



Analýza vlastností plastových dílů při umělém a přirozeném stárnutí

Diplomová práce

Studijní program: N2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 2301T048 – Strojírenská technologie a materiály
Autor práce: **Bc. Jan Hrnčíř**
Vedoucí práce: Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.



ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Jan Hrnčíř**
Osobní číslo: **S16000286**
Studijní program: **N2301 Strojní inženýrství**
Studijní obor: **Strojírenská technologie a materiály**
Název tématu: **Analýza vlastností plastových dílů při umělém a přirozeném stárnutí**
Zadávající katedra: **Katedra strojírenské technologie**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Rešerše na dané téma.
2. Výběr přirozeně stárnutého dílu v pouštních oblastech ve spolupráci s Útvarem managementu kvality firmy Škoda Auto a.s.
3. Expozice nových dílů podmínkám sluneční simulace.
4. Analýza složení povrchové vrstvy plastových dílů.
5. Studium změn ve struktuře materiálů pomocí reologických vlastností.
6. Stanovení mechanických charakteristik plastových dílů v závislosti na podmínkách stárnutí.
7. Studium degradace materiálů metodou diferenční snímací kalorimetrie.
8. Vyhodnocení a diskuse dosažených výsledků, závěr.

Rozsah grafických prací: **grafy, tabulky**
Rozsah pracovní zprávy: **cca 50 stran textu**
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**
Seznam odborné literatury:

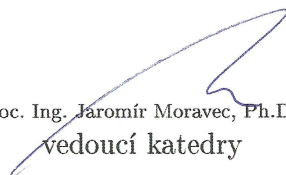
- [1] **Brydson, J. A. *Plastics materials*. Boston: Butterworths, 1989. ISBN: 0408007214.**
[2] **Crompton, T.R. *Thermo-oxidative degradation of polymers*. Shrewsbury: iSmithers, 2010. ISBN: 9781847354716.**
[3] **Hawkins W. L. *Polymer degradation and stabilization*. S.l.: Springer, 2012. ISBN: 9783642693786.**
[4] **Chemické listy.**
[5] **Mezinárodní normy.**

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Luboš Běhálek, Ph.D.**
Katedra strojírenské technologie
Konzultant diplomové práce: **Ing. Martin Seidl, Ph.D.**
Katedra strojírenské technologie

Datum zadání diplomové práce: **1. listopadu 2017**
Termín odevzdání diplomové práce: **1. února 2019**


prof. Dr. Ing. Petr Lenfeld
děkan


L.S.


doc. Ing. Jaromír Moravec, Ph.D.
vedoucí katedry

V Liberci dne 1. listopadu 2017

Prohlášení

Byl jsem seznámen s tím, že na mou diplomovou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé diplomové práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li diplomovou práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Diplomovou práci jsem vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé diplomové práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že tištěná verze práce se shoduje s elektronickou verzí, vloženou do IS STAG.

Datum:

Podpis:

Analýza vlastností plastových dílů při umělém a přirozeném stárnutí

Analysis of properties of plastic parts during artificial and natural aging

Anotace

Diplomová práce se zabývá analýzou vlastností a struktury plastových dílů, které byly vystaveny umělým podmínkám sluneční simulace a přirozenému stárnutí v pouštních oblastech. V experimentální části měření byly použity standardní metody hodnocení mechanických vlastností materiálu při statickém namáhání v tahu a ohybu a při dynamickém rázovém namáhání metodou Charpy dle mezinárodních norem a koncernových předpisů VW. Na plastových dílech byly sledovány jejich strukturní změny pomocí metod infračervené spektroskopie, diferenční snímací kalorimetrie a měření indexu toku taveniny.

Klíčová slova: stárnutí, degradace, polypropylen, tahové vlastnosti, ohybové vlastnosti, vrubová houževnatost, tvrdost, diferenční snímací kalorimetrie (DSC), stanovení indukční doby oxidace (OIT), objemový index toku taveniny (MVR), infračervená spektroskopie

Annotation

The diploma thesis deals with the analysis of utility properties and structure of polypropylene parts that were exposed to the artificial conditions of solar simulation and natural aging in desert regions. The influence of aging on the utility properties of the part is assessed by determining the hardness and strength characteristics of the parts at tensile, bending and impact stresses in accordance with the VW's international and vehicle regulations. The change in structural properties is analyzed by IR spectroscopy, determination of thermal properties and induction time of oxidation by DSC and measurement of melt flow which reflects the molecular structure of the polymer.

Key words: aging, degradation, polypropylene, tensile properties, bending properties, notched toughness, hardness, differential scanning calorimetry (DSC), induction oxidation time (OIT), melt flow index (MVR), infrared spectroscopy

Poděkování

Tímto bych chtěl upřímně vyjádřit poděkování svému vedoucímu diplomové práce Ing. Luboši Běhálkovi, Ph.D. za jeho odborné vedení a ochotu během vypracovávání diplomové práce.

Diplomová práce vznikla na základě finanční podpory projektu studentské grantové soutěže SGS 21122 ze strany Technické univerzity v Liberci v rámci podpory specifického vysokoškolského výzkumu.

OBSAH

SEZNAM ZNAČENÍ.....	9
1 ÚVOD.....	12
2 TEORETICKÁ ČÁST.....	14
2.1 STÁRNUTÍ POLYMERNÍCH SYSTÉMŮ.....	14
2.1.1 TEPELNÉ STÁRNUTÍ	14
2.1.2 PŘIROZENÉ POVĚTRNOSTNÍ STÁRNUTÍ	15
2.1.3 UMĚLÉ POVĚTRNOSTNÍ STÁRNUTÍ.....	18
2.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ STÁRNUTÍ A DEGRADACI POLYMERŮ	19
2.2.1 VLIV SVĚTLA.....	19
2.2.2 VLIV TEPLA	21
2.2.3 VLIV KYSLÍKU	22
2.2.4 VLIV OZONU	22
2.2.5 VLIV VODY	23
2.2.6 VLIV PLYNNÝCH NEČISTOT V OVZDUŠÍ	24
2.2.7 VLIV TUHÝCH NEČISTOT PŘÍTOMNÝCH V OVZDUŠÍ.....	25
2.2.8 VLIV CHEMICKÉ STRUKTURY POLYMERŮ	25
2.2.9 VLIV PŘÍŠAD V POLYMERNÍCH SMĚSÍCH.....	26
2.3 MECHANIZMY DEGRADACE POLYMERŮ.....	28
2.4 DEGRADACE PŘI ZPRACOVÁNÍ	28
2.5 DEGRADACE PŘI UŽÍVÁNÍ DÍLU	29
2.6 DEGRADAČNÍ PROCESY	29
2.6.1 TERMODEGRADACE.....	30
2.6.2 TERMOOXIDACE	31
2.6.3 FOTODEGRADACE	34
2.6.4 FOTOOXIDACE	35
2.6.5 MECHANICKÁ DEGRADACE.....	36
2.6.6 BIODEGRADACE.....	37
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	42
3.1 SPECIFIKACE DÍLŮ A PODMÍNEK STÁRNUTÍ.....	42
3.2 PŘÍPRAVA EXPERIMENTU	43

3.3	STANOVENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ.....	44
3.3.1	STANOVENÍ TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ	44
3.3.2	STANOVENÍ OHYBOVÝCH VLASTNOSTÍ	47
3.3.3	STANOVENÍ VRUBOVÉ HOUŽEVNATOSTI METODOU CHARPY ...	48
3.3.4	STANOVENÍ TVRDOSTI METODOU SHORE D.....	50
3.4	STANOVENÍ TERMICKÝCH A STRUKTURNÍCH VLASTNOSTÍ METODOU DSC	52
3.4.1	POSTUP MĚŘENÍ	55
3.4.2	ZPŮSOB VYHODNOCENÍ DSC TERMOGRAMŮ	57
3.5	STANOVENÍ INDUKČNÍ DOBY OXIDACE	59
3.6	STANOVENÍ TOKOVÝCH VLASTNOSTÍ POLYMERŮ	63
3.7	STRUKTURNÍ ANALÝZA IR SPEKTROSKOPIÍ.....	66
4	VYHODNOCENÍ A DISKUSE NAMĚŘENÝCH VÝSLEDKŮ	68
4.1	VYHODNOCENÍ TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ	68
4.2	VYHODNOCENÍ OHYBOVÝCH VLASTNOSTÍ	71
4.3	VYHODNOCENÍ VRUBOVÉ HOUŽEVNATOSTI.....	73
4.4	VYHODNOCENÍ TVRDOSTI SHORE D.....	74
4.5	VYHODNOCENÍ TERMICKÝCH A STRUKTURNÍCH VLASTNOSTÍ METODOU DSC	76
4.6	VYHODNOCENÍ INDUKČNÍ DOBY OXIDACE (OIT)	79
4.7	VYHODNOCENÍ OBJEMOVÉHO INDEXU TOKU TAVENINY (MVR)	81
4.8	VYHODNOCENÍ INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE	83
5	ZÁVĚR	85
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	87
	SEZNAM PŘÍLOH.....	90

SEZNAM ZNAČENÍ

E_c	energie potřebná k přeražení zkušební tělesa	[J]
E_f	modul pružnosti v ohybu	[MPa]
E_t	modul pružnosti	[MPa]
E_t	modul pružnosti v tahu	[MPa]
S	plocha průřezu	[mm ²]
S_p	průměrný průřez válce	[mm ²]
T	zkušební teplota taveniny	[°C]
T_0	počáteční teplota fázové přeměny	[°C]
T_1	konečná teplota fázové přeměny	[°C]
T_g	teplota skelného přechodu	[°C]
T_h	teplota (uvolnění 50 hm. % polymeru)	[°C]
$T_{p,c}$	teplota krystalizace	[°C]
$T_{p,m}$	teplota tání ve fázi druhého ohřevu	[°C]
T_r	teplota referenčního vzorku	[°C]
T_s	teplota studovaného vzorku	[°C]
a_{cA}	vrubová houževnatost Charpy vzorku s vrubem typu A	[kJ/m ²]
$a_{cU1/3}$	vrubová houževnatost Charpy vzorku s vrubem typu U	[kJ/m ²]
b	šířka zkušební tělesa	[mm]
b_A	šířka zkušební tělesa pod vrubem A	[mm]
h	tloušťka zkušební tělesa	[mm]
$h_{2/3}$	tloušťka zkušební tělesa pod vrubem U	[mm]
l	stanovená vzdálenost, kterou urazí píst	[cm]
m_{nom}	nominální zátěž	[kg]
t	doba, při které píst urazí stanovenou dráhu	[s]
x_c	stupeň krystalinity	[%]
ε_m	poměrné prodloužení na mezi pevnosti	[%]
ε_{tb}	jmenovité poměrné proslouženími při přetržení	[%]
λ	vlnová délka	[nm]
σ_1	napětí v tahu při poměrném prodloužení $\varepsilon_1 = 0,05$ %	[MPa]
σ_2	napětí v tahu při poměrném prodloužení $\varepsilon_2 = 0,25$ %	[MPa]
σ_{f1}	napětí v ohybu při deformaci ohybem $\varepsilon_{f1} = 0,05$ %	[MPa]
σ_{f2}	napětí v ohybu při deformaci ohybem $\varepsilon_{f2} = 0,25$ %	[MPa]

σ_{fM}	mez pevnosti v ohybu	[MPa]
σ_m	mez pevnosti v tahu	[MPa]
Δc_p	změna měrné tepelné kapacity při konstantním tlaku	[mW]
ΔH	změna měrné entalpie tání	[J/g]
ΔH_c	změna entalpie krystalizace	[J/g]
ΔH_m	změna entalpie tání	[J/g]
ΔH_m	změna měrné entalpie tání vzorku	[J/g]
$\Delta H_{m,100}$	změna entalpie tání dokonale krystalického plastu	[J/g]
ΔT	rozdíl teplot studovaného a referenčního vzorku	[°C]
ABS	akrylonitril-butadien-styren	
C*	úplné přeražení (žádný jiný typ se nevyskytl)	
DSC	diferenční snímací kalorimetrie	
EDP	ekologicky degradující plast	
LCP	polymerní kapalně krystalické	
MFI	index toku taveniny	
MFR	hmotnostní index toku taveniny	
MVR	objemový index toku taveniny	
NR	přírodní kaučuk	
OIT	indukční doba oxidace	
P	radikál	
P*	částečné přeražení (žádný jiný typ se nevyskytl)	
PA	polyamid	
PBT	polybutyltereftalát	
PC	polykarbonát	
PEEK	polyetheretherketon	
PEI	polyetherimid	
PET	polyethyltereftalát	
PI	polyimid	
PMMA	polymethylmetakrylát	
POM	polyoxymethylen	
PP	polypropylen	
PPO	polyfenylenoxid	
PPS	polyfenylsulfid	
PS	polystyren	

PTFE	polytetrafluorethylen
PVC	polyvinylchlorid
SBR	butadien-styrenový kaučuk
UV	ultrafialové záření

1 ÚVOD

Plasty a jejich kompozity jsou materiály, které naplňují požadavky moderního strojírenství. S různými druhy plastů se setkáváme v celé řadě interiérových i exteriérových aplikací, vyjadřujeme se k nim, diskutujeme o tom, zda daný výrobek je z materiálu s dobrými nebo špatnými užitnými vlastnostmi, jakou má hmotnost, jaký má estetický vzhled nebo jakou má životnost. Materiálem vše začíná a k jeho volbě je potřeba přistupovat komplexně – z hlediska funkce, fyzikálních a chemických vlastností i technologie zpracování, zahrnout je třeba také aplikační, ekonomické i ekologické hledisko a důležitá je životnost součásti, která je do značné míry ovlivněna mírou odolnosti plastů proti znehodnocení vlivem vnějšího prostředí. Plasty nejsou univerzální materiály, které by vyhovovaly v každém prostředí. Podle svého chemického složení, molekulové struktury, množství i složení plniv, příměsí a nečistot podléhají v různé míře stárnutí, jehož intenzita je dána způsobem a podmínkami zpracování plastu, chemickým složením prostředí i podmínkami jeho působení. V důsledku dlouhodobého působení vnějšího prostředí může u polymerů docházet k atmosférické korozi (stárnutí). Projevuje se povrchovými vadami dílů, ztrátou mechanických vlastností i změnou vnitřní struktury materiálu. Mezi nejdůležitější vlivy, které způsobují stárnutí a degradaci polymerů patří světelné záření, kyslík, ozon, voda, teplota a atmosférické nečistoty. Odolnost polymerů vůči povětrnosti se hodnotí různými metodami a podle různých hledisek, které mohou být rozdílně časově náročné, zejména u zkoušek přirozeného stárnutí. Pro rychlé zkoušky (umělé stárnutí) se používají různá zařízení, v nichž se napodobují přírodní podmínky s horší nebo lepší úspěšností.

Cílem předložené diplomové práce, která vznikla ve spolupráci katedry strojírenské technologie TU v Liberci s Útvarem managementu kvality firmy Škoda Auto a.s. v Mladé Boleslavi, je analýza odolnosti plastových dílů na bázi polypropylenu modifikovaného stabilizátory, umožňující jeho použití v aplikacích exteriérových dílů automobilu, při vystavení umělému a přirozenému stárnutí v komoře sluneční simulace a v pouštní oblasti za podmínek, které odpovídají předpisům koncernu VW. Po expozici budou u dílů hodnoceny změny strukturních a užitných vlastností materiálu. Pro hodnocení vlivu podmínek stárnutí na užitné vlastnosti dílu budou aplikovány standardní mechanické testy, při nichž je materiál vystavován tahovému, ohybovému a rázovému namáhání, hodnocena bude rovněž tvrdost materiálu metodou Shore D. Změny ve struktuře materiálu, které mohou být způsobeny oxidačním poškozením

a štěpením řetězce makromolekul budou hodnoceny řadou experimentálních metod. Jedná se zejména o infračervenou spektroskopii, diferenční snímací kalorimetrii a metodu stanovení indexu toku taveniny. Infračervená spektroskopie je experimentální technika, která vedle kvantitativní a kvalitativní analýzy hraje důležitou roli při výzkumu vlivu prostředí na studované molekuly. Získané hodnoty vibračních energií souvisí totiž s pevností chemických vazeb a s molekulovou strukturou polymeru. Metoda diferenční snímací kalorimetrie umožní na základě fázových přeměn, které probíhají při ohřevu a chlazení polymeru, hodnotit jeho průběh tání a krystalizace včetně stupně krystalinity v důsledku možných strukturních změn. Metoda DSC je také vhodná pro stanovení oxidační stability polypropylenu vystaveného podmínkám umělého a přirozeného stárnutí. Zde lze předpokládat, že v důsledku oxidačních změn, které probíhají při stárnutí polymerů, budou mít vzorky vystavené teplotě taveniny a oxidačnímu prostředí v kalorimetrické cele DSC zařízení rychlejší počátek intenzivní oxidace vzorku. Poslední z uvedených metod, je metoda stanovení indexu toku taveniny. Jedná se o technologickou zkoušku, při níž se za daných podmínek (teploty a zatížení) měří tekutost taveniny, která je odrazem molekulové struktury polymeru. Lze očekávat, že se změnou molekulové struktury polymeru (v důsledku jeho stárnutí) dojde také ke změně tokových vlastností taveniny.

2 TEORETICKÁ ČÁST

S ohledem na praktickou část předložené diplomové práce se teoretická část zabývá především charakteristikou vlivů, které se výrazně podílejí na procesu stárnutí a s ním i spojené degradace plastových dílů. Během životnosti plastů dochází vlivem času a působení vnějších podmínek k samovolným a nevratným změnám jejich struktury a vlastností, bývají označovány jako stárnutí a degradace. Význam těchto pojmů se do určité míry překrývá, ale není úplně totožný. Termín stárnutí zdůrazňuje časový faktor, při němž nemusí nutně docházet ke zhoršování užitečných vlastností plastů. Degradace v úzkém slova smyslu označuje změnu struktury a vlastností polymerů způsobené jejich rozkladnými reakcemi. V následujících kapitolách jsou tyto procesy popsány podrobněji.

2.1 STÁRNUTÍ POLYMERNÍCH SYSTÉMŮ

Stárnutí plastů je děj, při kterém dochází k nevratným změnám jejich vlastností za působení různých klimatických vlivů. Aby mohla proběhnout jakákoliv chemická reakce, musí být splněny dvě základní kritéria: termodynamické reakce musí být provedeny způsobem, který by probíhal měřitelnou rychlostí a změna celkové volné energie systému musí být záporná. Chemické změny v polymerech (stárnutí) probíhají bez současného působení ultrafialového záření, mechanického, tepelného nebo chemického namáhání velmi pomalu. Mezi významné druhy stárnutí patří stárnutí tepelné a povětrnostní, při nichž se na degradaci podílejí i další faktory, zejména pak u přirozeného povětrnostního stárnutí. Průběh stárnutí plastů je snahou hodnotit komplexně, a to jak z hlediska degradačního, tak i z hlediska vývoje užitečných vlastností [1], [2].

2.1.1 TEPELNÉ STÁRNUTÍ

Tepelné stárnutí je dlouhodobé vystavení polymerních materiálů účinku vysokých teplot ve vzdušném prostředí, kde se teplota pohybuje v rozmezí (60 ÷ 70) °C. Při těchto teplotách probíhají vedle chemických reakcí v materiálu také fyzikální pochody. Z chemických reakcí může docházet u polymerů k jejich oxidaci, síťování, k odbourávání polymeru a u některých k odštěpování jejich substituentů. K fyzikálním pochodům patří změna nadmolekulární struktury, kdy se mění velikost i počet krystalitů, dochází k dodatečnému smršťování polymeru a úbytku jeho hmotnosti. Krátkodobý ohřev

nevyvolá hlubší změny ve vlastnostech polymeru, naproti tomu dlouhodobé tepelné zatěžování již změnu jejich vlastností způsobuje. Krátkodobé zatěžování má zpravidla orientační charakter. Během sledování tepelného stárnutí polymerů se posuzují dvě teplotní meze: od 20 °C do 100° a od 100 °C do 200 °C. Při teplotách do 100 °C může u polymerů dojít i ke zlepšení některých jejich mechanických vlastností, jako například u PE, kdy v důsledku tzv. studené (sekundární) krystalizace dochází ke zvýšení jeho stupně krystalinity. Teploty v rozmezí 100 °C až 200 °C způsobují u většiny polymerů výrazné změny v důsledku termooxidační degradace (viz kapitola 3.3.2). Pro polyethyleny, polypropyleny, polyuretany, polyamidy, polyestery a fenoplasty s organickými plnivými leží hranice dlouhodobé použitelnosti pod (případně v okolí) teplotou 100 °C. Například u polyamidů exponovaných teplotě 150 °C po dobu 100 h klesá v důsledku tepelného stárnutí pevnost v tahu až o 46 % a rázová houževnatost o 70 % [2]. Působením kyslíku dochází ke změně zbarvení – hnědnou, zvýšená teplota může u některých typů plastů mít za následek vytěkání jejich přísad (např. změkčovadel, stabilizátorů atd.), které urychlují jejich atmosférické stárnutí [2], [3].

