

Fotodegradace komerčních α -nukleovaných polypropylenů

Bc. Petr Mlejnek

Diplomová práce

2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav inženýrství polymerů

akademický rok: 2008/2009

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: Bc. Petr MLEJNEK

Studijní program: N 2808 Chemie a technologie materiálů

Studijní obor: Inženýrství polymerů

Téma práce: Photodegradation of alpha-Nucleated
Polypropylene: Comparison of Commercial Materials

Zásady pro vypracování:

The aim of this Master thesis is to compare the effect of α -nucleating/clarifying agent on the photodegradation in three commercial polypropylenes. Two of them are polypropylenes containing α -nucleating/clarifying agent based on 1,3;2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol and cis-endo-bicyklo(2,2,1)heptan-2,3-dicarboxylic acid respectively directly from the producer. The nucleating agent based on 1,3;2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol will be added into next two commercial polypropylenes in the laboratory. The materials will be UV-irradiated and then examined by several methods. Infrared spectroscopy, X-ray scattering, differential scanning calorimetry and optical microscopy will be employed.

Rozsah práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

1. Wypych, G.: **Handbook of Material Weathering (2nd Edition)**, ChemTec Publishing, 1995, ISBN: 1-895198-12-7
2. Wypych, G.: **Weathering of Plastics - Testing to Mirror Real Life Performance**, William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1999, ISBN: 1-884207-75-8
3. Karger-Kocsis, J.: **Polypropylene - An A-Z Reference**, Springer -- Verlag, 1999, ISBN: 0-412-80200-7
4. Maier, C.; Calafut, T.: **Polypropylene - The Definitive User's Guide and Databook**, William Andrew Publishing/Plastics Design Library, 1998, ISBN: 1-884207-58-8 and scientific articles

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

Ústav inženýrství polymerů

Datum zadání diplomové práce: **11. února 2009**

Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2009**

Ve Zlíně dne 11. února 2009

doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.

děkan



doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

vedoucí katedry

ABSTRAKT

Cílem práce je porovnat vliv α -nukleačního/zjasňovacího činidla na fotodegradaci komerčních polypropylenů. Dva typy polypropylenů obsahují α -nukleační/zjasňovací činidlo přidané přímo výrobcem, v prvním případě se jedná o 1,3;2,4-bis(3,4-dimethylbenzyliden)sorbitol a v druhém případě o činidlo na bázi cis-endo-bicyklo(2,2,1)heptan-2,3-dikarboxylové kyseliny. Pro srovnání byly homopolymery polypropylenů se stejnými molekulárními parametry modifikovány nukleačním činidlem 1,3;2,4-bis(3,4-dimethylbenzyliden)sorbitol i v laboratoři. Čisté polypropyleny byly v této práci studovány také. Vzorky byly vystaveny UV-záření a poté analyzovány několika metodami, jako infračervená spektroskopie, širokoúhlá difrakce rentgenového záření, diferenciální skenovací kalorimetrie, polarizační a stereoregulární mikroskopie a skenovací elektronová mikroskopie. Výsledky práce ukázaly, že přídavek α -nukleačního činidla má na průběh fotodegradace testovaných materiálů jen malý vliv.

Klíčová slova: Polypropylen, Fotodegradace, UV-záření, Nukleace, Nukleační činidlo, Millad 3988, Infračervená spektroskopie, Širokoúhlá RTG difrakce, Diferenciální skenovací kalorimetrie, Opacita, Skenovací elektronová mikroskopie, stereoregulární mikroskopie, polarizační mikroskopie.

ABSTRACT

The aim of this work is to compare the effect of α -nucleating/clarifying agent on the photodegradation in commercial polypropylenes. Two of them are polypropylenes containing α -nucleating/clarifying agent based on 1,3;2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol and cis-endo-bicyclo(2,2,1)heptan-2,3-dicarboxylic acid respectively directly from the producer. For comparison, the polypropylenes homopolymers with the same molecular characteristics as above mentioned nucleated materials were modified by the nucleating /clarifying agent 1,3;2,4-bis(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol in the laboratory. Also neat polypropylenes were studied. The samples were irradiated by UV-light and then examined using several methods such as infrared spectroscopy, wide angle X-ray scattering, differential scanning calorimetry, polarized light microscopy, stereoregular and scanning electron microscopy. The results showed that the addition of α -nucleating agent influences only slightly the process of photodegradation of tested materials.

Key words: Polypropylene, Photodegradation, UV-irradiation, Nucleation, Nucleating agent, Millad 3988, Infrared spectroscopy, Wide angle X-ray scattering, Differential scanning calorimetry, Haze, Scanning electron microscopy, Stereoregular microscopy, Polarized light microscopy

Poděkování

Ze všeho nejdříve bych chtěl poděkovat mé vedoucí Janě Navrátilové, za její ochotu, trpělivost, čas a rady, které mi při zpracování této práce poskytla. Také bych chtěl touto cestou poděkovat své rodině, přítelkyni a všem blízkým, za vytvoření dokonalých podmínek ke studiu a k tvorbě této práce.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

Ve Zlíně

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

1	ÚVOD	8
I.	TEORETICKÁ ČÁST	9
2	POLYPROPYLEN	10
2.1	POLYMERACE	10
2.2	STRUKTURA	11
2.2.1	Izotaktický polypropylen	12
	α -fáze	13
	β -fáze	14
	γ -fáze.....	15
	Smektická forma	16
2.2.2	Syndiotaktický polypropylen	17
2.2.3	Ataktický polypropylen.....	17
2.3	VLASTNOSTI.....	18
2.4	APLIKACE	19
3	FOTODEGRADACE	20
3.1	FYZIKÁLNÍ PODSTATA FOTODEGRADACE	20
3.1.1	Absorpce záření.....	21
3.1.2	Základní model molekulové excitace (princip degradace).....	22
3.1.3	Zářivé přeměny.....	23
3.1.4	Nezářivé přeměny	24
3.2	FOTOCHEMIE	25
3.2.1	Fotooxidace polypropylenu.....	25
4	NUKLEACE	28
5	EXPERIMENTÁLNÍ METODY	30
5.1	DIFRAKCE RTG ZÁŘENÍ	30
5.2	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	31
5.2.1	Křivka DSC.....	32
5.3	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	32
5.3.1	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR).....	34
5.4	MIKROSKOPICKÉ METODY	34
5.4.1	Optická stereomikroskopie	34
5.4.2	Polarizační mikroskopie.....	35
5.4.3	Skenovací elektronová mikroskopie.....	36
5.5	OPACITA	37
II.	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	38
6	MATERIÁLY	39

6.1	POLYMERY.....	39
6.2	NUKLEAČNÍ ČINIDLA	40
7	PŘÍPRAVA SMĚSÍ	41
8	PŘÍPRAVA VZORKŮ.....	42
9	METODY A ZAŘÍZENÍ.....	43
9.1	TEST UMĚLÉHO STÁRNUTÍ	43
9.2	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE	43
9.3	DIFRAKCE RENTGENOVÉHO ZÁŘENÍ	44
9.4	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE S FOURIEROVOU TRANSFORMACÍ	45
9.5	MIKROSKOPICKÉ METODY	46
9.5.1	Stereoregulární mikroskop.....	46
9.5.2	Polarizační mikroskop.....	46
9.5.3	Skenovací elektronová mikroskopie.....	46
9.6	ZAKALENOST	47
III.	VÝSLEDKY A DISKUZE.....	48
10	MĚŘENÍ ZÁKALU	49
11	POLARIZAČNÍ MIKROSKOPIE	50
12	INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE.....	52
13	ŠIROKOUHLÁ DIFRAKCE RTG-ZÁŘENÍ.....	55
14	DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE.....	60
14.1	PRVNÍ TÁNÍ.....	60
14.2	REKRYSALIZACE	63
14.3	DRUHÉ TÁNÍ	65
15	OPTICKÁ A ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE	68
16	ZÁVĚR	73
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	75
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	80
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	82
	SEZNAM TABULEK.....	84
	SEZNAM ROVNIC	85

1 ÚVOD

Morfologie, která je nositelkou konečných vlastností polymerů, může být ovlivněna několika metodami, nicméně jednou z nejdůležitějších a běžně používaných v plastikářském průmyslu je použití nukleačních činidel. Heterogenní nukleační zárodky ovlivňují kinetiku krystalizace, velikost sférolitů, a následně také výsledné vlastnosti materiálu.

Nukleace izotaktického polypropylenu je zvláště zajímavá v důsledku jeho komerční důležitosti a díky tomu je vývoji efektivních nukleačních a zjasňujících činidel pro tento polymer věnováno značné úsilí. Izotaktický polypropylen je polymorfní polymer, může krystalizovat do tří fází: monoklinické α -fáze, trigonální (či hexagonální) β -fáze a do ortorombické (či triklinické) γ -fáze. Za běžných podmínek však krystalizuje do α -fáze [1, 2]. Nicméně specifická α -nukleační činidla se často do materiálu přidávají, primárně kvůli zvýšení transparentnosti, přičemž dochází také ke zkracování zpracovatelských časů a ke zlepšení některých mechanických vlastností. K tomuto účelu byly vyvinuty různé práškové komponenty, jako např. sodné benzoáty, deriváty sorbitolu a organofosfátové soli.

Jedním z běžně používaných α -nukleačních činidel je 1,3:2,4-bis-(metylbenzyliden)sorbitol [3, 4]. Nukleační činidla na bázi sorbitolu jsou v koncentraci nižší než 2 hm. % při zvýšené teplotě rozpustná v tavenině polypropylenu [5]. Při ochlazování, jsou složky na bázi sorbitolu schopné samoorganizace v polymerní tavenině a tvoří trojrozměrnou síť s rozměry v nanometrech, což vede k nukleaci polypropylenu. Deriváty sorbitolu zlepšují optické vlastnosti polymeru; výrazně se zvyšuje čírost. Nicméně kvůli své struktuře na bázi cukru mají tato nukleační činidla malou tepelnou stabilitu během zpracování [6].

Stárnutí polymerních materiálů hraje významnou roli v jejich životnosti. Přítomnost terciálního uhlíku ve struktuře polypropylenu je důvodem jeho vysoké citlivosti vůči UV světlu. Jak se obecně uznává, degradační reakce semikrystalických polymerů probíhají převážně v amorfních oblastech, avšak morfologické faktory jako velikost sférolitů, uspořádání a distribuce krystalických oblastí mohou také výrazně proces degradace ovlivnit. Degradace polypropylenu je již popsána v mnoha pracích [např. [7–11]]. Nicméně vliv 1,3:2,4-bis-(metylbenzyliden)sorbitolu ještě nebyl komplexně popsán. Tato práce se proto zaměřuje na fotodegradaci dvou různých typů polypropylenu obsahujících toto nukleační činidlo. Pro srovnání je studován také jiný typ nukleačního činidla a také čisté polypropyleny.

I. TEORETICKÁ ČÁST

2 POLYPROPYLEN

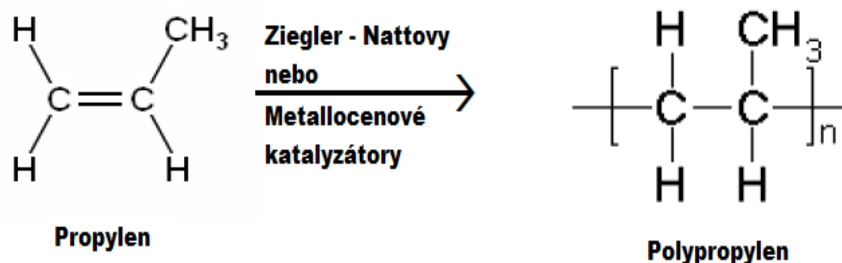
Polypropylen je jedním z nejrozšířenějších polymerních materiálů, a to především kvůli své všestrannosti a nízké ceně. Lze jej použít pro výrobu různých aplikací denní potřeby, ale také některých technických dílců.

Podle současného vývoje trhu se předpokládá, že spotřeba PP dosáhne koncem této dekády (2010) hodnoty 51 milionů tun. Růst spotřeby (v roce 2007 byl meziroční růst spotřeby PP 4,8 %) je očekáván v souvislosti se stále výraznějším uplatňováním PP pro balení potravin a v automobilovém průmyslu [12].

Polypropylen (PP) je velmi oblíben zejména pro svou snadnou zpracovatelnost, pro jeho zpracování lze využít téměř všechny běžné technologické postupy, jako jsou vytlačování, vstřikování apod. PP lze také velmi dobře zvlákňovat. Nejčastějším způsobem zpracování je však vstřikování.

2.1 Polymerace

Již v roce 1869 byly francouzským chemikem Marcelinem Pierrem Berthelotem provedeny první pokusy polymerace propylenu pomocí kyseliny sírové, avšak výsledkem se stal viskózní olej, který nenašel v průmyslu využití. Dalším důležitým článkem ve vývoji polypropylenu byl rok 1954, kdy Giulio Natta použil při polymeraci organo-kovový katalyzátor na bázi titanu a hliníku. Výsledkem reakce se stal semi-krytalický polymer s mechanickými vlastnostmi již vhodnými pro průmyslové využití.



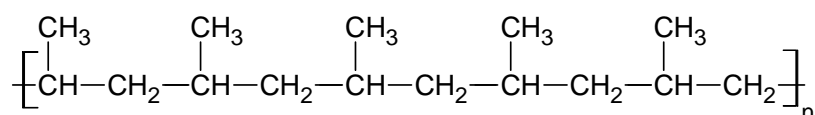
Obrázek 1. Polymerace polypropylenu

PP je produktem polymerní reakce monomeru propylenu, čili nenasyceného uhlovodíku, který je vedlejším plynným produktem ropné rafinace za přítomnosti katalyzátorů, s pečlivou kontrolou teploty a tlaku. Polymerní reakce (Obrázek 1), při níž dochází ke spojování molekul monomeru za tvorby dlouhých řetězců je katalyzována Ziegler-Nattovými nebo metallocenovými katalyzátory [13].

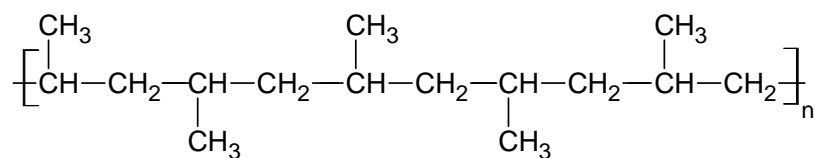
2.2 Struktura

Polymerace nesymetrické molekuly propylenu vede ke tvorbě tří různých modifikací PP lišících se od sebe polohou bočních metylových skupin vzhledem k hlavnímu řetězci (Obrázek 2), a to buď jako pravidelné uspořádání metylových skupin nad nebo pod rovinou polymerního řetězce (izotaktický PP); pravidelné střídání metylových skupin nad a pod rovinou hlavního řetězce (syndiotaktický) anebo zcela náhodné uspořádání metylových skupin (ataktický) [1].

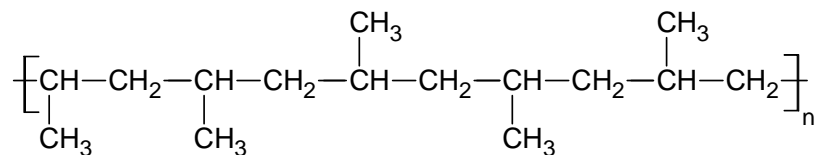
Tyto struktury jsou součástí každého nově vyrobeného PP a jejich vzájemný poměr ovlivňují podmínky polymerace, použitá rozpouštědla a katalyzátory. Z praktického hlediska je důležité, aby podíl izotaktického polypropylenu byl co nejvyšší (převyšující 90 %) a ataktického byl naopak co nejnižší, protože je příčinou zhoršení mechanických vlastností.



Izotaktický Polypropylen



Syndiotaktický Polypropylen

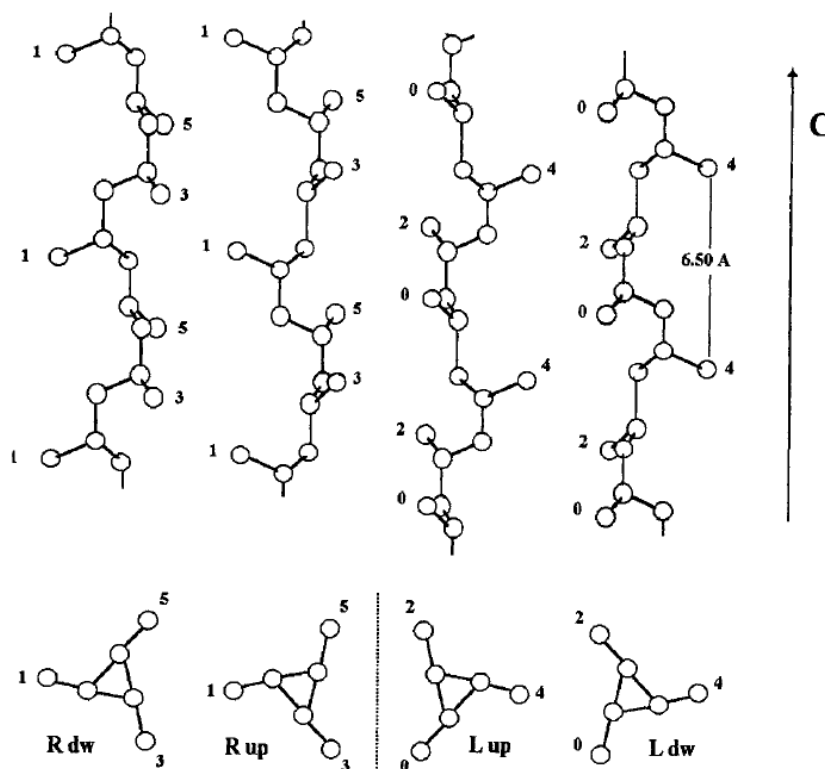


Ataktický Polypropylen

Obrázek 2. Konfigurace polypropylenu

2.2.1 Izotaktický polypropylen

Konformace řetězce izotaktického polypropylenu (iPP) je šroubovice se třemi mery na jeden závit, která může být levo i pravotočivá s periodou 0,65 nm. Jak už bylo výše zmíněno, je pozice bočních metylových skupin v iPP vždy na stejné straně podél osy hlavního řetězce (referenční osa), a tato konfigurace je příčinou čtyř různých variant šroubovice iPP v krystalickém stavu, které jsou vztaženy k referenční ose (Obrázek 3) [1, 14].



Obrázek 3. Varianty šroubovice PP řetězce v krystalickém stavu [14]

Izotaktický polypropylen může existovat v několika různých morfologických formách lišících se krystalickou mřížkou: α -fáze (monoklinická), β -fáze (trigonální) a γ -fáze (orthorombická). Vznik jednotlivých forem závisí na takticitě a krystalizačních podmínkách, jako jsou teplota, tlak a rychlost chlazení. Jednotlivé formy spolu mohou koexistovat a jedna se může změnit v druhou, budou-li změněny podmínky krystalizace [1, 14].

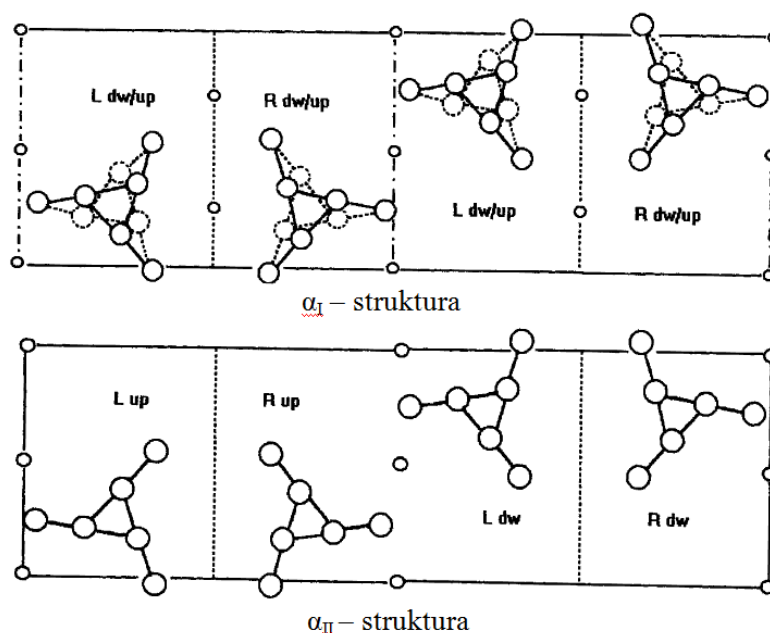
α -fáze

Převládající struktura čistého izotaktického polypropylenu je α -struktura (Obrázek 4) obsahující čtyři šroubovicové řetězce tvořící monoklinický svazek, jehož rozměry byly stanoveny na: $a = 0,666$ nm, $b = 2,078$ nm, $c = 0,6495$ nm, s úhly $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 99,62^\circ$. Hodnoty rovnovážné teploty tání α -krystalů (T_m^0) se uvádějí v rozmezích teplot mezi 185 a 209 °C. Hustota α -fáze je $\rho = 0,946$ g.cm⁻³ [1, 14].

Lamely vznikající při krystalizaci rostou převážně radiálně, avšak mohou se také tangenciálně spojovat, při tomto ději se vytvoří tangenciální větvení kolmé na rovinu radiálních lamel [15]. Tyto útvary s křížovou strukturou se agregují a vytvářejí sférolity. α -fáze izotaktického polypropylenu vytváří tři typy sférolitů [2, 14]:

- α_I – sférolity s pozitivním dvojlomem; připravují se izotermní krystalizací pod 132 °C;
- α_{II} – sférolity s negativním dvojlomem; vytvářejí se při teplotě přesahující 138 °C;
- α_{III} – sférolity se smíšeným dvojlomem; mohou být pozorovány při jakékoliv teplotě přesahující 150 °C.

Dvojlom sférolitů α -fáze je přímo závislý na poměru tangenciálních a radiálních lamel. Negativní dvojlom sférolitů je způsoben dominujícími radiálními lamelami, zatímco pozitivní dvojlom je důsledek převažujících tangenciálních lamel. Sférolity s pozitivním i negativním dvojlomem tvoří tzv. „Maltézské kříže“, které jsou pozorovatelné v křížové polarizaci. Sférolity se smíšeným dvojlomem nemají zřetelný maltézský kříž a tangenciální ani radiální lamely zde nejsou dominantní. Dvojlom u sférolitů se mění z pozitivního nebo smíšeného na negativní se vzrůstající krystalizační teplotou, se kterou klesá i větvení v tangenciálním směru, což znamená, že při nízkých krystalizačních teplotách mají sférolity vysoký obsah tangenciálních lamel a naopak při vysokých teplotách krystalizace ve sférolitech rostou lamely pouze radiálním směrem [14, 16].



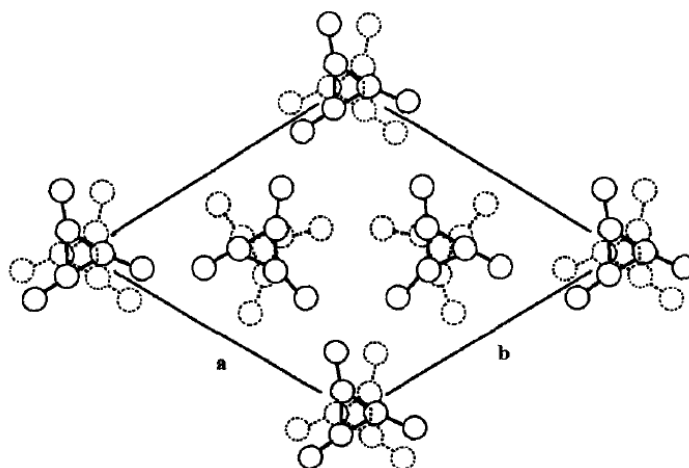
Obrázek 4. Krystalická struktura α -fáze iPP [14]

β -fáze

β -fáze polypropylenu anebo také „hexagonální iPP“, jak je v některých případech uváděno, byla objevena v roce 1959 H. D. Keithem a kolektivem. β -fáze se může sporadicky vyskytovat při krystalizaci iPP v teplotním intervalu 128–132 °C. Čistou β -fází je možno získat přidáním β -nukleačního činidla. Také krystalizací za speciálních podmínek, jakou je například použití metody teplotního gradientu, je možno získat iPP s převládající β -strukturou (β -iPP) [14].

β -fáze má v porovnání s α -fází o 70 % vyšší rychlost růstu sférolitů v rozmezí teplot 100 až 140 °C [15] a je méně teplotně stabilní (taje v teplotách mezi 145–155 °C). Rovnovážná hodnota teploty tání β -iPP krystalů se v literatuře různí, nachází se v rozmezí $T_m^0 = 170$ –200 °C. β -iPP má také nižší hustotu ($\rho = 0,92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) a při protahování je nestabilní, má tendenci se transformovat na α -fázi nebo smectickou formu. Dále dochází k transformaci, tzv. $\beta\alpha$ -rekrytalizaci, při ohřevu materiálu. Při zvyšování teploty dochází nejprve k tání β -fáze, ta poté rekrytalizuje za vzniku α -fáze a při dalším zahřívání následně dojde i k jejímu roztavení [14, 17].

Jednotlivé buňky β -modifikace iPP mají trigonální strukturu s vyšší neuspořádaností, než buňky α -modifikace [16]. Krystalografická mřížka β -fáze iPP je v některých publikacích uváděna jako trigonální [18], jiné zdroje ji však popisují jako hexagonální (Obrázek 5) s parametry: $a = b = 1,103 \text{ nm}$, $c = 0,649 \text{ nm}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$, $\gamma = 120^\circ$ [14].



Obrázek 5. Krystalická struktura β -fáze iPP [14]

Sférolity β -fáze jsou charakterizovány silně negativním dvojlomem pod křížovou polarizací a mohou být dvojího typu:

- negativní radiální β -sférolity – vykazují velký dvojlom a rostou pod 128 °C;
- negativní prstencové β -sférolity – jsou pozorovány mezi 128–135 °C.

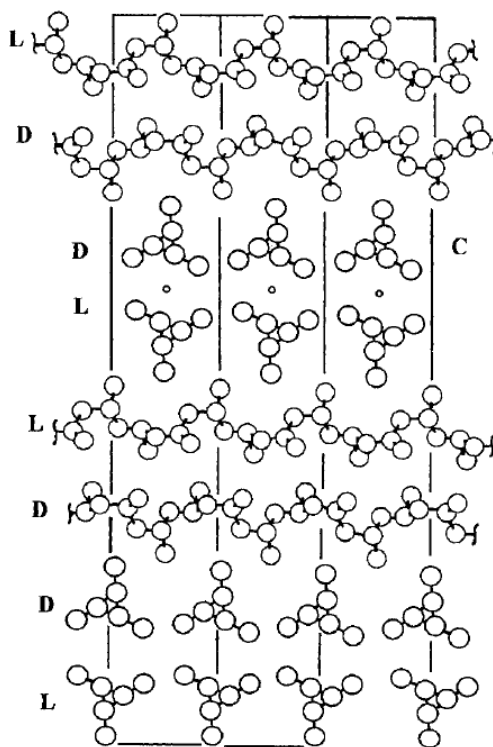
Vysoký obsah β -fáze v iPP má za následek výrazné ovlivnění mechanických vlastností, jako je snížení modulu pružnosti a pevnosti na mezi kluzu při dané rychlosti deformace, ale také zvýšení tažnosti a rázové houževnatosti oproti čistým α -iPP [14, 16].

