k mírnému poklesu této hodnoty, což může být způsobeno snížením dokonalosti krystalických oblastí nebo změnami ve fázi I.

Tabulka 4 Výsledné hodnoty $T_m I.$, T_c , a $T_m II.$ DSC analýzy

<i>Čas stárnutí [měsíc]</i>	<i>Teplota tání I. [°C]</i>	<i>Teplota krystalizace [°C]</i>	<i>Teplota tání II. [°C]</i>
0	129,92	71	120,63
2	130,55	61,68	110,72
3	130,3	61,75	110,7
5	127,2	61,85	110,2
10	129,7	59,15	106,65
17	126,5	62,05	109,5
18	129,1	64,32	104,35
20	126,22	54,49	101,4
26	127,32	57,49	104,05

(zdroj: vlastní)

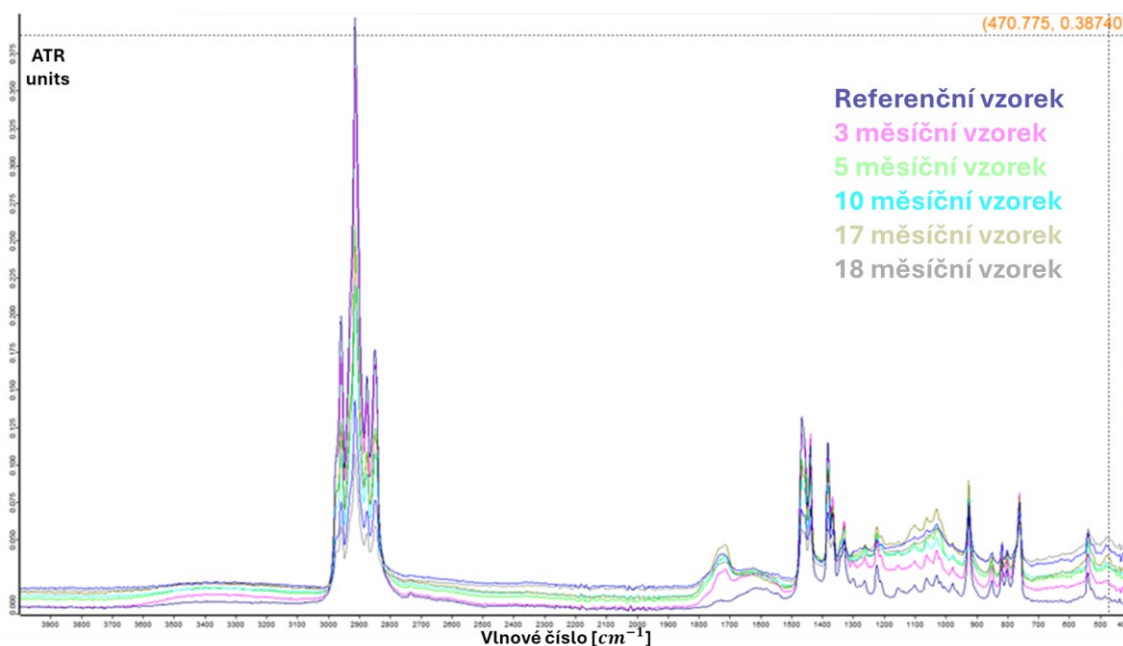
Teplota krystalizace postupně klesala z původních 71 °C (0 měsíců) až na 54,49 °C (20 měsíců), viz Tabulka 4. Tento pokles ukazuje na zhoršující se schopnost polymeru spontánně krystalizovat během ochlazení. Vysvětlením může být omezení pohyblivosti segmentů polymerních řetězců, zvýšený podíl amorfni fáze nebo narušení struktury makromolekulárního řetězce v důsledku oxidace a dalších degradačních procesů.

Teplota tání při druhém ohřevu, která reflektuje nově vytvořenou morfologii polymeru po odstranění tepelné historie, postupně klesala ze 120,63 °C (0 měsíců) na 104,05 °C (26 měsíců), viz Tabulka 4. Tento vývoj potvrzuje, že polymer po stárnutí krystalizuje do méně stabilních a méně perfektních struktur.

Celkově lze konstatovat, že přirozené stárnutí izotaktického polybutenu-1 má znatelný vliv na jeho tepelnou charakteristiku. Dochází ke snížení teploty krystalizace, která naznačuje zhoršenou schopnost polymeru krystalizovat, a zároveň k poklesu teploty tání při druhém ohřevu, což značí tvorbu méně stabilních krystalických forem. Teplota tání při prvním ohřevu zůstává v prvních měsících relativně stabilní, ale s delší dobou expozice dochází k jejímu mírnému snižování. Tyto změny odpovídají typickému vývoji vlastností u degradujících semikrystalických polymerů, u nichž dochází ke změnám v morfologii v důsledku působení UV záření, teplotních výkyvů a oxidace. [34][18]