2.1.2 PŘIROZENÉ POVĚTRNOSTNÍ STÁRNUTÍ

Stárnutí, degradace povětrnostními vlivy, je proces, kdy polymery čelí dlouhotrvajícímu působení všech klimatických faktorů: světlu, větru, teplotě, ozonu, vodním srážkám, vlhkosti vzduchu či prašnému spadu, jejichž účinky jsou charakterizovány v kapitole 2.2. Degradace se projevuje erozí povrchu polymerů (trhlinami, prasklinami) spojenou s úbytkem jejich hmotnosti, změnou zbarvení a poklesem mechanických, a tím pádem i užitných vlastností. S rostoucím podílem plastů při exteriérových aplikacích (zejména v automobilovém průmyslu) je nutné provádět zkoušky povětrnostního stárnutí, ze kterých se stanovuje chování plastových dílů při přirozených podmínkách. Pro získání poznatků o chování polymerů při procesu stárnutí je zapotřebí provádět zkoušky na různých místech s rozmanitými podmínkami. Klimatické oblasti na zemské kouli lze rozdělit do pěti hlavních tříd, viz tab. 1 [2], [4].

Tab. 1 Rozdělení klimatu [3]

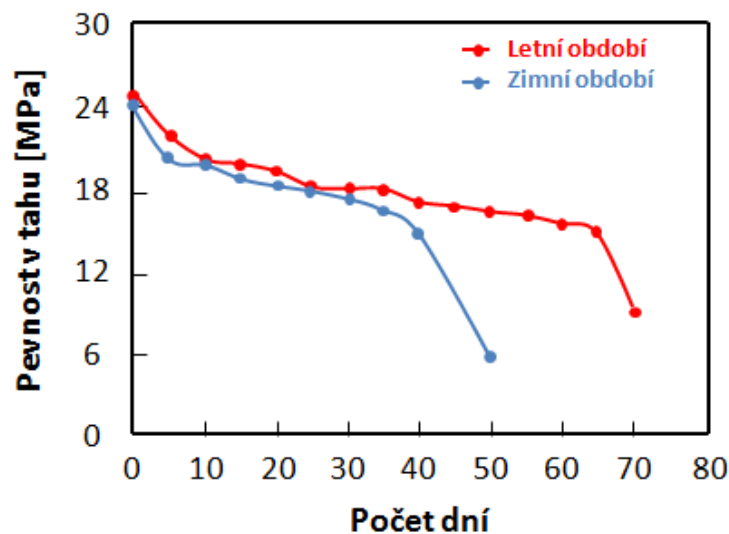
Třída	Klimatické podmínky	Typ klimatu
I	horké a vlhké	tropický deštný les, tropická savana
II	horké a suché	tropické a subtropické pouště
III	mezotermální	stepi ve středních zeměpisných šířkách
IV	mírné	přímořské s teplými nebo chladnými léty
V	chladné	tundra, ledovce, subarktické

Zkušební díly jsou ukládány do nastavitelných rámců, aby směr záření odpovídal co nejvíce reálným podmínkám. V rámci mohou být upevněny vzorky malých, středních a velkých vzorků např. okenní součásti, součásti automobilů, ale i kompletní vozidla. Na průběh stárnutí může mít vliv bezprostřední okolí. Díly musí být vystaveny v dostatečné vzdálenosti od stromů, budov nebo jiných překážek, které by mohly ovlivňovat např. proudění vzduchu, dopad slunečního záření a dešťových srážek. Podle Clarka nedochází při povětrnostním stárnutí téměř k žádným změnám polymerů, jestliže zářivá energie je menší než 6 kJ [2]. Zkušební těleso je zahříváno infračerveným podílem slunečního záření. Povrch transparentních plastů dosahuje teplot kolem 40 °C a povrch černých plastů až 65 °C. Degradaci ovlivňují prudké teplotní změny a také výkyvy intenzity UV záření vlivem mraků. Zkoušky stárnutí plastů jsou časově velice náročné, a proto se k urychlení procesu využívají buď soustavy zrcadel k zintenzivnění jejich osvit, nebo pravidelné sprchování. Četnost provádění srovnávacích zkoušek exponovaných a neexponovaných vzorků je ovlivněna délkou stárnutí. Pokud se sleduje stárnutí po dobu tří let, tak se srovnávací zkoušky provádějí při změně ročního období (jaro, léto, podzim, zima), nebo pololetně, když je zkouška pětiletá. Běžná doba zkoušek přirozeného povětrnostního stárnutí je několik měsíců až let (dle koncernových požadavků). Důležité jsou také ostatní faktory, jako je velikost vzorků, množství plniv, změkčovadel, barviv, antioxidantů a stabilizátorů, které mohou výrazně ovlivnit proces stárnutí a degradace. Státy Arizona a Florida patří ve světě mezi mezinárodně uznávaná místa pro testování přirozeného povětrnostního stárnutí, viz obr. 1 [3], [5], [6], [7].



Obr. 1 Přirozené stárnutí [8]

Jak bylo naznačeno výše, stárnutí polymerních materiálů závisí na ročním období. Tomuto výzkumu se věnoval RAJAKUMAR [9], který se zabýval studiem přirozeného povětrnostního stárnutí polypropylenu v letním a zimním období. Ve sledovaném období, v přesně stanovených intervalech, byla odebírána zkušební tělesa, která byla srovnávána s neexponovanými vzorky a hodnoceny byly jejich povrchové a vzhledové změny i změny mechanických vlastností. Během stárnutí byly zapisovány podmínky, které tento děj doprovázely. Jednalo se zejména o teploty okolí, množství srážek, relativní vlhkost, sílu a směr větru, délku slunečního svitu a koncentraci ozonu. Díky těmto údajům bylo možné např. sestavit časovou závislost změny meze pevnosti v tahu v závislost na ročním období viz obr. 2 [2], [3].



Obr. 2 Pokles meze pevnosti PP dílu při procesu stárnutí v letním a zimním období [9]

2.1.3 UMĚLÉ POVĚTRNOSTNÍ STÁRNUTÍ

Jelikož zkoušky povětrnostního stárnutí probíhají u řady polymerů velmi pomalu, je zapotřebí použít způsoby, kterými se tyto procesy ve sledovaných materiálech urychlí. Toho lze docílit zvýšením intenzity hlavních klimatických faktorů, které jsou popsány níže v kapitole 2.2, nebo se aplikují různé přístroje, které napodobují a urychlují procesy probíhající při přirozeném stárnutí polymerů. Povětrnostní stárnutí je především procesem fotooxidačním, to znamená, že je v přístrojích zapotřebí světelného zdroje, který bude co nejméně napodobovat spektrální a energetické složení slunečního záření. Vzorky jsou vystavovány libovolné teplotě a jejich povrch může být zkrápen vodou nebo vystavován určité relativní vlhkosti. Přístroje simulující podmínky přirozeného povětrnostního stárnutí se nazývají: veterometry, v nichž se napodobují přírodní podmínky (světlo, teplo, vlhkost), xenotesty simulující sluneční záření pomocí vzduchem chlazené xenonové výbojky, fadeometry pro testování barevnosti a degradace polymerů, které jsou vystaveny slunečnímu záření procházejícímu přes okenní skla a komory sluneční simulace. Jelikož plastové díly, které byly použity pro zpracování této diplomové práce, byly vystaveny pouze umělému stárnutí v komoře sluneční simulace, bude se následující odstavec věnovat jenom tomuto přístroji [3], [10].

Komora sluneční simulace, viz obr. 3 se využívá zejména v automobilovém průmyslu. Lze v ní simulovat proměnnou teplotu, vlhkost, solární záření a různé druhy klimatu. Během denního cyklu je vůz vystaven podmínkám, které odpovídají horkému letnímu dni v poušti s teplotou vzduchu kolem 42 °C a intenzitou záření 1000 W/m² [11]. Během nočního cyklu klesá teplota pod bod mrazu. Na voze jsou nainstalována speciální čidla, která snímají teplotu i intenzitu záření. Vyhodnocují se změny vizuálních parametrů, obvykle to jsou změny barvy, lesku, „spojení“ dílů a mechanické vlastnosti. Toto zkušební zařízení je určeno především pro celé díly, sestavy a komplety. Zdrojem záření jsou metal-halogenidové výbojky, které svojí charakteristikou v závislosti mezi intenzitou osvětlení a vlnovou délkou nejlépe korespondují s reálným slunečním svitem. Toto záření je do komory rozptýleno pomocí speciálních filtrů. Standardní doba zkoušky je 25 dnů a po jejím ukončení vidíme reálný stav vozidla, který odpovídá přibližně čtyřletému vystavení klimatickému podnebí ve střední Evropě [11], [12].



Obr. 3 Testování automobilů v klimakomoře [13]

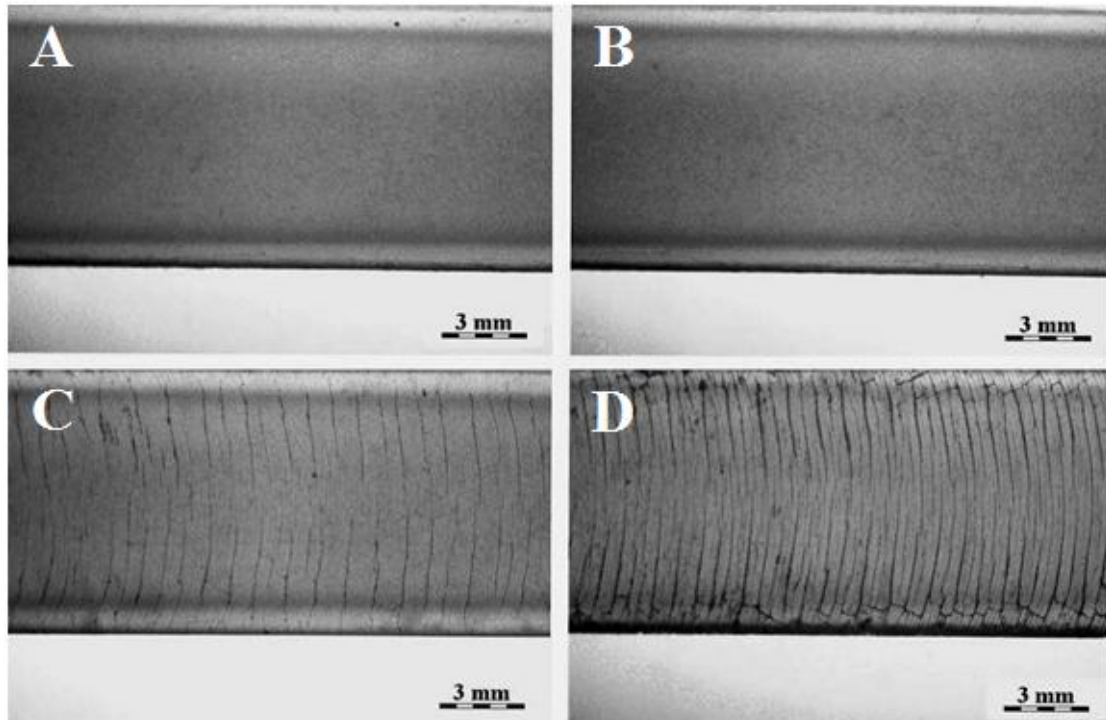
2.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ STÁRNUTÍ A DEGRADACI POLYMERŮ

Mezi nejvýznamnější vlivy, které způsobují stárnutí a degradaci polymerů, patří: světlo, teplota, kyslík, ozon, voda, atmosférické nečistoty, ale také mikroorganismy. Při používání plastového dílu není materiál namáhán izolovanými faktory, ale jedná se vždy o kombinaci různých škodlivých faktorů, např. současné působení kyslíku a světla vyvolává mnohem větší degradaci než působení samotného kyslíku a samotného světla.

2.2.1 VLIV SVĚTLA

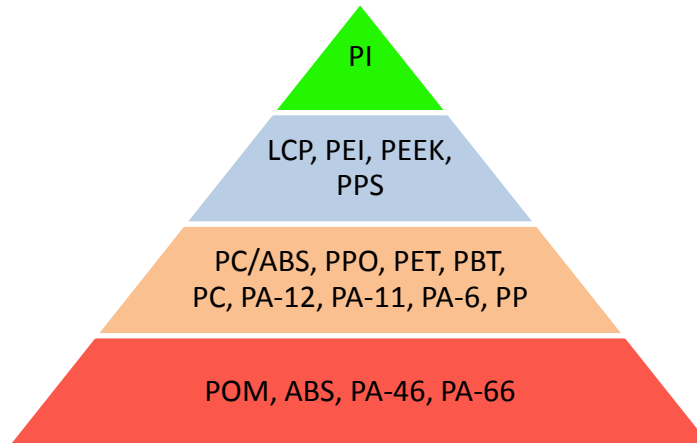
Je dobře známo, že u řady polymerů, které jsou uchovávané v temnu za běžných podmínek, nedochází po dlouhou dobu ke změně jejich vlastností oproti polymerům uchovávaných na světle, kde nastávají poměrně rychlé změny. Největší vliv na degradaci polymerů má sluneční záření, zejména UV záření. Přibližně 5 % veškerého slunečního světla dopadajícího na zemský povrch se nachází v oblasti vlnových délek od 290 nm do 400 nm [14]. Toto rozmezí vlnových délek leží v oblasti ultrafialového záření, které způsobuje degradaci polymerů. Jedná se o jeden z nejvýznamnějších faktorů ovlivňující přirozené stárnutí plastů. Paprsky ultrafialového záření porušují vazbu mezi dvěma atomy v řetězci makromolekuly a makromolekula se rozpadá na menší části (obvykle na terciálním uhlíku vzniká radikál), které pak snadno reagují se vzdušným kyslíkem za vzniku aldehydových a karboxylových skupin. Tento děj se nazývá fotooxidace

(o tomto procesu pojednává kapitola 3.3). Přidá-li se k působení slunečního záření ještě mechanické nebo tepelné namáhání, vznikají na povrchu polymerního dílu trhlinky (viz obr. 4), které se s časem expozice prohlubují, až zapříčiní jeho destrukci [3], [10].



Obr. 4 Tvorba trhlinek na povrchu výrobku PP, který byl vystaven UV záření po dobu a) 24 hodin, b) 96 hodin, c) 264 hodin, d) 720 hodin [15]

Jen velmi malé množství polymerů je schopno odolávat působení UV záření, (viz obr. 5), patří sem zejména vysoce výkonné (high – tech) polymery. Vynikající odolnost vůči UV záření vykazuje zejména polyamid. Běžné polymery účinku UV záření neodolávají a pro venkovní aplikace je nutné je stabilizovat. Nejčastější ochranu tvoří saze, které zabraňují tvorbě a šíření prasklin na povrchu materiálu. Saze jsou tvořeny mikroskopickými částicemi uhlíku a působí jako ochranná vrstva nepropouštějící UV paprsky dovnitř materiálu. Lze také využít přísad různých chemických sloučenin, které mají schopnost měnit UV záření na teplo, nebo méně energetické světelné záření, které pevnost makromolekuly neohroží [10].



Obr. 5 Odolnost plastů proti UV záření [10]

2.2.2 VLIV TEPLA

Při vystavování plastů venkovním atmosférickým podmínkám dochází k zahřátí jejich povrchu, přičemž povrchové teploty nepřesahují 100 °C. Nedochozí tedy k tepelné degradaci polymerů, ale teplota má vliv na ostatní projevy stárnutí (urychluje chemické degradační reakce). Kolísání teplot může být v průběhu dne značně vysoké a může způsobovat rozměrové změny polymerů. Když se výrobek s těmito změnami nedokáže vyrovnat, vyvolává to v materiálu mechanické napětí, které nepříznivě ovlivní průběh stárnutí polymeru. Toto vnitřní napětí bývá příčinou vzniku trhlinek a popraskání materiálu. Střídání teplot v průběhu atmosférického stárnutí může mít za následek také změnu krystalinity polymeru. Změna krystalinity se neprojevuje jen změnou mechanických vlastností, ale ovlivňuje také difúzi kyslíku nebo ozonu do polymeru a mění tak průběh jeho stárnutí [3].

Teplota podporuje vytékávání některých složek z plastů, které mohou urychlit atmosférické stárnutí, jedná se zejména o stabilizátory, změkčovadla, autooxidanty a jiné přísady. V praxi jsou známy případy difuze přísad, kdy syté páry vyprchají do ovzduší, nebo vytvoří výkvět na povrchu plastu, což zkracuje jeho životnost. Významný je také vliv tepla na chemické degradační reakce při atmosférickém stárnutí plastů. Podle Henryho zákona způsobuje zvýšení teploty o 10 °C dvakrát rychlejší průběh chemické reakce [3].

2.2.3 VLIV KYSLÍKU

V běžné praxi je většina plastů vystavena účinkům vzdušného kyslíku. Ten hraje jednu z nejdůležitějších úloh v procesu atmosférického stárnutí. Při kombinaci působení světla, tepla, případně mechanického zatížení může docházet k oxidačním procesům, které ovlivňují kvalitu polymeru [10]. Jeho účinek se projevuje zejména při vystavení polymerů působení slunečního záření. Již nepatrná oxidace polymeru může vyvolat jeho značnou destrukci. Oxidační reakce jsou doprovázeny poklesem molární hmotnosti polymeru zhoršením mechanických vlastností apod. Vliv kyslíku se může po určitou dobu skrývat. Pro praxi je velmi důležité vědět, že vliv kyslíku se nemusí projevit bezprostředně. Teprve během zpracovávání nebo samostném používání polymeru dochází např. při zvýšené teplotě, mechanickém namáhání nebo vlivem světelného záření dochází k jeho degradaci. Oxidace polymeru je označována jako autokatalický proces, protože náhodně vznikající hydroperoxydy, které tuto řetězovou radikálovou reakci iniciují, jsou katalyzátory dalších reakcí. Na reaktivnost polymerů s kyslíkem má především vliv jejich chemická struktura makromolekuly. Nasycené polymery s nerozvětveným uhlíkovým řetězcem jsou proti oxidaci značně odolné, naproti tomu polymery obsahující v makromolekulách dvojn^é vazby odolávají oxidaci nejméně. Oxidační destrukci tak podléhají nejvíce kaučuky a pryže, které obsahují velký počet dvojn^{ých} vazeb, a to i bez přístupu světla a za normálních teplot. Nebezpečné jsou také skupiny $-CH_3$, proto je polypropylen oxidaci méně odolný než polyetylen. Mimo chemického složení má na oxidaci velký vliv také difuze a rozpustnost kyslíku v polymeru. Zde se velmi projevuje nadmolekulární struktura polymeru. V amorf^{ní} fázi je rychlost difuze rychlejší než ve fázi krystalické. Proto jsou amorf^{ní} plasty méně odolnější proti oxidaci než plasty krystalické. U krystalických plastů napadá kyslík nejprve amorf^{ní} fázi [3].