γ -fáze

Tato forma byla objevena v roce 1961 Addinkem a Beintemou, kteří zjistili, že její vznik souvisí s přítomností krátkých řetězců. Další studie odhalily, že je možné indukovat krystalizaci do γ -fáze přidáním malého množství komonomeru (etylen, 1-buten, 1-hexen). Avšak hlavní cestou, jak získat dominantní γ -fázi v PP (γ -iPP), je krystalizace za vysokého tlaku a vysoké molekulové hmotnosti. Při vysokotlaké krystalizaci se v iPP vyskytuje γ - i α -fáze a s rostoucím tlakem se jejich vzájemný poměr mění ve prospěch γ -modifikace, po překročení kritického tlaku (200 MPa) se γ -fáze stává dominantní. Podobně jako β -fáze, není ani tato modifikace stabilní při protahování, důvody tohoto chování nejsou zcela jasné [14, 16].

Struktura γ -fáze, sestavena Brücknerem a Meillem [19], je mezi syntetickými polymery jedinečná, protože v téže krystalové mřížce koexistují neparalelní polymerní řetězce. Makromolekuly, patřící do různých vrstev, mají osy šroubovice pod úhlem 81° [14].

Krystalografickým uspořádáním je triklinická buňka, která vzniká smykem monoklinické buňky α -fáze podél jedné osy a proto se jí velmi podobá. Parametry mřížky byly stanoveny: $a = 0,85 \text{ nm}$, $b = 0,993 \text{ nm}$, $c = 4,241 \text{ nm}$ s úhly $\alpha = 89^\circ$, $\beta = 99,6^\circ$, $\gamma = 99^\circ$ [20]. Sférolity γ -fáze vykazují pod křížovou polarizací negativní dvojlom a hodnota bodu tání se nejčastěji pohybuje v rozmezí $125\text{--}150^\circ\text{C}$. Hustota γ -iPP je v důsledku podobnosti γ -krystalů s α -krystalami stejná jako u α -fáze [2].



Obrázek 6. Krystalická struktura γ -fáze iPP [14]

Smektická forma

Smektická nebo také mezomorfní forma polypropylenu je nekystalická fáze, kterou lze popsat jako strukturu ležící mezi krystalickou a amorní oblastí. Už prvotní experimenty naznačovaly, že by se mohlo jednat o parakrystalickou fázi vzniklou z deformovaných mřížkových struktur. Defekty mřížkových struktur mohou být například částice vytěsněné z pravidelné mřížky, osamocené krystalické buňky obklopené amorním materiálem. Dále to mohou být také částice příměsí a nečistot obsažených v mřížce a šroubovicové dislokace narušující strukturu sférolitů tak, že iniciují lamelární růst do nepravidelných poloh. Struktura polymerních řetězců smektické formy iPP je

šroubovicová nicméně podoba lamelární struktury a jednotlivých krystalických buněk není dosud dobře prozkoumána [16].

Smectická forma iPP má nízkou hustotu, malý rozměr organizovaných struktur a nepravidelné lamelární uspořádání a právě tyto vlastnosti mají za následek vysokou čírost materiálu [16].

2.2.2 Syndiotaktický polypropylen

Boční metylové skupiny se u syndiotaktického polypropylenu (sPP) pravidelně střídají nad a pod osou hlavního řetězce. Řetězce sPP mohou zaujímat zig-zag konformaci, avšak častěji se vyskytují jako spirály stočené v různých směrech, jimž odpovídají dvě syndiotaktické jednotky na závit s periodou 0,74 nm (podoba řetězců je závislá na krystalizačních podmínkách). Stabilní struktura sPP je tvořena ortorombickou krystalickou buňkou obsahující dvě levo a dvě pravotočivé spirály v pravidelném střídání podél obou (a a b) os. Lamely vzniklé izotermní krystalizací vykazují radiální růst. V tenkých filmech, má vysoká izotermní krystalizační teplota (100–145 °C) za následek tvorbu ojedinělých obdélníkových lamelárních krystalů obsahujících příčné trhliny. Je-li krystalizační teplota snížena, růst se stane více sférolitický [16, 21].

Zvýšená ohebnost řetězce sPP (v porovnání s iPP) umožňuje v tavenině snadnější otáčení. Toto zvýšení flexibility vede v tavenině k významnému nárůstu výskytu molekulárních zapletenin, které mohou přispívat k zesílení odolnosti materiálu vůči UV- a γ -záření, dále také mohou zvýšit elasticitu a odolnost při přetržení. Molekulární zapleteniny vzniklé nad kritickou molekulární hmotností, poskytují odolnost proti toku a zabraňují růstu krystalů. Syndiotaktický polypropylen našel uplatnění např. ve výrobě lepidel a těsnění [16].

2.2.3 Ataktický polypropylen

Ataktický nebo amorfní polypropylen (aPP) je charakterizován náhodně stericky orientovanými metylovými bočními skupinami na terciálním uhlíku podél hlavního řetězce. Zásadou jeho úplné amorfní povahy, je aPP v porovnání se semikrystalickým iPP, snadno rozpustný (dokonce při pokojové teplotě) v rozsáhlé škále alifatických a aromatických uhlovodíků, esterů a dalších rozpouštědel [22].

Většina ataktických polymerů je charakterizována jejich lepivostí, amorfním chováním a nízkou molekulovou hmotností. Ataktický podíl poskytuje stejný efekt jako změkčovadla snižující krystalinitu polypropylenu. Malé množství ataktického podílu v polymeru může být použito pro

zlepšení určitých mechanických vlastností, jako je například protahování, zpracovatelnost a optické vlastnosti (zvýší se transparentnost) avšak zhorší se ohybový modul, tuhost nebo dlouhodobá teplotní odolnost [13, 16].

Komerční typy polypropylenu jsou převážně izotaktické s malým podílem ataktické složky. Nové metalocenové katalyzátory umožňují vytvářet polymery s dalšími stereochemickými konfiguracemi, jakým je například hemiizotaktický polypropylen. V této konfiguraci je nejvíce bočních metylových skupin na stejné straně řetězce jako je tomu u izotaktického polypropylenu, avšak zbylé metylové skupiny jsou vloženy v pravidelných intervalech na druhou stranu řetězce [16].

2.3 Vlastnosti

Komerční PP je z více než 90 % izotaktický. Molekulární hmotnosti iPP se průměrně pohybují v rozmezí $M_n = 38\,000\text{--}60\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a $M_w = 220\,000\text{--}700\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ s polydisperzitou 5,6–11,9. Hustota PP odpovídá hodnotě $\rho = 0,9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ při 50% krystalinitě, hustota krystalické fáze má pak hodnotu $\rho_c = 0,95\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ a hustota fáze amorfní odpovídá hodnotě $\rho_a = 0,85\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. Teplota tání PP je $T_m = 165\text{ }^\circ\text{C}$ ($\pm 5\text{ }^\circ\text{C}$) a je výrazně ovlivněna amorfní fází. Negativní vlastností PP je jeho křehnutí, ke kterému dochází již pod bodem mrazu [13, 23].

Polypropylen oplývá velmi nízkou nasákavostí, excelentní odolností vůči kyselinám a zásadám avšak slabou rezistencí proti aromatickým, alifatickým a chlorovaným rozpouštědlům. PP je také netoxický a při použití nezanechává žádné barevné stopy. Přítomnost terciálních uhlíků v každé se opakující propylenové jednotce je také handicapem polypropylenu, neboť je důsledkem výrazného zvýšení citlivosti k oxidaci.

Modul pružnosti PP se pohybuje v rozmezí $E = 1\,000\text{--}1\,900\text{ MPa}$, pevnost v tahu v rozmezí $\sigma_p = 25\text{--}35\text{ MPa}$, prodloužení při přetržení dosahuje hodnot $\varepsilon = 50\text{--}300\text{ %}$ a vrubová houževnatost $R = 0,3\text{--}4,3\text{ J}$, avšak konkrétní hodnoty mechanických vlastností jsou silně závislé na krystalinitě. Rostoucí krystalinita zvyšuje modul pružnosti, mez kluzu a ohybovou pevnost, ale snižuje tuhost a rázovou houževnatost [16].

2.4 Aplikace

Polypropylen se používá pro výrobu široké škály produktů, jako jsou například součásti automobilů, dílce velkých i malých spotřebičů, obalový materiál, zdravotnické zařízení a textil. Vyváženost vlastností a možnost je uzpůsobit širokému spektru výrobních postupů a aplikací společně s nízkou cenou je základním předpokladem jeho využití v mnoha odvětvích.

V automobilovém průmyslu je PP dokonce nejpoužívanějším běžným polymerem a jeho použití stále roste, lze ho najít prakticky všude – v interiérech, exteriérech i pod kapotou. Ve vnitřních prostorách automobilů se PP využívá pro výrobu obkladů kolem dveří, vzduchového potrubí, obalů klimatizačních jednotek, krycích lišt, středových ovládacích panelů a koberců. Všechny tyto i další interiérové prvky musí splňovat přísná bezpečnostní a estetická kritéria (nehořlavost, barevná a rozměrová stálost, atd.). Pro dosažení požadovaných vlastností se homopolymer modifikuje širokou škálou aditiv (UV-stabilizátory, retardéry hoření, plniva). Nárazníky automobilů jsou zase typickým vnějším výrobkem, pro tuto aplikaci se PP může modifikovat elastomery, UV-stabilizátory, plnivy, je možné ho také do určitého stupně zpěňovat. Pod kapotou se PP používá zejména kvůli své teplotní a chemické odolnosti a lze jej nalézt jako kryt autobaterie nebo pouzdro světlometu.

Polypropylen se také používá v rozsáhlé škále lékařských aplikací, jako jsou například lékařské nástroje, systémy dávkování léků, netkané textilie, obaly pro zdravotnické nástroje, roztoky a léky. Používá se také pro výrobu předplněných stříkaček, diagnostických kyvet, trubic pro centrifugy, krytek pro jehly, chirurgických mís, kontejnerů a pytlů pro infekční odpad, svorek. Syndiotaktický polypropylen se preferuje pro aplikace, jako jsou krevní vaky a sterilní oděvy.

Modifikovaný PP (např. minerálně plněný) se s velkou oblibou používá u různých výrobků k nahrazení konstrukčních polymerů, jako jsou akrylonitril-butadien-styren (ABS), polykarbonát, nebo polyamidy. Takovými aplikacemi mohou být různé díly domácích spotřebičů, např. zárubně dveří myčky na nádobí, víko pračky, díly ručního mixéru nebo fénu na vlasy.

Polypropylen lze velmi dobře zvláknovat, a proto je velmi důležitou surovinou pro textilní průmysl, používá se pro výrobu koberců, oděvů a netkaných roun [16].

3 FOTODEGRADACE

Degradace je proces, při kterém se vlivem okolního prostředí zhoršují vlastnosti materiálů (barevná stálost, mechanické vlastnosti, vznik trhlin na povrchu materiálu atd.), o tomto jevu se hovoří jako o stárnutí. Degradace materiálů může mít mnoho příčin, jako jsou například, povětrnostní podmínky, atmosférický kyslík, vysoká teplota, koroze za napětí a v neposlední řadě také světlo, a to zejména UV-záření.

Proces, který narušuje povrch materiálu, a tím i jeho strukturu ultrafialovým zářením, se nazývá fotodegradace, nebo fotooxidace. Mechanismus tohoto procesu spočívá v ozařování povrchu polymerního materiálu vysokoenergetickým UV-zářením, které vede k tvorbě radikálů (rozštěpují se kovalentní vazby v řetězcích polymerů) a za pomoci vzdušného kyslíku dochází k tvorbě nízkomolekulárních látek. Důsledek tohoto procesu je vznik trhlin na povrchu materiálu a změna mechanických vlastností, což má vliv i na samotnou životnost a použitelnost výrobku. Stárnutí IPP závisí také na fyzikální struktuře, čím vyšší je podíl krystalické fáze, tím nižší je propustnost pro kyslík i rychlost oxidace. Oxidace totiž probíhá zejména v amorfní fázi [9, 10, 24].

3.1 Fyzikální podstata fotodegradace

Viditelné světlo, infračervené záření, UV a γ -záření, každé z těchto záření je odlišnou formou elektromagnetické radiace a ve vesmíru se šíří jako vlny elektrického nebo magnetického pole. Světelné vlny jsou lineární a mohou být ohýbány, nebo lámány při konstantní rychlosti [25]:

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

Kde:

c	<i>rychlost záření</i>
v	<i>vlnová frekvence</i>
λ	<i>vlnová délka</i>

Základní teorie elektromagnetického záření objevena Maxwellem je dnes používaná k vysvětlení vlastností záření jako například barva různých vlnových délek a jejich rozptyl, polarizace, interference atd. Ovšem některé vlastnosti záření (např. záření černého tělesa) touto teorií popsat nelze. Pro matematickou interpretaci různých vlastností záření je vhodnější použít Planc-

kovu kvantovou teorií, která říká, že elektromagnetické vlny nesou nespojitě množství energie, jejíž velikost závisí na jejich frekvenci, jak uvádí Planckův zákon:

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

Kde:

E	<i>energie záření</i>
ν	<i>frekvence</i>
h	<i>Planckova konstanta</i>

Frekvence záření je určena podmínkami, ve kterých je záření tvořeno. Jestli se teplota zářícího zdroje zvýší, emisní spektrum se posune doleva (vysílané záření obsahuje více UV-paprsků a viditelného světla) [25, 26].

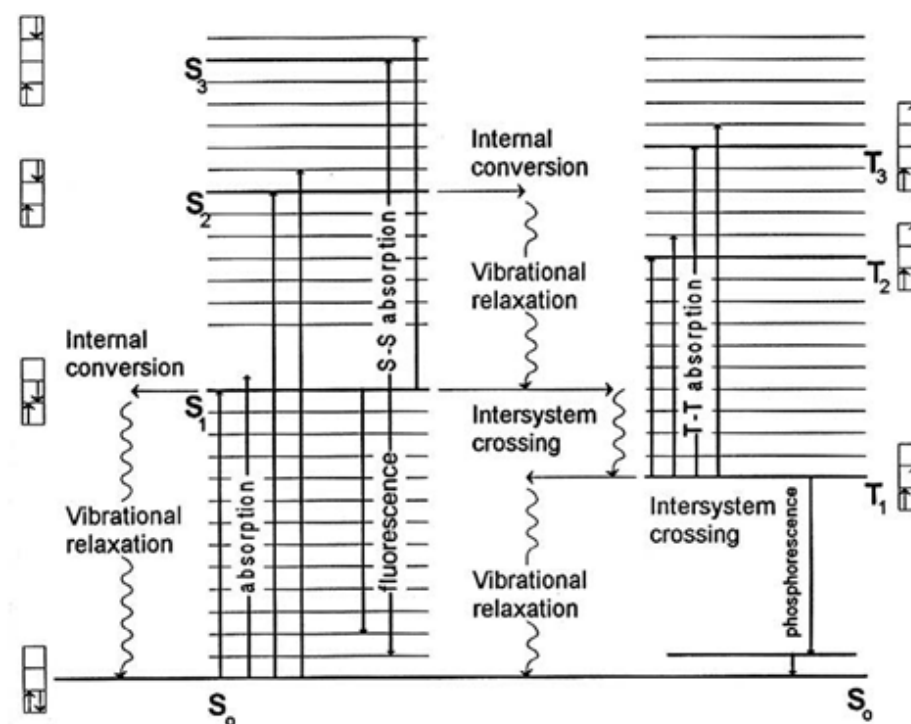
3.1.1 Absorpce záření

Materiál vystavený slunečnímu svitu přijímá velmi široké spektrum energetických hladin. Ty zahrnují vysokou energii UV-záření, nižší energii viditelného světla a nejnižší energii infračerveného záření. Energie příchozí radiace je kvantována, takže absorpce nastane jen v jednom kroku, kde je veškerá energie z jednotlivého fotonu pohlcena nebo odmítnuta (kvantum energie fotonu nemůže být rozděleno). Toto omezení určuje specifickou vlnovou délku záření, která je materiálem absorbována. Jestli je UV-záření absorbováno molekulou, dosáhne tato molekula excitovaného stavu, ale jen tehdy, jestli je rozdíl energií mezi stavy před a po absorpci roven $h\nu$. Množství absorbované energie určuje, zdali bude vazba mezi atomy přerušena či nikoliv.

Energie záření může být důvodem odlišných molekulových přechodů, ty lze popsat takzvanými elektronovými přechody, v nichž může změna pozice elektronu v molekule změnit molekulární soudržnost na nesoudržnost nebo antivazebnost. Tyto přechody jsou velice drastické změny molekulární struktury a obvykle vyžadují vysoké energetické hladiny dostupné až v UV spektru. Avšak molekuly mohou podstupovat přechody i v otáčivých, translačních a vibračních režimech, jenž vyžadují menší množství energie (dostupné už ve viditelném i infračerveném spektru). Tyto přechody určují strukturu molekuly v jejím excitovaném stavu a právě tato struktura určí, jestli bude energie bezpečně rozptýlena, nebo zdali molekula podstoupí nějakou stálou změnu (chemická reakce) [25].

3.1.2 Základní model molekulové excitace (princip degradace)

Za normálních podmínek je většina organických molekul v tzv. základním stavu (S_0), přičemž nejnižší energetický stav těchto molekul je tzv. singletní stav, ten obsahuje elektrony s opačnými spiny, které jsou v Jablonského diagramu (Obrázek 7) znázorněny jako šipky, zakreslené do čtverců představující molekulové orbitaly. Další možností je stav tripletní, v němž jsou spiny paralelní, tento stav může být iniciován pouze z excitovaného singletního stavu procesem nazvaným mezisystémové křížení. Jedná se o dvoustupňový proces (elektronová relaxace následovaná kolizní vibrační relaxací), v jehož průběhu dojde k převrácení spinu.



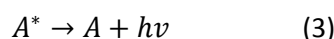
Obrázek 7. Jablonského diagram [25]

V závislosti na absorbované energii se elektrony excitují ze stavu základního (S_0) do vyšších energetických stavů (S_1), (S_2) nebo (S_3). Bez ohledu na úroveň energetického stavu, může dojít k molekulové disociaci, izomerizaci, nebo k oběma stavům současně, nicméně při vyšších energetických stavech (S_2) nebo (S_3) jsou molekuly náchylné k nežádoucí přeměně, takže je velmi nepravděpodobná disipace energie fluorescencí. Taktéž tripletní stav vytvořený mezisystémovým křížením může další absorpcí radiční energie ještě excitovat do vyšších energetických stavů a podobně

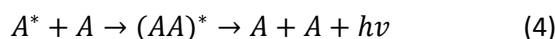
jako u základního stavu je i zde, bez ohledu na energetický stav, možná disociace nebo izomerizace. Vnitřní konverze je další alternativou nezářivého procesu energetické disipace [25].

3.1.3 Zářivé přeměny

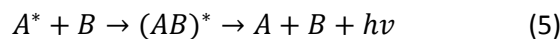
Oba způsoby absorpce záření následované excitací molekuly na vyšší energetický, singletní stav (S_1) a tripletní stav (T_1) vytvořený ze singletního pomocí mezisitémového křížení, může mít za následek záření:



Nehledě na tyto jednoduché procesy, může polymer vysílat záření z excimeru nebo exciplexu. Excimerní vyzařování nastane, když excitovaná částice vytvoří komplex s částicí stejného druhu v základním stavu:



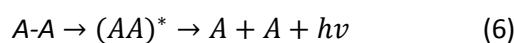
Excimer je dimer vytvořený molekulou v nejnižším excitovaném stavu (S_1) a molekulou ve stavu základním (S_0) anebo může být také vytvořen ze dvou nejnižších excitovaných tripletů (T_1). Během rozpadu excimeru, se vzniklá fluorescence liší od „normální“ fluorescence, protože leží v oblasti delších vlnových délek, nemá kmitavou strukturu a je ovlivňována teplotou. Excimery vytvořené z tripletů vytváří při štěpení zpožděnou fluorescenci. Zpožděná fluorescence je také odlišná od „normální“ protože má dlouhou dobu tlumení závisující na světelné intenzitě a je citlivá na kyslík. Exciplexní záření má podobný zdroj, který je vytvořen komplexem excitovaného donoru s jiným akceptorem v základním stavu.



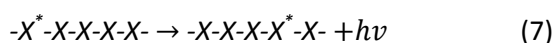
Exciplex, produkuje fluorescenční záření, které závisí na polaritě rozpouštědla (fluorescence se snižuje, zvyšuje-li se polarizace rozpouštědla) [25].

Další možnosti štěpení:

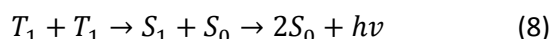
Dimerové excitované molekuly mohou tvořit:



Energie může být přesouvána migrační excitací podél řetězce:



Zpožděná fluorescence vzniklá z tripletních stavů:



Na rozdíl od normální fluorescence má zpožděná fluorescence dlouhou životnost (trvá v řádu milisekund až po sekundy), protože vzniká z tripletů.

O výše popsaných reakcích lze hovořit jako o reakcích mezi excitovanými molekulami (senzibilátory) a molekulami v základním stavu (zhášedla). Excitovaný stav může transferovat energii do základního stavu (pokud má zhášedlo nižší energii než senzibilátor) vytvořením zhášecí molekuly ve stavu excitovaném na úkor senzibilátoru vracejícího se do jeho stavu základního. Tato reakce může vést k tvorbě ionizovaných molekul, protože na elektrony bohatý donor je schopen přenést elektrony akceptorovi, který je o elektrony ochuzen. V této reakci se vytvoří náboj oddělený od iontového páru a v závislosti na přenosu náboje může vzniknout buď elektronová díra, nebo elektronový transfer. Primární procesy by mohly být následovány sekundárními procesy vedoucími k energetickým nebo nábojovým migracím, eventuelně k chemickým reakcím či rekombinacím [25].

3.1.4 Nezářivé přeměny

Nezářivé přeměny velmi často vedou ke změnám v chemické struktuře molekul a jsou spíše předmětem zájmu fotochemie než fotofyziky.

Vnitřní konverze – jedná se o proces nezářivé energetické disipace, který podobně jako proces zářivé přeměny, obvykle nevede ke změnám v chemické struktuře. Značná energie molekul je disipována procházením přes řadu vibračních stavů. Vibrace jsou ve srovnání s excitací pomalé a i disipace vibrační energie je poměrně zdlouhavým procesem, který závisí na množství absorbované energie a na distribuci této energie v molekule. Takže energie je tedy bezpečně disipována výše zmíněným vibračním procesem anebo dojde k přerušení vazeb.

Na základě vnitřní konverze a principu degradace (kapitola 3.1.2) je zřejmé, že v procesu energetické disipace nenastane žádný mimořádný důvod pro nějakou zvláštní přeměnu. Konečný výsledek energetické absorpce závisí na bilanci energie dostupné v jednotlivé molekule a na chemické struktuře excitované molekuly. Jestli jsou podmínky takové, že by mohly podporovat chemickou změnu, nastane jedna z těchto primárních fotochemických reakcí:

- rozštěpení molekuly na volné radikály;
- absorpce atomu vodíku;
- světelná citlivost;
- rozklad jedné se zformováním dvou nebo více molekul;
- fotodimerizace nebo síťování;
- intramolekulární přeskupení;
- fotoizomerace.

Prostředí, stav hmoty a přítomnost dalších molekul v blízkosti rozhodují o tom, která reakce nastane [25].

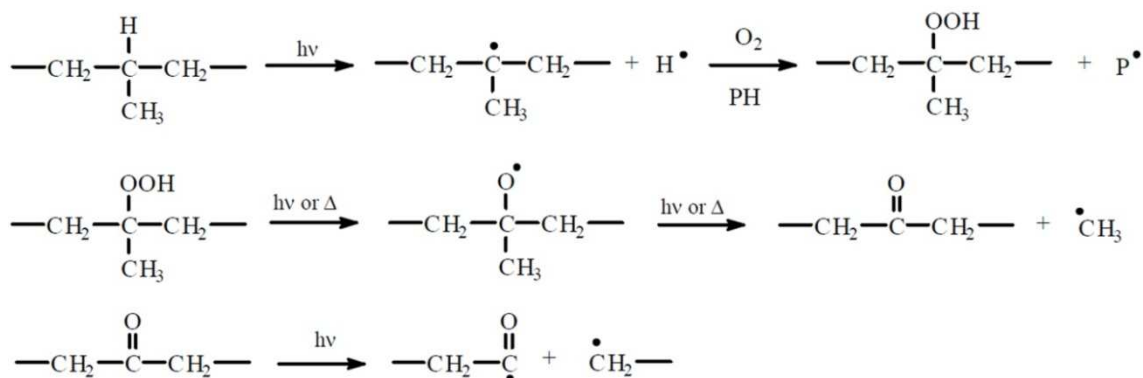
3.2 Fotochemie

Velké množství běžných organických polymerů po ozáření ultrafialovým světlem prochází řadou chemických reakcí, a to zejména protože jsou jejich chromoforické skupiny schopné absorbovat UV-záření. Mezi těmito chromoforickými skupinami hrají významnou roli karbonylové skupiny. Nejběžnější fotochemickou reakcí je tzv. fotooxidace. V této reakci jsou obvykle generovány volné radikály, které jsou přechodnými částicemi ve fotolytických procesech.

3.2.1 Fotooxidace polypropylenu

Nasycené uhlovodíkové polymery (např. čistý PP) běžně propouštějí dopadající sluneční spektrum a nijak zvlášť by neměly být tímto zářením ovlivněny. Nicméně komerční PP záření o vlnové délce nad 285 nm absorbuje; jeho citlivost na světlo je výsledkem světlo-absorbujících nečistot, zejména pak kyslík obsahujících a dalších částic vycházejících z výrobních procesů, jako jsou výroba samotného polymeru a zpracovatelské procesy. Tyto nečistoty zvyšují citlivost a po osvětlení UV-zářením urychlují fotooxidační degradaci PP, což má za následek snížení optických i mechanických vlastností, křehnutí materiálu a obecně snížení životnosti výrobku [27].