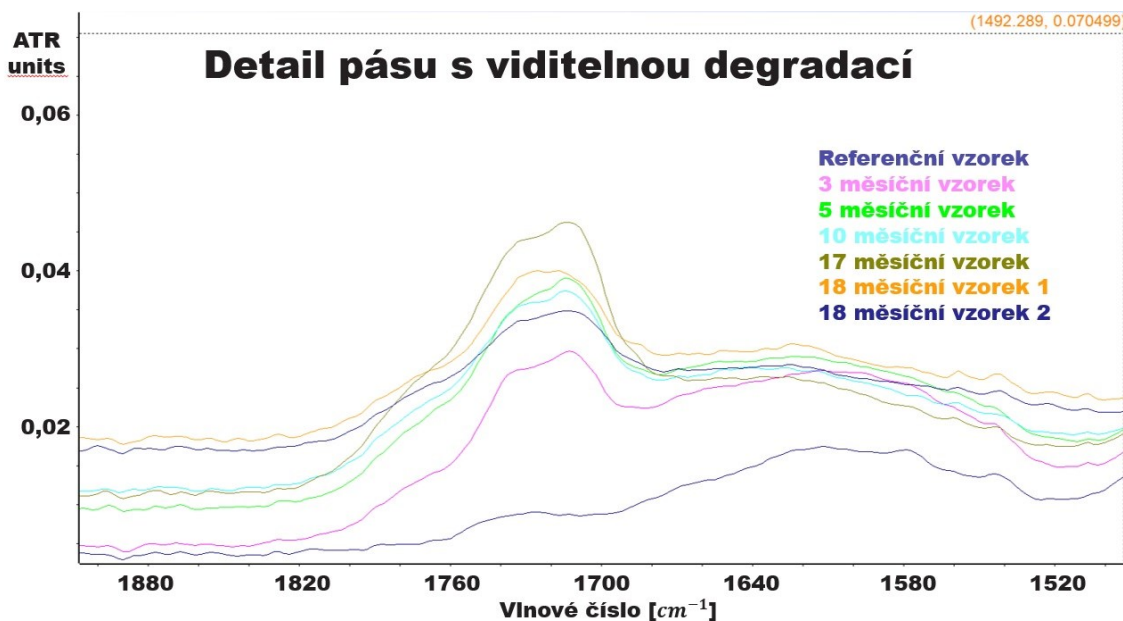
8.4 FTIR

Z celkového průběhu spekter (Obrázek 17) je patrné, že nejvýraznější změny nastávají v oblasti mezi 1820 cm^{-1} a 1520 cm^{-1} . Tato oblast je významná pro sledování oxidačních produktů vznikajících během stárnutí polymeru. Detailní zobrazení této oblasti (Obrázek 18) ukazuje, že referenční vzorek má v uvedeném rozsahu nižší absorpenci než všechny stárnuté vzorky, což značí, že v referenčním vzorku nejsou přítomny oxidační produkty ve stejné míře jako u vzorků vystavených venkovnímu stárnutí.



Obrázek 17 Graf výsledků měření FTIR (*zdroj: vlastní*)

Nejvýraznější nárůst absorpance je viditelný v oblasti kolem $1760\text{--}1700\text{ cm}^{-1}$, která odpovídá karbonylovým skupinám, konkrétně dvojným vazbám $\text{C}=\text{O}$. Jejich přítomnost svědčí o oxidačních procesech, které v materiálu probíhají, typicky vlivem působení UV záření, kyslíku a vlhkosti. Další patrná změna je zaznamenána v oblasti $1670\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$, která se obvykle přiřazuje dvojným vazbám mezi uhlíky ($\text{C}=\text{C}$), jež mohou vznikat v důsledku řetězcových štěpení a tvorby nenasycených struktur při degradaci. [35]

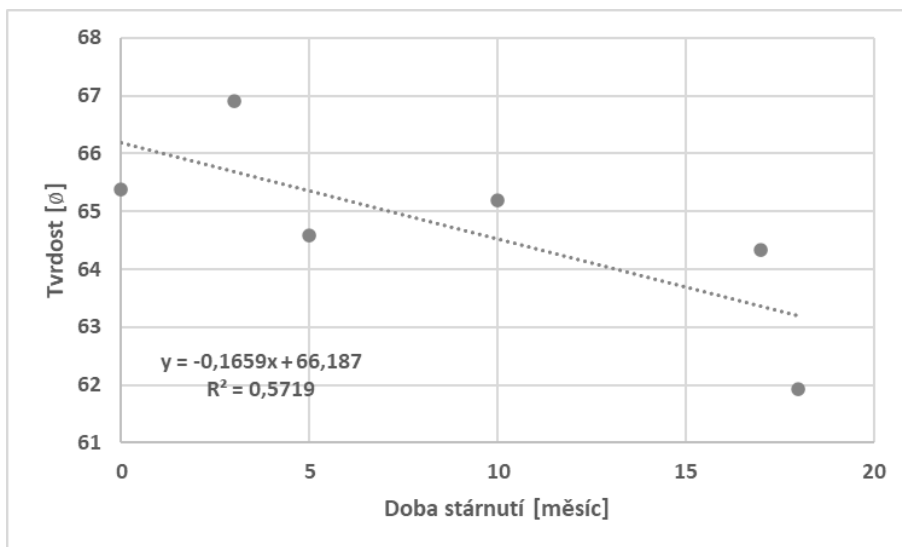


Obrázek 18 Detail pásu s viditelnou degradací (zdroj: vlastní)