2.2.4 VLIV OZONU

Ozon v koncentracích vyskytující se při zemském povrchu jen nevýznamně napadá plasty. Koncentrace ozonu v atmosféře při zemském povrchu se pohybuje přibližně od 2.10^{-6} % do 4.10^{-6} % (v závislosti na ročním období). Fotolýzou oxidů dusíku, které se nacházejí ve znečištěném ovzduší, může koncentrace ozonu výrazně vzrůstat. Nasycené uhlovodíkové polymery jsou proti působení ozonu poměrně odolné, zejména při koncentracích při zemském povrchu. Mnohem významnější roli hraje ozon při degradaci nenasycených polymerů, kde vyvolává podobné degradační procesy jako

kyslík, ovšem jejich průběh je rychlejší. Účinek ozonu na nenasycené polymery, zejména pryže, kaučuky (NR a SBR) a některé plasty obsahující kaučukovitou fázi, závisí na tom, zda jsou zároveň vystaveny působení mechanického namáhání. Ozon způsobuje štěpení nebo síťování řetězce, při kombinaci s mechanickým namáháním je degradace výraznější. Není-li pryž mechanicky namáhána, vytvoří se na povrchu tlustá ozonizovaná vrstvička, která brání pronikání ozonu do polymeru. Při mechanickém namáhání se na povrchu pryže vytvářejí trhlinky (viz obr. 6) [3], [10], [16].



Obr. 6 Tvorba trhlinek na povrchu výrobku vlivem ozonu [17]

2.2.5 VLIV VODY

Voda ve formě vlhkosti nebo dešťových či sněhových srážek má v procesu stárnutí a degradace polymerů důležitou úlohu. Může působit jak na polymer samotný, tak na různá jeho aditiva. Voda vymývá všechny podíly polymerů, které jsou ve vodě rozpustné. U skelných laminátů může způsobit snížení adheze mezi skelnými vlákny a pryskyřicí a tím snížit jejich pevnost. Účinky vody mohou být mechanické, chemické, nebo fyzikální povahy [3], [16].

Mechanické působení vodních srážek se projevuje formou eroze nebo přímo mechanickým rozrušením polymerních materiálů. Vodní kapky dopadající prudce na povrch plastových filmů mají totožný účinek jako zrnka olova. Erozní účinky byly podrobně zkoumány zejména v souvislosti s výzkumem materiálů pro nadzvuková letadla. Bylo zjištěno, že při srážce kapky s plastem při nadzvukové rychlosti je materiál značně deformován v místech okraje dopadlé kapky. Tyto deformace mohou přesahovat

hodnotu meze pevnosti materiálu, vznikají trhlinky, které jsou napadány proudící vodou a dochází tak k erozi materiálu.

Chemický účinek se projevuje zejména u polymerů obsahující hydrolyzovatelné skupiny. Jsou-li tyto skupiny uzly sítě v trojrozměrném polymeru, jejich hydrolyza nemá takový vliv na vlastnosti materiálu, jako když jsou součástí hlavního řetězce lineárních polymerů.

Fyzikální účinek vody způsobuje botnění polymeru (viz obr. 7), změnu jeho krystalinity, vyluhování změkčovadel, antidegradantů, plniv apod. Některé polymery jsou na působení vody a vlhkosti citlivé. Absorbovaná voda v polymerech působí jako změkčovadlo a má za následek oddalování makromolekul, poklesu mezimolekulárních sil a změnu jejich mechanických vlastností. V průběhu atmosférického stárnutí dochází k častému kolísání vlhkosti v ovzduší. U polymerů citlivých na vodu, tak dochází ke střídavému vlhnutí a vysychání, které je spojené se změnami rozměrů polymerních dílů. V některých případech dojde ke vzniku pórovitosti a k praskání materiálu [3].



Obr. 7 Botnění polymeru [18]

2.2.6 VLIV PLYNNÝCH NEČISTOT V OVZDUŠÍ

V různých lokalitách může ovzduší obsahovat různé plynné nečistoty, které se v něm mohou vyskytovat v různých koncentracích závislých na počasí, denní době, ročním období, geografické poloze (klimatických podmínkách daného místa) a jiných faktorech. Teprve v posledních letech se zvýšila pozornost věnující se vlivům plynných nečistot v ovzduší na polymery. Znečištění ovzduší plynnými nečistotami může být přirozené, tj. vyvolané samovolnou činností přírody, nebo může být zapříčiněno lidskou

činností, zejména spalováním tuhých a kapalných paliv. Mezi hlavní plynné nečistoty patří oxidy síry a dusíku, uhlovodíky a oxid uhelnatý. Praktické zkušenosti ukazují, že jejich vliv není zanedbatelný. V koncentracích, ve kterých se vyskytují v silně znečištěné atmosféře, lze jejich účinek srovnat u hydrolyzovatelných polymerů s účinkem slunečního záření [3], [16].

2.2.7 VLIV TUHÝCH NEČISTOT PŘÍTOMNÝCH V OVZDUŠÍ

Z tuhých nečistot, které se mohou vyskytovat v ovzduší, jsou důležité především jemný písek, prach, saze a popílek. Pokud tyto nečistoty nepůsobí v kombinaci s jinými faktory, např. s vlhkostí, je jejich účinek zanedbatelný. Mnohem významnější je jejich mechanické působení na povrch plastu, kde způsobují jeho abrazi a tím ztrátu lesku, zvýšení drsnosti povrchu a změnu optických vlastností. Rozrušení povrchu podporuje absorpci vlhkosti a usazování nečistot. Tyto dva faktory mohou být živným prostředím pro vznik mikroorganismů. Pevně ulpělé nečistoty znehodnocují vzhledovou stránku polymerních materiálů, v některých případech mohou zvyšovat odolnost proti účinkům slunečního záření [3], [10].

2.2.8 VLIV CHEMICKÉ STRUKTURY POLYMERŮ

Vliv chemické struktury polymeru na jeho odolnost vůči stárnutí je velice složitý. Chování polymerů je ovlivněno substituenty, dvojnými vazbami, funkčními skupinami a heteroatomy. Hlavní roli hraje molekulová hmotnost, uspořádání řetězců, stupeň krystalizace atd. Při posuzování stárnutí polymerů je nutné vycházet z podmínek, v nichž bude polymer používán, a podle toho lze s určitou pravděpodobností předpokládat jeho chování [2].

Odolnost výrobku je ovlivněná přísadami, které se přidávají v průběhu zpracování. Negativní vliv mají především změkčovadla, barviva a některá plniva. Negativně se mohou projevit rovněž zbytky emulgátoru, iniciátoru i nahodilé nečistoty, které se do výrobku dostávají v průběhu polymerace nebo při jeho zpracování. Přechodové kovy, které se v polymerech vyskytují jako zbytky iniciačního systému, mohou urychlovat rozklad peroxidů a hydroperoxidů na radikály. Je proto nutné přechodové kovy dokonale odstranit extrakcí, přesrážením polymeru nebo jejich převedení na nerozpustné sloučeniny. V polymerech se mohou vyskytovat stopy kovových sloučenin Fe a Mn, které

se tam dostávají z vody v průběhu polymerace. Kovové sloučeniny mohou rovněž obsahovat plniva minerálního původu. Za nečistoty je nutno považovat též zbytky nezreagovaného monomeru, které negativně ovlivňují stabilitu polymeru. Obecně platí, že čím více je polymer čistší, tím větší je jeho stabilita a odolnost vůči stárnutí [2].

2.2.9 VLIV PŘÍRAD V POLYMERNÍCH SMĚSÍCH

Požadavky kladené na polymerní výrobky jsou tak různorodé, že prakticky nepřichází v úvahu používání samotných, čistých polymerů. Polymery jsou upraveny dalšími látkami – přísadami, které spolu s polymery tvoří tzv. kompaundy, které představují způsob, jak připravit materiál s unikátními vlastnostmi na míru pro konkrétní aplikaci. Nevýhodou některých přísad (zejména změkčovadel) je, že mají negativní vliv na proces stárnutí. Přesto, že některé přídatné látky mají negativní vliv na životnost plastu, jejich celkový dopad může být vnímán i pozitivně. Některé přísady se do polymeru přidávají záměrně, a to za účelem urychlení procesu stárnutí a degradace, což je vzhledem k současnému stavu a globálnímu problému spojeného s recyklací plastového odpadu nakonec vnímáno jako velké pozitivum (viz kapitola 3.4) [2], [19].

Na průběh degradačních změn mají v první řadě vliv změkčovadla (plastifikátory), které se uplatňují především při přípravě kaučukovitých směsí nebo měkčených plastů. V průběhu používání výrobku dochází ke ztrátě změkčovadel, což ovlivňuje mechanické vlastnosti výrobku. Ke ztrátě dochází vlivem pozvolného odpařování, a to jak při běžné teplotě, tak hlavně v průběhu zpracování materiálu, kdy těkavost některých změkčovadel je dosti značná. Při kontaktu měkčeného polymeru s vodou dochází k extrapolaci změkčovadel, extrapolace se pohybuje řádově v desetinách až tisícinách procenta. Delší účinek vody může vyvolat u esterových i chlorovaných změkčovadel jejich hydrolýzu. Tento děj je doprovázen vznikem kyselin, které následně hydrolýzu katalyticky urychlují. Při kontaktu vody a výrobků z měkčeného PVC lze pozorovat reverzibilní jevy, jako je vznik skvrn, zákalu, zblednutí a botnění. V suchém prostředí po odpaření vody tyto jevy vymizí. Účinek je závislý na teplotě vody, době působení a obsahu změkčovadel a typu polymeru. Daleko nebezpečnější je působení kyselin a zásad, jimiž se změkčovadla hydrolyzují. Při kontaktu s organickými rozpouštědly dochází k extrakci změkčovadel. Bylo dokázáno, že nepolární rozpouštědla s aromatickou strukturou extrahují i solvatovaný podíl změkčovadla. Některá rozpouštědla mohou extrahovat nízkomolekulární podíl polymeru [2].

Polymery se silnou mezimolekulární vazbou nebo vysokou krystalinitou mají zpravidla nízkou propustnost pro plyny. Každé zeslabení mezimolekulární vazby či zásah do krystalického uspořádání řetězců zvyšuje propustnost plynů. Polymerní i monomerní změkčovadla zvyšují permeabilitu plynů, což je významné i pro propustnost vodní páry. U kovových materiálů, které jsou chráněny filmem nebo folií z měkčeného polymeru, může pod touto vrstvou docházet ke korozi.

Změkčovadla degradují rovněž vlivem slunečního záření a vzdušného kyslíku. Účinek slunečního záření způsobuje žloutnutí až hnědnutí některých změkčovadel, u esterových změkčovadel roste číslo kyselosti. Sluneční záření je úzce spjato s čistotou změkčovadel, velmi čisté produkty se vyznačují svojí stálostí na světle. Vliv kyslíku způsobuje oxidaci některých změkčovadel. Na působení oxidace jsou velmi citlivá změkčovadla s nenasycenými alifatickými řetězci nebo eterovými vazbami. Malou odolností se vyznačují také změkčovadla s atomy chloru. Dobrou odolnost proti povětrnostnímu stárnutí mají naopak dialkylftaláty a dioktylsebakát.

Poněkud komplikovaný je vliv působení pigmentů (barviva) na stabilitu polymerů. Pigmenty jsou barevné prášky nerozpustné v polymerech, které jim dodávají požadovaný barevný odstín a kryvost. Pigmenty i barviva musí být teplotně stabilní v oblasti zpracovatelských teplot. Některé pigmenty se vyznačují značným stabilizačním účinkem vůči ultrafialovému záření i tepelnému namáhání (např. saze), jiné zase mohou senzibilizovat fotodegradaci. Pokud je použito velké množství pigmentů, dojde k omezení degradačních reakcí na povrchovou vrstvu materiálu a spodní vrstvy jsou chráněny. Koncentrací pigmentů pod hodnotu 0,25 % se stabilita polymerů téměř neovlivňuje. V některých pigmentech se vyskytují kovové ionty, které mohou oxidační degradaci polymerů urychlit. Tuto degradaci způsobují pigmenty s obsahem Co, Fe, Cu, Cd a Mg tím, že rozkládají peroxidy. Podobně se mohou chovat i přírodní anorganická plniva, která obsahují některé kovové sloučeniny, příkladem mohou být nečistoty Fe, Cu a Mn. Barviva mohou negativně ovlivňovat průběh stárnutí také tím, že se přemisťují k povrchu, odkud se mohou stírat nebo přestupovat do jiných materiálů. Světelná stabilita barviv bývá obvykle horší než u pigmentů, proto při účinku slunečního záření dochází k vyblednutí. V tab. 2 je uvedena odolnost polymerů vůči faktorům, které ovlivňují jejich stárnutí a degradaci [2], [14].

Tab. 2 Relativní stabilita polymerů při různých vnějších vlivech [2]

Polymer	Fotooxidace	Termooxidace	Ozon	Vlhkost
PE	4	3	1	1
PP	4	4	1	1
PS	4	2	1	1
PVC	3	3	1	2
PTFE	1	1	1	1
PA 6.6	3	3	1	3
ABS	4	4	1	2
NR	4	4	4	2

- 1 - polymer je výborně odolný
- 2 - polymer je odolný
- 3 - polymer je podmíněně odolný
- 4 - polymer uvedenému vlivu neodolává

2.3 MECHANIZMY DEGRADACE POLYMERŮ

Jak už bylo uvedeno, polymerní materiály se v průběhu používání neustále mění, dotvářejí nebo stárnou. Během jejich užívání jsou vystaveny vnějším podmínkám a dochází k samovolným a nevratným změnám jejich struktury a vlastností polymerů. Tyto změny se označují jako stárnutí, degradace, odbourávání, koroze, znehodnocování nebo porušování. Do určité míry se překrývají, ale nejsou úplně totožné. Termín stárnutí zdůrazňuje časový vliv, při kterém nemusí nutně docházet ke zhoršování vlastností. Degradace označuje změnu struktury a vlastností polymerů při působení rozkladných procesů (štěpení makromolekulárních řetězců). Odbouráváním je myšlena eliminace nízkomolekulárních látek. Znehodnocování je charakterizováno především jako zhoršování užitečných vlastností za působení chemických agresivních činidel. Působení síly vede k porušování kompatibility polymerních materiálů. Pro zjednodušení bude v dalších odstavcích užíván termín degradace. Proces degradace probíhá ve dvou základních etapách, první etapa nastává při vlastním zpracování materiálu a druhá při užívání finálního výrobku [20].

2.4 DEGRADACE PŘI ZPRACOVÁNÍ

První degradační pochody polymerů jsou krátké, ale velmi intenzivní a začínají již v extrudéru nebo vstřikolisu. V tavenině dochází vlivem vysokého smykového a tepelného namáhání k odbourávání a zkracování makromolekulárních řetězců

a uvolnění plynných zplodin, probíhá-li proces v uzavřeném prostoru, nemusí být příliš ovlivněn vzdušným kyslíkem. Zkracování a odbourávání řetězců je doprovázeno snížením molární hmotnosti plastů. Ke štěpení dochází nejčastěji ve středu polymerního řetězce, kde na chemické vazby uvnitř makromolekul působí vnější tah. Tato skutečnost negativně ovlivňuje nadmolekulární strukturu i jeho mechanické vlastnosti. Snížení molární hmotnosti plastů má za následek snížení jejich pevnosti a tuhosti, ale také pokles viskozity taveniny. Některé polymery je proto potřeba chránit vhodnými přísadami stabilizátorů, např. PVC by se bez stabilizace nedal vůbec zpracovat (degraduje již při teplotách nad 160 °C) [20], [21].

2.5 DEGRADACE PŘI UŽÍVÁNÍ DÍLU

Během používání výrobku mohou probíhat další degradační procesy spojené se změnou délky makromolekulárních, neboť výrobek je vystaven různým klimatickým faktorům. Jedná se např. o termodynamickou nerovnováhu, působení teploty, ionizujícího záření, kyslíku, ozonu, dusíku a oxidů síry z městského vzduchu, prachových částic nebo agresivních médií (plyny, výpary, kapaliny, suspenze). Velmi častým případem je štipivý vliv slunečního záření s podílem UV paprsků, kde každý polymer je citlivý na jinou vlnovou délku. Při působení tepla, ozonu a také kyslíku dochází k tzv. termooxidaci a při působení světla k fotodegradaci. Protože se jedná o působení vnějšího prostředí, nastávají největší změny v povrchových vrstvách výrobku, které pronikají do jeho hloubky různou rychlostí a jsou rozděleny v závislosti na podmínkách, za kterých probíhají. Kombinací různých vlivů mohou působit proti sobě, nebo se jejich účinky znásobují [20], [21], [22].

2.6 DEGRADAČNÍ PROCESY

Degradační procesy probíhající v polymerech se dělí do několika hlavních skupin: termodegradaci, termooxidaci, fotodegradaci, fotooxidaci, mechanodegradaci a biodegradaci. Termooxidace a fotooxidace probíhá za současného působení tepelné, resp. světelné energie a kyslíku. Vyskytnout se mohou také speciální typy degradací polymerů, např. degradace ultrazvukem [2].

2.6.1 TERMODEGRADACE

Termodegradace, neboli tepelný rozklad polymerů, je vyvolaný účinkem tepelné energie, která probíhá v inertní atmosféře nebo ve vakuu. Tento průběh je charakterizován vznikem těkavých látek o různém chemickém složení a uhlíkatého zbytku. V některých případech lze získat monomer ve velkém výtěžku (depolymerace). Termodegradační procesy nastávají nejčastěji v průběhu zpracování, kde jsou polymery vystaveny zpravidla teplotám 200 °C až 300 °C. Při zpracování polymerů se jejich tepelný rozklad nemusí nijak výrazně projevit. Vznikají však poruchová centra, která mohou zapříčinit např. oxidaci polymerů [2].

Tepelná odolnost polymerů je značně závislá na pevnosti jejich vazeb, které se v polymerech vyskytují. Odbourávání hlavního řetězce probíhá v podstatě dvěma způsoby:

- a) Statistickým štěpením řetězců, jedná se o návaznost jednotlivých štěpných reakcí probíhajících na různých místech řetězce, která jsou statisticky rozdělena, anebo mohou být podmíněna chemickou konfigurací řetězce. Vznikají segmenty o různé molekulové hmotnosti a mohou vzniknout i monomery.
- b) Depolymerací, kdy vzniká monomer zpravidla o vysokém procentovém výtěžku. Tomuto ději podléhá poměrně malé množství polymerů. V tab. 3 je uvedeno množství vzniklého monomeru při tepelné degradaci, kde T_h značí teplotu, při níž se z polymeru uvolní 50 hm. % v průběhu 30 minutového ohřevu. V tab. 4 je znázorněn vliv teploty rozkladu na množství vzniklého monomeru.