Fotooxidace polypropylenu je iniciována skrze vodík, jenž je za pomoci vysokoenergetického záření odtržen z terciálního uhlíku za tvorby hydroperoxidů, což vede k vytvoření široké škály degradačních produktů (Obrázek 8) [25, 27].

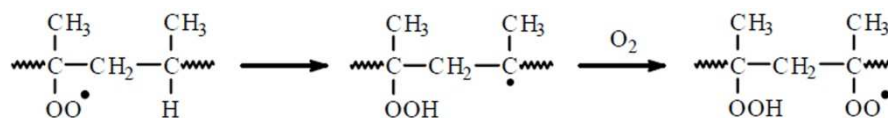


Obrázek 8. Iniclace fotooxidace PP

První část rovnice na Obrázku 8 zobrazuje vytvoření hydroperoxidů. Další vystavení UV nebo tepelné energii vede k homolytické disociaci hydroperoxidů a následnému vytvoření karbonylových skupin. Během degradačního procesu rapidně narůstá koncentrace karbonylových skupin, zatímco koncentrace hydroperoxidových skupin zůstává spíše nižší, což naznačuje jejich rozklad. Rozklad jedné hydroperoxidové skupiny vede ke vzniku více než jedné karbonylové skupiny.

Karbonylové skupiny mohou dále absorbovat UV-zářeni a vytvořit rozštěpením polymerní kostry dva radikální řetězce. Dále je důležité podotknout to, že jestli degradační výtěžek neobsahuje žádný kyslík, jsou peroxylové radikály vytvořeny fotolýzou hydroperoxidů, které jsou přítomny v materiálu [27].

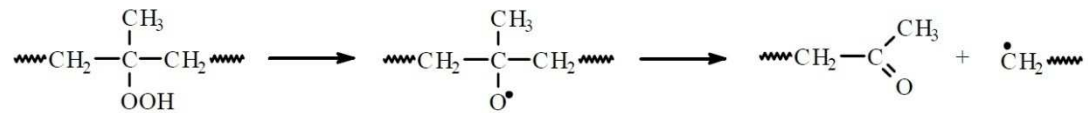
Jak už bylo výše zmíněno, fotooxidace PP se iniciuje odštěpením vodíku z terciálního uhlíku za tvorby hydroperoxidů. Jelikož je terciální uhlík obsažen v každém meru PP, dochází za pomoci β -vodíku sousedícího s peroxi skupinou k rozsáhlé tvorbě hydroperoxidů podél celého polymerního řetězce, tyto procesy jsou v literatuře nazývány jako back-biting procesy [25] (Obrázek 9):



Obrázek 9. Back-biting proces [25]

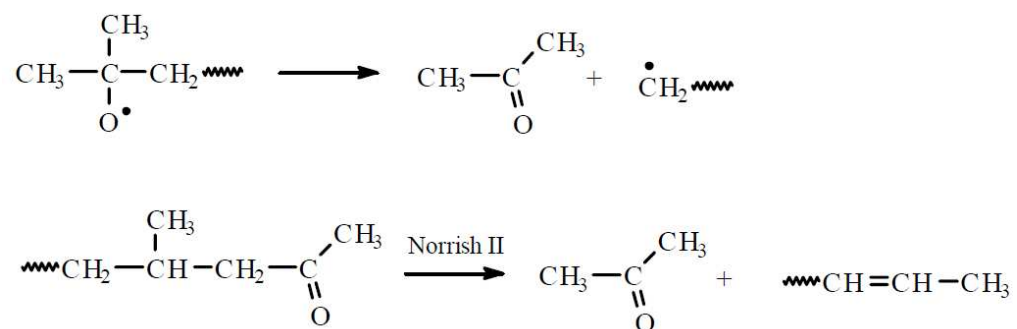
Následný rozklad těchto hydroperoxidových skupin má za následek vytvoření nestabilních produktů a řetězců s metyl-ketonovými konci (Obrázek 10). Přibližně 70 % PP hydroperoxidů kon-

vertuje na aceton, kyselinu octovou a metanol, zbývajících 30 % konvertuje na CO, CO₂ a další produkty [25].



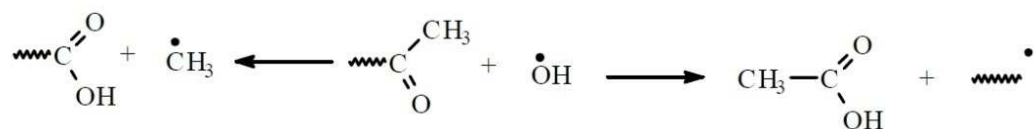
Obrázek 10. Vytvoření karbonylových skupin během fotodegradace

Následující rovnice (Obrázek 11) popisují vznik acetonu při fotodegradaci.



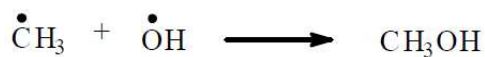
Obrázek 11. Vznik acetonu jako nízkomolekulárního degradačního produktu

Vznik kyseliny octové, jenž je také produktem během fotooxidace, je popsán na Obrázku 12:



Obrázek 12. Vznik kyseliny octové, jako nízkomolekulárního degradačního produktu

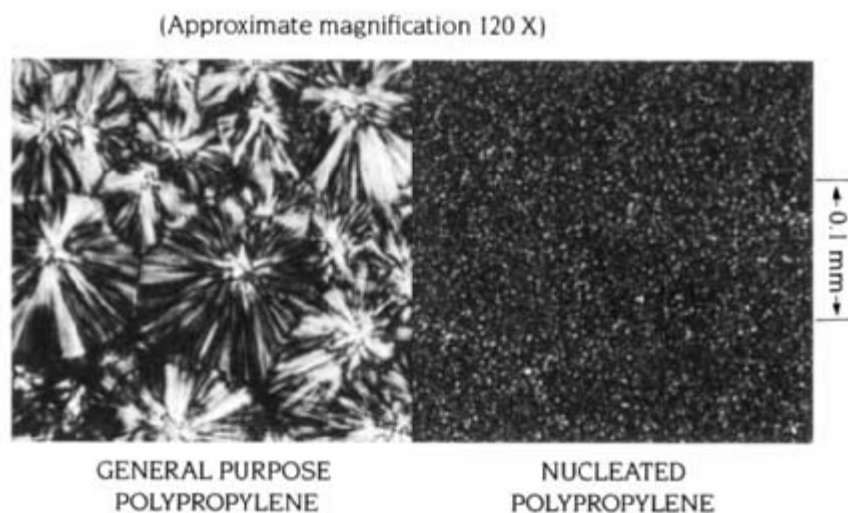
Metanol se vytvoří rekombinací zbylých radikálů (Obrázek 13) z výše uvedených rovnic [25].



Obrázek 13. Rekombinace zbylých radikálů za vzniku metanolu [25]

4 NUKLEACE

Nukleace je tvorba primárních zárodků, které jsou místem tvorby krystalů a celkových procesů krystalizace. Krystalizace polypropylenu začíná v zárodcích, které existovaly již dříve nebo byly vytvořeny v polymerní tavenině. Zárodky dají za vznik lamelám, které rostou radiálně a vytvářejí krystalické útvary nazývané sférolity. Později se rostoucí sférolity začnou navzájem dotýkat. Klasický pojem krystalické nukleace je založen na předpokladu, že fluktuace v podchlazené fázi může překonat energetickou bariéru na povrchu krystalu [28]. Krystalizace iPP z taveniny se může zvýšit přidáním heterogenních částic (nukleační činidla), které v určitém teplotním intervalu tvoří různorodé nukleační zárodky. Tento postup krystalizace vzbudil veliký zájem v průmyslu, protože se jeho pomocí dá docílit malých rozměrů sférolitů (Obrázek 14) pro zlepšení průhlednosti a mechanických vlastností [29]. Nukleační činidla mohou být pevné látky, kapaliny nebo dokonce plyny, které jsou schopné vytvořit jádro iPP sférolitu. Přidáním nukleačního činidla se zvýší počet míst pro zahájení krystalizace tak, že jsou vzniklé sférolity menší, ale ve větším počtu než u nenuklovaného iPP [16].



Obrázek 14. Struktura čistého a nukleovaného polypropylenu [16]

Nukleovaný iPP má obvykle vyšší pevnosti v tahu, tvrdost, ohybový modul a teplotní roztažnost než nenuklovaný iPP, avšak rázová houževnatost je nižší. Zvýšená jasnost je důsledkem vyšší rychlosti chladnutí a menší velikosti krystalitů, které mohou být menší než vlnová délka světla. Pak se materiál jeví jako průhledný. Menší sférolity mohou v některých aplikacích snížit deformaci a mohou být také důsledkem vyšší odolnosti proti korozi za napětí.

Nukleační činidla používaná pro polypropylen obsahují soli kyseliny karboxylové, benzyl sorbitoly a soli organických fosfátů. Všechna tato nukleační činidla způsobí krystalizaci do monoklinické α -fáze, soli kyseliny karboxylové zvýšením krystalinity omezeně zvyšují jas, ale výrazně mechanické vlastnosti, dibenziliden sorbitoly zase dramaticky snižují velikost sférolitů, což má tentokrát za následek výrazné zvýšení jasů. Další nukleační činidla mohou při zpracování produkovat různé vůně a tím dodávat danému výrobku specifické aroma. Pigmenty a minerální plniva mohou také sloužit jako nukleační činidla, ačkoliv jsou brány jako neefektivní [3–6, 16].

Nukleace iPP α -nukleačními činidly nejčastěji probíhá tak, že se nejprve tato činidla rozpustí v tavenině polymeru, při snižování teploty pak dochází k jejich krystalizaci za vzniku velmi jemné (v nanometrech) organogelové vláknité sítě. Jelikož její povrch má značně velké rozměry, stane se místem s obrovským počtem možných nukleačních zárodků, jenž jsou místem krystalizace iPP. Výsledkem jsou pak velmi malé krystalické objekty, které kvůli své velikosti není možno nazývat sférolity. V literatuře jsou označovány jako hedrity [29].

5 EXPERIMENTÁLNÍ METODY

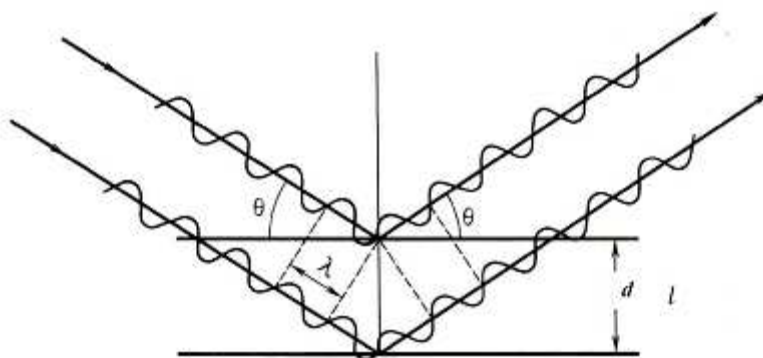
5.1 Difrakce RTG záření

Difrakce rentgenového záření je analytická metoda, která se velmi často používá pro zjišťování krystalické struktury polymerů. Difrakcí se zde rozumí elastický rozptyl rentgenového záření od atomárních rovin krystalické mřížky. Difraktované záření od jednotlivých atomárních rovin spolu interferuje (Obrázek 15), přičemž podmínka interferenčního maxima vzniká jenom za specifických podmínek, tedy když mají odražené paprsky od každé roviny stejnou fázi. K tomu dochází pouze při splnění tzv. Braggovy rovnice (10).

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (10)$$

Kde:

- λ Vlnová délka dopadajícího RTG záření
- d Vzdálenost mezi rovinami mřížky
- θ Úhel pod kterým dopadá RTG záření na danou rovinu



Obrázek 15. Interference vln difraktovaných do dvou sousedních mřížkových rovin [30]

Nejběžnějším zdrojem RTG záření jsou tzv. rentgenové lampy. Jsou to vakuové trubice se zatavenými elektrodami (s urychlovacím napětím = 10^3 – 10^4 V), kde záření je buzeno bombardováním kovové anody urychlenými elektrony. Vlnová délka rentgenového záření závisí na materiálu, ze kterého je anoda vytvořena [30].

5.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie

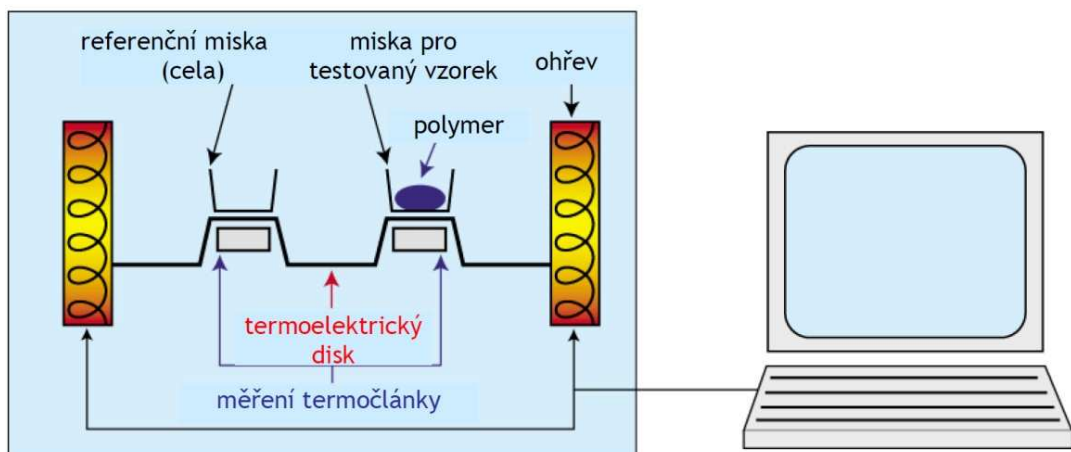
Diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC) je termoanalytická metoda k určení rozdílu množství dodaného tepla mezi vzorkem a referencí jako funkce teploty (Obrázek 16). Vzorek i reference jsou během měření udržovány na prakticky identické teplotě. Obecně je teplotní program pro DSC nastaven pro lineární růst teploty s časem. Reference by měla mít dobře definovanou tepelnou kapacitu ve skenovaném rozsahu teplot.

DSC lze použít pro studium fázových přechodů, jako je:

- Tání T_m ;
- Skelný přechod T_g ;
- Krystalizace T_c .

Lze jej však také použít pro určení:

- Měrného tepla c_p ;
- Termodynamických parametrů, entalpie H a entropie S ;
- Krystalinity X_c nebo rychlosti krystalizace v_c ;
- Sledování kinetiky oxidační nebo termické degradace.



Obrázek 16. Schéma DSC [31]

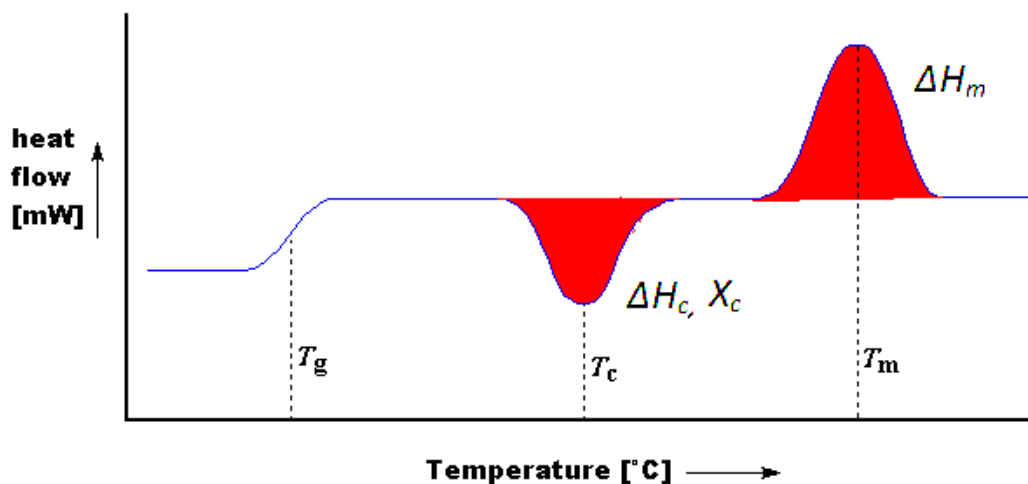
5.2.1 Křivka DSC

Podle druhu experimentu může DSC křivku tvořit závislost tepelného toku na teplotě (Obrázek 17) nebo čase. Průběh křivky může obsahovat dva odlišné druhy fázových přeměn: exotermní a endotermní reakce ve vzorcích jsou zobrazovány pozitivním nebo negativním píkem, tato křivka může být použita pro výpočet entalpie daného přechodu, to se provádí pomocí integrace odpovídajících píků. Změnu entalpie lze vyjádřit pomocí následující rovnice [32]:

$$\Delta H = K \cdot A/m \quad (9)$$

Kde:

ΔH	Změna entalpie daného přechodu [J]
K	Kalorimetrická konstanta
m	Hmotnost vzorku
A	Plocha pod píkem



Obrázek 17. Příklad DSC křivky – Závislost tepelného toku na teplotě [32]

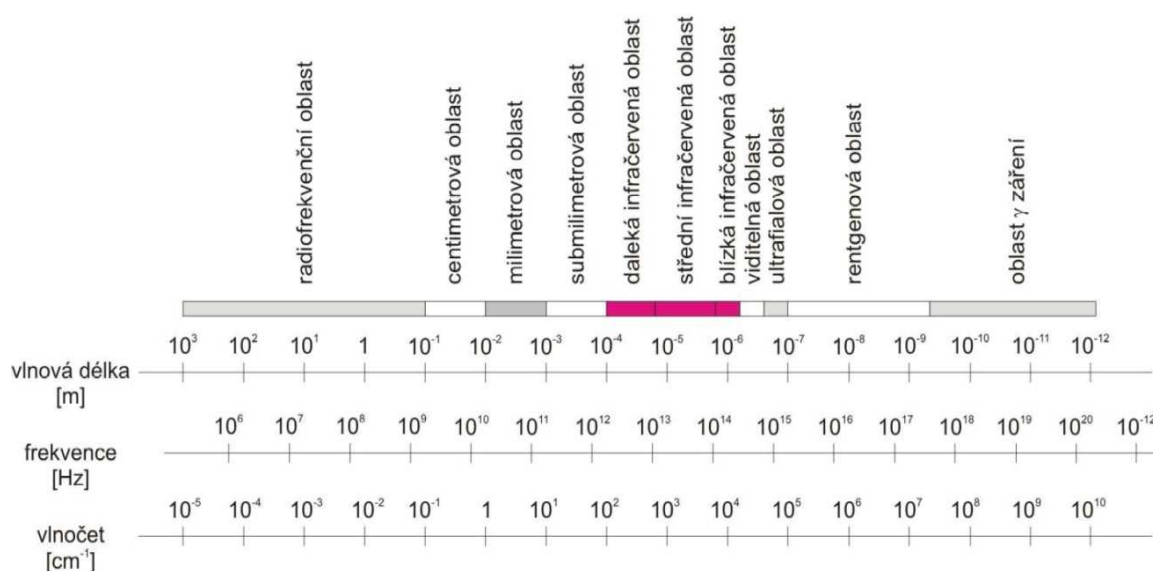
5.3 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie je analytická technika určená především pro identifikaci a strukturální charakterizaci organických sloučenin a také pro stanovení anorganických látek. Tato technika měří pohlcení infračerveného záření o různé vlnové délce analyzovaným materiálem. Infračerveným zářením je elektromagnetické záření v rozsahu vlnových délek 0,78–1 000 μm , což

odpovídá rozsahu vlnočtů $12\ 800\text{--}10\ \text{cm}^{-1}$. Celá oblast bývá rozdělena na blízkou ($13\ 000\text{--}4\ 000\ \text{cm}^{-1}$), střední ($4\ 000\text{--}200\ \text{cm}^{-1}$) a vzdálenou infračervenou oblast ($200\text{--}10\ \text{cm}^{-1}$), přičemž nejpoužívanější je střední oblast (Obrázek 18).

Principem metody je absorpce infračerveného záření při průchodu vzorkem, při níž dochází ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách dipólového momentu molekuly. Analytickým výstupem je infračervené spektrum, které je grafickým zobrazením funkční závislosti energie, většinou vyjádřené v procentech transmitance (T) nebo jednotkách absorpance (A) na vlnové délce dopadajícího záření. Transmitance (propustnost) je definována jako poměr intenzity záření, které prošlo vzorkem (I), k intenzitě záření vycházejícího ze zdroje (I_0). Absorbance je definována jako dekadický logaritmus $1/T$. Závislost energie na vlnové délce je logaritmická, proto se používá vlnočty, který je definován jako převrácená hodnota vlnové délky a tedy uvedená závislost energie na vlnočtu bude funkcí lineární.

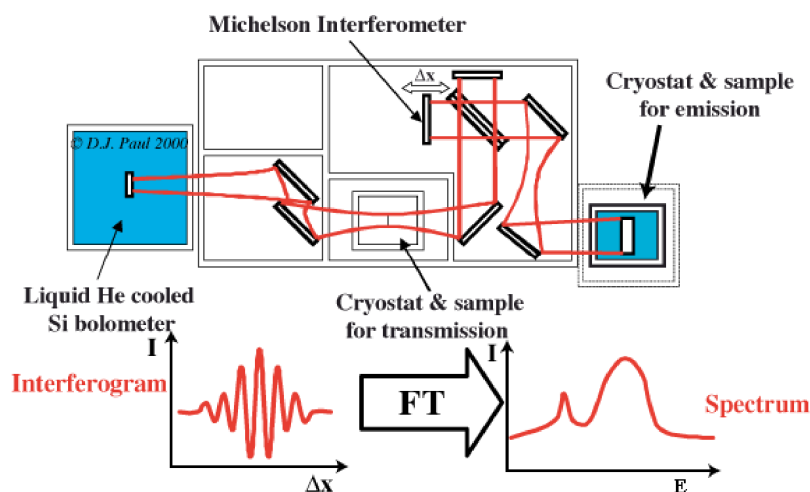
Absorpční pásy mající vrcholy v intervalu $4\ 000\text{--}1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ jsou vhodné pro identifikaci funkčních skupin (např. --OH , C=O , N-H , CH_3 aj.). Pásky v oblasti $1\ 500\text{--}400\ \text{cm}^{-1}$ jsou nazývané oblastí „otisku palce“ (fingerprint region). Pomocí „Search programů“ a digitalizovaných knihoven infračervených spekter je možno identifikovat neznámou analyzovanou látku [33].



Obrázek 18. Elektromagnetické spektrum [34]

5.3.1 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR)

Jedná se o přístroje pracující na principu interference spektra, které na rozdíl od disperzních přístrojů měří interferogram modulovaného svazku záření po průchodu vzorkem. Tyto přístroje vyžadují matematickou metodu Fourierovy transformace, aby bylo možno získat klasický spektrální záznam (Obrázek 19). FTIR spektrometry vykazují celou řadu výhod. Při měření dopadá na detektor vždy celý svazek záření. Takové uspořádání umožňuje i experimenty, při nichž dochází k velkým energetickým ztrátám, tj. měření silně absorbujících vzorků nebo měření s nástavci pro analýzu pevných či kapalných vzorků v odraženém světle – reflektanční infračervená spektroskopie [33].



Obrázek 19. Schéma FTIR [35]

5.4 Mikroskopické metody

5.4.1 Optická stereomikroskopie

Optický mikroskop, nebo také světelný mikroskop, je typ mikroskopu, který využívá viditelné světlo a systém čoček ke zvětšení velmi malých objektů (vzorků). Stereoregulární mikroskop se od klasického liší v tom, že používá dvě oddělené optické cesty se dvěma cíly a dvěma okuláry, jež poskytují mírně odlišné úhly pohledu na levé a pravé oko. Tímto způsobem se vytvořit trojrozměrná vizualizace zkoumaného vzorku [36].

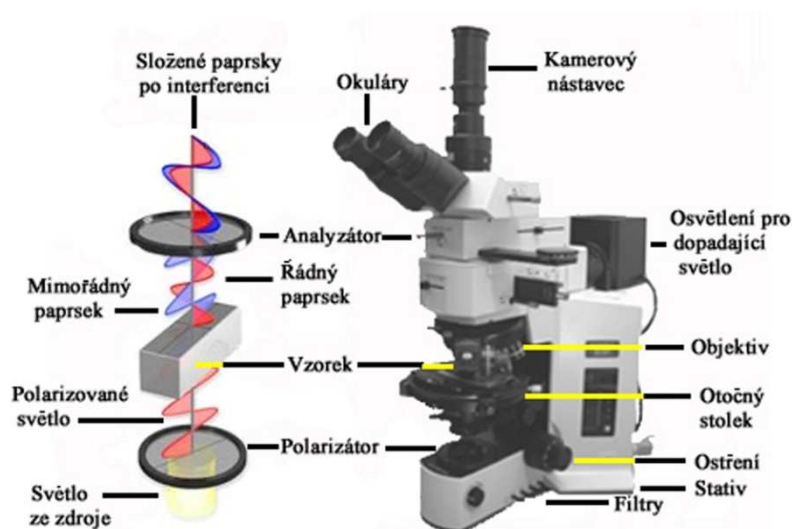
Stereomikroskopy umožňují zkoumat vzorky jak odrazem světla, tak i transmisí. Pro co nejlepší výzkum různých vzorků se používají i jejich kombinace.

Ve stereomikroskopii existují tři základní techniky osvětlování vzorků [36]:

- Šikmá iluminace – vhodná pro téměř průhledné nebo zcela bezbarvé objekty;
- Temné pole – vyžaduje zvláštní úpravu stojanu, který musí obsahovat odrazové zrcátko a stínící tělísko;
- Fluorescenční iluminace – je hojně využíváno v biologii ale i v průmyslu.

5.4.2 Polarizační mikroskopie

Metoda využívá interakce polarizovaného světla s opticky anisotropními látkami, při které dochází k tzv. dvojlomu. Původní paprsek se po průchodu vzorkem rozdělí na dva nové, řádný a mimořádný, které jsou navzájem fázově posunuté (šíří se různou rychlostí) a kmitají v různých rovinách. V analyzátoru mikroskopu se oba paprsky složí do stejné roviny kmitu a jejich fázový posun se projeví vznikem interferenčních barev (Obrázek 20). Polarizační mikroskopii lze proto charakterizovat jako metodu zvýšení kontrastu mikroskopického obrazu. Použití však nachází i dnes jako doplňková metoda identifikace krystalických látek, např. měřením dvojlomu s použitím Berekova kompenzátoru [37].