Celkově lze z FTIR analýzy usuzovat, že během přirozeného stárnutí izotaktického polybutenu-1 dochází k oxidaci materiálu, která se projevuje zvýšenou tvorbou karbonylových a nenasycených skupin. Tyto změny jsou v souladu s očekávaným degradačním chováním polyolefinů vystavených UV záření a atmosférickému kyslíku. [36]

8.5 Shore D

Výsledky ukazují, že se tvrdost vzorků izotaktického polybutenu-1 v prvních měsících stárnutí mění jen mírně, viz Obrázek 19. Na počátku (0 měsíců) byla průměrná tvrdost 65,38. Nejvyšší hodnota byla zaznamenána po třech měsících stárnutí (66,9), což může naznačovat dočasné zvýšení uspořádanosti nebo hustoty struktury polymeru vlivem restrukturalizace krystalických oblastí. Po tomto bodu však tvrdost postupně klesá, a to až na hodnotu 61,92 po 18 měsících.

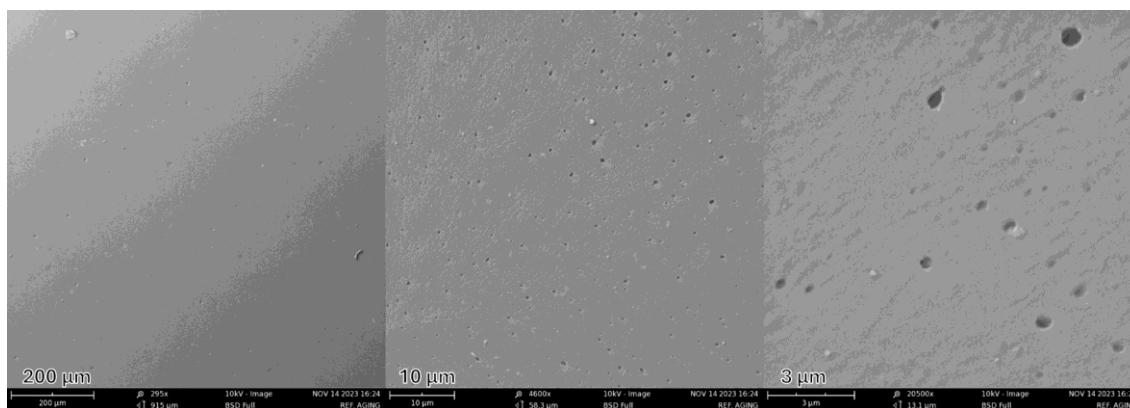


Obrázek 19 Graf závislosti tvrdosti na době stárnutí (*zdroj: vlastní*)

Celkově výsledky měření tvrdosti metodou Shore D ukazují na postupné ztrácení mechanické pevnosti izotaktického polybutenu-1 při dlouhodobém vystavení přirozenému stárnutí. Nejenže tvrdost klesá, ale křehkost vzorků v pozdějších fázích dosahuje úrovně, která znemožňuje další testování, což svědčí o pokročilé degradaci materiálu.

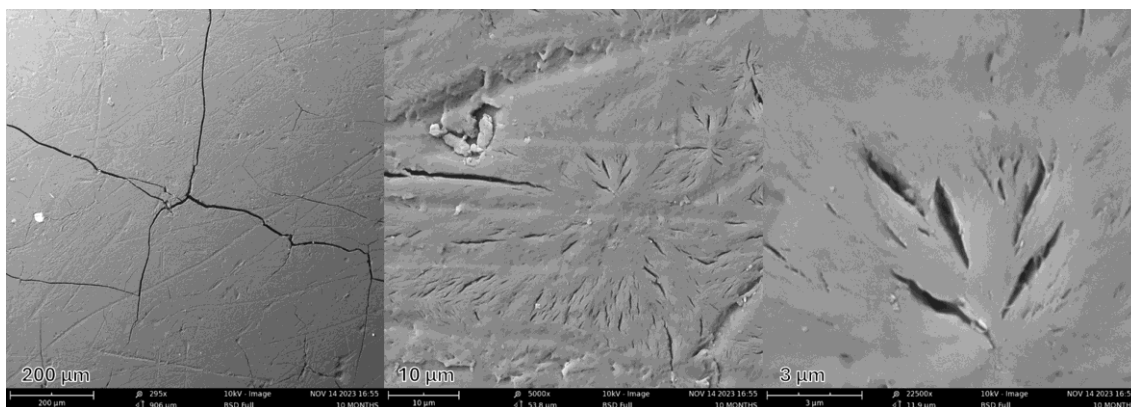
8.6 SEM

Povrchová struktura referenčního vzorku vykazuje typické znaky nedegenerovaného polymeru (Obrázek 20). Při všech použitých zvětšeních je patrná hladká a kompaktní morfologie s minimem defektů. Ojedinele lze pozorovat drobné porézní struktury, které však nejsou nijak rozsáhlé ani výrazné, což svědčí o dobrém stavu materiálu bez známek degradace.