Tab. 3 Příklady termického odbourávání některých polymerů při teplotě 450 °C [2]

Polymer	Výtěžek monomeru [%]	T_h [°C]
PE	0,1	414
PP	2	387
PS	42	364
PMMA	95	327
PTFE	95	509

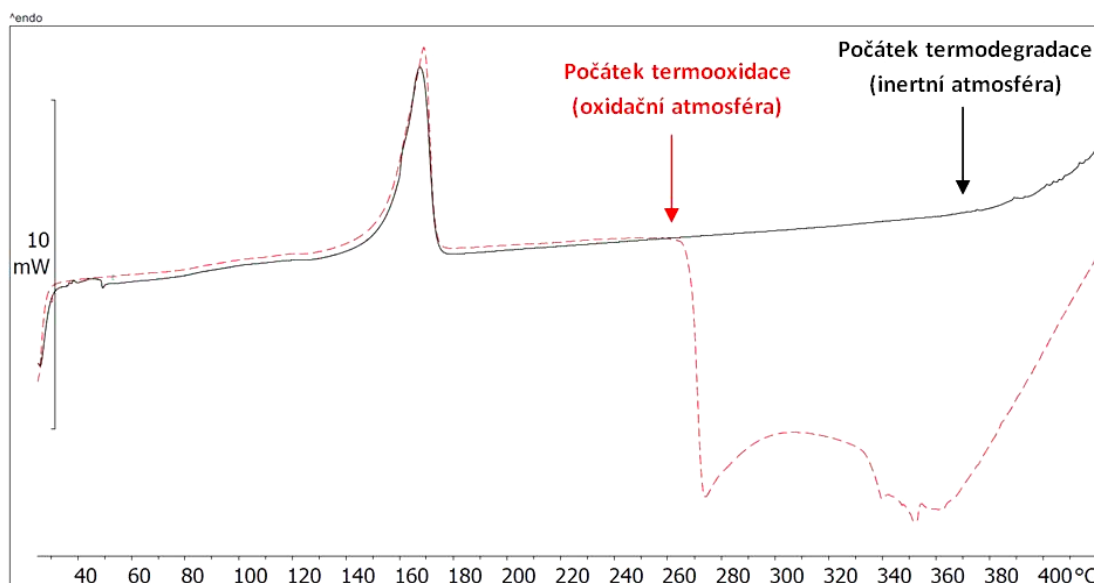
Tab. 4 Vliv teploty na obsah monomeru v [hm. %] [2]

Polymer	500 °C	800 °C	1200 °C
PE	0,03	5	26
PP	0,4	18	16
PS	51	10	0,5
PMMA	95	82	13
PTFE	97	91	78

Obsah monomeru obsažených v těkavých produktech závisí na teplotě. Při tepelném namáhání některých polymerů s polárními substituenty na hlavním řetězci dochází k jejich odštěpování. Může nastat případ, kdy reakce proběhne za podstatně nižších teplot, než je teplota zpracování. Při těchto reakcích vznikají těkavé zplodiny a dochází k výrazným změnám zbarvení polymerů. U polypropylenu nastává tepelný rozklad při teplotě 250 °C a plynnými produkty při termodegradaci. U polypropylenu nastává tepelný rozklad při teplotě 250 °C. Plynnými produkty při termodegradaci jsou bez přístupu kyslíku uhlovodíky s přímým řetězcem do délky C₅. Vyšší rozkladné produkty obsahují postranní methylovou skupinu a vícekrát větvené řetězce obsahující větvení 2,4-. Typickým produktem je 2,4-dimethyl-1-hepten. Tuto sloučeninu lze považovat za trimerní propylen a lze ji označit jako hlavní produkt v rozpadu polypropylenu [2], [23].

2.6.2 TERMOOXIDACE

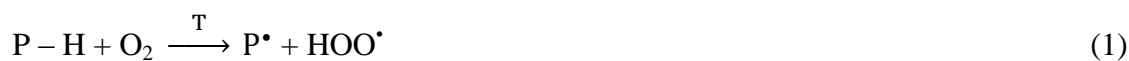
Jsou-li polymery vystaveny atmosféře obsahující kyslík, podléhají při zvýšené teplotě (nad 100 °C) termooxidaci. Termooxidace je složitý autooxidační a autoakcelerující řetězový proces, který se neuskuteční bez přítomnosti kyslíku (viz obr. 8). U polymerů dochází k štěpení řetězců, větvení a síťování. Tyto reakce mohou probíhat současně a podle podmínek může jedna převládat. Vysoké teploty pracují jako katalyzátory oxidačních reakcí a významně urychlují vznik radikálů, které reagují s kyslíkem [24], [25].



Obr. 8 Termodegradace a termooxidace polypropylenu Hifax M2 U13 při DSC analýze

Termooxidace je radikálová reakce, která zahrnuje následující tři body:

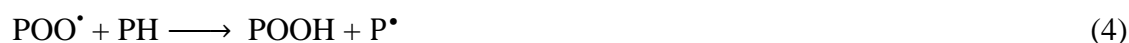
- a) **Iniciaci** - působením vysokých teplot za přítomnosti kyslíku vzniká radikál (P^\bullet), který následně z polymeru odejme atom vodíku, viz rovnice (1) a (2):



- b) **Propagaci** - vzniklý radikál (P^\bullet) reaguje rychle s kyslíkem za vzniku peroxidového radikálu. Tato reakce má prakticky nulovou aktivační energii, viz rovnice (3):



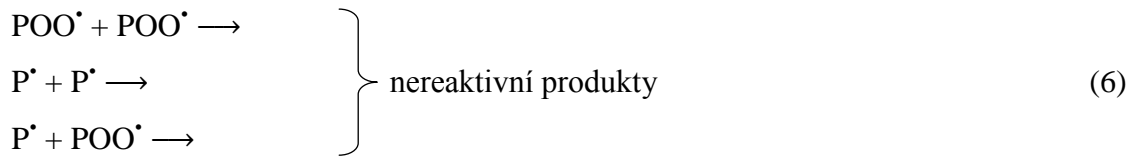
Peroxidový radikál (POO^\bullet) reaguje s jinou makromolekulou polymeru ($P-H$), při čemž vzniká radikál (P^\bullet) a hydroperoxid ($POOH$), tato reakce určuje rychlost termooxidace, viz rovnice (4):



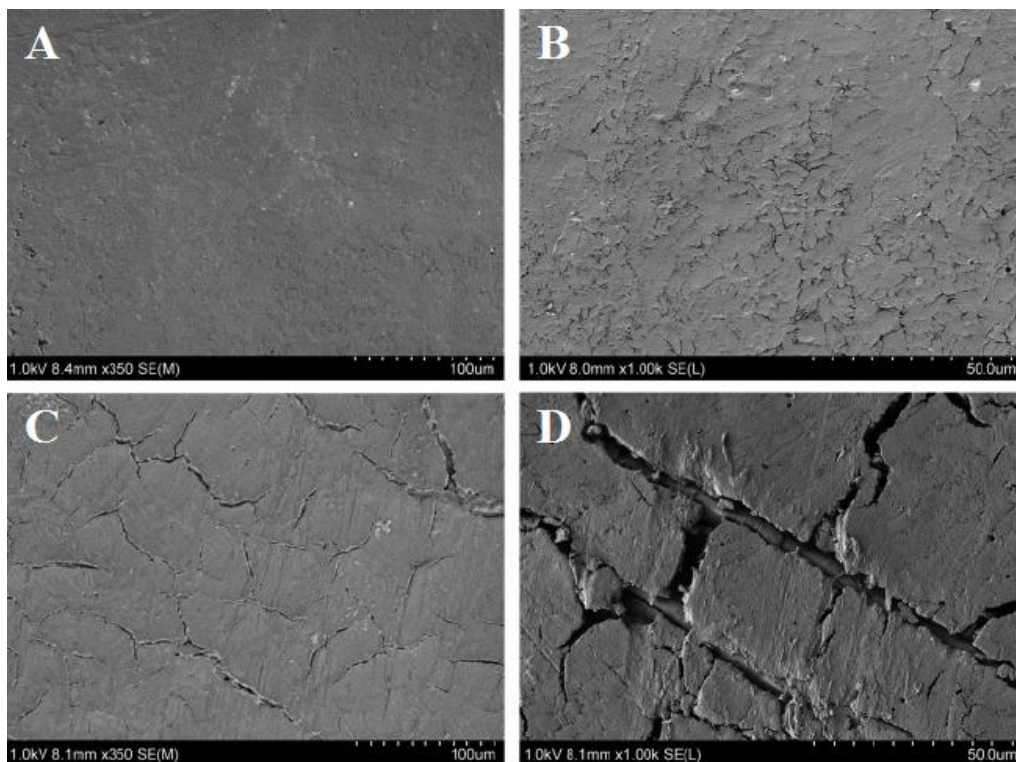
Rozpad hydroperoxidu na alkoxylový (PO^\bullet) a hydroxylový ($\bullet OH$) radikál pak probíhá jako vedlejší reakce, viz rovnice (5):



c) **Terminaci** - probíhá rekombinací vzniklých radikálů, vznikají neaktivní produkty, viz rovnice (6):



Polyolefiny oxidují za normálních teplot velmi pomalu, avšak teplota, záření a jiné energetické vlivy tuto reakci podstatně urychlují. Termooxidační stabilita klesá v řadě: polyethylen, polypropylen, polyizobutylen, neboť terciární uhlíkové atomy jsou náchylnější k oxidaci. Při terooxidaci dochází ke změně relativní molekulové hmotnosti a mění se i jejich mechanické a chemické vlastnosti. Vytvářejí se funkční skupiny obsahující kyslík (karbonylová skupina), které absorbují UV záření a urychlují tak jejich poškození (viz obr. 9) [24].



Obr. 9 Působení termooxidace na povrch polypropylenu po dobu 84 dní [26]

2.6.3 FOTODEGRADACE

Fotodegradace patří do skupiny fyzikálních procesů, které se uplatňují při degradaci plastů se zkrácenou životností. Absorpcí slunečního záření dochází u polymerů k fotochemickým reakcím, což vede k odbourávání polymerních řetězců. Největší vliv má na plasty UV záření o vlnové délce (290 ÷ 400) nm, což je přibližně 5 % celkové sluneční radiace dopadající na Zemi. Ultrafialový podíl slunečního záření v polymerech vyvolává obdobné reakce jako tepelná energie (štěpení řetězců, síťování, aktivace oxidačních reakcí). Hmotnostní úbytek a změna mechanických vlastností polymerů závisí zejména na intenzitě dopadající slunečné energie, nikoliv na samostatné době, po kterou jí je polymer vystaven. V průběhu ročního období je působení slunečního záření nerovnoměrné. V létě dopadá na zemský povrch 75 % celkové sluneční energie a v zimním období naopak pouze kolem 25 % [16]. Většina polymerů podléhá působením UV záření chemickým reakcím, neboť obsahují chromoforní skupiny, které jsou schopny toto záření absorbovat. Čistý polypropylen neabsorbuje světlo vlnové délky nad 200 nm, ale fotolýza je u komerčních typů polypropylenu způsobena právě chromoforními látkami, které vznikají během polymerace nebo při tepelném zpracování. Absorbuje-li makromolekula polymeru část světelného záření, zvětší se její energie a dostává se do vyššího energetického stavu. Největší část absorbované energie se spotřebuje při převodu elektronového systému do vyššího kvantového stavu. Zbývající energie se upotřebí na tvorbu volných radikálů v makromolekulách indikující rozklad některých plastů [16], [27].

Jednou ze základních podmínek, aby proběhla fotodegradační reakce, je pohlcení zářivé energie polymerem. Množství absorbované energie musí být větší nebo stejné jako disociační energie vazeb. Kromě ultrafialového záření působí na polymery záření rentgenové, gama záření a záření kosmické, která zásadně neovlivňují strukturu a vlastnosti polymeru. Jednotlivé vlnové délky těchto záření se pohybují v následujícím rozmezí:

- ultrafialové záření $\lambda = (400 \div 100) \text{ nm}$,
- rentgenové záření $\lambda = (100 \div 0,1) \text{ nm}$,
- gama záření $\lambda = (0,1 \div 0,01) \text{ nm}$,
- kosmické záření $\lambda = (10^{-5} \div 10^{-7}) \text{ nm}$ [2].

Působením ultrafialového záření dochází k tvorbě radikálů, štěpení řetězců a jejich síťování. Odbourávání probíhá statistickým štěpením řetězců, struktura polymeru ovlivňuje průběh síťování. Proběhne-li ozáření při teplotách nižších než je teplota skelného přechodu T_g , nedochází z důvodu omezené pohyblivosti řetězců k jejich zesíťování. Za nízkých teplot může dojít k akumulaci radikálů a hydroperoxidů, jejichž rozklad probíhá velmi pomalu. Při zvýšení teploty se reakce zrychlí. Velmi důležitým faktorem je čistota polymeru. Fotosenzibilizátor je schopen pohlcovat zářivou energii a tuto energii přenášet na řetězec polymeru. U některých senzibilizátorů dojde k rozkladu na radikály, které vyvolávají radikálovou reakci v polymeru. Při působení krátkovlnného záření dochází k odštěpování nízkomolekulárních látek a rovněž k trhání hlavního řetězce [2].

Polymery lze rozdělit do dvou skupin podle toho, které změny během ionizačního záření probíhají. První skupina je tvořena polymery, které se snadno síťují. Z běžně používaných polymerů se jedná zejména o polyethylen, polyamidy, polystyrén a většinu syntetických kaučuků. Do druhé skupiny patří polymery, které se účinkem ionizačního záření rozkládají, patří sem především polyvinylchlorid, polytetrafluorethylen, polytrifluorchlorethylen, polymethylmethakrylát, celulóza a další. Na dávce ionizačního záření je pak závislý stupeň síťování i rozkladu [2].

2.6.4 FOTOOXIDACE

Fotooxidace je degradace povrchu polymeru při vzájemném působení světla a kyslíku. Současné působení světla a kyslíku způsobuje větší degradaci než při působení samostatných vlivů. Kyslík je mnohem rychleji absorbován za světla než ve tmě. Například butadien-styrenový kaučuk absorbuje přibližně desetkrát více kyslíku při působení světelného záření než za tmy. Kyslík velmi slabě absorbuje záření v červené oblasti viditelného spektra a při tom přechází do excitovaného stavu. Životnost excitované molekuly kyslíku má životnost je ($10^{-5} \div 10^{-4}$) s a s jinými molekulami reaguje za normální teploty pomalu [3], [28].

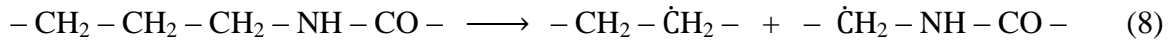
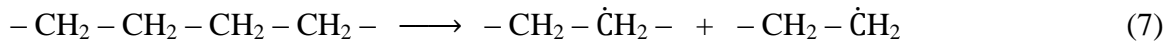
Hlavní příčinou fotooxidace polymerů v oblasti vlnových délek slunečního záření není tedy reakce makromolekuly s excitovanou molekulou kyslíku, nýbrž reakce fotoaktivované makromolekuly s kyslíkem. Fotoaktivovaná makromolekula zůstává ve vysoce excitovaném stavu do té doby, než je absorbovaná energie opět vyzářena.

Za přítomnosti kyslíku může degradaci polymeru vyvolávat i světlo, které dosahuje delších vlnových délek a jeho energie nedostačuje k rozštěpení vazeb v polymerním řetězci. Například celulóza absorbuje záření o vlnových délkách (340 ÷ 400) nm, jehož energie nepostačuje k rozdělení vazeb C – C nebo C – O, ale je schopna uvést makromolekulu do takového stavu, při kterém začne reagovat s kyslíkem. BAMFORD a BETEMAN [3] zjistili vzájemnou podobnost propagačního stupně fotooxidační řetězové reakce se stupněm propagace při autooxidaci v nepřítomnosti světelného záření. Rozdíl mezi fotooxidací a termooxidací spočívá v iniciaci reakce a rychlosti, jakou je dosaženo lineárního stádia oxidační křivky. S výjimkou iniciace lze popsat fotooxidaci stejným mechanismem jako při termooxidaci. Od začátku ozařování zůstává rychlost fotooxidace konstantní a je závislá na intenzitě světla, které vyvolalo iniciaci. Má se za to, že hlavní produkt fotooxidace polymerů jsou polymerní hydroperoxydy, které se při vystavení světlu rozkládají a dochází k nárůstu hydroxylových a karbonylových skupin fotoderadovaného polymeru, jejichž absorbence je závislá na době expozice. Dalšími produkty fotooxidace jsou ketonické látky a aldehydové skupiny, peroxid vodíku apod. [3].

2.6.5 MECHANICKÁ DEGRADACE

Mechanická degradace je vyvolána mechanickým namáháním, jako je válcování, hnětení, mletí a podobně, kde dochází ke styku se vzdušným kyslíkem. Tento kontakt vyvolává degradaci polymerních řetězců a vede k jejich zkracování. Mechanická degradace se v mnoha případech podílí na korozním znehodnocování materiálu a může probíhat nejen radikálově, ale také iontově. V důsledku trhání vazeb C – C vznikají radikály, největšího účinku se dosahuje při nízkých teplotách. S rostoucí teplotou se řetězce stávají ohebnějšími a účinek smykových sil klesá. U většiny polymerů lze trhání hlavních řetězců považovat za primární reakce, na které navazují reakce další. K největšímu poklesu molekulové hmotnosti většinou dochází v prvních fázích mechanické degradace. Jako první se začínají trhat nejdelší řetězce a trhání probíhá tak dlouho, dokud jejich délka je větší, než délka kritická. U krystalických polymerů se přednostně trhají řetězce v amorfní oblasti. Účinek silového pole snižuje pevnost vazeb. V zatíženém polymeru jsou nejprve deformovány vazby hlavního řetězce. Deformační energie se transformuje ve vibrační energii, která je rozptýlena ve formě tepla. Vazby

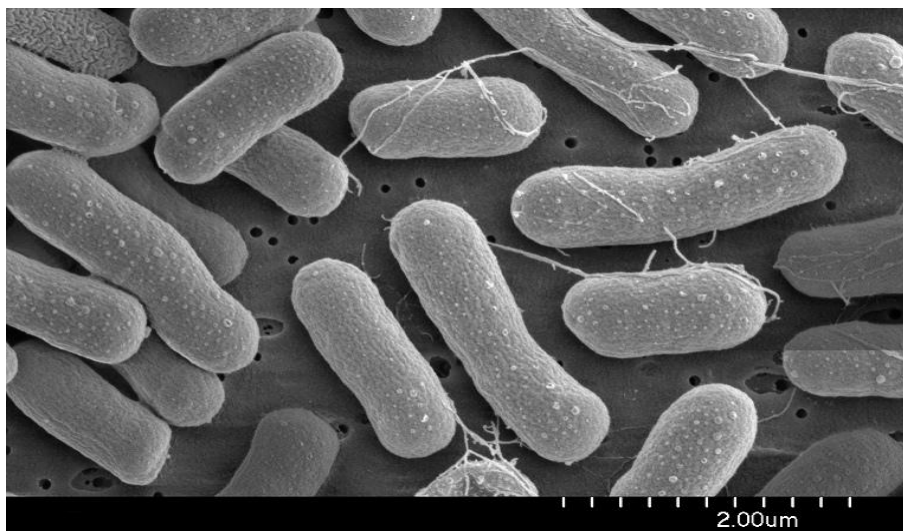
se nacházejí po určitou dobu v excitovaném stavu a za určitých podmínek dochází k jejich trhání, viz rovnice (7) a (8).



V první fázi vznikají radikály, zpravidla na konci štěpeného řetězce. Svou reaktivitou reagují se sousední makromolekulou za vzniku nového radikálu. Při zpracování roztoků je odbourávání závislé na polymeračním stupni, rychlosti míchání, použitém rozpouštědle, koncentraci roztoku i na tzv. stupni solvatace [2], [14].

2.6.6 BIODEGRADACE

Biodegradace, čili biologický rozklad materiálu, patří mezi speciální případy degradace, při níž dochází k rozkladu polymerních materiálů působením mikroorganismů a ojediněle makroorganismů (viz obr. 10). Stupeň biodegradace závisí na půdních podmínkách (vlhkosti, teplotě, stupni provzdušnění a kyselosti půdy) i koncentraci mikroorganismů. Nejčastější podíl na biodegradaci polymerů nesou plísně. Pro existenci každého mikroorganismu je potřeba optimálních podmínek, jestliže tyto podmínky nejsou splněny, organismus odumírá. Vlhkost prostředí podporuje hydrolytickou degradaci a přítomnost kyslíku degradaci oxidativní. Růst plísni znehodnocuje plasty především po stránce vzhledové. Plísně produkují pigmenty, které často způsobují zbarvení polymeru. Porosty plísni podporují kondenzaci vodní páry a na povrchu polymeru se hromadí vlhkost. V důsledku toho dochází k absorpci vody polymerem a mění se jeho elektrické a mechanické vlastnosti. Enzymy produkované bakteriemi nebo plísněmi mohou vyvolat destrukci samotného polymeru, což se opět projeví ztrátou lesku a změnou mechanických a elektrických vlastností [20], [27].