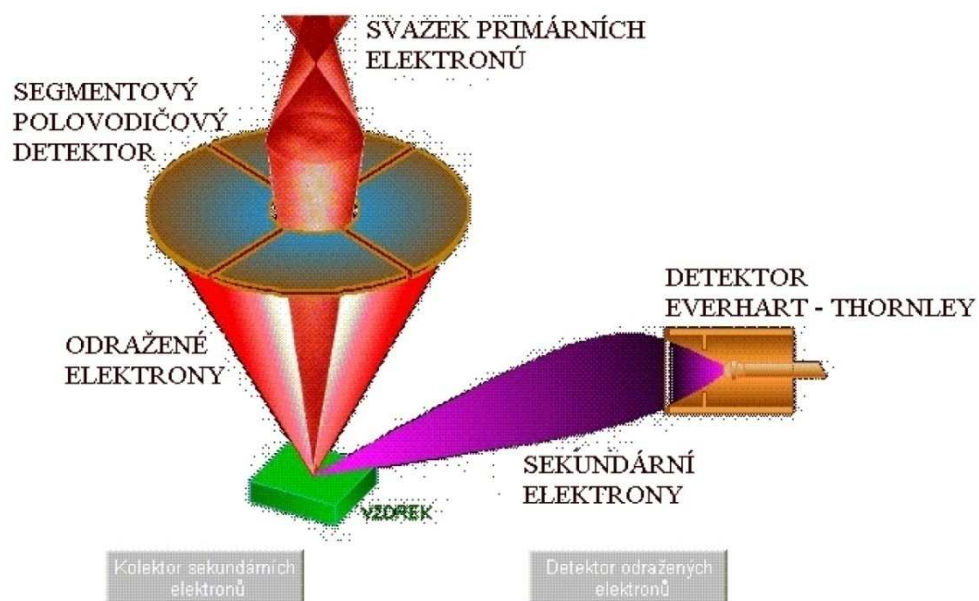


Obrázek 20. Schéma polarizačního mikroskopu [37]

5.4.3 Skenovací elektronová mikroskopie

Skenovací elektronový mikroskop (SEM) nebo též rastrovací, je typ elektronového mikroskopu, který využívá pro zobrazování vzorků pohyblivý svazek elektronů. Na každé místo vzorku je zaměřen úzký paprsek elektronů (prochází jej po řádcích – odtud řádkovací). Interakcí dopadajících elektronů s materiálem vzorku vznikají různě detekovatelné složky. Jak paprsek putuje po vzorku, mění se podle charakteru povrchu úroveň signálu v detektoru. Z těchto signálů je pak sestavován výsledný obraz. Získaný obraz je standardně monochromatický.

Zdrojem elektronů je elektronová tryska, nejčastěji wolframové žhavené vlákno, umístěné v tzv. Wehneltově válci. Elektrony jsou urychlovány směrem k vzorku urychlovacím napětím (typicky 0,1–30,0 kV). Svazek elektronů (paprsek) je upravován, zaostřován elektromagnetickými čočkami. Tubus obsahuje zpravidla jednu nebo více kondenzorových čoček, objektivovou čočku, vychylovací cívky rastrů a cívky stigmátorů pro korekci astigmatismu. Dopad paprsku elektronů na vzorek způsobí emisi sekundárních elektronů ze vzorku, které jsou pak analyzovány a detekovány [38].



Obrázek 21. Princip funkce skenovacího elektronového mikroskopu

5.5 Opacita

Opacita je schopnost látky zeslabit záření všech vlnových délek, které jí prochází. Opacita vyjadřuje míru neprůsvitnosti látky a určuje se podílem množství záření dopadajícího na látku a procházejícího látkou (absorpce). Při dané teplotě je opacita závislá na počtu částic v objemové jednotce. Vrstvy materiálu s optickou tloušťkou mají opacitu větší, než opticky tenké vrstvy [39].

II. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

6 MATERIÁLY

6.1 Polymery

Polymery použité v této práci byly komerční typy polypropylenu a to: Mosten GB005; GB003; FK005; FK003, vyráběny ve společnosti Chemopetrol Litvínov, a. s.

V případě typů GB005 a GB003 se jedná o homopolymery se střední distribucí molekulových hmotností pro víceúčelové použití. Tyto typy iPP jsou vhodné pro vstřikování, pro výrobu tkacích pásků, provazů, motouzů, pro výrobu fólií pro následné tvarování. Konkrétně typ GB003 je dále vhodný též pro vstřikování technických dílů, hraček a sortimentu domácích potřeb.

PP Mosten FK005 a Mosten FK003 jsou homopolymery se střední distribucí molekulových hmotností obsahující antistatická a nukleační/zjasňovací činidla (v materiálu FK003 je použito α -nukleační činidlo Millad 3988 v koncentraci 0,2 hm. %, materiál FK005 je nukleován α -nukleačním činidlem Hyperform HPN-68L v koncentraci 0,7 hm. %). Oba polypropyleny jsou určeny pro výrobu fólií s antistatickou úpravou pro následné tvarování transparentních obalů. Typickou oblastí použití je tvarování rozličných obalů především potravinářského průmyslu, jako jsou jogurtové kelímky, obaly tuků, margarínů, nápojové jednorázové kelímky, apod. V Tabulce 1 jsou uvedeny vybrané vlastnosti všech uvedených polypropylenů.

Tabulka 1. Vybrané vlastnosti použitých materiálů [40]

Vlastnosti	Jednotka	FK003	FK005	GB003	GB005
Index toku taveniny (230 °C/ 2,16 kg)	g/10 min	3,4	5,0	3,2	5,0
Hustota	kg/m ³	910	911	907	908
Napětí na mezi kluzu	MPa	38	37	34	34
Tažnost	%	30	40	>200	>100
Ohybový modul	MPa	1 900	1 900	1 600	1 600
Vrubová houževnatost CHARPY (23 °C)	kJ/m ²	-	2	5	4,5
Teplota měknutí dle VICATA	°C	158	158	157	157
Tvrdość (Shore D)	-	68	68	65	65

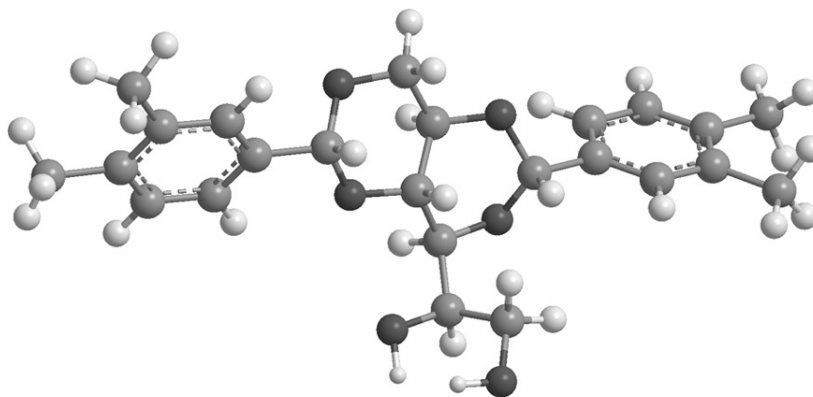
6.2 Nukleační činidla

Millad 3988 je α -nukleační činidlo na bázi sorbitolu, jehož chemický název je 1,3;2,4-di(3,4-dimethylbenzyliden) sorbitol (Obrázek 22); Hyperform HPN-68L je α -nukleační činidlo složeno z cis-endo-bicyklo(2,2,1)heptan-2,3-dikarboxylové kyseliny (80 %), erucamidu (10 %) a siliky (10 %). Obě tato α -nukleační činidla jsou vyráběna firmou Milliken Chemical. V Tabulce 2 jsou uvedeny další informace charakterizující obě nukleační činidla.

Tabulka 2. Vlastnosti použitých α -nukleacích činidel [41, 42]

Nukleační činidlo	Vlastnosti			Charakteristika
	Vzhled	Bod tání	Přísada ⁺	
Millad 3988	Bílý prášek	261–265 [°C]	< 0,4 hm. %	Výrazně zvyšuje transparentnost, lesk a hladký povrch PP. Zlepšuje i mechanické vlastnosti.
Hyperform HPN-68L	Bílý prášek	> 300 [°C]	0,1 hm. % - v praxi se zpravidla přidává větší množství	Výrazně zvyšuje rychlost krystalizace PP. Zlepšuje i mechanické vlastnosti.

⁺ Příklad doporučený výrobcem.



Obrázek 22. Chemická struktura α -nukleačního činidla Millad 3988

7 PŘÍPRAVA SMĚSÍ

Pro tuto práci byly připraveny směsi iPP Mosten GB003 a GB005 s α -nukleačním činidlem Millad 3988 v koncentraci 0,2 hm. %. Směsi byly připraveny z důvodu porovnání degradačního chování komerčně dostupných a v laboratoři připravených nukleovaných materiálů.

Kvůli rovnoměrné dispergaci nukleačního činidla byl do granulí nejprve přidán parafinový olej s hmotnostním zastoupením 0,3 hm. %. Ten byl ručně zamícháván po dobu 10 minut, následně bylo přidáno nukleační činidlo a míchání probíhalo dalších 10 minut. Tyto směsi byly dále míchány na dvoušnekovém vytlačovacím stroji Brabender DSK 42/6D, z něhož se vytlačily struny, které byly následně granulovány. Důležité je také zmínit, že parafinový olej nikterak neovlivňuje vlastnosti materiálu, jak mechanické, tak ani termální či degradační [43].

Zpracovatelské parametry vytlačování: Vstupní pásmo..... 185 °C
Přechodové pásmo..... 200 °C
Výstupní pásmo..... 210 °C
Rychlost otáčení šneku41 min⁻¹

8 PŘÍPRAVA VZORKŮ

Vzorky určené k degradaci a následnému vyhodnocení pomocí širokoúhlé rentgenové difrakce, diferenciální skenovací kalorimetrie, infračervené spektroskopie a optických metod byly připraveny (z granulátů připravených způsobem popsáním v předchozí kapitole, nebo z granulátů komerčně dodaných) v ručním lisu ve formě s vnitřními rozměry 125,0x60,0x0,3 mm. Forma byla dále chlazená v hydraulickém lisu o teplotě 20 °C.

Zpracovatelské parametry lisování:	Teplota lisování.....	210 °C
	Doba předehřevu ve formě	2 min
	Lisovací čas.....	5 min
	Čas chlazení.....	5 min

Z výlisků byly vystřiženy vzorky o rozměrech 30x10 mm. Tyto vzorky byly vloženy do kovových rámečků, které jsou kompatibilní s Xenotestem, infračerveným spektroskopem, rentgenem a stereomikroskopem. Z připravených výlisků byly také vystřiženy vzorky pro DSC, které byly upnuty do stejných kovových rámečků, avšak jejich uchycení bylo provedeno tak, aby bylo možno po jednotlivých etapách expozice v Xenotestu odstříhnout z těchto vzorků cca. 5 mg. Tyto odstřižené vzorky byly následně vloženy do hliníkových pánviček, přikryty víčky a ztabletovány. Vzorky pro polarizační mikroskopii byly připraveny tak, že z vylisovaných destiček jednotlivých polypropylenů byly pomocí mikrotomu Leica RM2255 odebrány řezy (šířka řezů odpovídala dané destičce, tloušťka odpovídala 40 μm), které byly položeny na podložní sklíčko, zakápnuty parafinovým olejem a přikryty krycím sklíčkem. Vzorky pro skenovací elektronovou mikroskopii byly před samotnou analýzou pokryty tenkou vrstvou povlaku zlato/paladium pomocí zařízení SC7620 Mini Sputter Coater.

9 METODY A ZAŘÍZENÍ

9.1 Test umělého stárnutí

Připravené vzorky byly ozařovány v zařízení Original Hanau XENOTEST 150 (Obrázek 23) při teplotě 55 ± 5 °C. Zdrojem světelného záření byla Xenonová lampa Xe 1500, vyzařované světlo charakterizovaly dvě oblasti ve světelném spektru, oblast viditelného světla (400–700 nm) a oblast ultrafialového záření (300–400 nm), což se velmi blízcí podobá slunečnímu svitu a zhruba 24 hodin v Xenotestu je ekvivalentní deseti dnům na vzduchu a přímém slunečním svitu.



Obrázek 23. Original Hanau XENOTEST 150

Vzorky použité v této práci byly ozařovány v Xenotestu po dobu 360 hodin, v průběhu ozařování byly vzorky z Xenotestu několikrát vytaženy a podrobeny dalšímu měření, a to konkrétně v časech ozařování: 0, 72, 120, 168, 216, 264, 312 a 360 (mimo DSC) hodin.

9.2 Diferenciální skenovací kalorimetrie

Tepelné chování zkoumaných materiálů bylo sledováno pomocí diferenciální skenovací kalorimetrie (DSC). K tomuto účelu byl využit DSC přístroj společnosti Perkin-Elmer model Pyris 1 (Obrázek 24), který je vybaven dvěma oddělenými píčkami. Kalibrace teploty byla provedena za

pomocí India jako standardu ($T_m = 156,6 \text{ }^\circ\text{C}$). Pro analýzu vzorků byly použity následující teplotní režimy:

1. ohřev z $50 \text{ }^\circ\text{C}$ na $220 \text{ }^\circ\text{C}$ při rychlosti ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (První tání);
2. setrvání na teplotě $220 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 5 min;
3. chlazení z $220 \text{ }^\circ\text{C}$ na $50 \text{ }^\circ\text{C}$ při rychlosti chlazení $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (Krystalizace);
4. setrvání na teplotě $50 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 3 min;
5. ohřev z $50 \text{ }^\circ\text{C}$ na $190 \text{ }^\circ\text{C}$ při rychlosti ohřevu $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ (Druhé tání).



Obrázek 24. Diferenciální skenovací kalorimetr Perkin-Elmer Pyris 1

9.3 Difrakce rentgenového záření

Širokouhlá difrakce RTG záření (WAXS) byla provedena pomocí X'PERT PRO MPD (Multi-Purpose Diffractometer) difraktometru od firmy PANalytical (Obrázek 25), s monochromatickým zářením CuK_α a niklovým filtrem. Radiální snímky intenzity na difrakčním úhlu byly zaznamenány v rozmezí od 10 do 30° rychlostí $0,04^\circ/\text{s}$. Metoda byla použita pro zjištění krystalinity vzorků v závislosti na čase ozařování.



Obrázek 25. Difraktometr X'PERT PRO MPD

9.4 Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací

Transmisní infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací (FTIR) byla provedena na přístroji Nicolet Impact 400 (Obrázek 26), s nominálním rozlišením 2 cm^{-1} a počtem skenů 64. Metoda FTIR byla použita pro zjišťování chemických změn vzorků v celém infračerveném spektru ($4\ 000\text{--}500\text{ cm}^{-1}$).

Tato metoda byla aplikována pro analýzu množství vzniklých karbonylových skupin. V grafu infračerveného spektra lze karbonylové skupiny pozorovat v oblasti $1\ 700$ až $1\ 800\text{ cm}^{-1}$.



Obrázek 26. FTIR Nicolet Impact 400

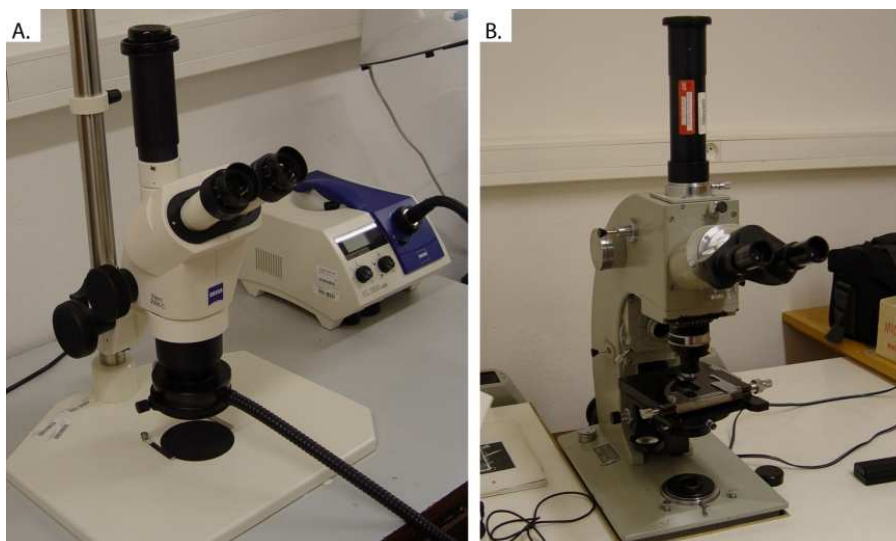
9.5 Mikroskopické metody

9.5.1 Stereoregulární mikroskop

Stereoregulární mikroskop byl použit pro optické pozorování povrchových změn vznikajících vlivem degradace vzorků. Pro tuto metodu byl použit mikroskop Zeiss Stemi 2000-C (Obrázek 27). Snímky byly pořízeny fotoaparátem SONY F717.

9.5.2 Polarizační mikroskop

Polarizační mikroskop byl použit pro pozorování morfologie v neozářených vzorcích. Pro tuto metodu byl využit mikroskop Zeiss NU optical microscope (Obrázek 27). Snímky byly pořízeny fotoaparátem SONY F717.



Obrázek 27. A. – Stereoregulární mikroskop Zeiss Stemi 2000C;
B. – Polarizační mikroskop Zeiss NU optical microscope

9.5.3 Skenovací elektronová mikroskopie

Pro detailnější analýzu povrchu vzorků v poslední fázi degradace byl použit skenovací elektronový mikroskop Vega-II LMU od firmy Tescan USA (Obrázek 28). Snímky byly pořízeny v módu BSE (back scattered electrons).



Obrázek 28. Skenovací elektronový mikroskop Vega-II LMU [44]

9.6 Zakalenost

Zakalenost neozářených vzorků byla změřena podle normy ASTM D1003 na opacitě metru Haze-Gard Plus společnosti BYK GARDNER (Obrázek 29).



Obrázek 29. Opacitě metr Haze-Gard plus [45]

III. VÝSLEDKY A DISKUZE

10 MĚŘENÍ ZÁKALU

Ještě před zahájením fotodegradace byla testována účinnost zjasňujícího činidla, a to pomocí měření zákalu jednotlivých vzorků. Zákal (procento prošlého světla rozptýleného v úhlu větším než 2,5 °) jednotlivých vzorků je uvedena v Tabulce 3. Zcela nejnižší zákal vykázaly vzorky GB003+Millad a GB005+Millad, tedy nukleované materiály připravené v laboratoři. Zde došlo ke zvýšení průhlednosti oproti čistým materiálům téměř o 10 %, zjasňující činidlo tedy plní svoji funkci. Již ne tak zřejmě působí výsledky zakalení u komerčně nukleovaných vzorků. U materiálu FK005 došlo ve srovnání s čistým PP ke snížení zákalu jen o 4,7 % a v případě FK003 dokonce jen o 2,3 %. V těchto případech tedy zjasňující činidlo vykazuje výrazně nižší účinnost.

Tabulka 3. Zakalenost jednotlivých vzorků [%] na počátku degradace

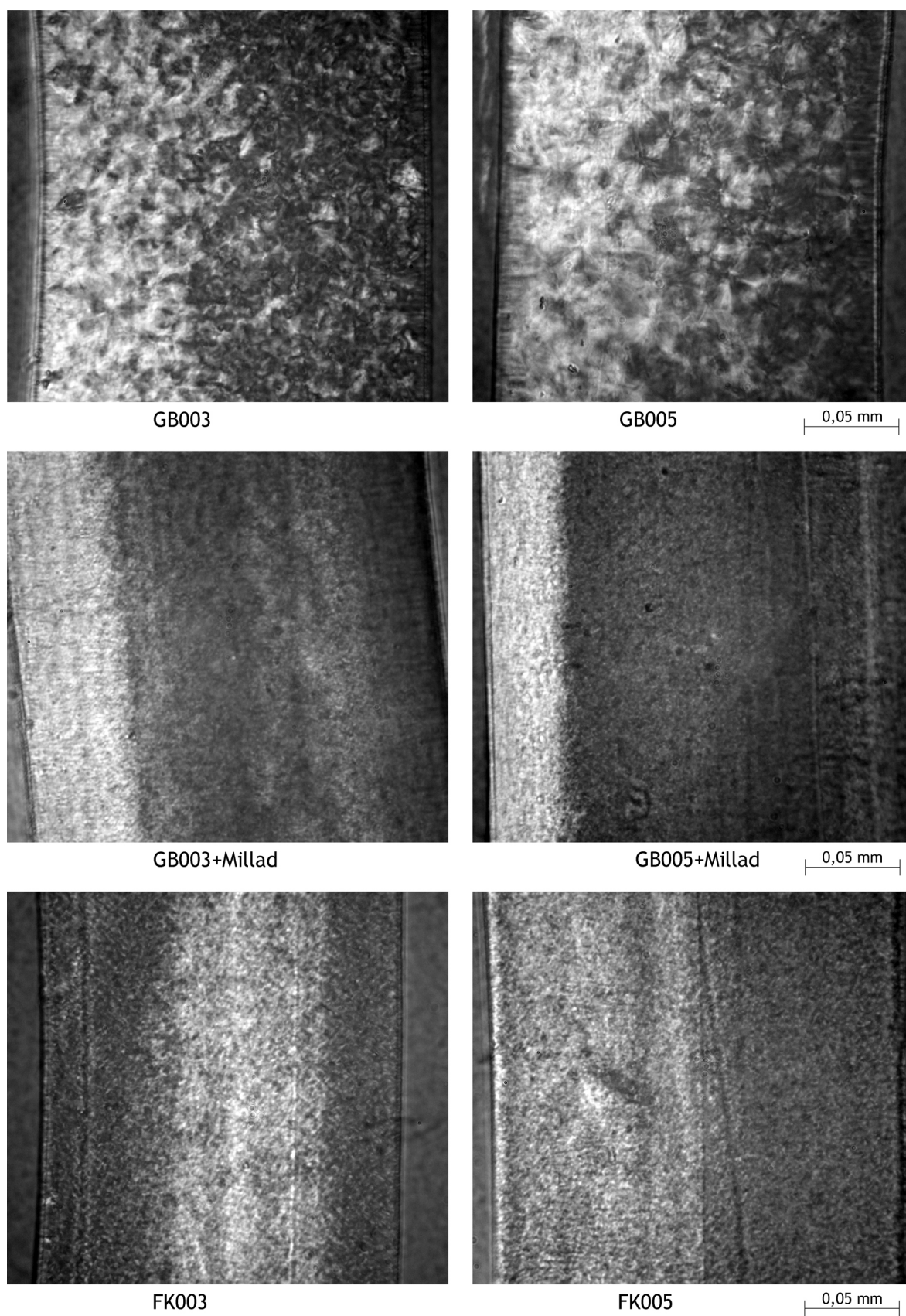
Vzorek	Zakalenost [%]
FK003	36,6
FK005	31,2
GB003	38,9
GB003+Millad	28,5
GB005	35,9
GB005+Millad	26,7

11 POLARIZAČNÍ MIKROSKOPIE

Na neexponovaných vzorcích bylo také provedeno pozorování struktury krystalických útvarů. Z výsledků (Obrázek 30) je možné vypořádat, že krystalická struktura u čistých vzorků je plně rozvinutá do větších útvarů – sférolitů; ty jsou větší u materiálu GB005. Na snímcích ostatních vzorků nelze jednotlivé krystalické útvary rozlišit. Nicméně u FK003 a FK005 je jistá zrnitá struktura pozorovatelná a je výraznější než v případě GB003+Millad a GB005+Millad. Krystalicity jsou však tak malé, že pro jejich pozorování by bylo vhodné použít jinou mikroskopickou metodu. Toto drastické zmenšení krystalitů je způsobeno přidaným nukleačním činidlem.

U materiálů GB003+Millad a GB005+Millad vedl přídavek nukleačního činidla ke zmenšení krystalitů a tomu také odpovídá výrazné snížení zákalu (

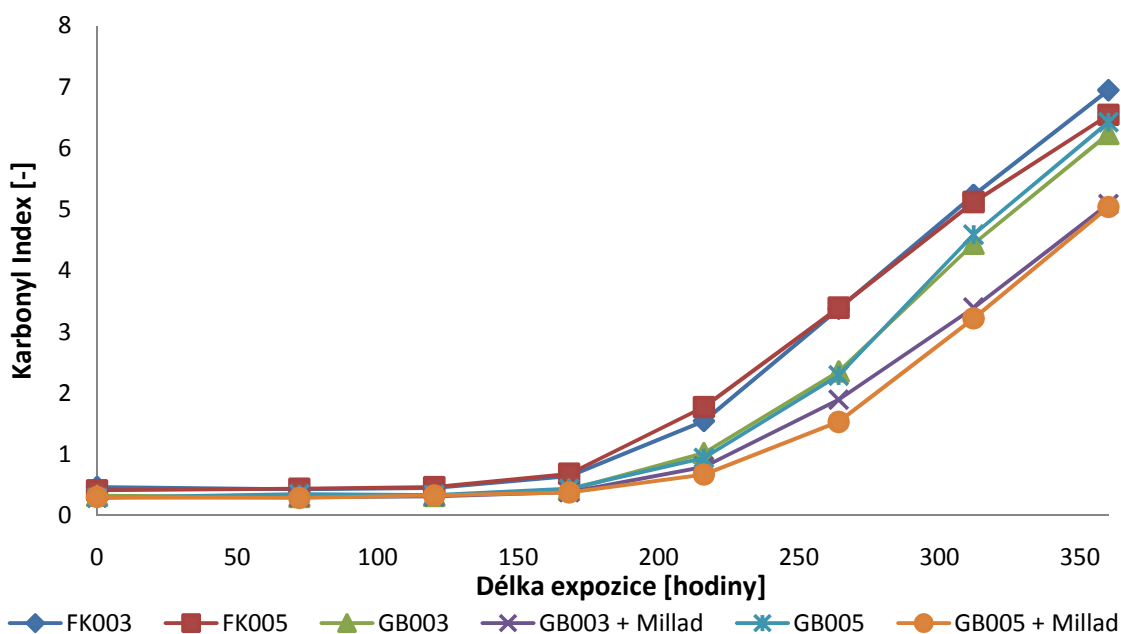
Tabulka 3). Naopak zmenšení krystalitů u vzorků FK003 a FK005 vede jen k malému poklesu hodnot zákalu, lze tedy usoudit, že Millad 3988 a Hyperform HPN-68L zde sice plní funkci nukleačního činidla, avšak zcela neplní funkci zjasňujícího činidla.