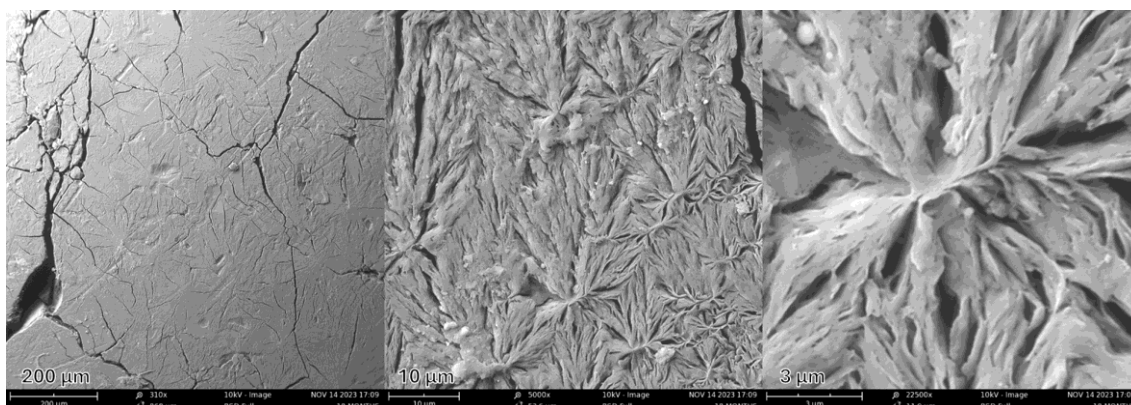
Obrázek 20 Záznamy ze SEM pro referenční vzorek s přiblížením 295×, 4600× a 20500× (*zdroj: vlastní*)

Po deseti měsících přirozeného venkovního stárnutí se na povrchu polymeru objevují znatelné změny (Obrázek 21). Struktura je viditelně poškozená, narušena a dochází k výskytu mikrotrhlin, povrchových defektů a erozních struktur. Tato morfologická poškození jsou důsledkem působení okolních podmínek, především UV záření a kyslíku, které vedou k degradaci polymerního řetězce.



Obrázek 21 Záznamy ze SEM pro deseti měsíční vzorek s přiblížením 295 $\times$, 5000 $\times$ a 22500 $\times$ (zdroj: vlastní)

U nejstaršího vzorku, stárnutého po dobu 18 měsíců, jsou změny ještě výraznější (Obrázek 22). Povrch vykazuje jasně patrnou krystalickou strukturu. Tato výrazná krystalinitní morfologie je výsledkem dlouhodobé expozice vlivům prostředí, kdy dochází ke sekundární reorganizaci amorfních oblastí na uspořádanější, energeticky stabilnější krystalické fáze. Tento jev často doprovází degradaci polyolefinů, kdy amorfní části polymeru podléhají destrukci, zatímco zbylé řetězce mohou rekrytalizovat. [34]



Obrázek 22 Záznamy ze SEM pro osmnácti měsíční vzorek s přiblížením 310 $\times$, 5000 $\times$ a 22500 $\times$ (zdroj: vlastní)

U všech vzorků izotaktického polybutenu-1 bylo selektivní leptání před SEM analýzou prováděno za identických podmínek, tedy stejnou dobu a ve stejné koncentraci leptacího

činidla. Přesto však došlo k rozdílnému stupni odleptání mezi jednotlivými vzorky v závislosti na jejich stáří. Tento jev lze přičíst změnám v mikrostruktuře polymeru způsobeným přirozeným stárnutím.

Vzorky s delší dobou stárnutí vykazovaly vyšší míru odleptání amorfních oblastí, což nasvědčuje jejich vyšší náchylnosti k chemickému rozrušení leptadlem. Tento rozdíl může být způsoben buď částečnou degradací polymerního řetězce v amorfních zónách, nebo poklesem jejich soudržnosti a stability v důsledku dlouhodobé expozice povětrnostním podmínkám.

SEM analýza potvrdila zhoršující se povrchový stav izotaktického polybutenu-1 v důsledku přirozeného stárnutí. Zatímco referenční vzorek je téměř beze změn, 10měsíční vzorek ukazuje počáteční fáze degradace a 18měsíční vzorek projevuje již pokročilé strukturální změny a výraznou viditelnost krystalických oblastí.

8.7 Mechanické vlastnosti (DMA a ohybová zkouška)

Dynamicko-mechanická analýza (DMA) a ohybová zkouška byly původně plánovány jako součást komplexní mechanické charakterizace izotaktického polybutenu-1 (iPB-1) po přirozeném stárnutí. Avšak během přípravy vzorků se opakovaně projevila výrazná křehkost materiálu, která znemožnila provedení těchto testů standardními metodami.

Výsledky jednoznačně ukazují, že dlouhodobé přirozené stárnutí vedlo u izotaktického polybutenu-1 k významné ztrátě mechanické integrity. Materiál vykazoval vysokou křehkost, která zásadním způsobem omezila možnosti jeho testování běžnými mechanickými metodami.