Obr. 10 Polymer napadený mikroorganismy [29]

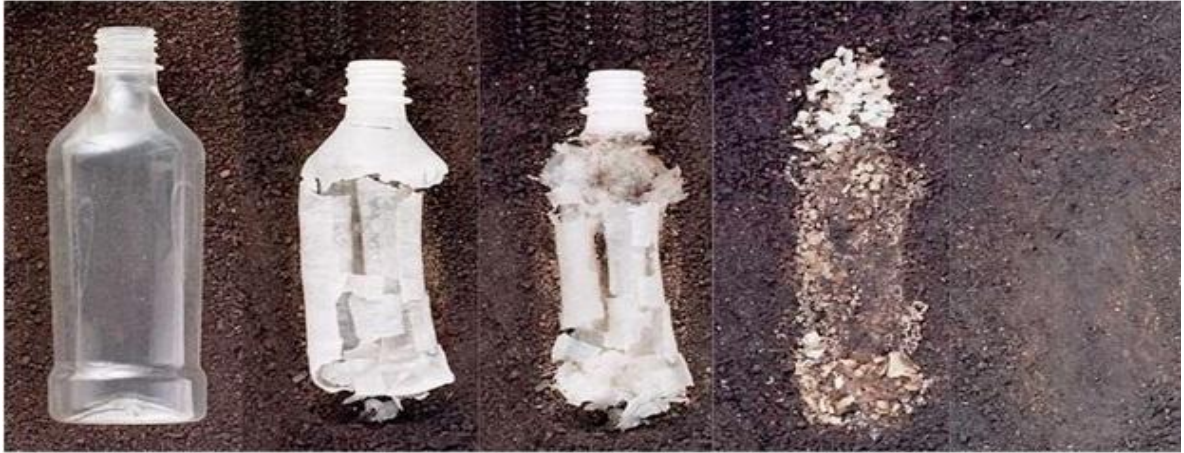
Důležitým faktorem odolnosti plastů a pryží proti biodegradaci je především chemické složení polymeru. Dále pak záleží na složení a množství změkčovadel, stabilizátorů, plniv nebo jiných přísad. Při biodegradaci získávají mikroorganismy rozkladem polymerů nebo přísad některé biogenní prvky, které jsou nezbytné pro jejich existenci. Obecně lze říci, že přírodní polymery a jejich deriváty jsou hlavním zdrojem živin pro plísňe a bakterie, důsledkem toho jsou tyto polymery přednostně napadány mikroorganismy. Jedná se především o celulózu a její deriváty, melaminové pryskyřice, polyvinylacetáty, alkydové pryskyřice a přírodní kaučuk. Ostatní polymery, které neobsahují organické přísady, jsou vůči mikroorganismům odolné. Přidáním organických přísad se může zhoršit odolnost výrobků, jejichž podstatou je odolný polymer. Týká se to zejména změkčovadel na bázi alifatických dvojsytných kyselin, která jsou mikroorganismy napadána. Naproti tomu změkčovadla na bázi fosfátů a ftalátů jsou poměrně odolná. Odolnost polymerů snižují též látky, které se do nich dostaly v průběhu výroby. Jedná se hlavně o zbytky emulgátorů, stabilizátorů emulze apod. [2], [3]. V praxi mohou být tedy plasty z hlediska jejich způsobu a míry degradace rozděleny do následujících skupin:

- a) plasty nepodléhající degradaci (stabilizované plasty),
- b) snadno degradovatelné plasty,
- c) plasty s řízenou degradací,
- d) „environmentally degradable plastics“ (EDP) – ekologicky degradující plasty [30].

Snadno degradující plasty se vyznačují tím, že jakmile uplyne doba jejich životnosti, začíná pozvolná degradace. Tyto plasty se též nazývají „sebedestrukční“. Degradace těchto materiálů je pozvolná a není možno ji zcela reálně kontrolovat. Načasování degradace je možné předurčit do určité míry na základě typu a množství stabilizačních přísad. Takový materiál po uplynutí doby použití ztrácí všechny vlastnosti potřebné pro jeho aplikaci. Materiál se jednoduše rozpadne a může být degradován mikroorganismy. Jestliže k tomu nedojde, stává se velmi křehkým a jeho fragmenty znečišťují životní prostředí. Pokud jsou fragmenty biodegradovány, vrací se do ekosystému, který je neškodný pro životní prostředí [30].

Myšlenka řízené nebo programovatelné degradace plastů se objevila již před 20 až 30 lety vzhledem k rostoucímu hromadění plastového odpadu. Jejím účelem je naprogramovat plastové výrobky tak, aby začaly degradovat, resp. zdegradovaly v daném termínu za určitých podmínek v závislosti na tom, kde jsou aplikovány. Rozdíl mezi plasty s řízenou degradací a plasty snadno degradovatelnými spočívá ve stupni kontroly (přesnosti a načasování). Požadavek na řízenou degradaci je takový, aby nastala okamžitě po ukončení aplikace a její rychlost byla mnohokrát vyšší než v předchozím případě. Degradace by měla proběhnout náhle, prudce a rychle. Jeden ze způsobů spočívá v chemickém modifikování struktury polymeru, kdy se přidá složka citlivá na sluneční záření a materiál následně podléhá fotodegradaci. Jakmile tento polymer bude vystaven dennímu světlu, absorbuje záření a způsobí rozpad řetězce (štěpení). Řetězec bude štěpen na mnoha místech, což vyvolá křehnutí plastového materiálu, déšť a větrná eroze dokončí rozpad na sypký prášek. Další z možností řízené degradace materiálu je oxidační degradace. Některé polyolefinové přísady umožňují (do jisté míry) iniciaci oxidativní degradace v předurčeném čase vlivem denního světla, tepla nebo mechanickým napětím. Oxidační degradace navíc tvoří fragmenty, které mohou být smáčitelné vodou, což vede k podpoře hydrolýzy. Prostřednictvím oxidační a hydrolytické degradace polyolefiny podléhají progresivnímu štěpení řetězců, což vede k rozsáhlé fragmentaci. Ta však neznamená celkovou degradaci, neboť plastový výrobek může po vyhození fragmentovat, ale nemusí snadno degradovat a být lehce rozložitelný, např. mikroorganismy. Během procesu křehnutí se plast rozpadá na malé kousky, které se změně v drobný prášek, viz obr. 11. Fragmentace polymerních řetězců přispívá k průběhu degradace. Vlivem rozpadu materiálu na menší části se stává citlivější k různým způsobům degradace. Od plastů s řízenou degradací se požaduje, aby po dobu své aplikace nedošlo ke zhoršení mechanických i jiných vlastností a následně v přesně určenou dobu začaly fragmentovat.

V každém případě by mělo být zaručeno, že fragmentace bude pokračovat se 100 % biodegradací. Navíc se požaduje, aby biodegradace proběhla bez jakýchkoliv ekotoxických účinků a bez zanechání zbytků materiálu [30].



Obr. 11 Vizuální biodegradace polymeru (PLA) v průběhu 80 dní [15]

Ekologicky degradující plasty (EDP) jsou ve skutečnosti částečně biodegradální, hydrodynamicky degradační nebo fotodegradační apod. Různé skupiny polymerů jsou seskupeny do širší kategorie, která nese název „Environmentally degradable plastics“. Ekologicky degradující plasty (EDP) lze považovat za širokou skupinu přírodních polymerních materiálů, které podléhají změnám vlivem okolního prostředí. Po chemické reakci musí proběhnout celková mikrobiologická asimilace, která vede k tvorbě oxidu uhličitého a vody. Degradace EDP zahrnuje dvě fáze – rozpad (dezintegrace) a mineralizaci. Počáteční část rozpadu je spojena se zhoršením vlastností polymeru. To vede ke změně mechanických vlastností, křehnutí, změně zbarvení a fragmentaci. V druhé části dochází k úplné konverzi fragmentů na části o velikosti jedné molekuly polymeru, která se následně mění pomocí mikroorganismů na vodu, oxid uhličitý a biomasu (aerobní podmínky), anebo methan, oxid uhličitý a biomasu (anaerobní podmínky). Degradace EDP musí proběhnout kompletně a co nejrychleji, aby nedošlo k akumulaci materiálu v půdě. EDP lze vyrábět z obnovitelných i neobnovitelných zdrojů. Příklady obnovitelných zdrojů jsou např. škrob, celulóza, kolagen, viskóza, acetát celulózy, polyhydroxyalkanoáty, kyselina polymléčná apod. Z neobnovitelných zdrojů to jsou: polykaprolakton, polyvinylalkohol, alifaticko-aromatické kopolyestery, směsné škroby a biodegradovatelné polyestery atd. Do obnovitelných surovin pro výrobu EDP lze zahrnout jednoduché přírodní sloučeniny jako cukr, aminokyseliny a výtahy rostlinného

nebo živočišného původu. Do neobnovitelných zdrojů nejčastěji patří ropa, olej a zemní plyn. EDP jsou používány také jako směsi nebo kompozity, kde dva nebo více materiálů musí splňovat požadavek biodegradace. Bez ohledu na zdroj surovin musí materiál EDP splňovat vlastnosti dle směrnic ICS-UNIDO, tj.:

- rychlou degradaci s biodegradací, nebo alespoň jeden z těchto požadavků,
- biologickou přizpůsobivost produktů degradace (vedoucí k CO₂ a H₂O pomocí biologických cest),
- snadné zpracování,
- vysokou adaptaci,
- přijatelný výkon,
- přijatelnou cenu pro danou aplikaci [30].

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Experimentální část diplomové práce se zabývá analýzou vlastností exteriérových plastových dílů, které byly vystaveny umělému a přirozenému stárnutí. Vzhledem k vytčeným cílům diplomové práce jsou v praktické části hodnoceny mechanické, reologické, termické a strukturní vlastnosti plastových dílů v závislosti na podmínkách, při kterých byly vystaveny procesu stárnutí.

3.1 SPECIFIKACE DÍLU A PODMÍNEK STÁRNUTÍ

Ve spolupráci s Útvarem managementu kvality firmy Škoda Auto a.s. byly pro experimentální část poskytnuty nezestárlé, přirozeně zestárlé a uměle zestárlé plastové díly, na kterých probíhal výzkum jejich strukturních a užitných vlastností v závislosti na podmínkách stárnutí. S ohledem na požadavek utajení a obchodní politiku firmy Škoda Auto a.s. zde není plastový díl detailně charakterizován. Pro dané podmínky testování byly díly vyrobeny z jedné šarže materiálu za shodných technologických podmínek. Přirozeně zestárlé díly byly vystaveny přirozeným klimatickým podmínkám v pouštní oblasti po dobu 2 let. Uměle zestárlé díly byly po dobu 25 dní umístěny do komory sluneční simulace, kde byly simulovány klimatické podmínky na poušti. Každých 24 hodin se střídal denní a noční cyklus. Denní cyklus simuloval klima na poušti (teplotu ve stínu 42 °C) a noční cyklus simuluje alpské klima (teplota hluboko pod bodem mrazu). Prvních 15 dní se simulovalo suché klima (minimální vlhkost) a dalších 10 dní vlhké klima (vysoká vlhkost). Podmínky simulace vycházejí z koncernových předpisů VW, jejichž zveřejnění podléhá utajení.

Plastové díly byly vyrobeny vstřikováním z materiálu obchodního označení Hifax M2 U13, jehož typické užitné vlastnosti jsou uvedeny v tab. 5. Jedná se o homopolymer polypropylenu, který je plněn 20 % talku. Materiál je určen pro exteriérové díly a s ohledem na jeho stabilizaci se vyznačuje dobrou odolností proti UV záření a tepelnému stárnutí.

Tab. 5 Vlastnosti materiálu Hifax M2 U13 [31]

Vlastnost	Hodnota	Jednotky	Testovací metoda
Hustota	1,04	g/cm ³	ISO 1183 - 1
Hmotnostní index toku taveniny (230 °C; 2,16 kg)	15	g/10 min	ISO 1133
Objemový index toku taveniny (230 °C; 2,16 kg)	18	cm ³ /10 min	ISO 1133
Modul pružnosti v tahu	2500	MPa	ISO 527/1A/50
Napětí na mezi kluzu	32	MPa	ISO 527-2/50
Poměrné prodloužení na mezi kluzu	5	%	ISO 527/1A/50
Vrubová houževnatost Charpy (23 °C)	3	kJ/m ²	ISO 179/1eA

3.2 PŘÍPRAVA EXPERIMENTU

V první části experimentu byly materiály plastových dílů podrobeny mechanickým zkouškám, kde byly zkoumány tvrdost, tahové, ohybové a rázové vlastnosti. Pro tyto zkoušky bylo nutné provést přípravu vzorků. Plastové díly byly rozřezány na pásové pile BAS 317 W (viz obr. 12) a následně byly z těchto rozřezaných dílů pomocí CNC frézky Coesfeld ICP 4030 (viz obr. 13) obrobena normalizovaná zkušební tělesa pro hodnocení mechanických vlastností materiálu v souladu s mezinárodními standardy a koncernovými předpisy VW.



Obr. 12 Pásová pila BAS 317 W [32]



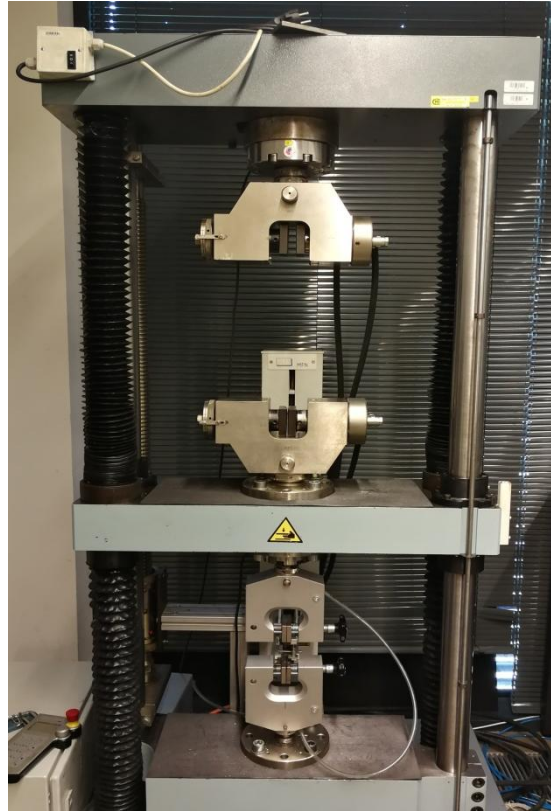
Obr. 13 CNC frézka Coesfeld ICP 4030 [33]

3.3 STANOVENÍ MECHANICKÝCH VLASTNOSTÍ

Mechanické vlastnosti plastů se hodnotí postupy, které jsou normovány. Zkušební tělesa je nutno připravit za přesně definovaných podmínek, aby bylo možno výsledky zkoušek navzájem srovnávat. Na základě výsledků lze posuzovat chování sledovaného materiálu při jeho praktické aplikaci. Průběh stárnutí a degradace plastů se nejčastěji sleduje na mechanickém chování materiálu, hodnocením tvrdosti materiálu a jeho tahových, ohybových a rázových charakteristik.

3.3.1 STANOVENÍ TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ

Tahová zkouška se používá k vyhodnocování chování zkušebních těles při jednoosém namáhání tahovou silou a pro stanovení meze pevnosti v tahu, modulu pružnosti v tahu a dalších tahových charakteristik ze závislosti napětí v tahu a poměrného prodloužení. Zkouška probíhá při stanovených podmínkách předběžné úpravy, klimatu a rychlosti na zkušebních tělesech definovaných normou ČSN EN ISO 527-1/2. Dle předepsané normy a s ohledem na geometrii a rozměry dílu byla na CNC frézce obrobena zkušební tělesa typu 5A. Pro každou šarži plastových dílů bylo obrobena min. 10 zkušebních vzorků. Každá šarže byla zkoušena na trhacím zařízení TiraTest 2300 s průtahoměrem MFN (viz obr. 14). Zkušební těleso se umístilo do čelistí trhacího zařízení tak, aby podélná osa tělesa byla shodná s osou stroje a aby nedošlo k jeho uvolnění. Následně bylo těleso v souladu s ČSN EN ISO 527 a VW 44045 protahováno ve směru své hlavní podélné osy až do porušení konstantní rychlostí 50 mm/min. Během zkoušky byly zaznamenávány hodnoty působícího napětí a protažení vzorku, z nichž byly stanoveny tahové charakteristiky: mez pevnosti v tahu (σ_m), poměrné prodloužení na mezi pevnosti (ϵ_m) a jmenovité poměrné prodloužení při přetržení (ϵ_{tb}). Poměrné prodloužení na mezi pevnosti bylo stanovováno při počáteční měřené délce 20 mm a jmenovité prodloužení při přetržení s upínací vzdáleností mezi čelistmi 46 mm.



Obr. 14 Trhací zařízení TiraTest 2300

Pro stanovení modulu pružnosti v tahu (E_t) byl použit průtahoměr EPSILON – model 3542-010M-025-ST (viz obr. 15), rychlost zkoušení 1 mm/min a počáteční měřené délce 10 mm. Výsledná hodnota modulu pružnosti v tahu byla stanovena z hodnot napětí naměřených při daném poměrném prodloužení 0,05 % a 0,25 % dle rovnice (9).

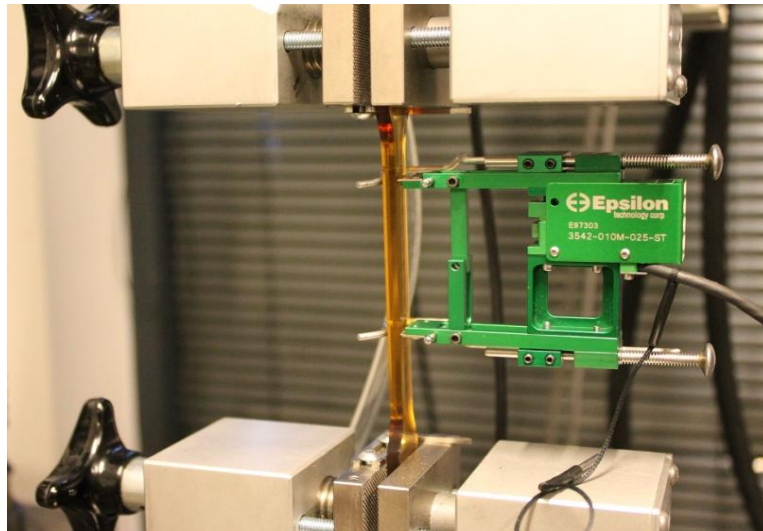
$$E_t = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1} \quad (9)$$

Kde je:

E_t modul pružnosti v tahu [MPa]

σ_1 napětí naměřené při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_1 = 0,05$ % [MPa]

σ_2 napětí naměřené při hodnotě poměrného prodloužení $\varepsilon_2 = 0,25$ % [MPa]



Obr. 15 Průtahoměr EPSILON – model 3542-010M-025-ST [33]

Naměřené hodnoty meze pevnosti, poměrného prodloužení na mezi pevnosti, jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení a modulu pružnosti v tahu jsou uvedeny v příloze 1 až příloze 4. Průměrné hodnoty měření v závislosti na podmínkách stárnutí dílů jsou včetně směrodatných odchylek zaznamenány v tab. 6.