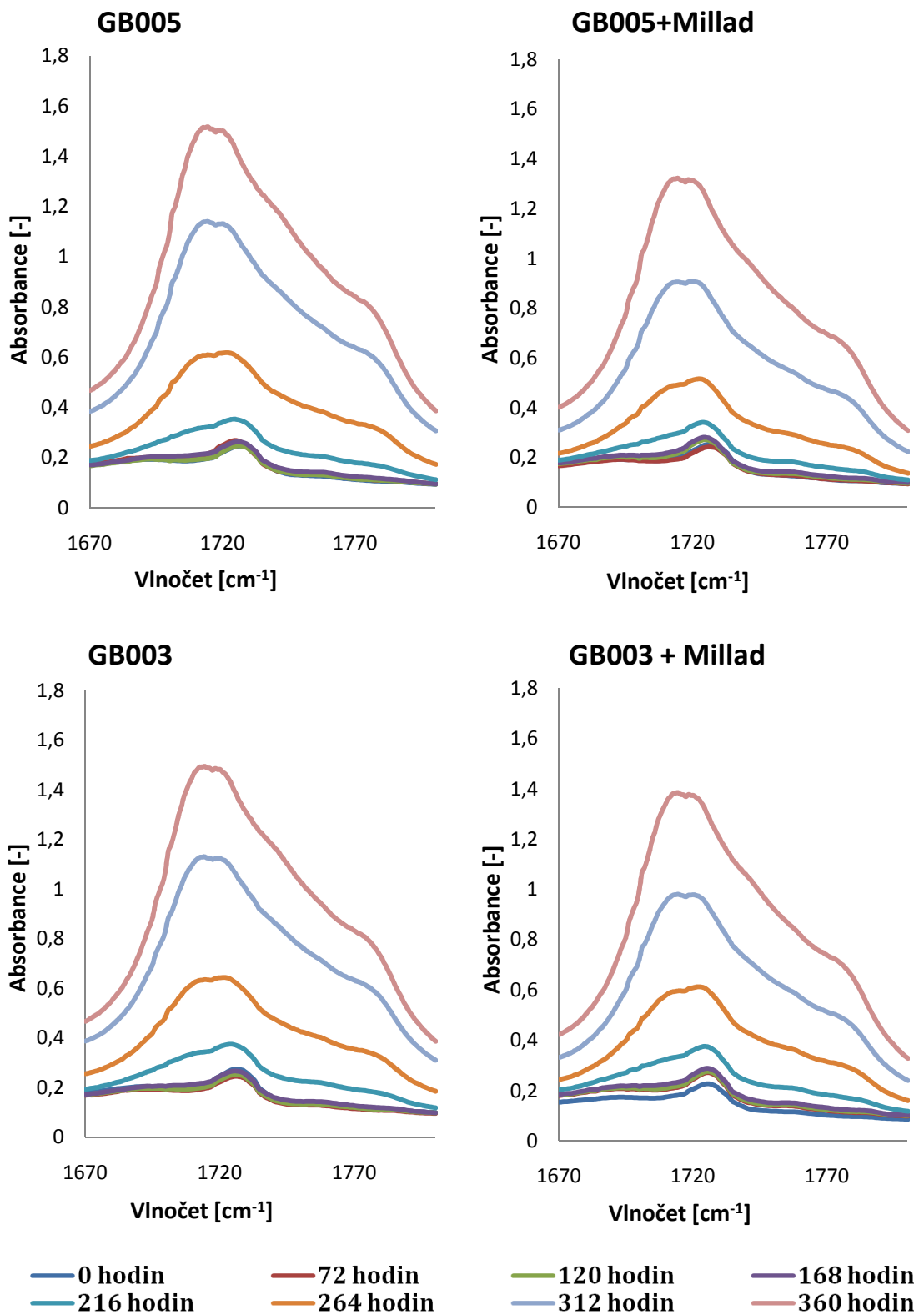
Obrázek 30. Snímky struktury řezu vzorků pořízeny polarizační mikroskopií.

12 INFRAČERVENÁ SPEKTROSKOPIE

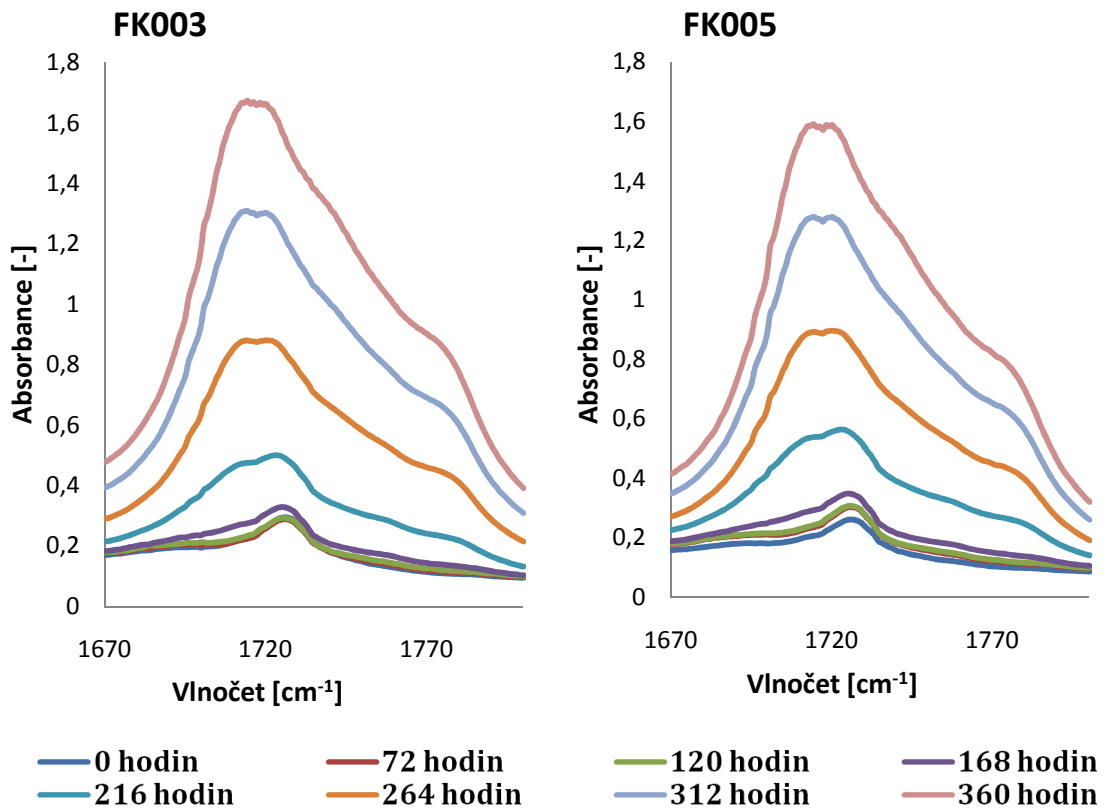
Obrázek 31 znázorňuje vývoj chemické degradace materiálu vyjádřené pomocí karbonylového indexu, což je vypočtená hodnota podílu plochy pod píkem v oblasti absorpce karbonylových skupin ($1\ 670\text{--}1\ 800\ \text{cm}^{-1}$) a plochy pod referenčním píkem ($2\ 400\text{--}2\ 450\ \text{cm}^{-1}$). Obrázek 32 znázorňuje FTIR diagramy v oblasti, kde lze pozorovat přítomnost karbonylových skupin v ozařovaných vzorcích. Podle výsledků lze říci, že nárůst karbonylových skupin u jednotlivých vzorků nebyl na počátcích ozařování nijak výrazný, a to až do 168 hodiny expozice. Během dalšího ozařování dochází k postupnému růstu absorpance v dané oblasti. Z těchto dat je zřejmé, že nejvyššího nárůstu absorpance během procesu stárnutí došlo u komerčně nukleovaných vzorků FK003 a FK005. Naopak v laboratoři připravené nukleované materiály GB003+Millad a GB005+Millad mají hodnoty absorpance znatelně nižší než jejich čisté protějšky, což naznačuje jejich zvýšenou odolnost vůči UV-záření. U vzorků typu „FK“, které ve srovnání s čistými materiály vykazují sníženou odolnost vůči fotooxidaci, je nutné zohlednit přítomnost antistatického činidla, které by mohlo během ozařování degradovat na karbonylové meziproducty; ty však necharakterizují degradaci polypropyleny. Naopak se zdá, že samotné nukleační činidlo Millad nehraje v procesu degradace významnou roli: materiály FK003 a FK005, ačkoliv obsahují různá nukleační činidla (Millad 3988 a Hyperform HPN-68L) mají prakticky totožný vývoj karbonylových skupin. Významnou úlohu v odlišné citlivosti UV světlu zřejmě hraje samotná morfologie (velikost krystalitů), a v případě materiálů „FK“ také přítomnost antistatického činidla.



Obrázek 31. Vliv délky expozice na růst karbonyl indexu



Obrázek 32: FTIR diagram nárůstu karbonylových skupin na čase expozice



Obrázek 32 (Pokračování). FTIR diagram nárůstu karbonylových skupin na čase expozice

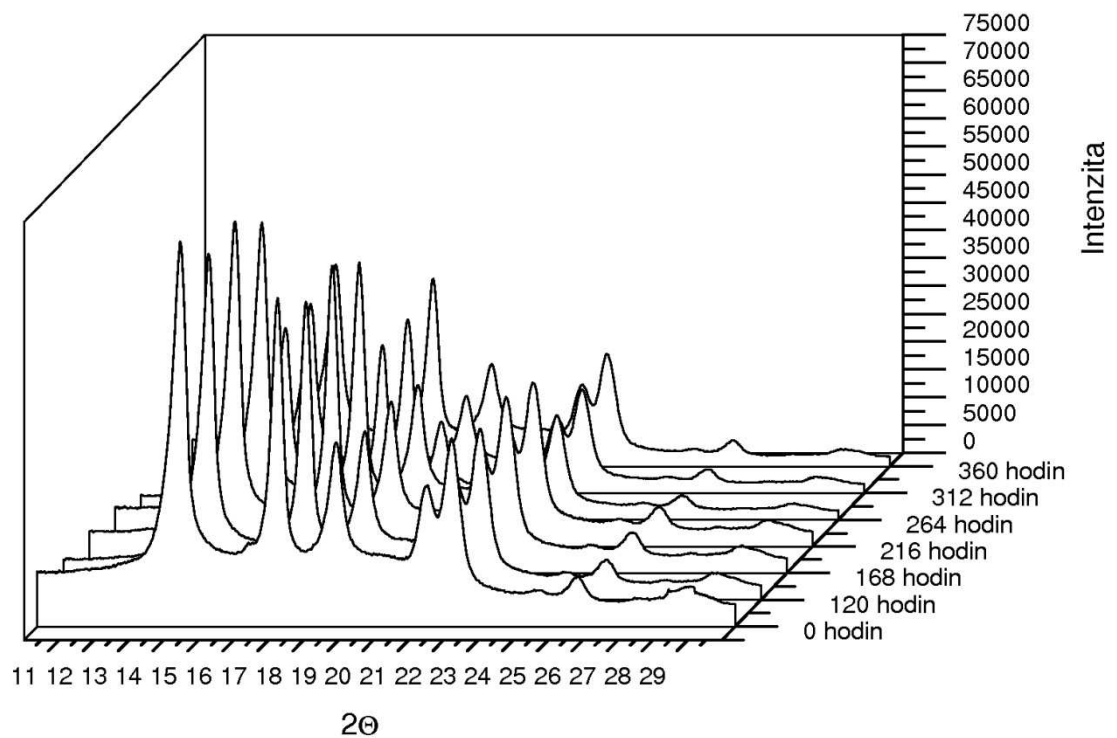
13 ŠIROKOUHLÁ DIFRAKCE RTG-ZÁŘENÍ

Na Obrázcích 33 až 38 jsou znázorněny difraktogramy jednotlivých vzorků v průběhu ozařování, na nichž je možné v úhlech $2\theta = 14,3^\circ$, 17° , $18,7^\circ$ vidět píky charakteristické pro polypropylen. Se vzrůstajícím expozičním časem je na těchto obrázcích možno pozorovat, že UV-záření není příčinou nějakých zásadních změn pozic a tvarů píků v difraktogramech. Nicméně lze pozorovat jisté kolísání ve výšce jednotlivých píků. U materiálů GB003 a GB005 je patrný pík při úhlu $2\theta = 16,2^\circ$, který odpovídá trigonální β -fázi iPP. Z výsledků tedy vyplývá, že β -fáze vzniká v malém množství jenom u čistých materiálů, tzn. u těch, které neobsahují α -nukleační činidlo. Přídavek tohoto činidla pak vede k úplné krystalizaci do α -fáze.

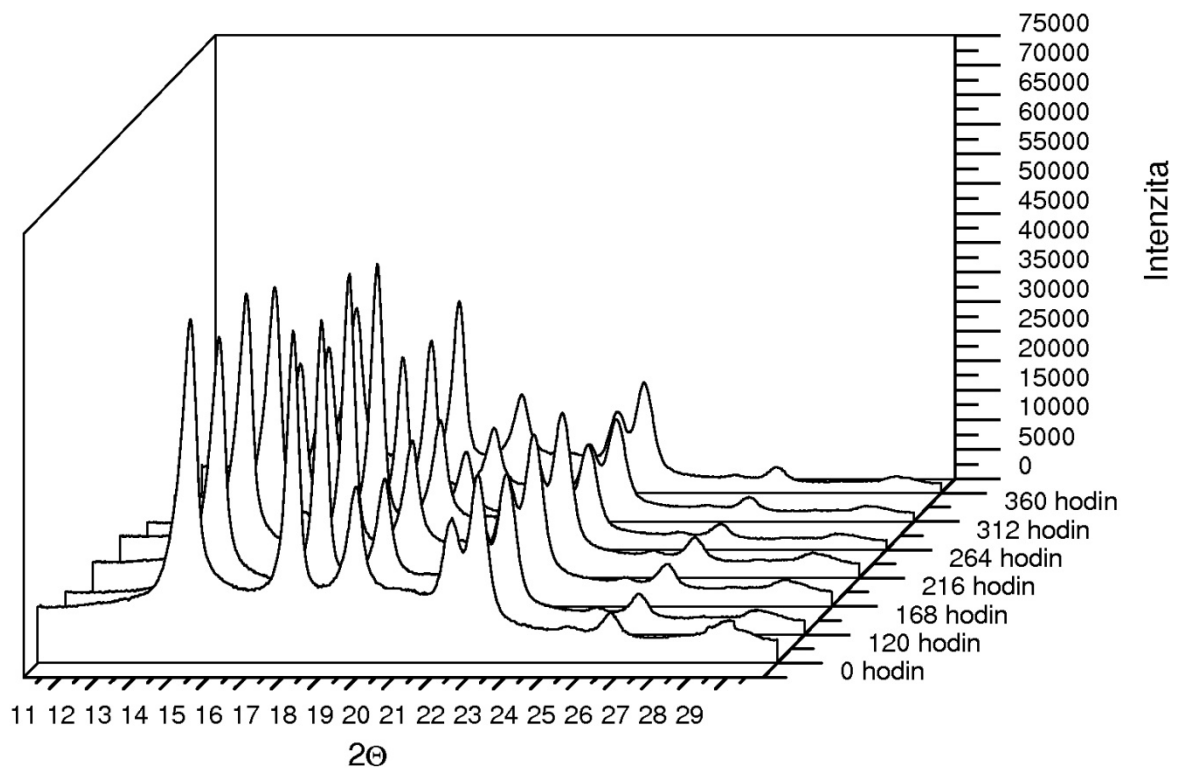
Krystalinita (X_c) jednotlivých vzorků v průběhu ozařování byla z difraktogramů spočtena jako podíl plochy pod píky k celkové ploše (Tabulka 4) a zaznamenána do Obrázku 39. Je vidět, že krystalinita všech vzorků přesahuje 60 %. Její hodnoty u všech vzorků jsou velmi podobné. Největší krystalinity dosahuje vzorek GB003+Millad, a to 69 % před ozařováním. Naopak nejnižší krystalinita byla pozorována u vzorku GB005+Millad (64 %). Zřejmě zde svou roli sehrála molární hmotnost polypropyleny (index toku taveniny 3,2 vs. 5 g/10 min).

Z Obrázku 39 je také patrné, že X_c u všech vzorků pozvolna roste s rostoucím časem ozařování. Příčinou tohoto jevu je proces tzv. chemikrystalizace, kde vlivem štěpení řetězců dochází k dokrystalizování uvolněných konců makromolekul do již existujících krystalů [11, 46].

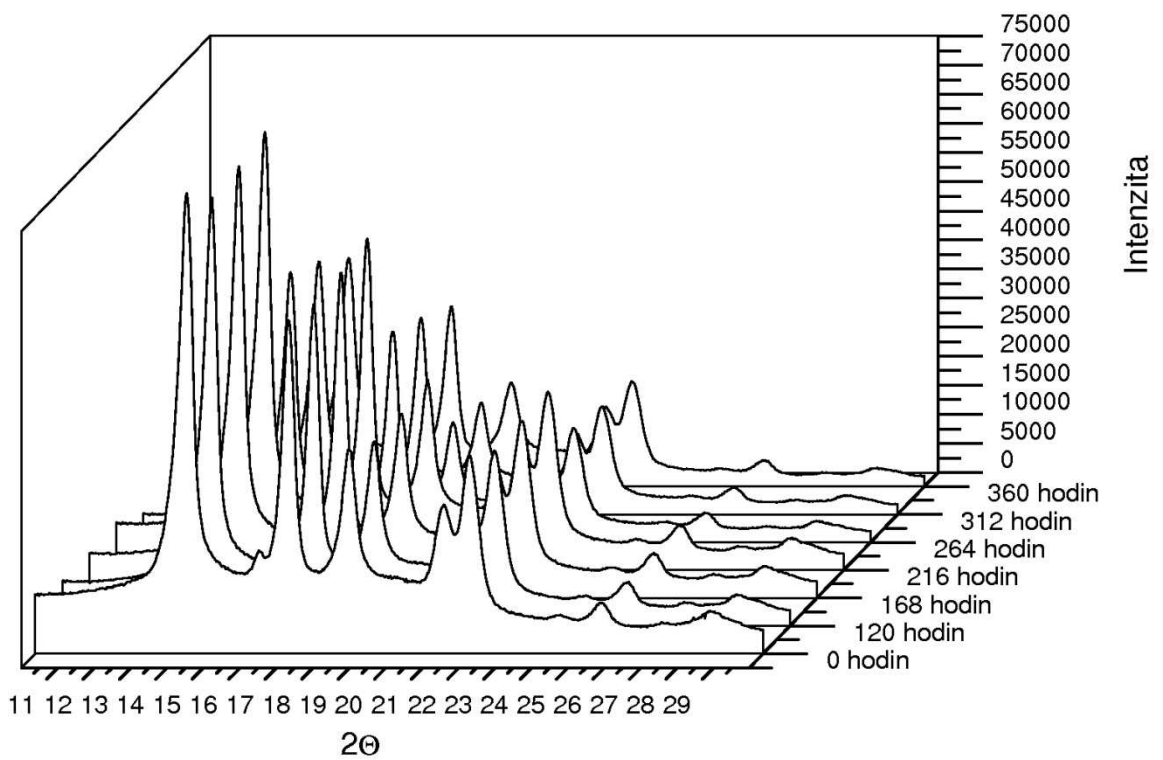
Nejvyššího nárůstu X_c dosáhly vzorky typu „FK“ a GB005+Millad (zvýšení o 5 %), což by mohlo naznačovat, že jsou nejcitlivějšími vzorky na UV-záření. Nicméně zvýšení krystalinity u dalších vzorků činí 3 %, takže se nejedná o výrazný rozdíl a nelze jej tedy považovat za zásadní. Jak již bylo zmíněno, čisté polypropyleny částečně krystalizovaly do β -fáze, avšak pouze ve velmi malém rozsahu (do 3 %), který se v průběhu degradace prakticky nemění (viz Tabulka 4). Výraznější zastoupení β -fáze by mohlo ovlivnit proces fotodegradace [9], avšak při tak malém podílu je to velice nepravděpodobné a výsledky z FTIR tomu ani neodpovídají.



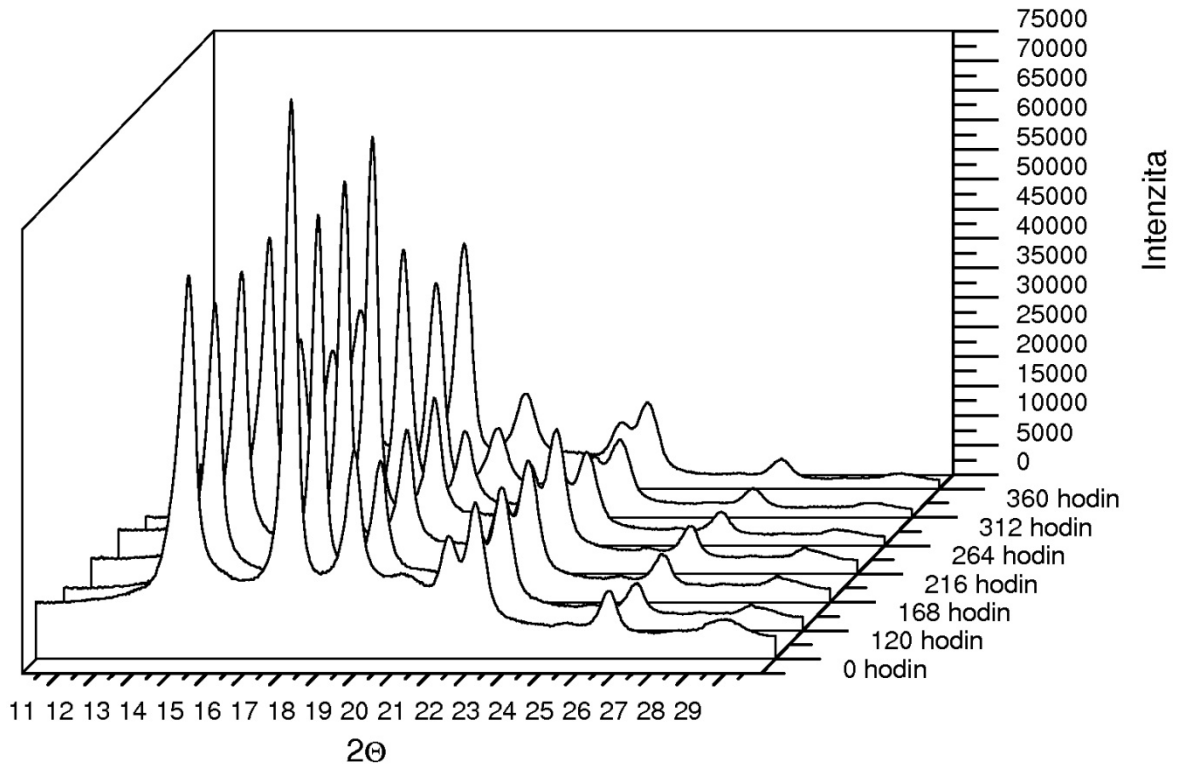
Obrázek 33. Vývoj WAXS spekter vzorku FK003 v závislosti na délce expozice



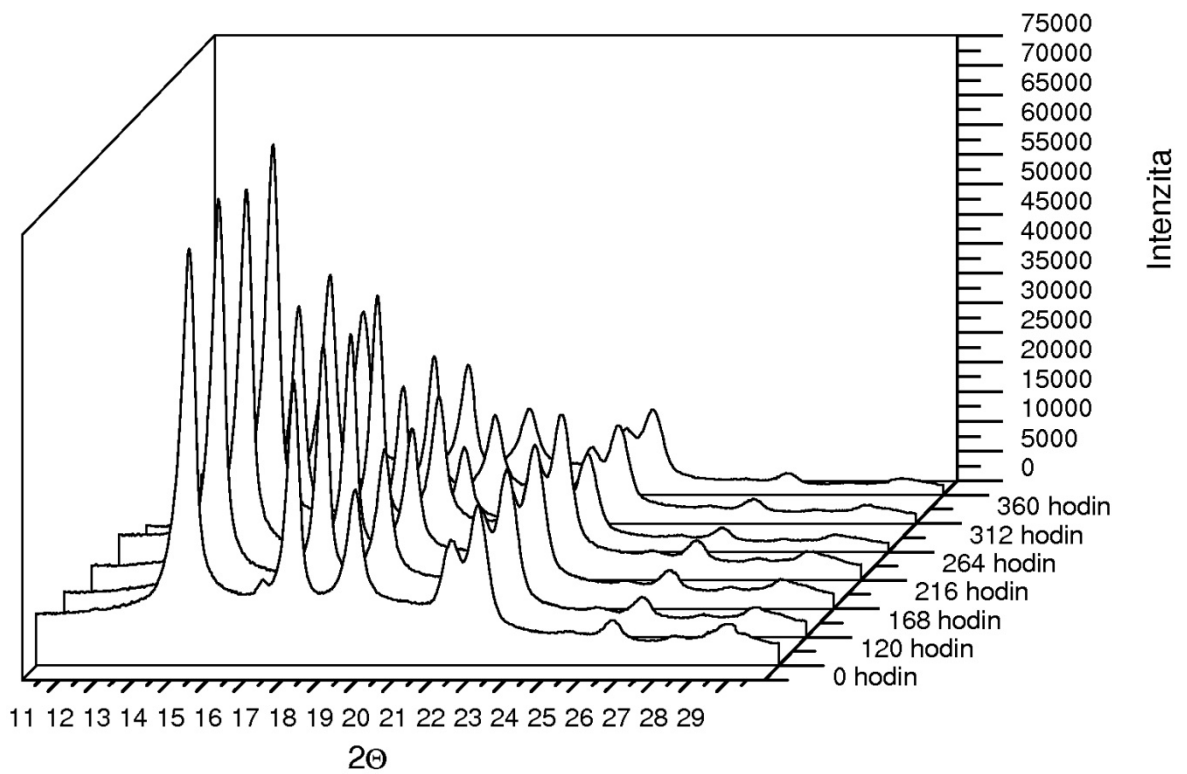
Obrázek 34. Vývoj WAXS spekter vzorku FK005 v závislosti na délce expozice