ZÁVĚR

Cílem této bakalářské práce bylo zhodnotit vliv přirozeného venkovního stárnutí na strukturu izotaktického polybutenu-1 (iPB-1) s důrazem na změny fyzikálně-chemických a mechanických vlastností v závislosti na době expozice reálným povětrnostním podmínkám.

Vzorky byly vystaveny atmosférickému stárnutí po dobu až 26 měsíců a v pravidelných intervalech analyzovány pomocí metod WAXS, SAXS, DSC, FTIR, Shore D a SEM.

WAXS analýza ukázala postupný nárůst celkové krystalinity z původních 57,3 % na přibližně 66,8 %. Dále došlo k zvýšení podílu stabilní krystalické fáze I a mírnému kolísání zastoupení metastabilní fáze II, což potvrzuje probíhající fázovou transformaci z fáze II na termodynamicky stabilní fázi I. Hodnota poločasu fázové transformace po přetavení a ztuhnutí se v průběhu stárnutí proměňovala, s maximem okolo 74,2 hodin, což naznačuje zpomalení transformace u některých vzorků s delší expozicí.

SAXS analýza prokázala výrazné zkrácení délky periody (long period) z původních 32 nm až na přibližně 14–15 nm u nejdéle stárnutých vzorků, což svědčí o zahušťování lamelární struktury v důsledku restrukturalizace krystalických oblastí během stárnutí.

DSC měření prokázalo pokles druhé teploty tání a teploty krystalizace v závislosti na době stárnutí, což může být důsledkem degradace polymerních řetězců a snížení molární hmotnosti. Teplota tání při prvním ohřevu postupem času mírně klesá, mezi referenčním a nejdéle stárnutým vzorkem je rozdíl teplot 2,6 °C, což může být způsobeno snížením dokonalosti krystalických oblastí nebo změnami ve fázi I.

FTIR spektroskopie odhalila přítomnost oxidačních produktů, konkrétně karbonylových a dvojných vazeb, zejména v oblasti 1760–1600 cm⁻¹, přičemž jejich intenzita byla vyšší u stárnutých vzorků. To potvrzuje chemickou degradaci polymeru vlivem UV záření a kyslíku.

SEM analýza ukázala výrazné změny povrchové morfologie. Zatímco referenční vzorek měl hladký povrch, vzorky stárnuté 10 a 18 měsíců vykazovaly narušenou a krystalizovanou strukturu s projevy degradace a reorganizace krystalických oblastí.

Shore D tvrdost se mírně snížila z původních 65,38 na 61,92 u 18měsíčního vzorku, což poukazuje na sníženou mechanickou odolnost a zvýšenou křehkost materiálu v důsledku degradace.

Ohybová zkouška i DMA analýza se nakonec neuskutečnily z důvodu vysoké křehkosti a nemožnosti připravit vhodná zkušební tělesa bez jejich poškození. I přesto tyto výsledky nepřímým způsobem potvrzují významné zhoršení mechanických vlastností vlivem stárnutí.

Celkově lze konstatovat, že přirozené stárnutí má zásadní vliv na strukturu iPB-1, projevující se nárůstem krystalinity, transformací krystalických fází, degradací chemické struktury a snížením mechanické integrity. Tyto změny je důležité zohlednit při návrhu aplikací tohoto polymeru, zejména pokud bude vystaven venkovnímu prostředí po delší dobu.

Výsledky této práce jsou ve shodě s předchozími studiemi. FTIR analýza potvrdila oxidaci polymeru, i když s menší intenzitou kvůli nižší expozici UV záření při přirozeném stárnutí. DSC analýza ukázala pokles teplot tání i krystalizace, což odpovídá degradaci řetězců. Rovněž byla zaznamenána zpomalená, ale probíhající fázová transformace z fáze II na stabilní fázi I, což potvrzuje podobné degradační mechanismy jako při urychleném UV stárnutí. [37][38]