Tab. 6 Tahové vlastnosti PP dílu v závislosti na podmínkách stárnutí

Druh měření	Nezatížený díl	Uměle zestárlý díl	Přirozeně zestárlý díl
Mez pevnosti v tahu [MPa]	$21,6 \pm 0,4$	$22,5 \pm 1,0$	$21,5 \pm 0,9$
Poměrné prodloužení na mezi pevnosti v tahu [%]	$3,2 \pm 0,4$	$3,5 \pm 0,3$	$3,5 \pm 0,5$
Jmenovité poměrné prodloužení při přetržení [%]	$13,4 \pm 5,1$	$19,8 \pm 5,6$	$12,2 \pm 7,5$
Modul pružnosti v tahu [MPa]	2338 ± 166	2412 ± 149	1879 ± 107

3.3.2 STANOVENÍ OHYBOVÝCH VLASTNOSTÍ

Zkouška pro stanovení ohybových vlastností se používá ke zjišťování chování zkušebních těles při namáhání ohybem a pro stanovení pevnosti v ohybu, modulu pružnosti v ohybu a dalších závislostí mezi napětím a deformací za předem definovaných podmínek. Podstatou této zkoušky je zatěžování zkušebního tělesa volně podepřeného dvěma podpěrami přitlačným trnem uprostřed jejich rozpětí (tříbodový ohyb). Tato zkouška se prováděla za určených podmínek a zásad dle normy ČSN EN ISO 178. Zkušební tělesa o rozměrech 80 x 10 x 2 mm byla postupně vkládána na dvě podpěry zkušebního zařízení Hounsfield H10KT (viz obr. 16), kde byla zatěžována trnem působícím uprostřed těchto podpěr rychlostí 1 mm/min. V průběhu zkoušky byly zaznamenávány hodnoty meze pevnosti v ohybu (σ_{fM}) a napětí v ohybu v daných hodnotách deformace 0,05 % a 0,25 %. Následně z těchto naměřených hodnot byl stanoven modul pružnosti v ohybu (E_f) dle rovnice (10).

$$E_f = \frac{\sigma_{f2} - \sigma_{f1}}{\varepsilon_{f2} - \varepsilon_{f1}} \cdot 100 \quad (10)$$

Kde je:

E_f modul pružnosti v ohybu [MPa]

σ_{f1} napětí v ohybu naměřené při deformaci ohybem $\varepsilon_{f1} = 0,05$ % [MPa]

σ_{f2} napětí v ohybu naměřené při deformaci ohybem $\varepsilon_{f2} = 0,25$ % [MPa]



Obr. 16 Měření ohybových vlastností na zkušebním zařízení Hounsfield H10KT [33]

Naměřené a vypočtené hodnoty meze pevnosti v ohybu a modulu pružnosti v ohybu jsou zaznamenány v příloze 5 a příloze 6. Průměrné hodnoty z těchto měření včetně směrodatných odchylek jsou zpracovány v tab. 7.

Tab. 7 Ohybové vlastnosti PP dílu v závislosti na podmínkách stárnutí

Druh měření	Nezatížený díl	Uměle zestárlý díl	Přirozeně zestárlý díl
Mez pevnosti v ohybu [MPa]	26,2 ± 0,8	27,6 ± 1,0	29,2 ± 1,0
Modul pružnosti v ohybu [MPa]	1685 ± 96	1777 ± 102,3	1834 ± 80

3.3.3 STANOVENÍ VRUBOVÉ HOUŽEVNATOSTI METODOU CHARPY

Stanovení vrubové houževnatosti metodou Charpy bylo provedeno v souladu s předpisy ČSN EN ISO 179-1 a VW 44045. Podstatou zkoušky je přeražení zkušební tělesa umístěného vodorovně na podpěrách úderem rázového kladiva, přičemž směr rázu je veden středem vzdálenosti mezi podpěrami. Sleduje se energie spotřebovaná k přeražení vzorku za předem stanovených podmínek. Měření vrubové houževnatosti probíhalo na rázovém kladivu Resil Ceast 5.5 (viz obr. 17). Při hodnocení vrubové houževnatosti dle ČSN EN ISO 179-1 byla zkušební tělesa o rozměrech 80 x 10 x 2 mm opatřena vrubem typu A pomocí mechanického vrubovacího zařízení Ceast (viz obr. 18), umístěna vodorovně na podpěry (rozpětí podpěr 62 mm) a přerážena úderem rázového kladiva o dané nominální energii na užší stranu. Dle předpisu VW 40045 byla zkušební tělesa o rozměrech 50 x 6 x 2 mm opatřena vrubem typu U (0,8 mm) do hloubky odpovídající 1/3 tloušťky zkušební tělesa. Směr rázu kladiva působil na širší stranu zkušební tělesa umístěného na podpěrách v rozpětí 40 mm. Před samostatným měřením bylo nastaveno správné rozpětí podpěr a proběhla kontrola, zda je zkušební stroj schopen provést zkoušku předepsanou rázovou rychlostí (2,9 m/s) a zda se kladivo nalézá ve správném rozsahu absorbované energie, která musí být mezi 10 % a 80 % jeho nominální energie. Pro stanovení vrubové houževnatosti bylo použito rázové kladivo s nominální energií 0,5 J. Po zapnutí přístroje byla provedena jeho kalibrace. Stanovily se ztráty třením a opravila se hodnota absorbované energie podle normy

ISO 13802. Poté se rázové kladivo zvedlo a zaaretovalo do výchozí pozice. Zkušební tělesa se umísťovala na podpěry stroje tak, aby břit rázového kladiva dopadal do středu zkušební tělesa. Po uvolnění kladiva a přeražení vzorku se zaznamenávala absorbovaná rázová energie. Výsledné energie a typy přeražení zkušebních těles jsou zaznamenány do tabulek v příloze 7 a příloze 8, ze kterých byla následně vypočtena vrubová houževnatost pomocí rovnic (11) a (12). Výsledné průměrné hodnoty vrubové houževnatosti včetně směrodatných odchylek jsou pro obě normy uvedeny v tab. 8.

$$a_{cA} = \frac{E_c}{h \cdot b_A} \cdot 10^3 \quad (11)$$

$$a_{cU1/3} = \frac{E_c}{b \cdot h_{2/3}} \cdot 10^3 \quad (12)$$

Kde je:

a_{cA} vrubová houževnatost Charpy vzorku s vrubem typu A [kJ/m^2]

E_c energie potřebná k přeražení zkušební tělesa [J]

h tloušťka zkušební tělesa [mm]

b_A šířka zkušební tělesa pod vrubem A [mm]

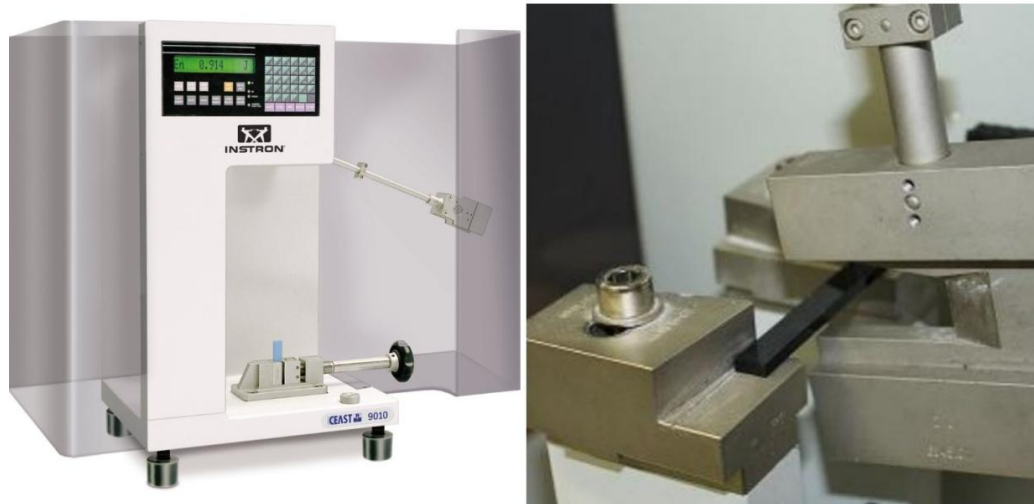
$a_{cU1/3}$ vrubová houževnatost Charpy vzorku s vrubem typu U [kJ/m^2]

b šířka zkušební tělesa opatřeným vrubem U [mm]

$h_{2/3}$ tloušťka zkušební tělesa pod vrubem U (2/3 tloušťky zkušební tělesa) [mm]

Tab. 8 Vrubová houževnatost PP dílu v závislosti na podmínkách stárnutí

Druh měření	Nezatížený díl	Uměle zestárlý díl	Přirozeně zestárlý díl
Vrubová houževnatost podle normy ČSN EN ISO 179-1 [kJ/m^2]	$6,8 \pm 0,2 \text{ C}^*$	$6,7 \pm 0,2 \text{ C}^*$	$6,8 \pm 0,3 \text{ C}^*$
Vrubová houževnatost podle normy VW 44045 [kJ/m^2]	$11,4 \pm 1,4 \text{ P}^*$	$11,3 \pm 0,6 \text{ P}^*$	$10,2 \pm 0,6 \text{ P}^*$



Obr. 17 Rázové kladivo Resil Ceast 5.5 [33]



Obr. 18 Mechanická vrubovačka Ceast [33]

3.3.4 STANOVENÍ TVRDOSTI METODOU SHORE D

Tato metoda měření tvrdosti plastů je založena na měření odporu vlačování hrotu předepsaného tvaru typu D do zkoušeného materiálu dle normy ČSN EN ISO 868. Odpor, který plastový materiál klade, se zajišťuje tlakem pomocí pružiny. Hodnota tvrdosti je nepřímo úměrná hloubce vtačeného hrotu a je závislá na modulu pružnosti a na viskoelastických vlastnostech zkušební tělesa. Měření tvrdosti probíhalo na tvrdoměru Instron Shore D (model S1), viz obr. 19. Tvrdost se odečítá na stupnici přístroje po uplynutí 15 s, stanovována byla i tzv. okamžitá tvrdost, která se odečítá do 1 s po docílení pevného kontaktu mezi opěrnou patkou a zkušebním tělesem. Zkušební těleso muselo být hladké, rovné a bez viditelných defektů. Velikost se volila tak, aby

jednotlivá měření byla v místech vzdálených nejméně 9 mm od okraje a nejméně 6 mm od sebe. Zkušební těleso bylo složeno ze dvou tenkých vrstev, aby se dosáhlo požadované tloušťky 4 mm. Na zkušební těleso umístěné na tvrdém rovném vodorovném povrchu se co nejrychleji a bez nárazu přitlačila opěrná patka, přičemž musela být stále rovnoběžná s povrchem zkušebního tělesa. Po stanoveném času působení přitlačné síly byly odečteny údaje o tvrdosti (viz příloha 9 a příloha 10). Výsledné hodnoty tvrdosti materiálu (v závislosti na podmínkách stárnutí) včetně směrodatných odchylek jsou uvedeny v tab. 9.



Obr. 19 Tvrdoměr Instron Shore D (model S1) [33]

Tab. 9 Naměřené hodnoty tvrdosti metodou Shore D

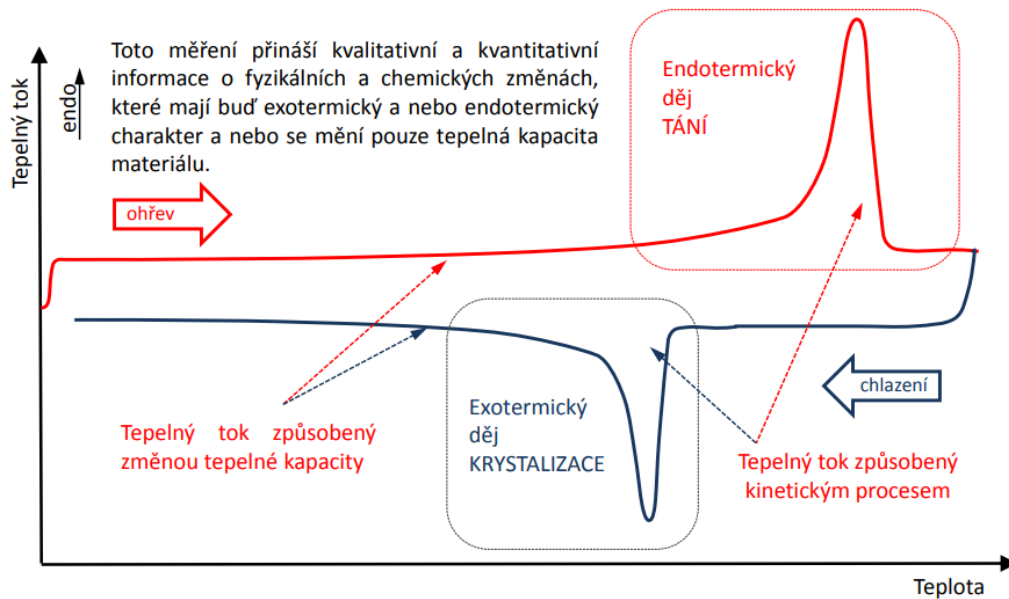
Druh měření	Nezatížený díl	Uměle zestárlý díl	Přirozeně zestárlý díl
Okamžitá hodnota tvrdosti	$62,2 \pm 1,3$	$62,4 \pm 1,2$	$63,6 \pm 0,4$
Hodnota tvrdosti po 15 s	$55,6 \pm 0,5$	$56,5 \pm 0,5$	$57,0 \pm 0,5$

3.4 STANOVENÍ TERMICKÝCH A STRUKTURNÍCH VLASTNOSTÍ METODOU DSC

Diferenční snímací kalorimetrie (DSC) je jedna z nejpoužívanějších metod termické analýzy pro charakterizaci plastů a hodnocení jejich morfologické struktury. Studovaný vzorek se podrobuje lineárnímu ohřevu a chlazení, při kterém se plynule mění rychlost tepelného toku ve vzorku, která je úměrná okamžitému měrnému teplu. Studovaný vzorek se zahřívá a ochlazuje pod totožným teplotním programem společně s referenčním vzorkem. Principem DSC metody je udržení stejné teploty studovaného a referenčního vzorku. Pro zachování nulového teplotního rozdílu mezi vzorky, které mají rozdílnou hodnotu měrného tepla (c_p), je nutné do každého vzorku dodávat rozdílnou tepelnou energii, přičemž mohou nastat následující případy:

- a) ve studovaném vzorku neprobíhá žádný děj – oba vzorky jsou zahřívány/chlazeny stejnou rychlostí,
- b) ve studovaném vzorku proběhne endotermický děj – jeho teplota začne zaostávat za teplotou referenčního vzorku a do studovaného vzorku se začne dodávat energie až k vyrovnání úrovně teploty referenčního vzorku,
- c) ve studovaném vzorku proběhne exotermický děj – jeho teplota je vyšší než u referenčního vzorku a do studovaného vzorku začne být dodáváno méně energie, aby došlo k vyrovnání teplot [34], [35].

Výstupem diferenční snímací kalorimetrie je množství energie (tepelný tok), který se musí do materiálu dostat v závislosti na teplotě, případně času (viz obr. 20). V praxi se používají dva základní typy DSC s kompenzací příkonu a DSC s tepelným tokem. Tyto dva druhy DSC budou popsány níže.



Obr. 20 DSC křivka semikrystalického termoplastu [35]

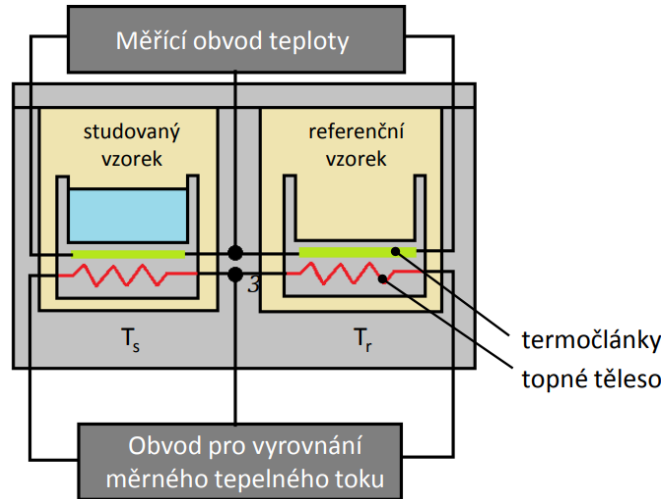
S ohledem na možnou teplotní degradaci měřeného vzorku se měření provádí v prostředí inertního plynu (nejčastěji dusíku). Mezi základní faktory ovlivňující měření a vyhodnocování dat patří: způsob ohřevu, geometrie uspořádání a celkové řešení přístroje, atmosféra, při které děj probíhá a úprava vzorku. Hlavním faktorem, který zásadně ovlivňuje průběh měření, je hmotnost zkušební vzorku. Diferenční snímací kalorimetrií jsou studovány tepelné vlastnosti materiálu. Při studiu polymerů se používá zejména pro:

- stanovení teploty tání,
- stanovení teploty skelného přechodu,
- stanovení teploty krystalizace,
- stanovení stupně krystalizace,
- hodnocení kopolymerů a polymerních směsí,
- studium nerovnovážných stavů a přeměn,
- stanovení tepelného rozkladu,
- stanovení oxidační stability [35].

DSC s kompenzací příkonu

Podstatou DSC s kompenzací příkonu je zachování nulového teplotního rozdílu mezi studovaným a referenčním vzorkem. Základem jsou dvě oddělené měřicí cely se samostatnými topnými tělesy, kde jsou oba vzorky zahřívány stejnou rychlostí

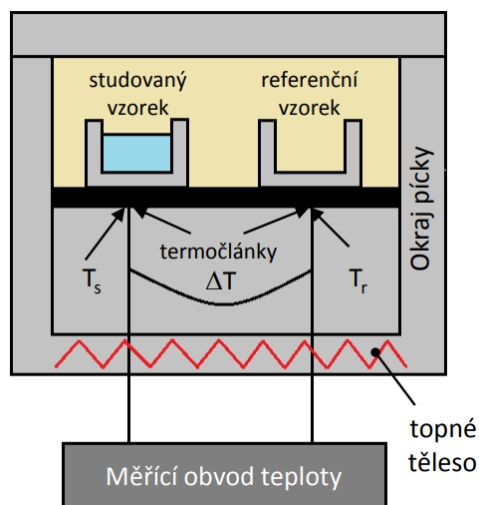
(viz obr. 21). V průběhu měření je zaznamenáván rozdíl elektrického příkonu potřebný k udržení konstantní teploty obou vzorků. Tento typ DSC přístroje umožňuje zaznamenat velmi citlivé teplotní změny a je vhodný ke sledování izotermních dějů [36].



Obr. 21 Schéma DSC přístroje pro měření s vyrovnáváním příkonu [35]

DSC s tepelným tokem

Studovaný i referenční vzorek jsou umístěny na samostatných teplotních čidlech ve společně kalorimetrické cele a jsou spojeny tepelným mostem (viz obr. 22). Měření rozdílu příkonu je nahrazeno měřením rozdílu teplot analyzovaného a referenčního vzorku. Při změnách teploty ve studovaném vzorku, které jsou způsobeny endotermickými nebo exotermními ději, je rozdíl teplot zaznamenávám jako tepelný tok od vzorku, nebo do vzorku. Tento tepelný tok je považován za úměrný rozdílu teplot [36].



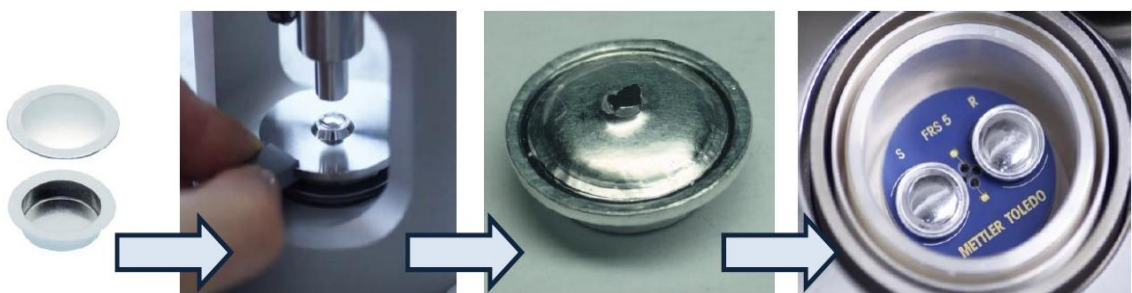
Obr. 22 Schéma DSC přístroje pro měření tepelného toku [35]

3.4.1 POSTUP MĚŘENÍ

Měření bylo prováděno v souladu s normou ČSN EN ISO 11357. Z dílů byly ve stejném místě odebírány vzorky o velmi malé hmotnosti ($8,0 \pm 0,5$ mg), které byly naváženy na analytických vahách XSE105 DualRange (viz obr. 23). Takto připravené vzorky se pomocí pinzety vložily do hliníkové pánvičky a zalisovaly pomocí ručního lisu. Horní část pánvičky byla propíchnuta, aby mohly ze vzorku při ohřevu unikát plynné zplodiny, které odvádí proplachovací plyn (dusík). Referenčním vzorkem byla prázdná hliníková pánvička, resp. vzduch. Celý postup je názorně vysvětlen na obr. 24.