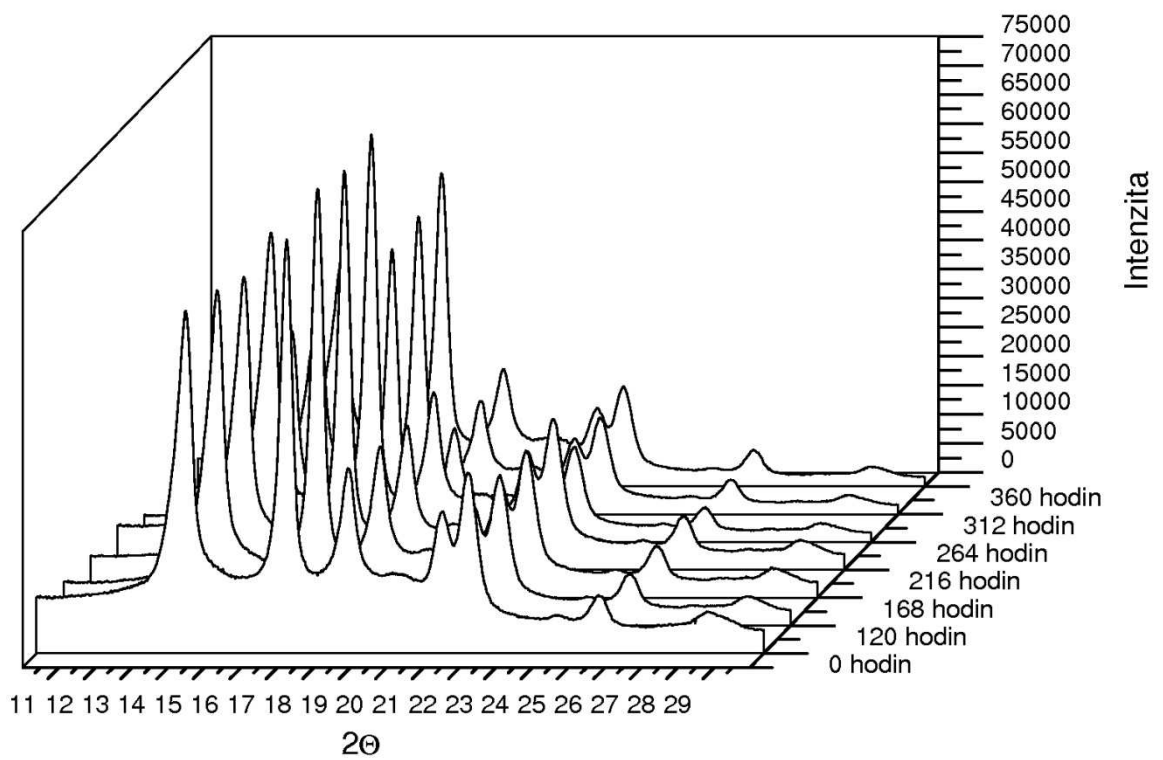
Obrázek 35. Vývoj WAXS spekter vzorku GB003 v závislosti na délce expozice



Obrázek 36. Vývoj WAXS spekter vzorku GB003+Millad v závislosti na délce expozice



Obrázek 37. Vývoj WAXS spekter vzorku GB005 v závislosti na délce expozice

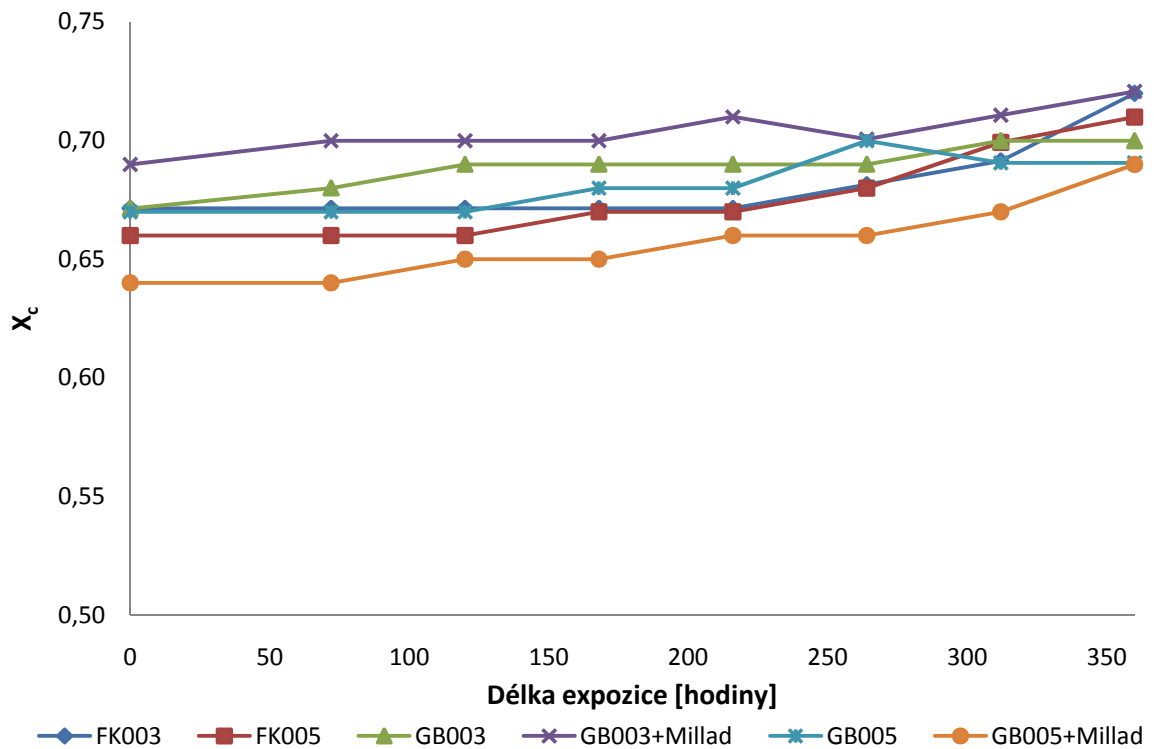


Obrázek 38. Vývoj WAXS spekter vzorku GB005+Millad v závislosti na délce expozice

Tabulka 4. Nárůst krystalinity (X_c) vzorků v průběhu ozařování [%]

Expozice [hodiny]	FK003		FK005		GB003		GB003+Millad		GB005		GB005+Millad	
	X_c	β -fáze*	X_c	β -fáze*	X_c	β -fáze*	X_c	β -fáze*	X_c	β -fáze*	X_c	β -fáze*
0	67	0	66	0	67	3	69	0	67	2	64	0
72	67	0	66	0	68	3	70	0	67	2	64	0
120	67	0	66	0	69	3	70	0	67	2	65	0
168	67	0	67	0	69	3	70	0	68	1	65	0
216	67	0	67	0	69	3	71	0	68	1	66	0
264	68	0	68	0	69	3	70	0	70	1	66	0
312	69	0	70	0	70	3	71	0	69	1	67	0
360	72	0	71	0	70	3	72	0	69	1	69	0

* Množství β -fáze je vypočteno z difraktogramů podle Turner-Jones [47] jako k-hodnota vynásobená 100 [%]; k-hodnota = $H_\beta / (H_{\alpha 1} + H_{\alpha 2} + H_{\alpha 3} + H_\beta)$, přičemž $H_{\alpha 1}$, $H_{\alpha 2}$ a $H_{\alpha 3}$ jsou intenzity α -difrakčních píků a H_β je intenzita β -difrakčního píku.

**Obrázek 39.** Vývoj krystalinity (X_c) všech vzorků v průběhu ozařování

14 DIFERENCIÁLNÍ SKENOVACÍ KALORIMETRIE

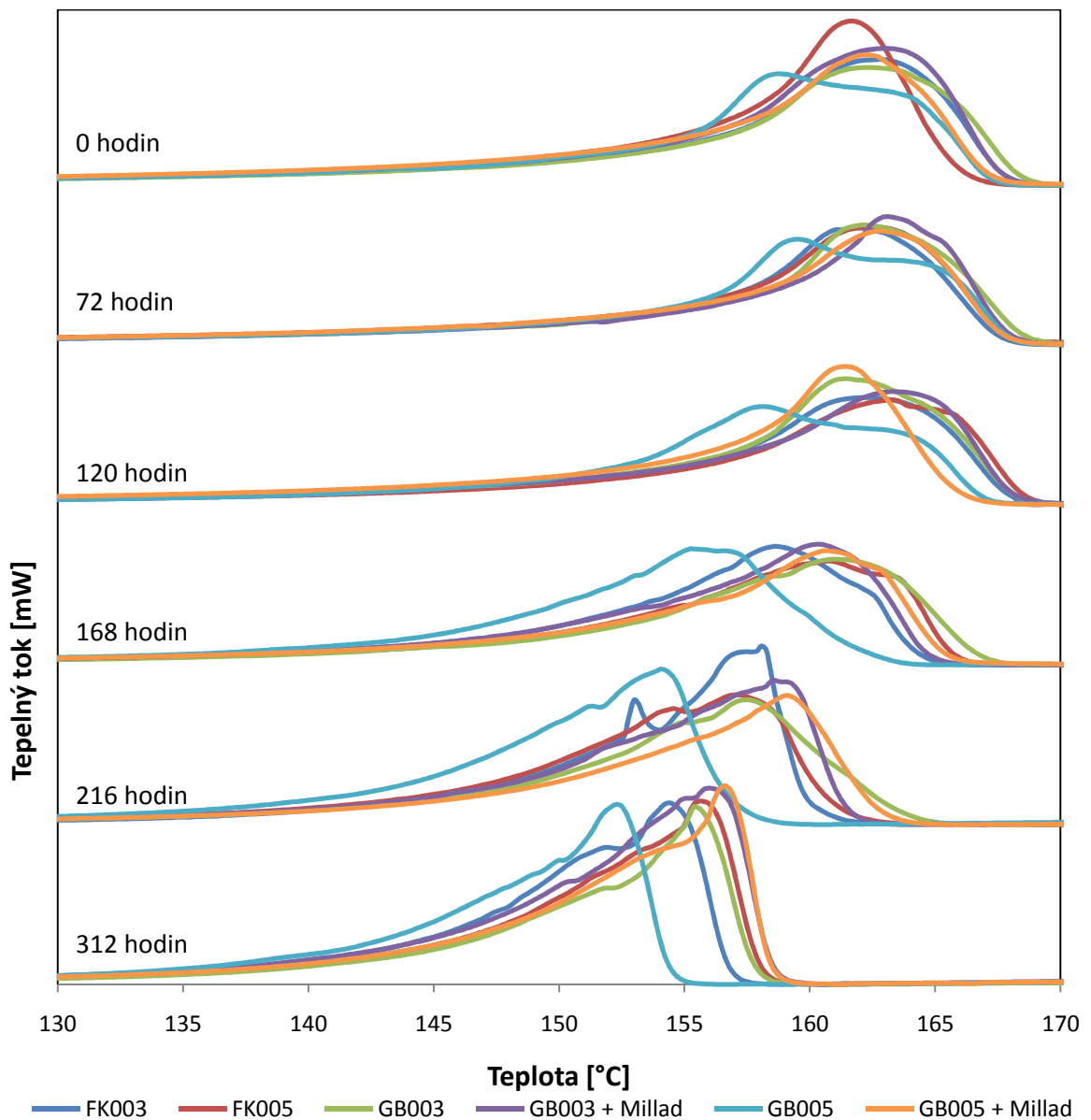
DSC metoda byla použita pro charakterizaci prvního tání, krystalizace a druhého tání exponovaných vzorků. Z každého ozařovaného vzorku určeného pro DSC (ve všech měřených časech) bylo odebráno malé množství materiálu tak, jak je popsáno v experimentální části.

14.1 První tání

Na Obrázku 40 jsou znázorněny endotermy tání všech vzorků, čistých i nukleovaných, a to v různých časech expozice. Z obrázku je patrné, že všechny materiály vykazují pouze jeden pík tání, který odpovídá tání monoklinické α -fáze izotaktického polypropylenu. Teplota tání (T_{m1}), za kterou je považován vrchol endotermu, je před začátkem ozařování u všech materiálů přibližně stejná (cca 162 °C, viz Tabulka 5) s výjimkou vzorku GB005, jehož T_{m1} je asi o 3 °C nižší (viz. Obrázek 41). Krystalická struktura tohoto materiálu, která vznikla při přípravě vzorků, by tedy ve srovnání s ostatními vzorky měla být méně dokonalá (tenčí lamely) [15]. Jelikož při druhém ohřevu je již teplota tání srovnatelná s ostatními vzorky (viz Obrázek 45), může být důvodem výrazně odlišné teploty prvního tání chyba při přípravě vzorků. Faktem také je, že endoterm tohoto vzorku je zdvojený a lze pozorovat náznak druhého píku při vyšší teplotě (cca 163 °C).

Z Obrázku 40 lze vypožorovat i to, že tvar píků u čistých vzorků (na začátku ozařování) je spíše plochý a širší (hlavně v případě GB005, kde se dokonce jedná o zdvojený pík) oproti nukleovaným typům polypropylenů. To je způsobeno širší distribucí velikosti krystalitů u čistých materiálů, u nichž by mělo docházet k homogenní nukleaci a tento jev se dá tedy předpokládat. Z obrázku je nadále patrné, že v průběhu ozařování dochází k postupnému posuvu endotermů k nižším teplotám; T_{m1} klesá (viz také Obrázek 41). Tento pokles teploty tání s rostoucím časem ozařování je způsoben erozí povrchu krystalitů, což vede ke snížení jejich termodynamické stability [11]. Rovněž lze pozorovat postupné zvyšování píků (a zároveň plochy pod píky, tedy entalpie tání, viz. Tabulka 6), což dobře koresponduje s růstem krystalinity (viz Obrázek 39).

Obrázek 41 popisuje změny T_{m1} jednotlivých vzorků v závislosti na délce expozice, na němž lze pozorovat to, že si jsou průběhy jednotlivých křivek navzájem velice podobné a není mezi nimi významný rozdíl. V prvních fázích ozařování dojde u většiny vzorků k mírnému nárůstu T_{m1} , který může být spojen s procesem chemikrystalizace [11, 46], zlom nastává až při 120 hodině expozice, kdy u všech vzorků dochází k prudšímu poklesu (vysvětleno výše), který s přibývajícím hodinami ozařování postupně zvolňuje.



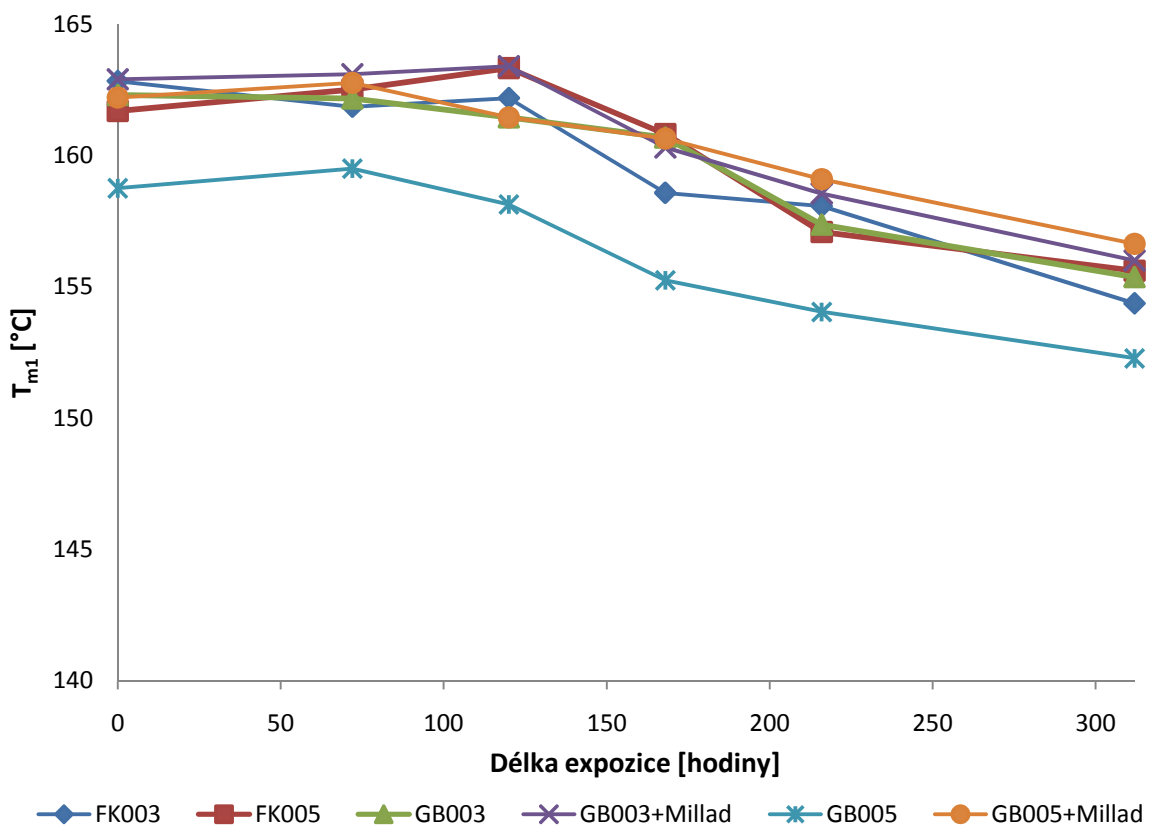
Obrázek 40. Termogramy prvního tání vzorků PP

Tabulka 5. Vývoj teploty prvního tání (T_{m1}) všech vzorků v průběhu ozařování

Expozice [hodiny]	T_{m1} [°C]					
	FK003	FK005	GB003	GB003+Millad	GB005	GB005+Millad
0	162,8	161,7	162,3	162,9	158,8	162,2
72	161,9	162,5	162,2	163,1	159,5	162,8
120	162,2	163,3	161,5	163,4	158,1	161,4
168	158,6	160,8	160,7	160,3	155,3	160,6
216	158,1	157,1	157,4	158,6	154,1	159,1
312	154,4	155,6	155,4	156,0	152,3	156,6

Tabulka 6. Vývoj entalpie prvního tání (ΔH_{m1}) všech vzorků během ozařování

Expozice [hodiny]	ΔH_{m1} [J·g ⁻¹]					
	FK003	FK005	GB003	GB003+Millad	GB005	GB005+Millad
0	98,1	98,4	102,0	100,7	95,4	100,8
72	100,0	101,3	100,7	101,8	99,5	101,5
120	95,8	100,1	105,1	102,8	96,5	102,9
168	104,9	101,6	101,4	107,0	103,2	101,6
216	110,1	111,6	107,5	114,1	109,5	101,3
312	117,6	118,2	120,9	119,8	116,0	112,4

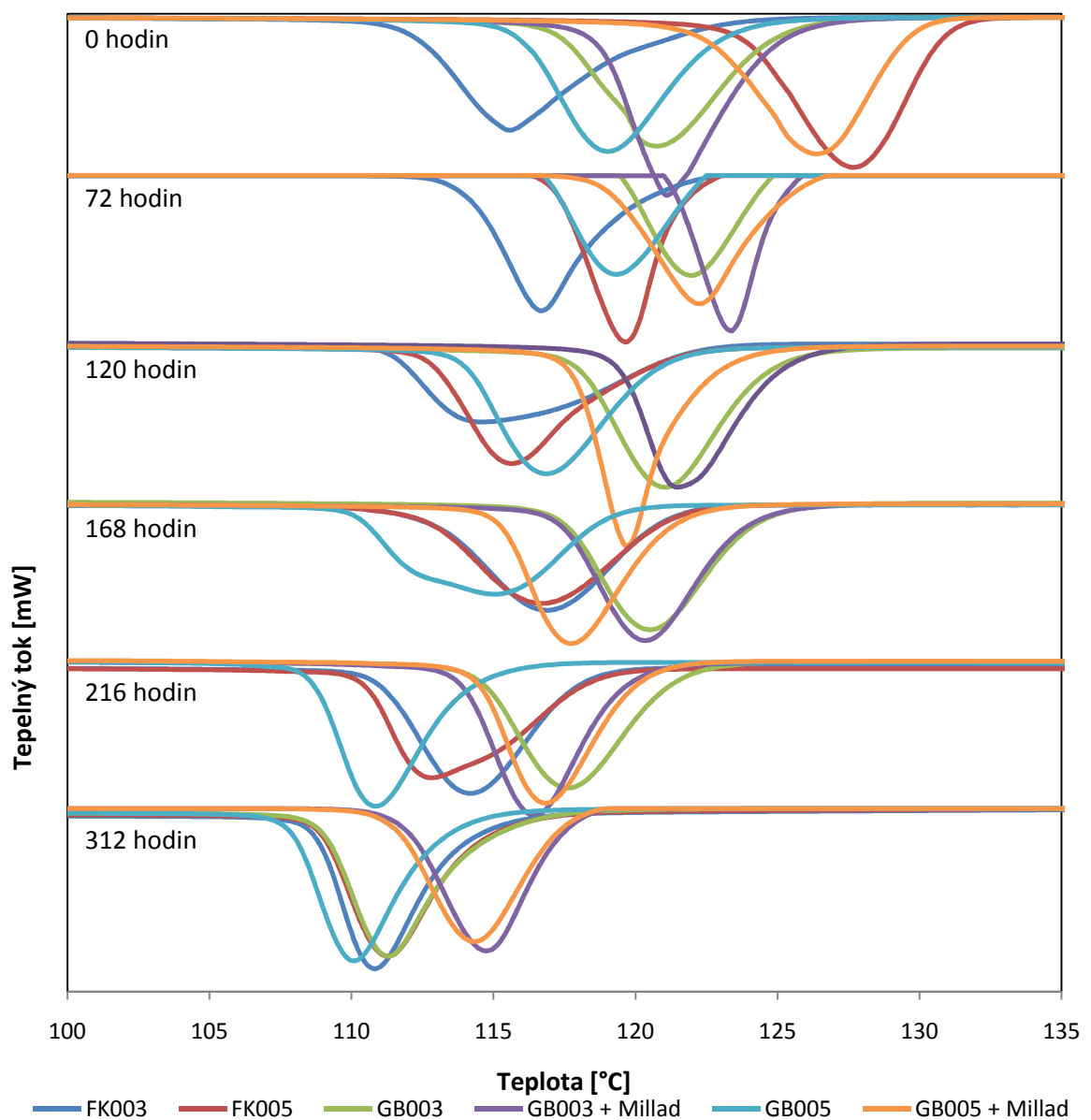
**Obrázek 41.** Vývoj teploty prvního tání (T_{m1}) všech vzorků v průběhu ozařování

14.2 Rekrystalizace

Obrázek 42 zobrazuje exotermie krystalizace degradovaných polypropylenových vzorků. Za teplotu krystalizace (T_c) se považuje maximum krystalizačního píku (Tabulka 7), jehož vývoj během ozařování je znázorněn na Obrázku 43. Přídavek nukleačních činidel (heterogenních nukleačních zárodků) do materiálu obecně vede ke zvýšení teploty krystalizace. Jak je vidět na zmíněných obrázcích, před začátkem ozařování byla pozorována výrazně vyšší teplota krystalizace u vzorků FK005 a GB005+Millad, a to asi o 6 až 8 °C ve srovnání s nenukleovaným GB005. Zde se projevila přítomnost α -nukleačního činidla. Naopak v případě polypropylenu s označením GB003+Millad ke zvýšení teploty krystalizace ve srovnání s čistým materiálem GB003 prakticky nedošlo, navíc PP FK003 má teplotu krystalizace dokonce nižší než vzorek nenukleovaný. Lze tedy předpokládat, že buď Millad 3988, obsažený jak v materiálu FK003 tak i GB003+Millad, v tomto případě neplní funkci nukleačního činidla, nebo naopak, k heterogenní nukleaci nedochází jen u nukleovaných materiálů, ale také u čistého polypropylenu. Jako heterogenní zárodky zde mohou fungovat nečistoty či nedokonale roztavené zbytky krystalitů. Chování materiálu FK003 je velmi překvapující. Podle výsledků z DSC se lze domnívat, že nukleační činidlo neplní svoji funkci. Avšak snímky struktury pořízené polarizačním mikroskopem vypovídají o opaku (Obrázek 30). Navíc dochází ke snížení krystalizační teploty. To může být způsobeno kombinací různých faktorů (Millad 3988 je rozpustný v PP tavenině, FK003 obsahuje navíc antistatické činidlo, nastavené zpracovatelské podmínky – výrobce doporučuje materiál vstříkovat s rychlým chlazením ve formě, apod.).

S časem ozařování dochází k postupnému posouvání exotermů k nižším teplotám krystalizace (viz. Obrázek 43). To je způsobeno začleněním nepravidelností do makromolekulárních řetězců vlivem UV-záření [10, 46, 48]. Tento jev je od začátku ozařování pozorován pouze u dvou materiálů, a to FK005 a GB005+Millad; navíc je pokles velmi výrazný už po 72 hodinách ozařování, hlavně u FK005 (tento materiál neobsahuje nukleační činidlo Millad 3988, ale Hyperform HPN-68L). To naznačuje, že nukleační činidlo již po takto krátkém čase ozařování ztrácí svou účinnost. U ostatních vzorků dochází v první fázi degradace nejprve k mírnému růstu teploty krystalizace a teprve s delším časem ozařování tato teplota klesá. Vysvětlení počátečního růstu T_c spočívá v předpokladu, že pokles molární hmotnosti vlivem štěpení řetězců při ozařování může zvýšit rychlost krystalizace a chemické nepravidelnosti v ozářených vzorcích zvyšují polaritu a tím zvyšují rychlost nukleace. Nicméně při vysokých časech degradace tyto defekty přítomné v materiálu inhibují krystalizaci a následně dochází k poklesu T_c .

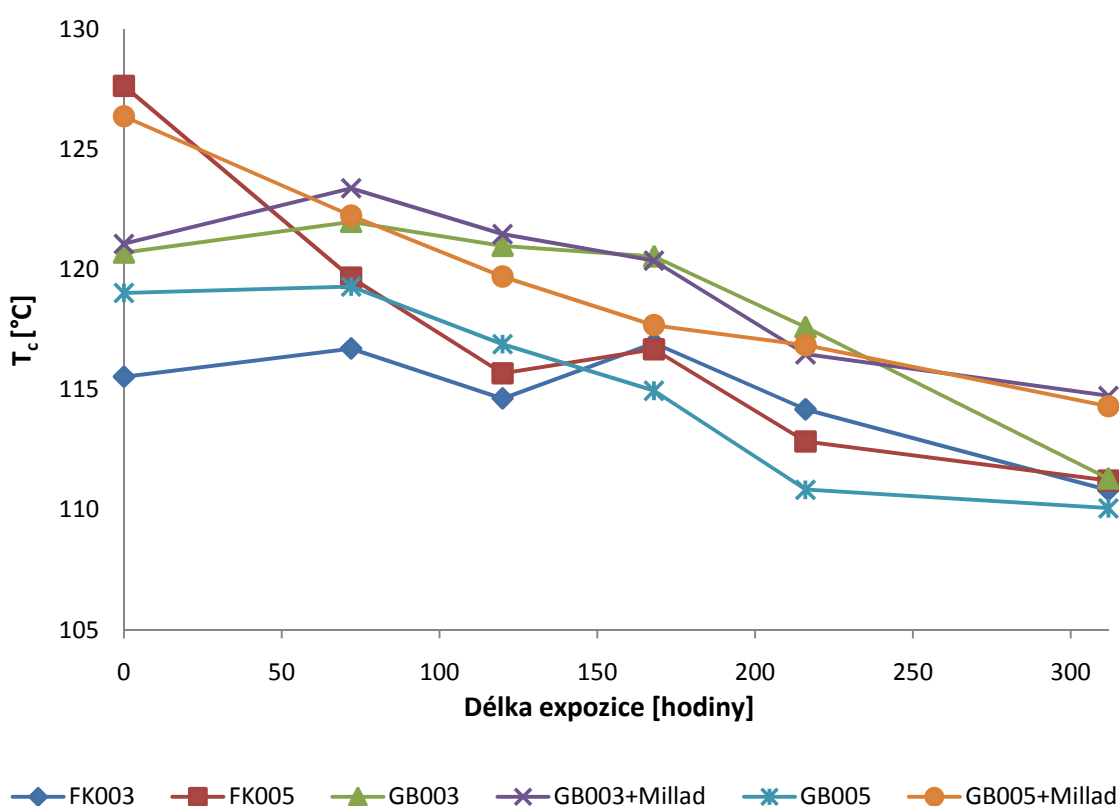
Chování vzorků PP GB003 a PP GB003+Millad je velmi podobné, zdá se, že nukleační činidlo nemá na tepelné chování vzorků žádný vliv. To je velmi překvapivé, zvláště při srovnání GB003+Millad a GB005+Millad. Krystalizační chování těchto vzorků se velmi liší, ačkoliv materiály jsou rozdílné jen v indexu toku taveniny. Nukleační činidlo v materiálu GB005+Millad již po 72 hodinách ztrácí nukleační účinnost, naopak u GB003+Millad po 72 hodinách dochází ke zvýšení krystalizační teploty. Funkce Milladu 3988 je zřejmě ovlivněna více faktory, nasvědčuje tomu i chování vzorku FK003. U něj sice k nukleaci dochází (sférolity jsou výrazně menší než u čistého materiálu, Obrázek 30), ale zvýšení krystalizační teploty pozorováno není.