Při navazujícím výzkumu přirozeného stárnutí izotaktického polybutenu-1 by bylo vhodné ověřit pohyblivost polymerních segmentů pomocí dielektrické relaxační spektroskopie (DRS), která by mohla poskytnout detailnější informace o dynamice řetězců v průběhu stárnutí a doplnit tak poznatky získané z termických a strukturních analýz.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] SUBRAMANIAN, M. N. *Basics of Polymer Chemistry*. River Publishers, 2017. ISBN 9788793519015.
- [2] BRAZEL, C. S. a ROSEN, S. L. *Fundamental principles of polymeric materials*. Third edition. Hoboken: Wiley, [2012]. ISBN 978-0-470-50542-7.
- [3] *Struktura polymerů a její vliv na vlastnosti*. Online. Elektronická knihovna s multimediálními knihami. 2011. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/03.html>. [cit. 2025-05-01].
- [4] *Copolymer - Wikipedia*. Online. In: Wikipedia: the free encyclopedia. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Copolymer>. [cit. 2025-05-01].
- [5] MIRI, M. J.; PRITCHARD, B. P. a CHENG, H. N. A versatile approach for modeling and simulating the tacticity of polymers. Online. *Journal of Molecular Modeling*. 2011, roč. 17, č. 7, s. 1767-1780. ISSN 1610-2940. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00894-010-0880-8>. [cit. 2025-04-29].
- [6] HAGEN, H.; BOERSMA, J. a VAN KOTEN, G. Homogeneous vanadium-based catalysts for the Ziegler–Natta polymerization of α -olefins. Online. *Chem. Soc. Rev.* 2002, roč. 31, č. 6, s. 357-364. ISSN 0306-0012. Dostupné z: <https://doi.org/10.1039/B205238E>. [cit. 2025-05-01].
- [7] *Polybutene-1 | LyondellBasell*. Online. LYB Lyondell Basell. Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/en/products-technology/polymers/resin-type/polybutene-1/>. [cit. 2025-05-01].
- [8] *Polybutene-1 (PB-1)*. Online. British Plastics Federation - BPF. Dostupné z: <https://www.bpf.co.uk/plastipedia/polymers/Polybutene1.aspx>. [cit. 2025-04-29].
- [9] *Polybutylene - Wikipedia*. Online. In: Wikipedia: the free encyclopedia. San Francisco (CA): Wikimedia Foundation, 2001-. Dostupné z: <https://en.wikipedia.org/wiki/Polybutylene>. [cit. 2025-05-01].
- [10] POSCH, W. Polyolefins. Online. *Applied Plastics Engineering Handbook*. 2011, s. 23-48. ISBN 9781437735147. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-3514-7.10003-0>. [cit. 2025-05-01].
- [11] *Polybutene | 9003-28-5*. Online. ChemicalBook. 2014. Dostupné z: https://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB0316097.htm. [cit. 2025-05-01].
- [12] *US3944529A - Process for the preparation of polybutene-1 - Google Patents*. Online. Google Patents. 2006. Dostupné z: <https://patents.google.com/patent/US3944529A/en>. [cit. 2025-05-01].
- [13] ABEDI, S. a SHARIFI-SANJANI, N. Preparation of high isotactic polybutene-1. Online. *Journal of Applied Polymer Science*. 2000, roč. 78, č. 14, s. 2533-2539. Dostupné z: [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20001227\)78:14<2533::AID-APP140>3.0.CO;2-U](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20001227)78:14<2533::AID-APP140>3.0.CO;2-U). [cit. 2025-04-29].
- [14] XIN, R.; GUO, Z.; LI, Y.; SUN, X.; XUE, M. et al. Morphological Evidence for the Two-Step II–I Phase Transition of Isotactic Polybutene-1. Online. *Macromolecules*. 2019, roč. 52, č. 19, s. 7175-7182. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01574>. [cit. 2025-05-05].
- [15] MARUYAMA, M.; SAKAMOTO, Y.; NOZAKI, K.; YAMAMOTO, T.; KAJIOKA, H. et al. Kinetic study of the II–I phase transition of isotactic polybutene-1. Online.

- Polymer*. 2010, roč. 51, č. 23, s. 5532-5538. ISSN 00323861. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.09.066>. [cit. 2025-05-05].
- [16] TASHIRO, K.; HU, J.; WANG, H.; HANESAKA, M. a SAIANI, A. Refinement of the Crystal Structures of Forms I and II of Isotactic Polybutene-1 and a Proposal of Phase Transition Mechanism between Them. Online. *Macromolecules*. 2016, roč. 49, č. 4, s. 1392-1404. ISSN 0024-9297. Dostupné z: <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b02785>. [cit. 2025-04-29].
- [17] VOHLÍDAL, J. Polymer degradation: a short review. Online. *Chemistry Teacher International*. 2021, roč. 3, č. 2, s. 213-220. ISSN 2569-3263. Dostupné z: <https://doi.org/10.1515/cti-2020-0015>. [cit. 2025-05-05].
- [18] MADORSKY, S. L. a STRAUS, S. Thermal degradation of polymers at high temperatures. Online. *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A: Physics and Chemistry*. 1959, roč. 63A, č. 3, s. 261-268. ISSN 0022-4332. Dostupné z: <https://doi.org/10.6028/jres.063A.020>. [cit. 2025-05-05].
- [19] ADRONOV, R. Optimising the Depolymerisation of PET Fleece Microplastics Through Microwave Irradiation. Online. *Youth STEM Matters*. 2023, roč. 2, č. 1. ISSN 27539830. Dostupné z: <https://doi.org/10.51892/ysm.2.202203>. [cit. 2025-05-07].
- [20] *How to Crosslink PLGA Polymer: Ultimate Guide*. Online. Custom Biodegradable Polymer Supplier in China | Polylactide. 2002. Dostupné z: <https://polylactide.com/how-to-crosslink-plga-polymer/>. [cit. 2025-05-07].
- [21] MENCZEL, J. D. a PRIME, R. B. (ed.). *Thermal analysis of polymers: fundamentals and applications*. Online. Hoboken: Wiley, c2009. ISBN 978-0-470-42383-7. Dostupné z: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470423837>. [cit. 2025-05-07].
- [22] *Microsoft Word - NPL Report DEPC-MPR 015.doc*. Online. National Physical Laboratory - impact from science - NPL. Dostupné z: https://eprintspublications.npl.co.uk/3160/1/DEPC_MPR15.pdf. [cit. 2025-05-07].
- [23] HEXEMER, A.; BRAS, W.; GLOSSINGER, J.; SCHAIBLE, E.; GANN, E. et al. A SAXS/WAXS/GISAXS Beamline with Multilayer Monochromator. Online. *Journal of Physics: Conference Series*. 2010, roč. 247. ISSN 1742-6596. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/1742-6596/247/1/012007>. [cit. 2025-05-07].
- [24] *WAXS and SAXS - Chemistry LibreTexts*. Online. Home - Chemistry LibreTexts. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Courses/Franklin_and_Marshall_College/Introduction_to_Materials_Characterization_CHM_412_Collaborative_Text/Diffraction_Techniques/WAXS_and_SAXS. [cit. 2025-05-16].
- [25] BERTHOMIEU, C. a HIENERWADEL, R. Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy. Online. *Photosynthesis Research*. 2009, roč. 101, č. 2-3, s. 157-170. ISSN 0166-8595. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s11120-009-9439-x>. [cit. 2025-05-07].
- [26] *Scanning Electron Microscopy | Nanoscience Instruments*. Online. Nanoscience Instruments | Serving the Nano World. Dostupné z: <https://www.nanoscience.com/techniques/scanning-electron-microscopy/>. [cit. 2025-05-08].
- [27] REIMER, L. Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis, Second Edition. Online. *Measurement Science and Technology*. 2000,