Obr. 23 Analytické váhy XSE105 DualRange [37]



Obr. 24 Postup přípravy vzorku pro DSC analýzu [35]

Zalisované hliníkové pánvičky se studovanými vzorky byly vkládány do zásobníku diferenčního snímacího kalorimetru DSC1/700 (viz obr. 25), odkud byly pomocí robotizovaného podávacího zařízení automaticky odebírány a vkládány do měřicí cely. V ní společně s referenčním vzorkem byly vystaveny teplotnímu programu v inertní

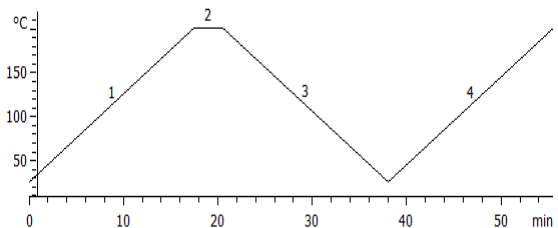
atmosféře (viz tab. 10). Jako inertní plyn byl použit dusík (rychlost průtoku: 50 ml/min), díky kterému se zamezilo oxidativní degradaci vzorku a také se zajistil odvod plynných produktů, které mohou obecně vznikat při zahřívání vzorků a ovlivnit průběh měření.



Obr. 25 Diferenční snímací kalorimetr DSC1/700 [35]

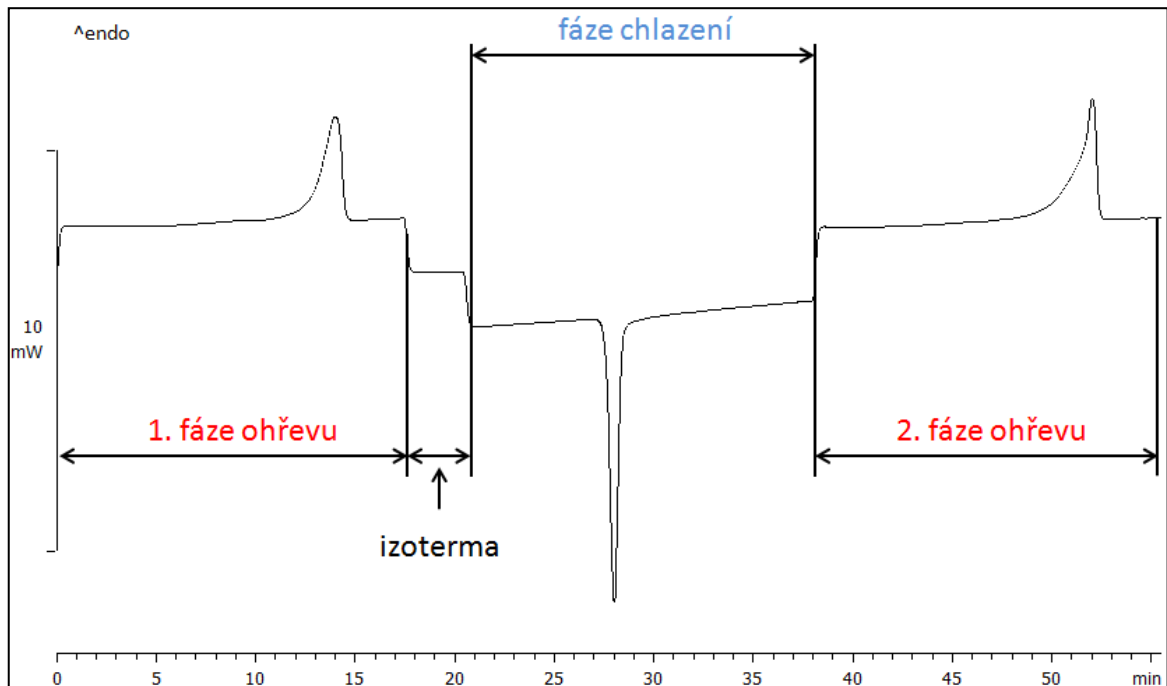
Tab. 10 Nastavený teplotní program DSC

1. Fáze (ohřev)		Vizualizace teplotního programu
Počáteční teplota	25 °C	
Konečná teplota	200 °C	
Rychlost ohřevu	lineární, 10 °C/min	
2. Fáze (izoterma)		
Teplota	200 °C	
Čas	3 min	
3. Fáze (chlazení)		
Počáteční teplota	200 °C	
Konečná teplota	25 °C	
Rychlost chlazení	lineární, 10 °C/min	
4. Fáze (ohřev)		
Počáteční teplota	25 °C	
Konečná teplota	200 °C	



3.4.2 ZPŮSOB VYHODNOCENÍ DSC TERMOGRAMŮ

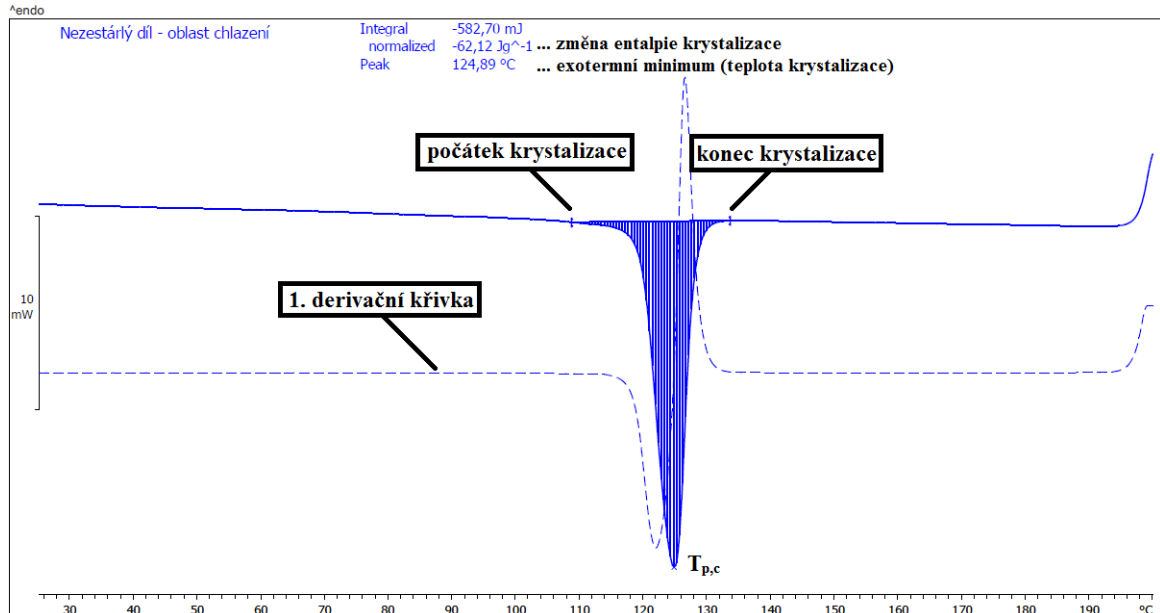
Výstupem měření DSC je grafický záznam (kalorimetrická křivka, resp. termogram) závislosti rozdílu tepelného příkonu na teplotě, případně času. Z termogramu (viz obr. 26) lze vyčíst informace o přechodových teplotách polymeru (teplotě tání a teplotě krystalizace), kvantitativní údaje o teplech fázových přeměn, jakož i o obsahu krystalického podílu ve struktuře polymeru [38].



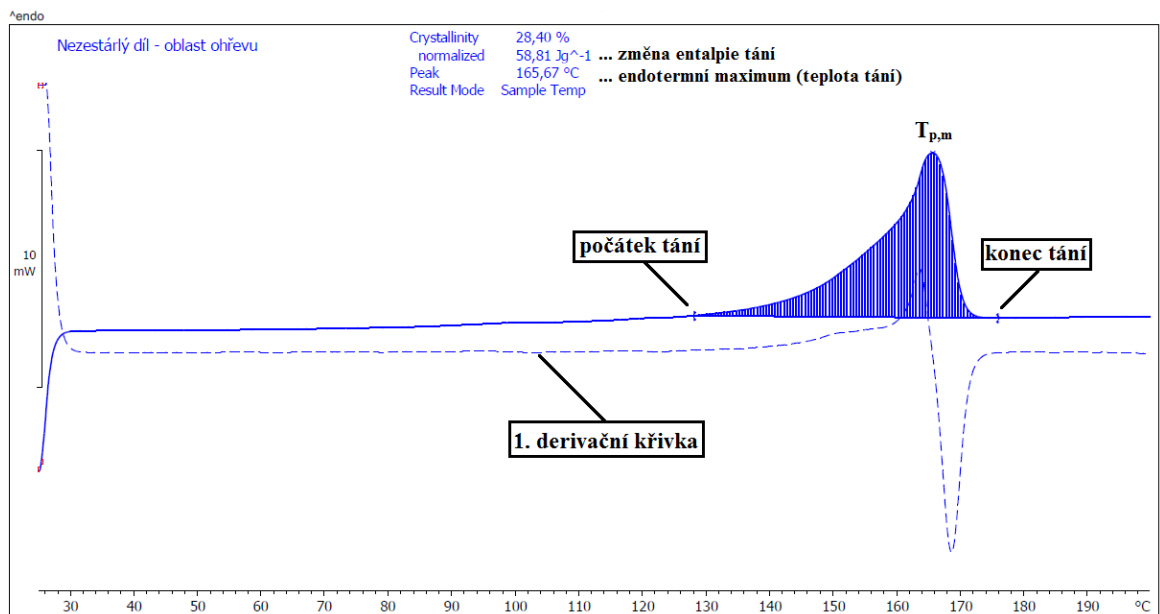
Obr. 26 DSC termogram teplotního cyklu materiálu Hifax M2 U13

Z DSC termogramu byla zvláště vyhodnocena fáze chlazení (viz obr. 27) a druhá fáze ohřevu (po odstranění tepelné historie materiálu výstřiku) viz obr. 28, z nichž se stanovovaly charakteristické teplotní vlastnosti daného materiálu. Nejprve byla vykreslena první derivace DSC křivky, která detekuje změny měřeného signálu, tedy fázových přeměn materiálu. Pomocí první derivace DSC křivky byly nalezeny inflexní body počátku a konce fázových přeměn materiálu. Při fázi chlazení byla stanovena teplota krystalizace ($T_{p,c}$) odpovídající vrcholu maxima exotermní přeměny a ve fázi druhého ohřevu teplota tání ($T_{p,m}$), která odpovídá vrcholu maxima endotermní přeměny. Integrací křivky píku fázové přeměny ohraničené inflexními body, viz rovnice (13), se stanovila změna měrné entalpie fázových přeměn: krystalizace (ΔH_c) a tání (ΔH_m), jejíž velikost je přímo úměrná obsahu krystalické fáze ve struktuře polypropylenu. Naměřené hodnoty

termických vlastností a stupně krystalinity, stanoveného z rovnice (14), jsou uvedeny v tab. 11. Při výpočtu krystalického podílu ve struktuře materiálu byly použity hodnoty změny entalpie tání dokonale krystalického izotaktického PP $\Delta H_{m,100} = 207,1 \text{ J/g}$.



Obr. 27 DSC termogram materiálu Hifax M2 U13 – fáze chlazení



Obr. 28 DSC termogram materiálu Hifax M2 U13 – fáze ohřevu

$$\Delta H = \int_{T_0}^{T_1} \Delta c_p dT \quad (13)$$

$$x_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_{m,100}} \cdot 100 \quad (14)$$

Kde je:

ΔH změna měrné entalpie tání [J/g]

T_0 počáteční teplota fázové přeměny [°C]

T_1 konečná teplota fázové přeměny [°C]

Δc_p změna měrné tepelné kapacity při konstantním tlaku [mW]

x_c stupeň krystalinity [%]

ΔH_m změna měrné entalpie tání vzorku [J/g]

$\Delta H_{m,100}$ změna entalpie tání dokonale krystalického plastu (pro PP je $\Delta H_{m,100} = 207,1$ J/g)

Tab. 11 Získané hodnoty z DSC termogramu (fáze chlazení a ohřevu) při odebrání vzorků z různých míst

Druh stárnutí - místo odebrání	Fáze chlazení		Fáze ohřevu		
	$T_{p,c}$ [°C]	ΔH_c [J/g]	$T_{p,m}$ [°C]	ΔH_m [J/g]	x_c [%]
Nezestárly díl - průřez	124,9	-62,1	165,7	58,8	28,4
Uměle zestárly díl - průřez	124,5	-62,2	167,0	59,1	28,5
Přirozeně zestárly díl - průřez	125,0	-61,7	165,0	58,0	28,0
Nezestárly díl - povrch	126,0	-60,3	164,3	58,2	28,1
Uměle zestárly díl - povrch	125,2	-62,2	164,5	59,7	28,8
Přirozeně zestárly díl - povrch	124,2	-63,1	164,3	59,1	28,5
Nezestárly díl - jádro	125,9	-64,0	164,6	65,5	31,6
Uměle zestárly díl - jádro	125,2	-61,5	165,0	62,2	30,0
Přirozeně zestárly díl - jádro	125,6	-64,1	164,3	64,1	31,0

3.5 STANOVENÍ INDUKČNÍ DOBY OXIDACE

Diferenční snímací kalorimetrie (DSC) umožňuje kromě hodnocení fázových přeměn materiálu hodnotit také jeho indukční dobu oxidace (OIT), která je v relaci s oxidační stabilitou materiálu a ovlivněna podmínkami stárnutí. Indukční doba oxidace je okamžik, při kterém dojde k exotermní reakci, tedy k poklesu dodávaného tepelného příkonu do vzorku vlivem oxidačního rozkladu (materiál je vystaven plynné atmosféře

kyslíku) stanovovaný izotermickou metodou v souladu s normou ČSN EN ISO 11357-6. Pro účely tohoto měření bylo využito diferenčního snímacího kalorimetru DSC1/700 s přepínačem plynu, který umožňoval změnu plynné atmosféry. Vzorky pro stanovení OIT byly připravovány na rotačním mikrotomu Leica RM 2255 (viz obr. 29), kde byl ze vstříkovaného dílu připraven tenký vzorek po celém průřezu tloušťky stěny (označovaný dále jako průřez) a vzorek z povrchu dílu a jeho jádra (označované dále jako povrch a jádro), přičemž povrchová vrstva byla odebírána maximálně do hloubky 50 μm . Tento postup odebírání vzorků v různých hloubkách od povrchu dílu byl zvolen z toho důvodu, že předpokladem je rozdílný průběh stárnutí a degradace na povrchu a v jádře výstřiku.



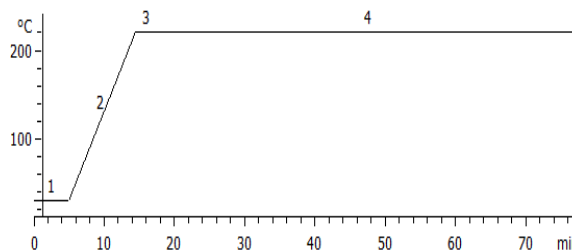
Obr. 29 Rotační mikrotom Leica RM 2255 [35]

Vzorky pro OIT byly připravovány obdobným způsobem jako pro DSC analýzu, přičemž velikost navážky vzorků byla $3 \pm 0,3$ mg. Hlavní rozdíl v přípravě vzorků pro OIT je ten, že hliníkové pánvičky s naváženým vzorkem zůstaly otevřené, to znamená, že nebyly opatřeny nalisovaným víčkem. Připravené vzorky byly umístěny do zásobníku diferenčního snímacího kalorimetru DSC 1/700, odkud byly pomocí automatického podavače zakládány do měřící cely kalorimetru. Po umístění vzorku do kalorimetrické cely začal v jeho okolí proudit inertní plyn – dusík (50 ml/min), který na vzorek působil po dobu 5 minut při teplotě 30 °C. Po uplynutí stanovené doby byl zahájen ohřev z teploty 30 °C na teplotu 220 °C (ohřev do teploty 220 °C byl stanoven tak, aby se následná oxidace vzorku uskutečnila v čase ≤ 60 min, dle ISO 11357-6). Ohřev probíhal v inertní atmosféře dusíku lineární rychlostí 20 °C/min až do dosažení

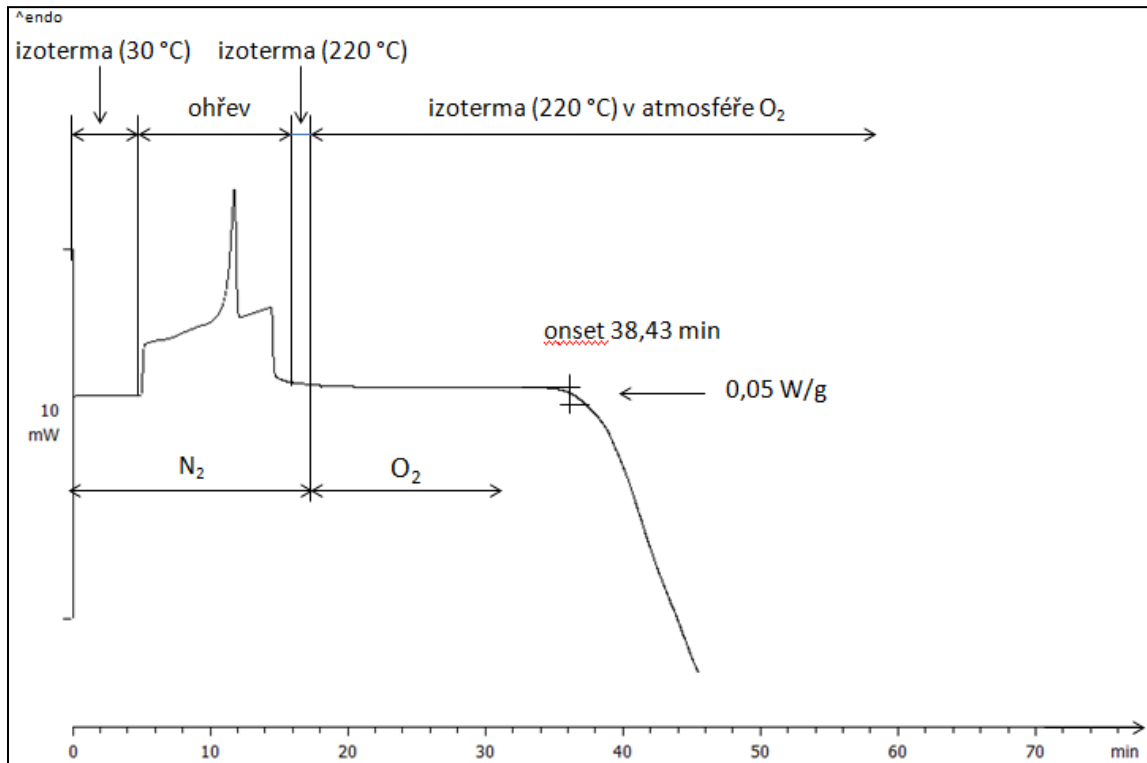
požadované teploty. Obklopení vzorku inertní atmosférou zabraňuje předčasné oxidaci materiálu vlivem kyslíku přítomného v okolní atmosféře. Po dosažení požadované teploty následovala výdrž na této teplotě po dobu 3 min. Poté byl inertní plyn přepnut na kyslík se stejnou rychlostí průtoku 50 ml/min. Během měření byl zaznamenáván tepelný tok v závislosti na čase po dobu 60 min (viz tab. 12).