Obrázek 42. Termogramy rekrystalizace vzorků PP

Tabulka 7. Vývoj teploty krystalizace T_c všech vzorků v průběhu ozařování

Expozice [hodiny]	T_c [°C]					
	FK003	FK005	GB003	GB003+Millad	GB005	GB005+Millad
0	115,5	127,7	120,7	121,1	119,0	126,4
72	116,7	119,7	122,0	123,4	119,3	122,3
120	114,6	115,7	121,0	121,5	116,9	119,7
168	116,9	116,7	120,5	120,4	115,0	117,7
216	114,2	112,9	117,6	116,5	110,8	116,9
312	110,8	111,2	111,3	114,7	110,1	114,3

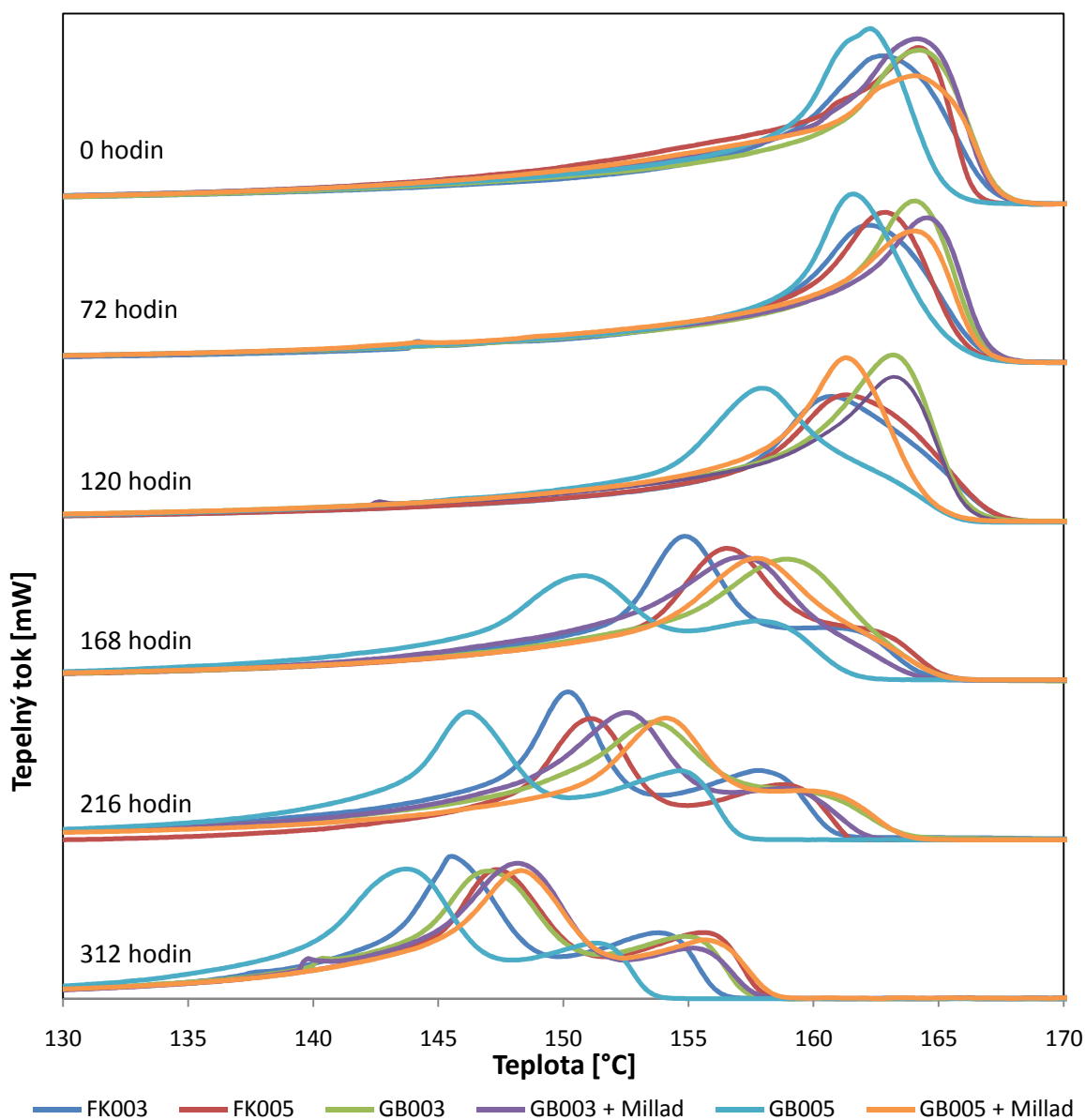
**Obrázek 43.** Vývoj teploty krystalizace (T_c) všech vzorků v průběhu ozařování

14.3 Druhé tání

Obrázek 44 znázorňuje endotermie druhého tání jednotlivých vzorků. Tvar, velikost ani pozice pík jednotlivých vzorků se od sebe příliš neliší, s přibývajícím časem expozice dochází k jejich posuvu směrem doleva (k nižším teplotám), stejně jako tomu bylo i v případě prvního tání a rekrystalizace. Na rozdíl od předchozích termogramů, nastává ve druhé polovině ozařování pomalé snižování, rozšiřování a následné rozdvajování pík, což je spojeno s vytvářením defektů v molekulárních řetězcích. Takovéto molekuly tvoří nedokonalé krystaly se širokou distribucí veli-

ností a nižší tepelnou stabilitou [10, 46]. Mohlo také dojít ke krystalizaci do γ -fáze, která vzniká z nízkomolekulárních frakcí polypropylenu a má nižší teplotu tání než α -fáze [47].

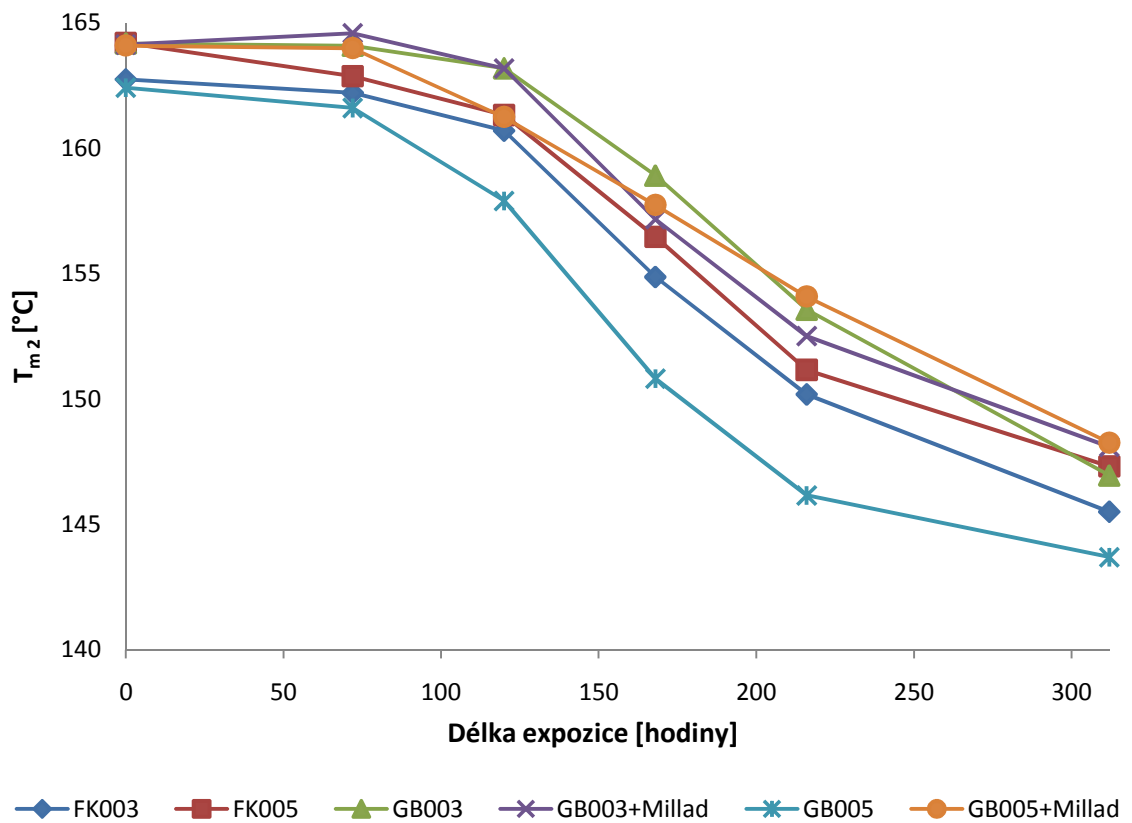
Vývoj teplot tání T_{m2} v průběhu degradace je zaznamenán na Obrázku 45, kde je možné vidět, že charakter křivek jednotlivých vzorků je analogický (mají tzv. „esovitý“ tvar a kolem inflexního bodu, 150–200 hodin, dochází k největšímu poklesu T_{m2}) a také jejich poloha (na teplotní ose) si je navzájem velice podobná. Výjimku tvoří materiál GB005, u něhož je pokles teploty tání nejdramatičtější, dá se tedy usuzovat, že degradace je zde nejvýraznější, tomu však neodpovídá měření FTIR. V Tabulce 8 jsou uvedeny konkrétní hodnoty T_{m2} měnící se v průběhu ozařování.



Obrázek 44. Termogramy druhého tání vzorků PP

Tabulka 8. Vývoj teploty druhého tání (T_{m2}) všech vzorků v průběhu ozařování

Expozice [hodiny]	T_{m2} [°C]					
	FK003	FK005	GB003	GB003+Millad	GB005	GB005+Millad
0	162,7	164,2	164,2	164,1	162,4	164,1
72	162,2	162,9	164,1	164,6	161,6	164,0
120	160,7	161,3	163,2	163,2	157,9	161,3
168	154,9	156,5	158,9	157,2	150,8	157,7
216	150,2	151,2	153,6	152,5	146,2	154,1
312	145,5	147,3	147,0	148,1	143,7	148,3

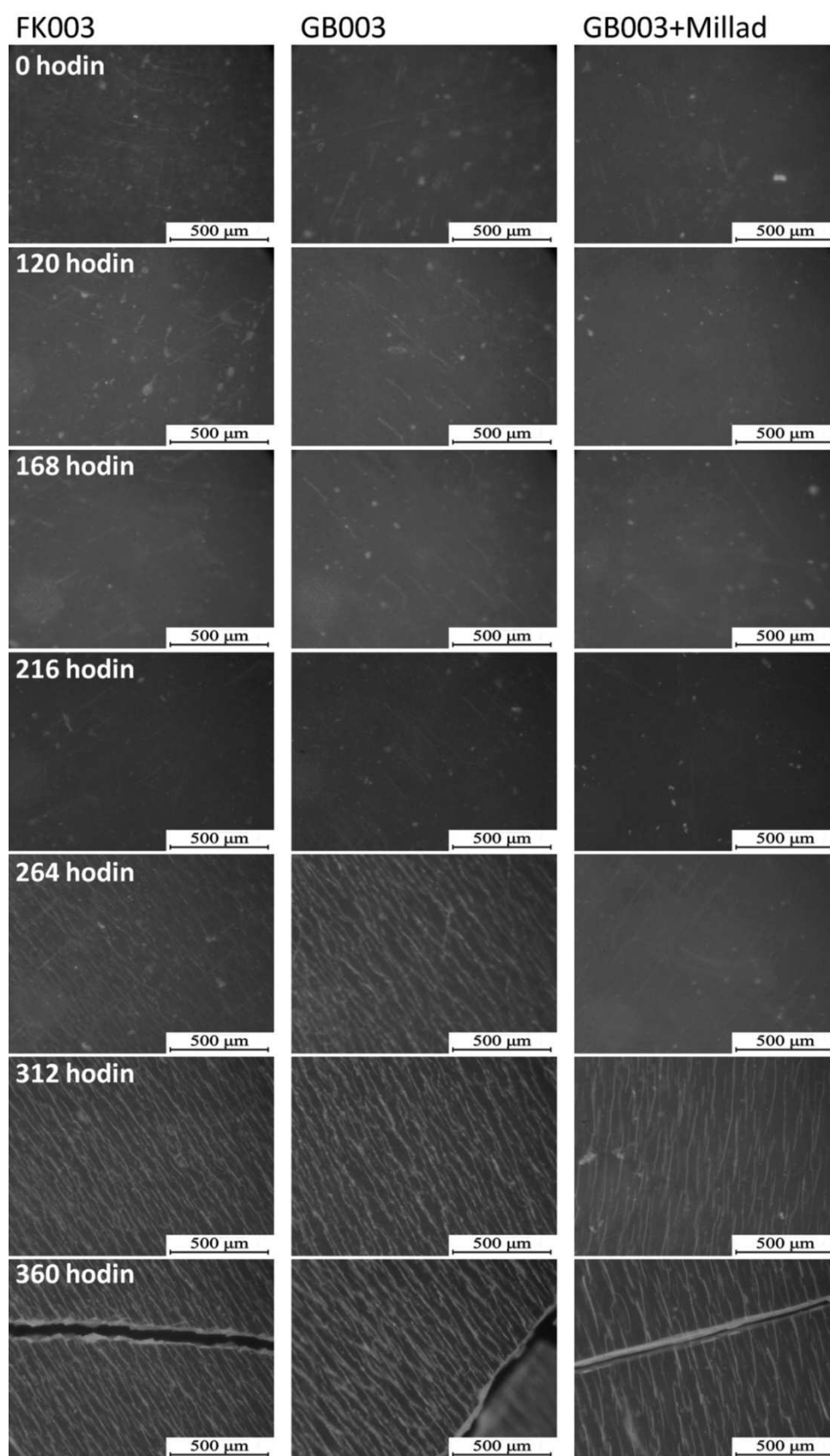
**Obrázek 45.** Vývoj teploty druhého tání (T_{m2}) všech vzorků v průběhu ozařování

15 OPTICKÁ A ELEKTRONOVÁ MIKROSKOPIE

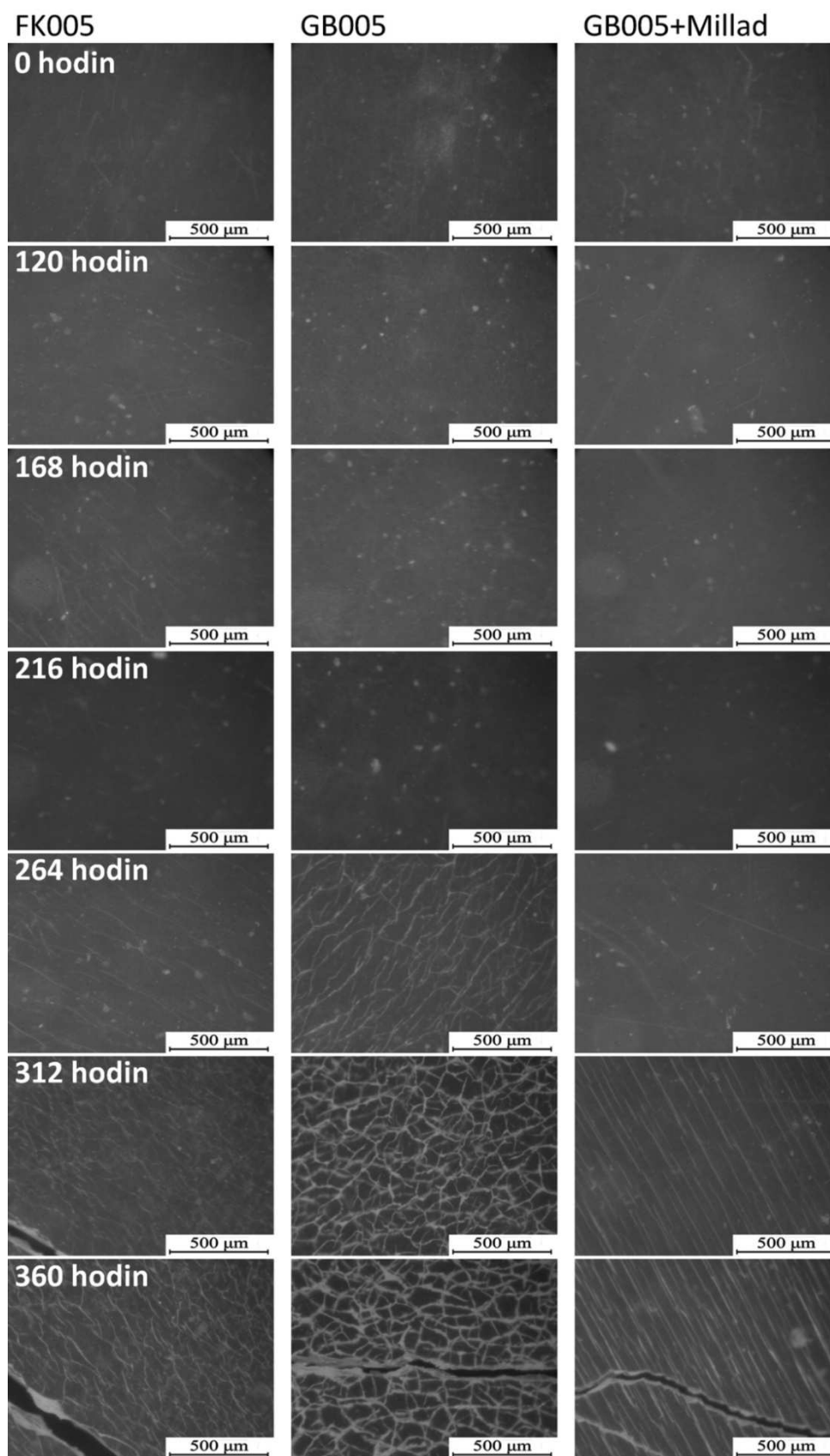
Na snímcích ze stereomikroskopu (Obrázky 46 a 47) jsou zobrazeny povrchy jednotlivých vzorků, které se mění v závislosti na délce ozařování tak, že se na nich tvoří s přibývajícím časem expozice trhliny. Na počátcích expozice, tedy v čase měření 0 hodin, mají všechny vzorky hladký povrch bez trhlin a jiných defektů. Bílá místa na snímcích, v těchto fázích ozařování, značí otisk nerovností z lisovacích desek, nejde tedy o vadu vzniklou na základě stárnutí UV-zářením

První trhliny na površích vzorků jsou patrné ve 264 hodině ozařování, což znamená, že se defekty začaly tvořit v intervalu 216–264 hodin. Tyto výsledky korespondují s FTIR výsledky, kde je z Obrázku 31 patrné, že se v tomto časovém intervalu výrazně mění směrnice křivek (nastává zrychlení degradace). Trhliny u nenukleovaných typů PP (GB003, GB005) jsou v čase 264 hodin výraznější, ve srovnání s nukleovanými. S rostoucím časem ozařování se trhliny stávají patrnější a jejich struktura se začíná výrazně odlišovat v závislosti na druhu materiálu. Na konci expozice dochází ke vzniku makroskopických trhlin.

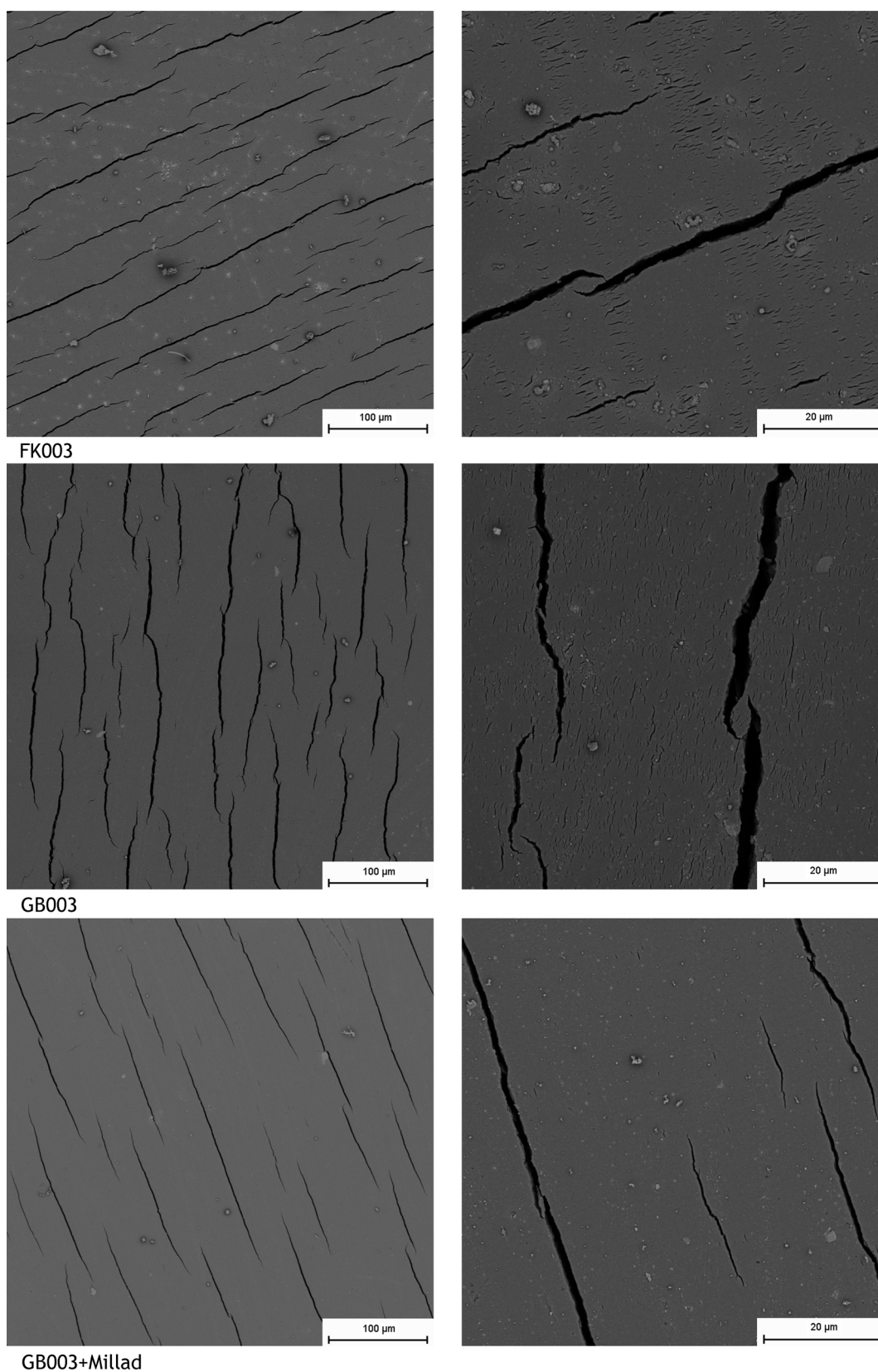
Trhliny čistých vzorků se podobají trhlinám materiálů typu „FK“, jsou nerovné, kratší a tvoří strukturu, kterou lze přirovnat k husté síti, částečně orientované. Praskliny ve vzorcích GB003+Millad a GB005+Millad jsou dlouhé a téměř dokonalé rovné, to potvrzují i snímky SEM (Obrázek 48 a 49). Na snímcích je také možné vidět, že čisté a „FK“ vzorky obsahují navíc i velké množství mikroskopických trhlin. Povrchy, na nichž se trhliny nacházejí, byly zřejmě i nejslabšími místy v materiálu. Na orientaci trhlin, která se projevila u většiny vzorků, měl pravděpodobně vliv proces zpracování (slabá místa se mohla šířit ve směru toku taveniny při lisování). Výjimku tvoří vzorek GB005, ve kterém se trhliny šíří všemi směry, to by mohlo být způsobeno tím, že nejslabšími místy v materiálu jsou zřejmě rozhraní sférolitů. U tohoto materiálu byly sférolity největší (viz. Obrázek 30).