- roč. 11, č. 12, s. 1826-1826. ISSN 0957-0233. Dostupné z: <https://doi.org/10.1088/0957-0233/11/12/703>. [cit. 2025-05-08].
- [28] QI, H. J.; JOYCE, K. a BOYCE, M. C. Durometer Hardness and the Stress-Strain Behavior of Elastomeric Materials. Online. *Rubber Chemistry and Technology*. 2003, roč. 76, č. 2, s. 419-435. ISSN 1943-4804. Dostupné z: <https://doi.org/10.5254/1.3547752>. [cit. 2025-05-08].
- [29] MOHAMED, M.I. a AGGAG, G.A. Uncertainty evaluation of shore hardness testers. Online. *Measurement*. 2003, roč. 33, č. 3, s. 251-257. ISSN 02632241. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/S0263-2241\(02\)00087-8](https://doi.org/10.1016/S0263-2241(02)00087-8). [cit. 2025-05-08].
- [30] *Zkoušení materiálů se ZwickRoell | ZwickRoell*. Online. Dostupné z: <https://www.zwickroell.com/cs/>. [cit. 2025-05-08].
- [31] *Product detail | LyondellBasell*. Online. LyondellBasell Industries | LyondellBasell. Dostupné z: <https://www.lyondellbasell.com/en/polymers/p/Topyyl-PB-0110M/233fe77c-aff4-4b05-bff5-b44e00d965b8>. [cit. 2025-05-10].
- [32] *Portál ČHMÚ : Historická data : Počasí : Územní teploty*. Online. Portál ČHMÚ : Home. Dostupné z: <https://www.chmi.cz/historicka-data/pocasi/uzemni-teploty#>. [cit. 2025-05-15].
- [33] RYBNIKÁŘ, F. Selective etching of polyolefines. I. Isotactic polypropylene. Online. *Journal of Applied Polymer Science*. 1985, roč. 30, č. 5, s. 1949-1961. ISSN 00218995. Dostupné z: <https://doi.org/10.1002/app.1985.070300513>. [cit. 2025-05-14].
- [34] *Polymer Degradation: Principles and Practical Applications - W. Schnabel - Knihy Google*. Online. Google Books. 2004. Dostupné z: https://books.google.cz/books?hl=cs&lr=&id=dI5NEQAAQBAJ&oi=fnd&pg=PA8&dq=polymer+degradation&ots=qTOnqRuHB_&sig=mL_VAzLqVy3LkOthJNxoMO5_lys&redir_esc=y#v=onepage&q=polymer%20degradation&f=false. [cit. 2025-05-05].
- [35] *Infrared Spectroscopy Absorption Table - Chemistry LibreTexts*. Online. Home - Chemistry LibreTexts. Dostupné z: https://chem.libretexts.org/Ancillary_Materials/Reference/Reference_Tables/Spectroscopic_Reference_Tables/Infrared_Spectroscopy_Absorption_Table. [cit. 2025-05-12].
- [36] HAMID, S. H. (ed.). *Handbook of polymer degradation*. 2nd ed. Environmental science and pollution control series. New York: Marcel Dekker, 2000. ISBN 08-247-0324-3.
- [37] BENÍČEK, L.; CHVÁTALOVÁ, L.; OBADAL, M.; ČERMÁK, R.; VERNEY, V. et al. Photodegradation of isotactic poly(1-butene): Multiscale characterization. Online. *Polymer Degradation and Stability*. 2011, roč. 96, č. 10, s. 1740-1744. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2011.08.001>. [cit. 2025-05-16].
- [38] KASZONYIOVÁ, M.; RYBNIKÁŘ, F.; LAPČÍK, L. a VILČÁKOVÁ, J. The effect of long-term natural aging on the iPB-1 structure and the II – I phase transformation rate. Online. *Polymer Degradation and Stability*. 2021, roč. 183. ISSN 01413910. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109437>. [cit. 2025-05-16].

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1 Znázornění molekulární struktury polymerů [3]	16
Obrázek 2 Schéma klasifikace polymerů dle složení: 1) homopolymer 2) alternující kopolymer 3) statistický kopolymer 4) blokový kopolymer 5) roubovaný kopolymer [4] .	16
Obrázek 3 Schéma struktury izotaktického polymeru [6]	17
Obrázek 4 Schéma struktury syndiotaktického polymeru [6].....	17
Obrázek 5 Schéma struktury ataktického polymeru [6].....	18
Obrázek 6 Struktura polybutenu-1 [9]	19
Obrázek 7 Schéma syntézy polybutenu-1 [11]	20
Obrázek 8 Schéma procesu depolymerace [19]	33
Obrázek 9 Znázornění síťování řetězců polymeru [20]	34
Obrázek 10 Záznam měření WAXS pro referenční vzorek s vyhodnocenými píky fází (<i>zdroj: vlastní</i>).....	48
Obrázek 11 Grafické znázornění poločasu fázové transformace (<i>zdroj: vlastní</i>)	49
Obrázek 12 Graf teplotního profilu pro DSC analýzu (<i>zdroj: vlastní</i>)	50
Obrázek 13 Záznamy SEM, zleva doprava: referenční vzorek, deseti měsíční vzorek, osmnácti měsíční vzorek (<i>zdroj: vlastní</i>)	52
Obrázek 14 Graf závislosti zastoupení formy ve vzorku na délce stárnutí (<i>zdroj: vlastní</i>) .	55
Obrázek 15 Graf závislosti poločasu fázové transformace na době stárnutí (<i>zdroj: vlastní</i>)	57
Obrázek 16 Graf závislost délky periody na době stárnutí (<i>zdroj: vlastní</i>)	57
Obrázek 17 Graf výsledků měření FTIR (<i>zdroj: vlastní</i>).....	60
Obrázek 18 Detail pásu s viditelnou degradací (<i>zdroj: vlastní</i>)	61
Obrázek 19 Graf závislosti tvrdosti na době stárnutí (<i>zdroj: vlastní</i>)	62
Obrázek 20 Záznamy ze SEM pro referenční vzorek s přiblížením 295×, 4600× a 20500× (<i>zdroj: vlastní</i>).....	62
Obrázek 21 Záznamy ze SEM pro deseti měsíční vzorek s přiblížením 295×, 5000× a 22500× (<i>zdroj: vlastní</i>)	63
Obrázek 22 Záznamy ze SEM pro osmnácti měsíční vzorek s přiblížením 310×, 5000× a 22500× (<i>zdroj: vlastní</i>)	63

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1 Průměrné měsíční teploty během doby stárnutí pro zlínský kraj [32].....	47
Tabulka 2 Zastoupení krystalového a amorfního podílu a podílu fáze I a II ve vzorku	54
Tabulka 3 Zastoupení krystalických fází I a II ve vzorku 1) první dva podíly měřeny po přetavení a následném ztuhnutí vzorků 2) druhé dva podíly měřeny týden od přetavení ...	56
Tabulka 4 Výsledné hodnoty $Tm I.$, Tc , a $Tm II$. DSC analýzy	59

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

PE	polyethylen
PP	polypropylen
PS	polystyren
PVC	polyvinylchlorid
PMMA	polymethylmethakrylát
PA	polyamid
PC	polykarbonát
PET	polyethylentereftalát
PBT	polybutylentereftalát
PEEK	polyetheretherketon
POM	polyoxymethylen
ABS	akrylonitrilbutadienstyren
PVA	polyvinylacetát
PEG	polyethylenglykol
PLA	kyselina polymléčná
PGA	kyselina polyglykolová
PB-1	polybuten-1
iPB1	izotaktický polybuten-1
C ₄ -frakce	frakce uhlovodíků se čtyřmi atomy uhlíku
Z-N	Ziegler–Natta (katalyzátor nebo polymerační systém)
TiCl ₄	chlorid titaničitý
MgCl ₂	chlorid hořečnatý
TEAL	triethylhliník
TIBA	triisobutylhliník
T_g	teplota skelného přechodu

MWD	distribuce molekulové hmotnosti (z angl. Molecular Weight Distribution)
ČHMÚ	Český hydrometeorologický ústav
DMA	dynamická mechanická analýza
DSC	diferenciální skenovací kalorimetri
ESCR	Environmental Stress Cracking Resistance
FEM	Finite Element Method
FTIR	Fourierova transformovaná infračervená spektroskopie
LP	dlouhá perioda
RTG	rentgenové záření
SAXS	Small-Angle X-ray Scattering
SEM	skenovací elektronová mikroskopie
T_c	teplota krystalizace
TEM	transmisní elektronová mikroskopie
T_m	teplota tání
TTS	Time–Temperature Superposition
WAXS	Wide-Angle X-ray Scattering
WLF	Williams-Landel-Ferry (model)
XRD	rentgenové difrakce
DRS	dielektrická relaxační spektroskopie