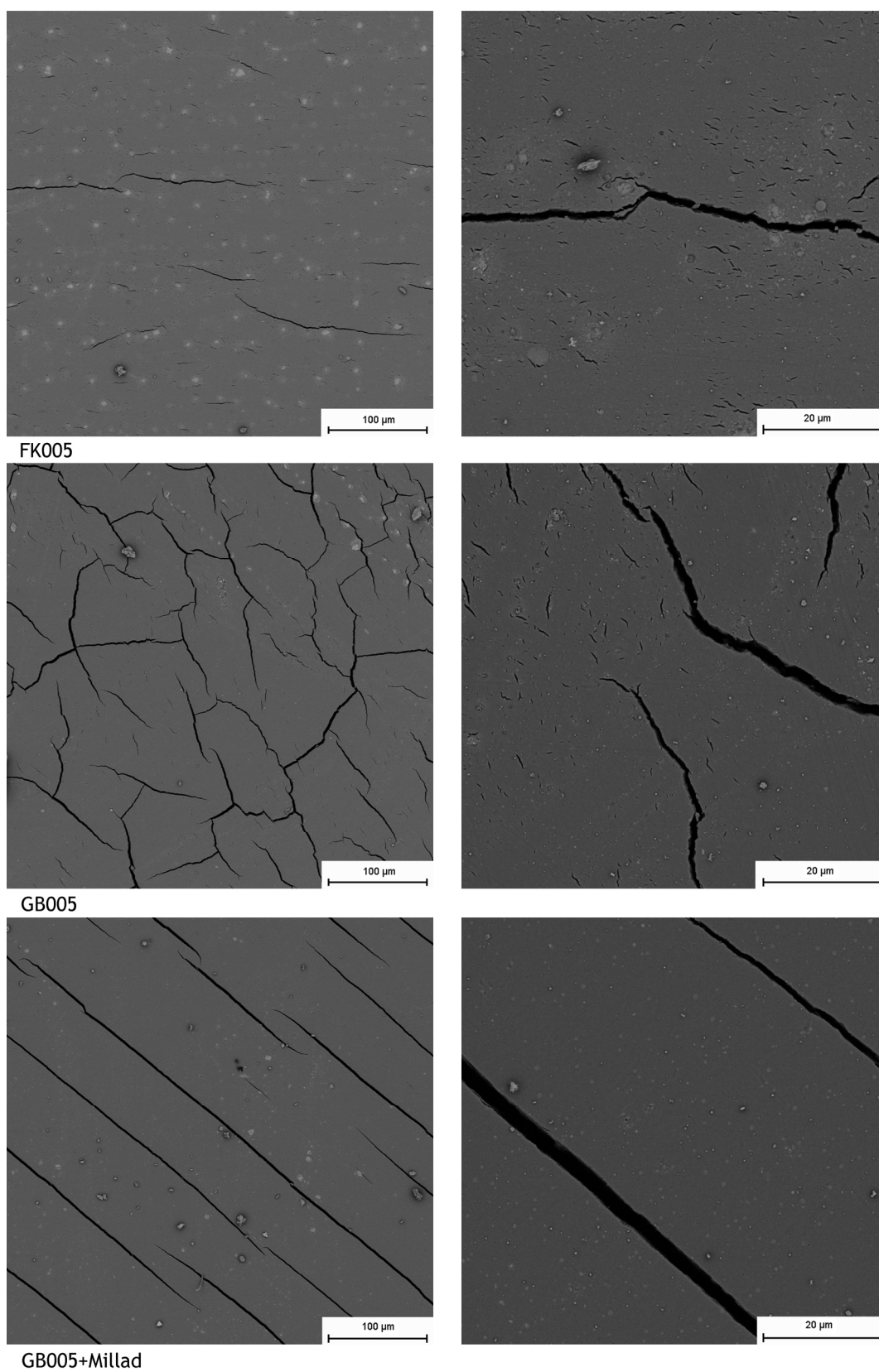
Obrázek 46. Snímky povrchu vzorků (FK003, GB003, GB003+Millad) během degradace pořízeny stereoregulární mikroskopií



Obrázek 47. Snímky povrchu vzorků (FK005, GB005, GB005+Millad) během degradace pořízeny stereoregulární mikroskopií



Obrázek 48. Snímky povrchu vzorků (FK003, GB003, GB003+Millad) v 360. hodině degradace pořízeny SEM



Obrázek 49. Snímky povrchu vzorků (FK005, GB005, GB005+Millad) v 360. hodině degradace pořízeny SEM

16 ZÁVĚR

Úkolem této práce bylo zkoumat vliv α -nukleace na fotooxidaci izotaktického polypropylenu. K tomuto účelu bylo použito šest vzorků PP, dva z nich byly komerční směsi homopolymeru s α -nukleačními a antistatickými činidly, další dva byly modifikovány α -nukleačním činidlem v laboratoři a zbývající dva zůstaly čisté. Před začátkem expozice byla u všech vzorků zjištěna zakalenost a morfologie.

Již první výsledky napověděly, že funkčnost α -nukleačních činidel může být ovlivněna mnoha faktory, jako je například druh PP, přítomnost dalších látek (antistatická činidla) nebo procesní podmínky. Zatímco v laboratoři připravené nukleované polypropyleny vykazovaly výrazně zvýšenou transparentitu, u komerčních nukleovaných typů došlo jen k velmi malému zvýšení. Ke zmenšení krystalitů však došlo u všech nukleovaných vzorků.

Pomocí infračervené spektroskopie byl sledován nárůst karbonylových skupin v jednotlivých materiálech. Nejmenšího nárůstu karbonylových skupin se dosáhlo u laboratorně nukleovaných vzorků PP, z čehož by bylo možné usuzovat, že nukleace potlačuje fotodegradaci. Toto tvrzení však vyvrací chování komerčně nukleovaných vzorků PP, kde byl nárůst karbonyl indexu největší. Zde je však nutné zohlednit přítomnost antistatického činidla, které by mohlo vlivem UV-záření rovněž degradovat na karbonylové produkty.

Výsledky širokoúhlé difrakce RTG-záření prokázaly, že krystalinita u všech materiálů je přibližně stejná a s přibývajícím časem expozice pozvolna roste, příčinou tohoto jevu je tzv. proces chemikrystalizace.

Diferenciální skenovací kalorimetrie byla použita pro sledování tepelného chování vzorků. Výsledky prvního tání ukázaly, že hodnoty T_{m1} jsou u všech vzorků velmi podobné a se vzrůstajícím časem ozařování klesají s prakticky stejným trendem. Výjimku tvoří vzorek GB005, který má T_{m1} výrazně nižší, což by mohlo naznačovat, že má méně dokonalou krystalickou strukturu, než je tomu u ostatních vzorků. Teplota krystalizace s rostoucí dobou expozice u všech vzorků klesá, avšak trend poklesu se u každého materiálu liší. Vzorky FK005 a GB005+Millad mají T_c vyšší než čistý GB005, to znamená, že se zde projevila přítomnost α -nukleačního činidla. To ovšem nelze tvrdit u materiálu GB003+Millad, u něhož došlo jen k nepatrnému zvýšení T_c a u materiálu FK003, kde došlo dokonce ke snížení T_c oproti čistému GB003.

Snímky ze stereomikroskopu zobrazují vývoj trhlin jednotlivých vzorků v průběhu ozařování. Z nich je patrné, že nejrychleji podléhají defektům čisté vzorky a pak až vzorky modifikované α -nukleačním činidlem. Mezi nukleovanými a čistými polypropyleny lze také pozorovat rozdíl ve tvaru trhlin.

Výše zmíněné výsledky naznačují, že přítomnost α -nukleačního činidla umožňuje tvorbu velmi malých krystalických útvarů, které snižují zakalenost PP. Vzniklá morfologie má také pravděpodobně vliv na zpomalování degradačních procesů. Nicméně bylo také zjištěno, že významnou roli v procesu fotodegradace může sehrát antistatické činidlo. U všech materiálů dochází během UV-ozařování ke zhoršení tepelného chování a α -nukleační činidlo zde nemá zásadní vliv. Podle snímků z optické stereomikroskopie je možné tvrdit, že přítomnost α -nukleačního činidla prodlužuje životnost polymeru tím, že sice ne výrazně, ale přesto oddaluje tvorbu trhlin na povrchu materiálu a tím zvyšuje celkovou životnost případného výrobku.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] **VARGA, J.:** Crystallization, melting and supermolecular structure of isotactic polypropylene. [editor] J KARGER-KOCSIS. *Polypropylene: Structure Blends and Composites*. London: Chapman & Hall, 1995, Sv. 3, ISBN: 978-0-412-61440-8.
- [2] **PHILLIPS, J. P. a MEZGHANI, K.:** *Polypropylene, Isotactic (Polymorphism)*. University of Tennessee: CRC Press, 1996. ISBN 0-8493-2470-X.
- [3] **MARCO, C., ELLIS, G., GOMEZ, M. A. a ARRIBAS, M.:** Comparative study of the nucleation activity of third-generation sorbitol-based nucleating agents for isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 2002, č. 84, stránky 2 440–2 450.
- [4] **SHEPHARD, T. A., DELSORBO, C. R., LOUTH, R. M., WALBORN, J. L., NORMAN, D. A., HARVEY, N. G. a SPONTAK, R. J.:** Self-organization and polyolefin nucleation efficacy of 1,3:2,4-di-p-methylbenzylidene sorbitol. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1997, č. 35, stránky 2 617–2 628.
- [5] **KRISTIANSEN, M., WERNER, M., TERVOORTH, T., SMITH, R., BLOMENHOFER, M. a SCHMIDT, H. W.:** The binary system isotactic polypropylene/bis-(3,4-dimethylbenzylidene)sorbitol: phase behavior, nucleation and optical properties. *Macromolecules*. 2003, č. 36, stránky 5 150–5 156.
- [6] **BLOMENHOFER, M., GANZLEBEN, S., HANFT, D., SCHMIDT, H. W., KRISTIANSEN, M., SMITH, P., STOLL, K., MADER, D. a HOFFMANN, K.:** Designer nucleating agents for polypropylene. *Macromolecules*. 2005, č. 38, stránky 3 688–3 695.
- [7] **RABELLO, M. S. a WHITE, J. R.:** Photodegradation of polypropylene containing α -nucleating agent. *Journal of Applied Polymer Science*. 1997, č. 64, stránky 2 505–2 517.
- [8] **SHYICHUK, A. V., TURTON, T. J., WHITE, J. R. a SYROTYNSKA, I. D.:** Different degradability of two similar polypropylenes as revealed by macromolecule scission and crosslinking rates. *Polymer Degradation and Stability*. 2004, č. 86, stránky 377–383.

- [9] **OBADAL, M., ČERMÁK, R., RAAB, M., VERNEY, V., COMMEREUC, S. a FRAISSE, F.:** Structure evolution of α - and β -polypropylenes upon UV irradiation: A multiscale comparison. *Polymer Degradation and Stability*. 2005, č. 88, stránky 532–539.
- [10] **VÝCHOPŇOVÁ, J., ČERMÁK, R., OBADAL, M., RAAB, M., VERNEY, V. a COMMEREUC, S.:** The role of specific nucleation in polypropylene photodegradation. *Polymer Degradation and Stability*. 2007, č. 92, stránky 1 763–1 768.
- [11] **RABELLO, M. S. a WHITE, J. R.:** The role of physical structure and morphology in the photodegradation behaviour of polypropylene. *Polymer Degradation and Stability*. 1997, č. 56, stránky 55–73.
- [12] Healthy global Polypropylene consumption expected to cross 50 million tons by 2010. *Plastemart*. [Online] [Citace: 21. Duben 2009.]
<http://www.plastemart.com/upload/Literature/Healthy-global-Polypropylene-consumption-by-2010.asp>.
- [13] **BRYDSON, J.:** *Plastics Materials (7th Edition)*. Oxford: Elsevier, 1999. ISBN 978-0-7506-41326.
- [14] **BRÜCKNER, S. a MEILLE, S. V.:** Polymorphism in crystalline polypropylene. [editor] J. KARGER-KOCSIS. *Polypropylene - An A–Z Reference*. Dordrecht: Kluwer Publishers, 1999. ISBN 978-0-412-80200-3.
- [15] **LOTZ, B.:** Molecular aspects of structure and morphology of isotactic polypropylene. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 2002, č. 41, stránky 685–709.
- [16] **MAIER, C. a CALAFUT, T.:** *Polypropylene – The Definitive User's Guide and Databook*. Oxford: William Andrew, 1998. ISBN 978-1-884207-58-7.
- [17] **LOTZ, B.:** α - and β -phases of isotactic polypropylene: a case of growth kinetics 'phase reentrancy' in polymer crystallization. *Polymer*. 1998, č. 39, stránky 4 561–4 567.
- [18] **VARGA, J.:** β -Modification of isotactic polypropylene: preparation, structure, processing, properties, application. *Journal of Macromolecular Science: Physics*. 2002, č. 41, stránky 1 121–1 171.

- [19] **BRÜCKNER, S. a MEILLE, S. V.:** Non-parallel chains in crystalline γ -isotactic polypropylene. *Nature*. 1989, č. 340, stránky 455–457.
- [20] **CHENG, S. Z. D., JANIMAK, J. J. a RODRIGUEZ, J.:** Crystalline structures of polypropylene homo- and copolymers. [editor] J. KARGER-KOCSIS. *Polypropylene: Structure, Blends and Composites*. London : Chapman & Hall, 1995, ISBN: 978-0-412-61440-8.
- [21] **WHITE, J. L. a CHOI, D. D.:** *Polyolefines – Processing, Structure, Development, and Properties*. Cincinnati : Hanser, 2005, ISBN 3-446-22962-0.
- [22] **KARGER-KOCSIS, J.:** Amorphous or atactic polypropylene. [editor] J. KARGER-KOCSIS. *Polypropylene – An A–Z Reference*. Dordrecht: Kluwer Publishers, 1999, ISBN 978-0-412-80200-3.
- [23] **KIPP a DALE, O.:** *Plastic Material Data Sheets*. MatWeb, 2004, E-ISBN 978-1-59124-720-3.
- [24] **AUDOUIN, L., V., LANGOIS., VERDU, J. a DE BRUIN, J. C. M.:** Role of oxygen diffusion in polymer ageing: kinetic and mechanical aspects. *Journal of Material Science*. 1994, č. 29, stránky 569–583.
- [25] **WYPYCH, G.:** *Handbook of Material Weathering (4th Edition)*. Ontario: ChemTec Publishing, 2008, ISBN 978-1-895198-38-6.
- [26] **WYPYCH, G.:** *PVC Degradation & Stabilization*. Ontario: ChemTec Publishing, 2008. ISBN 978-895198-39-3.
- [27] **AL-MALAIKA, S.:** Photostabilizers. [editor] KARGER-KOCSIS. *Polypropylene – An A–Z Reference*. Dordrecht: Kluwer Publishers, 1999, ISBN 978-0-412-80200-3.
- [28] **GALESKI, A.:** Nucleation. [editor] J. KARGER-KOCSIS. *Polypropylene – An A–Z Reference*. Dordrecht: Kluwer Publishers, 1999, ISBN 978-0-412-80200-3.
- [29] **LIBSTER, D., ABRAHAM, A. a GARTI, N.:** Advanced nucleating agents for polypropylene. *Polymers for Advanced Technologies*. 2007, č. 18, stránky 685–695.
- [30] RTG difrakce. *České vysoké učení technické*. [Online] [Citace: 30. Březen 2009.] <http://fyztyd.fjfi.cvut.cz/cd/prispevky/sbpdf/rtganal.pdf>.

- [31] Diferenciální skenovací kalorimetrie. *Technická univerzita v Liberci*. [Online] [Citace: 30. Březen 2009.] http://www.ksp.tul.cz/cz/kpt/obsah/vyuka/stud_materialy/vip/p4/DSC.pdf.
- [32] **Bhadeshia, H.K.D.H.:** Differential scanning calorimetry. *University of Cambridge*. [Online] [Citace: 30. Březen 2009.] <http://www.msm.cam.ac.uk/phase-trans/2002/Thermal2.pdf>.
- [33] Infračervená spektroskopie. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze*. [Online] [Citace: 30. Březen 2009.] <http://lms.vscht.cz/Zverze/Infrared.htm>.
- [34] **KANIA, P.:** Infračervená spektrometrie. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze*. [Online] [Citace: 30. Březen 2009.] http://www.vscht.cz/anl/lach1/7_IC.pdf.
- [35] FTIR. *University of Cambridge*. [Online] [Citace: 30. Březen 2009.] <http://www.sp.phy.cam.ac.uk/~SiGe/Images/FTIR-1.gif>.
- [36] Stereomicroscopy. *Nikon Instruments*. [Online] [Citace: 30. Březen 2009.] <http://www.nikoninstruments.com/infocenter.php?n=Stereomicroscopy>.
- [37] Polarizační mikroskopie. *Vysoká škola chemicko-technologická v Praze*. [Online] [Citace: 30. Březen 2009.] http://www.vscht.cz/sls/vyzkum/metody/polarizacni_mikroskopie.htm.
- [38] **KOVAČIC, V., MILITKÝ, J. a RUBMNEROVÁ, J.:** Rastrovací elektronový mikroskop jako prostředek moderní výuky v oboru textilním. *Technická univerzita v Liberci*. [Online] [Citace: 30. Březen 2009.] <http://www.ft.vslib.cz/depart/ktm/?q=cs/rem>.
- [39] Opacita. *Wikipedia*. [Online] [Citace: 30. Březen 2009.] <http://sk.wikipedia.org/wiki/Opacita>
- [40] PP – Mosten. *Chemopetrol Litvínov, a. s.* [Online] [Citace: 1. Květen 2009.] <http://unipetrol.dev.cz/docs/PP%20-%20Mosten%20cervenec%202005.pdf>.
- [41] Millad® clarifying agents for polypropylene. *Milliken Chemical*. [Online] [Citace: 1. Květen 2009.] <http://millikenchemical.com/chemical/chemdivp.nsf/KLWebKey>
- [42] Hyperform. *Hyperform nucleating agents*. [Online] [Citace: 1. Květen 2009.] <http://www.hyperformnucleatingagents.com/Pages/hyperform%20home%20page.aspx>.

- [43] **VÝCHOPŇOVÁ, J., HRABALOVÁ, V., OBADAL, M., ČERMÁK, R. a ČABLA, R.:** Crystallization of polypropylene with a minute amount of β -nucleator. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2006, č. 86, stránky 687–691.
- [44] Mikroskop Vega-II LMU (Tescan USA). *LABORATOR DE ANALIZE MORFOLOGICE LA SCARA NANOMETRICA*. [Online] [Citace: 30. Březen 2009.] <http://www.imt.ro/nanomorph/resurse.php>.
- [45] Haze-gard Plus. *Qualitest*. [Online] [Citace: 30. Březen 2009.] <http://www.worldoftest.com/haze-gard.htm>.
- [46] **RABELLO, M. S. a WHITE, J.R.:** Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene – I. Chemi-crystallization. *Polymer*. 1997, č. 38, stránky 6 379–6 387.
- [47] **TURNER-JONES, A., AIZLEWOOD, J. M. a BECKETT, D. R.:** Crystalline forms of isotactic polypropylene. *Makromolekular Chemistry*. 1964, č. 75, stránky 134–158.
- [48] **RABELLO, M. S. a WHITE, J. R.:** Crystallization and melting behaviour of photodegraded polypropylene – II. Re-crystallization of degraded molecules. *Polymer*. 1997, č. 38, stránky 6 389–6 399.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ΔH	Změna entalpie [J]
ΔH_{m1}	Změna entalpie prvního tání [$J \cdot g^{-1}$]
A	Plocha pod píkem (u DSC křivek)
\underline{A}	Absorbance
a, b, c	Označení stran krystalů [nm]
aPP	Ataktický polypropylen
c	Rychlost záření [$m \cdot s^{-1}$]
c_p	Měrné teplo [$J/kg \cdot K$]
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
\underline{E}	Modul pružnosti [MPa]
E	Energie záření [J]
FTIR	Infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
h	Planckova konstanta [J.s]
H	Entalpie [J]
Hyperform HPN-68L	cis-endo-bicyklo(2,2,1)heptan-2,3-dikarboxylová kyselina (80%), erucamid (10 %) a silika (10 %)
I	Intenzita záření prošlého vzorkem
I_0	Intenzita záření vycházejícího ze zdroje
iPP	Izotaktický polypropylen
ITT	Index toku taveniny [g/10 min.]
K	Kalorimetrická konstanta [$J \cdot ^\circ C^{-1}$]
m	Hmotnost
Millad 3988	1,3,2,4-di(3,4-dimetylbenzyliden) sorbitol
M_n	Číselná molární hmotnost [$g \cdot mol^{-1}$]
M_w	Hmotnostní molární hmotnost [$g \cdot mol^{-1}$]
PP	Polypropylen
R	Vrubová houževnatost [$kJ \cdot m^{-2}$]
RTG	Rentgenové (záření)
S	Entropie [$J \cdot K^{-1}$]
S_0	Základní energetický singletní stav molekul
S_1, S_2, S_3	Vyšší energetické singletní stavy
SEM	Skenovací elektronová mikroskopie
sPP	Syndiotaktický polypropylen
T	Transmitance
T_1	Vyšší energetický tripletní stav
T_c	Teplota krystalizace [$^\circ C$]

T_m	Teplota tání [$^{\circ}\text{C}$]
T_m^0	Rovnovážná teplota tání krystalu [$^{\circ}\text{C}$]
T_{m1}	Teplota prvního tání [$^{\circ}\text{C}$]
T_{m2}	Teplota druhého tání [$^{\circ}\text{C}$]
UV	Ultrafialové (záření, světlo atd.)
ν	Frekvence záření [s^{-1}]
ν_c	Rychlost krystalizace
X_c	Krystalinita
α	Monoklinická krystalická mřížka
α_I	Sférolity s pozitivním dvojlomem
α_{II}	Sférolity s negativním dvojlomem
α_{III}	Sférolity se smíšeným dvojlomem
β	Trigonální krystalická mřížka
γ	Ortorombická krystalická mřížka
γ -	Gama (záření)
ε	Prodloužení při přetržení [%]
θ	Úhel rentgenové difrakce [$^{\circ}$]
λ	Vlnová délka [nm]
ρ	Hustota [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
ρ_a	Hustota amorfni fáze iPP [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
ρ_c	Hustota krystalické fáze iPP [$\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]
σ_p	Pevnost v tahu [MPa]
ΔH	Změna entalpie [J]
ΔH_{m1}	Změna entalpie prvního tání [$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$]
A	Plocha pod píkem (u DSC křivek)
\underline{A}	Absorbance
a, b, c	Označení stran krystalů [nm]
aPP	Ataktický polypropylen
c	Rychlost záření [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]
c_p	Měrné teplo [$\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$]
DSC	Diferenciální skenovací kalorimetrie
\underline{E}	Modul pružnosti [MPa]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1. Polymerace polypropylenu.....	10
Obrázek 2. Konfigurace polypropylenu	11
Obrázek 3. Varianty šroubovice PP řetězce v krystalickém stavu [14]	12
Obrázek 4. Krystalická struktura α -fáze iPP [14]	14
Obrázek 5. Krystalická struktura β -fáze iPP [14].....	15
Obrázek 6. Krystalická struktura	16
Obrázek 7. Jablonského diagram [25]	22
Obrázek 8. Iniciace fotooxidace PP.....	26
Obrázek 9. Back-biting proces [25].....	26
Obrázek 10. Vytvoření karbonylových skupin během fotodegradace	27
Obrázek 11. Vznik acetonu jako nízkomolekulárního degradačního produktu.....	27
Obrázek 12. Vznik kyseliny octové, jako nízkomolekulárního degradačního produktu	27
Obrázek 13. Rekombinace zbylých	27
Obrázek 14. Struktura čistého a nukleovaného polypropylenu [16].....	28
Obrázek 15. Interference vln difraktovaných do dvou	30
Obrázek 16. Schéma DSC [31].....	31
Obrázek 17. Příklad DSC křivky – Závislost tepelného toku na teplotě [32].....	32
Obrázek 18. Elektromagnetické spektrum [34]	33
Obrázek 19. Schéma FTIR [35]	34
Obrázek 20. Schéma polarizačního mikroskopu [37]	35
Obrázek 21. Princip funkce skenovacího elektronového mikroskopu	36
Obrázek 22. Chemická struktura α -nukleačního činidla Millad 3988.....	40
Obrázek 23. Original Hanau XENOTEST 150	43
Obrázek 24. Diferenciální skenovací.....	44
Obrázek 25. Difraktometr X'PERT PRO MPD	45
Obrázek 26. FTIR Nicolet Impact 400.....	45
Obrázek 27. A. – Stereoregulární mikroskop Zeiss Stemi 2000C;.....	46
Obrázek 28. Skenovací elektronový mikroskop.....	47
Obrázek 29. Opacity metr.....	47
Obrázek 30. Snímky struktury řezu vzorků pořízeny polarizační mikroskopií.	51
Obrázek 31. Vliv délky expozice na růst karbonyl indexu.....	52
Obrázek 32: FTIR diagram nárůstu karbonylových skupin na čase expozice.....	53

Obrázek 33. Vývoj WAXS spekter vzorku FK003 v závislosti na délce expozice	56
Obrázek 34. Vývoj WAXS spekter vzorku FK005 v závislosti na délce expozice	56
Obrázek 35. Vývoj WAXS spekter vzorku GB003 v závislosti na délce expozice	57
Obrázek 36. Vývoj WAXS spekter vzorku GB003+Millad v závislosti na délce expozice	57
Obrázek 37. Vývoj WAXS spekter vzorku GB005 v závislosti na délce expozice	58
Obrázek 38. Vývoj WAXS spekter vzorku GB005+Millad v závislosti na délce expozice	58
Obrázek 39. Vývoj krystalinity (X_c) všech vzorků v průběhu ozařování.....	59
Obrázek 40. Termogramy prvního tání vzorků PP	61
Obrázek 41. Vývoj teploty prvního tání (T_{m1}) všech vzorků v průběhu ozařování.....	62
Obrázek 42. Termogramy rekrytalizace vzorků PP	64
Obrázek 43. Vývoj teploty krystalizace (T_c) všech vzorků v průběhu ozařování.....	65
Obrázek 44. Termogramy druhého tání vzorků PP.....	66
Obrázek 45. Vývoj teploty druhého tání (T_{m2}) všech vzorků v průběhu ozařování	67
Obrázek 46. Snímky povrchu vzorků (FK003, GB003, GB003+Millad) během.....	69
Obrázek 47. Snímky povrchu vzorků (FK005, GB005, GB005+Millad) během.....	70
Obrázek 48. Snímky povrchu vzorků (FK003, GB003, GB003+Millad).....	71
Obrázek 49. Snímky povrchu vzorků (FK005, GB005, GB005+Millad).....	72

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1. Vybrané vlastnosti použitých materiálů [40]	39
Tabulka 2. Vlastnosti použitých α -nukleacích činidel [41, 42].....	40
Tabulka 3. Zakalenost jednotlivých vzorků [%] na počátku degradace.....	49
Tabulka 4. Nárůst krystalinity (X_c) vzorků v průběhu ozařování [%].....	59
Tabulka 5. Vývoj teploty prvního tání (T_{m1})všech vzorků v průběhu ozařování	61
Tabulka 6. Vývoj entalpie prvního tání (ΔH_{m1}) všech vzorků během ozařování	62
Tabulka 7. Vývoj teploty krystalizace T_c všech vzorků v průběhu ozařování.....	65
Tabulka 8. Vývoj teploty druhého tání (T_{m2}) všech vzorků v průběhu ozařování.....	67

SEZNAM ROVNIC

(1)	Rychlost světla	20
(2)	Planckův zákon	21
(3)	Záření vzniklé excitací molekuly na vyšší energetický stav	23
(4)	Excimerní vyzařování	23
(5)	Exciplexní vyzařování	23
(6)	Tvorba merů z dimerové excitované molekuly	23
(7)	Přesun energie migrační excitací podél řetězce	23
(8)	Zpožděná fluorescence vzniklá z tripletních stavů	24
(9)	Braggův zákon	30
(10)	Změna entalpie daného přechodu	32