Tab. 12 Podmínky měření OIT

1. Fáze (izoterma v atmosféře N ₂)		Vizualizace teplotního programu
Teplota	30 °C	
Čas	5 min	
2. Fáze (ohřev v atmosféře N ₂)		
Počáteční teplota	30 °C	
Konečná teplota	220 °C	
Rychlost ohřívání	lineární, 20 °C/min	
3. Fáze (izoterma v atmosféře N ₂)		
Teplota	220 °C	
Čas	3 min	
4. Fáze (izoterma v atmosféře O ₂)		
Teplota	220 °C	
Čas	60 min	



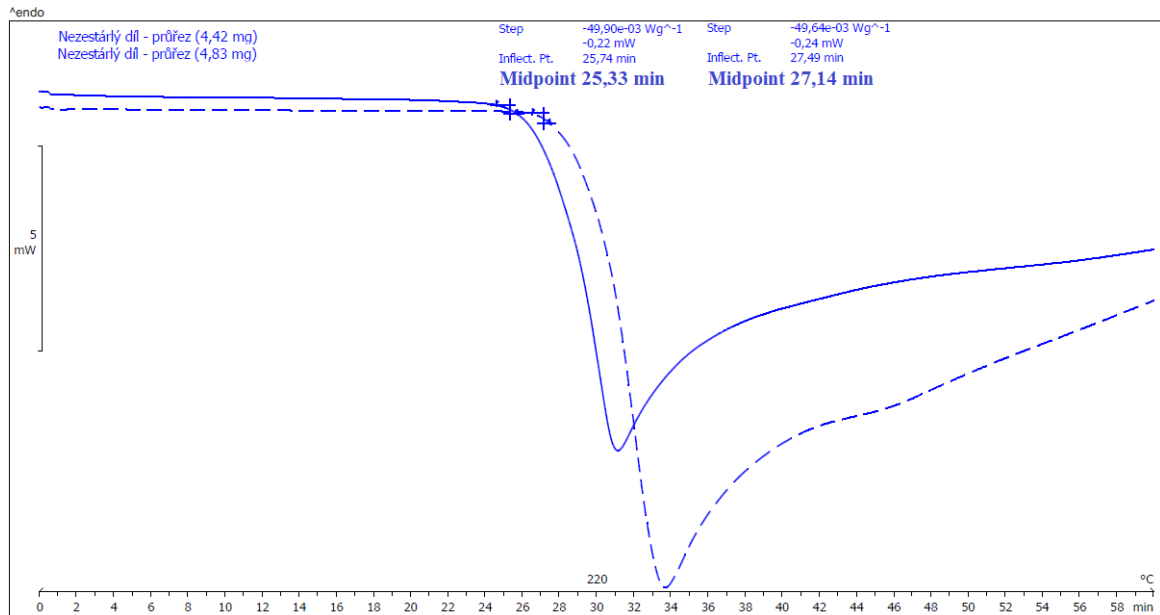
Vyhodnocení OIT bylo provedeno ze čtvrté fáze, tedy z té části termogramu, kdy byl studovaný vzorek vystaven konstantní teplotě 220 °C a atmosféře kyslíku po dobu 60 min. Indukční doba oxidace byla stanovována jako průsečík exotermního signálu a linie posunuté ve vzdálenosti 0,05 W/g od základní linie DSC termogramu (viz obr. 30). Pro každý vzorek (průřez, povrch, jádro) se prováděla dvě měření (příklad na obr. 31), ze kterých byla stanovena průměrná doba oxidace (viz tab. 13). Dílčí záznamy DSC termogramů jsou uvedeny v příloze 11 až příloze 19.



Obr. 30 Ukázka průběhu měření při stanovení OIT a jeho vyhodnocení

Tab. 13 Naměření průměrné hodnoty oxidační stability

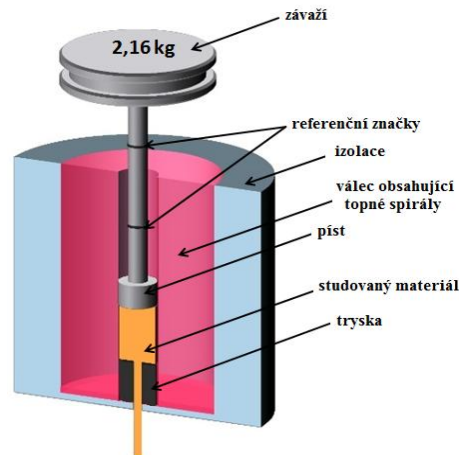
Druh stárnutí - místo odebrání	Průměrná doba oxidace [min]
Nezestárlý díl - průřez	26,2
Uměle zestárý díl - průřez	17,9
Přirozeně zestárý díl - průřez	17,5
Nezestárý díl - povrch	19,3
Uměle zestárý díl - povrch	5,9
Přirozeně zestárý díl - povrch	1,1
Nezestárý díl - jádro	21,2
Uměle zestárý díl - jádro	14,3
Přirozeně zestárý díl - jádro	21,0



Obr. 31 Ukázka vyhodnocení indukční doby oxidace nezestárého dílu po průřezu

3.6 STANOVENÍ TOKOVÝCH VLASTNOSTÍ POLYMERŮ

Tokové vlastnosti polymerů jsou ovlivňovány hned několika faktory. Jedná se především o chemickou a molekulovou strukturu (zejména velikost makromolekul) polymeru. Stanovením viskozity taveniny lze tedy nepřímo hodnotit stárnutí a degradaci polymeru. Vzhledem ke skutečnosti, že tavenina polymeru je pseudoplastická, je výhodnější a snazší namísto viskozity stanovovat tekutost taveniny. V průmyslové praxi se pro tyto účely osvědčila metoda stanovení indexu toku taveniny (MFI, z anglického překladu Melt Flow Index). Jedná se o normalizovanou technologickou zkoušku, jejíž výsledek úzce souvisí s délkou makromolekul a mechanickými vlastnostmi plastů. Se snižující se délkou makromolekul se zvyšuje tekutost taveniny (roste index toku taveniny) a naopak se snižuje pevnost a tuhost polymeru. V praxi se stanovení indexu toku taveniny používá na vstupní kontrole, kde lze velmi rychle odhalit kolísání molární hmotnosti plastu dodávaného z chemických závodů a eliminovat výrobu neshodných dílů. Principem metody MFI je měření hmotnosti nebo objemu polymerní taveniny zatěžované pístem se závažím. Tavenina je vytlačována z válce plastometru za předem stanovených podmínek teploty a zatížení (viz obr. 32). Index toku taveniny může být tedy hmotnostní (MFR) v jednotkách g/10 min, nebo objemový (MVR) v jednotkách $\text{cm}^3/10 \text{ min}$ [39].



Obr. 32 Řez válcem plastometru [40]

Měření indexu toku taveniny bylo provedeno na kapilárním výtlačném plastometru Ceast (viz obr. 33) v souladu s normou ČSN EN ISO 1133-1 za podmínek teploty taveniny 230 °C a zatížení 2,16 kg [41]. Z každého plastového dílu byl odebrán vzorek a rozdrčen na menší částice tak, aby se vešly do válce výtlačného plastometru. Před zahájením měření bylo nutno válec plastometru ponechat po dobu 15 min nastavené teplotě (230 °C). Po uplynutí 15 min byl rozdrčený vzorek dávkován do vyhřátého válce a pýchován tyčkou pro minimalizaci přítomnosti atmosférickému kyslíku. Materiál byl po dobu 5 min přehříván a současně zatěžován závažím o hmotnosti 2,16 kg. Po uplynutí této doby byla otevřena tryska o průměru otvoru 2,095 mm a studovaný materiál se nechal volně vytékat. Přístrojem byl zaznamenáván čas potřebný k pohybu pístu po stanovené dráze, z něhož byl následně vypočítán objemového indexu toku taveniny, viz rovnice (15). Tento postup je vizuálně znázorněn na obr. 34. Všechny naměřené hodnoty MVR jsou uvedeny v příloze 20. Výsledné průměrné hodnoty se směrodatnými odchylkami jsou uvedeny v tab. 14.

$$MVR(T, m_{\text{nom}}) = \frac{S_p \cdot 600 \cdot l}{t} \quad (15)$$

Kde je:

MVR objemový index toku taveniny [cm³/10 min]

T zkušební teplota taveniny [°C]

m_{nom} nominální zatížení [kg]

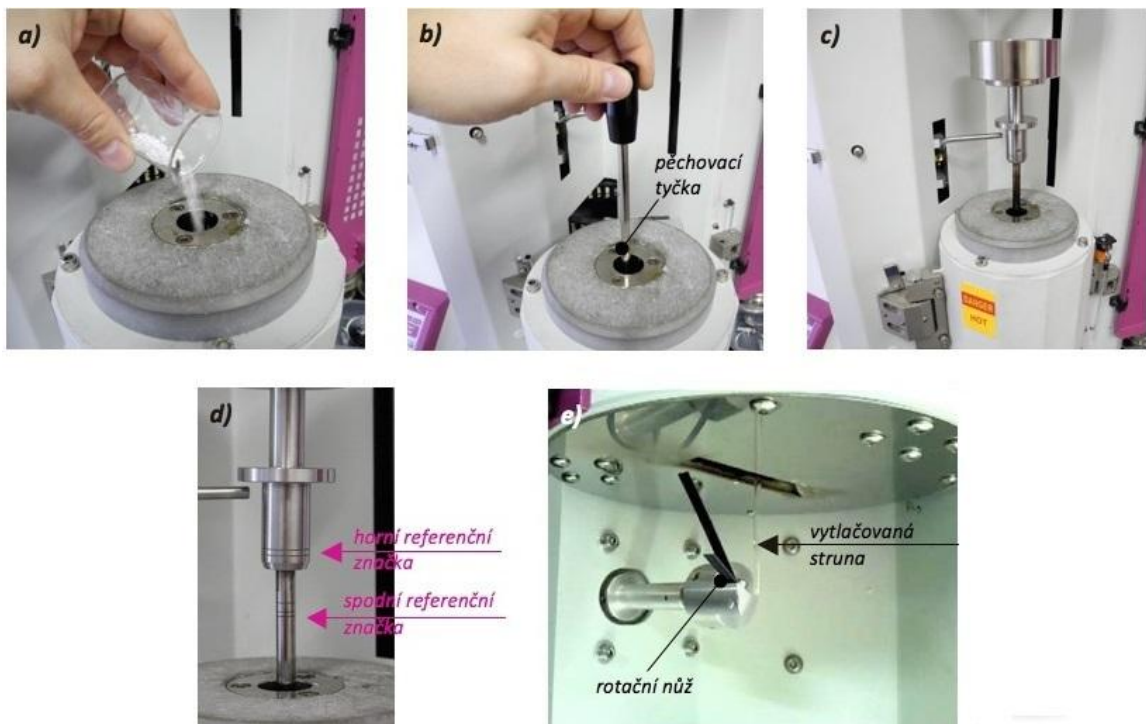
S_p průměrný průřez válce a pístu [mm²]

l stanovená vzdálenost, kterou urazí píst [cm]

t doba, při které píst urazí stanovenou vzdálenost [s]



Obr. 33 Kapilární výtlačný plastometr Ceast



Obr. 34 Postup měření objemového indexu toku taveniny [39]

Tab. 14 Střední hodnoty objemového indexu toku taveniny

Druh měření	Nezatížený díl	Uměle zestárlý díl	Přirozeně zestárlý díl
Objemový index toku taveniny (MVR) [cm ³ /10 min]	20,9 ± 1,5	15,9 ± 0,1	16,7 ± 0,5

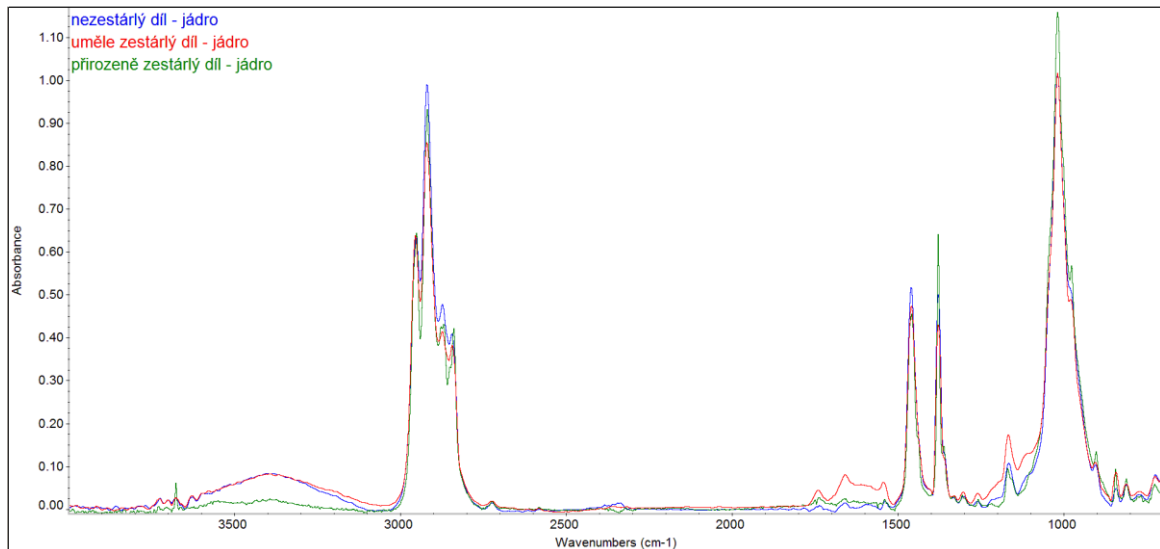
3.7 STRUKTURNÍ ANALÝZA IR SPEKTROSKOPIÍ

Vzorky polypropylenových dílů před stárnutím, po přirozeném a umělém stárnutí v UV komoře, odebrané z oblasti povrchu a jádra výstřiků byly za účelem zhodnocení strukturních rozdílů v materiálu a vlivu podmínek jeho stárnutí podrobeny také analýze infračervenou (IR) spektroskopií s Fourierovou transformací (FTIR). Jedná se o analytickou metodu, kde dochází k průchodu infračerveného záření molekulami vzorku a následné absorpci tohoto záření. Metoda je založena na principu, že infračervené záření vyvolává charakteristické změny rotačně vibračních energetických stavů molekuly v závislosti na změnách jejího dipólového momentu. Jednotlivé absorpční pásy měřeného infračerveného spektra, které je funkční závislostí energie vyjádřené v procentech transmitance nebo jednotkách absorbance na vlnové délce dopadajícího záření (vlnočtu), jsou následně přiřazeny charakteristickým vibracím molekuly. Z IR spekter jsou získány informace o charakteristických skupinách atomů v makromolekule, ale také jejich uspořádání ve skeletu makromolekuly. O kvantitativním složení zkoumaného vzorku vypovídá intenzita lokálních maxim a kvantitativní složení určují hodnoty naměřeného spektra.

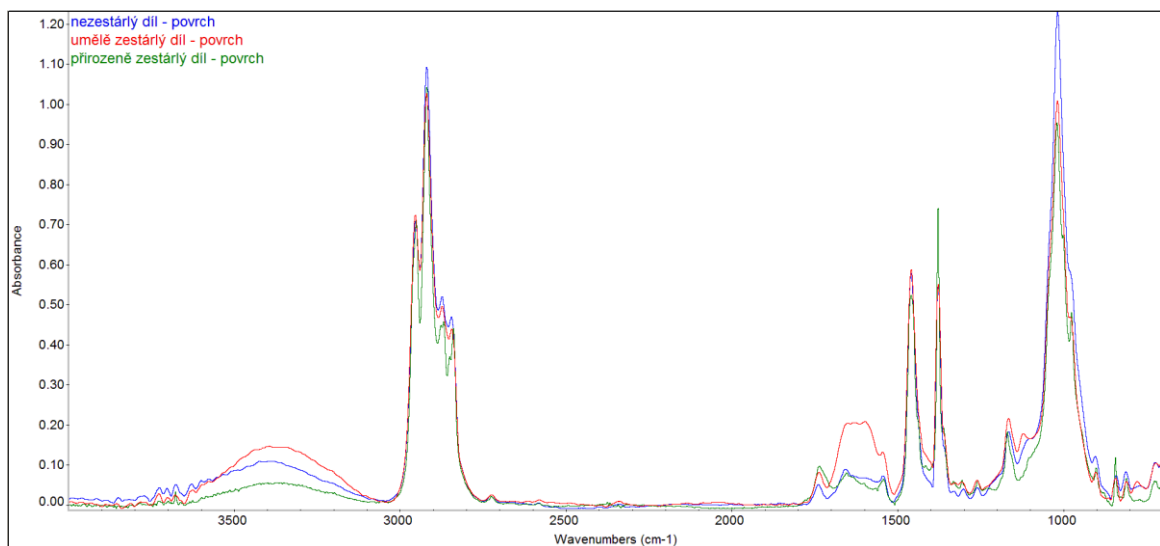
Spektrální analýza materiálů byla provedena ve spolupráci s Fyzikálně chemickou laboratoří Ústavem pro nanomateriály, pokročilé technologie a inovace při TUL odrazovou technikou na zařízení Nicolet iZ10 (viz obr. 35) pomocí metody vícenásobné zeslabené úplné reflexe záření na fázovém rozhraní vzorku s krystalem ZnSe. Měření bylo provedeno ve spektrálním rozsahu vlnočtů $(4000 \div 700) \text{ cm}^{-1}$, s 15 skeny, rozlišením $4,0 \text{ cm}^{-1}$ a ATR korekcí. Infračervená spektra jednotlivých vzorků (jádra a povrchu výstřiku) jsou v porovnání s podmínkami stárnutí (přirozené, umělé) uvedeny na obr. 36 a 37 včetně popisů vrcholů absorpčních pásů.



Obr. 35 FTIR spektrometr Nicolet iZ10 [42]



Obr. 36 Infračervené spektrum jádra výstřiku nezestárleho, uměle zestárleho a přirozeně zestárleho jádra polypropylenového dílu



Obr. 37 Infračervené spektrum povrchu výstřiku nezestárleho, uměle zestárleho a přirozeně zestárleho polypropylenového dílu

4 VYHODNOCENÍ A DISKUSE NAMĚŘENÝCH VÝSLEDKŮ

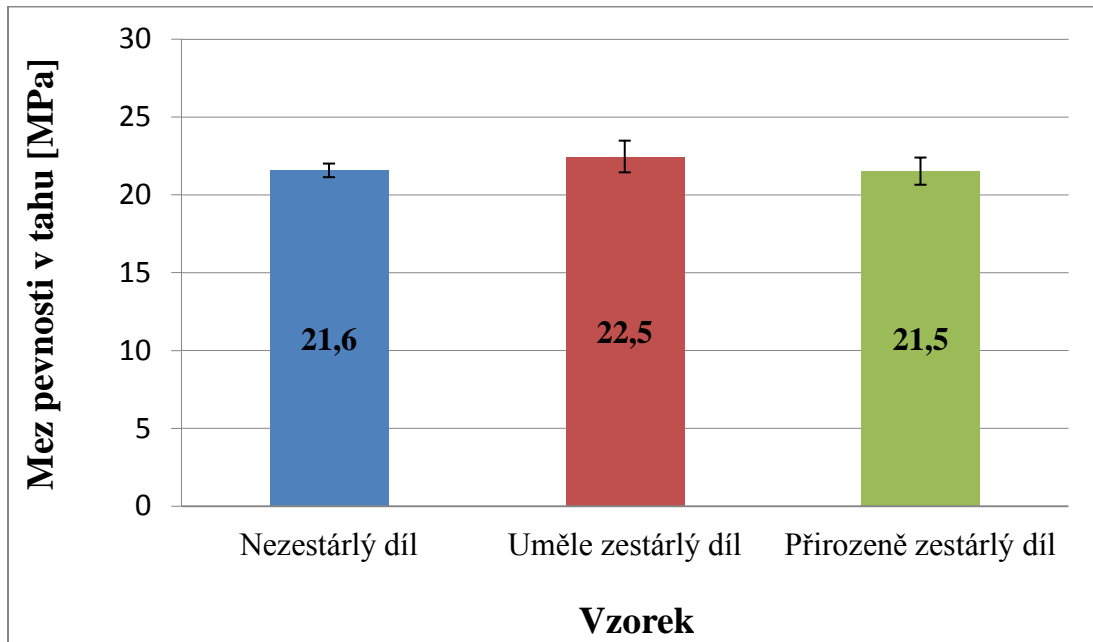
Tato kapitola diplomové práce se zabývá diskusí a hodnocením analýzy vlastností plastových dílů, které byly vystaveny různým podmínkám stárnutí. V první části je provedeno hodnocení vlivu podmínek stárnutí dílů na jejich mechanické vlastnosti při tahovém, ohybovém a rázovém namáhání včetně tvrdosti. V druhé části jsou hodnoceny a diskutovány strukturní změny výstřiků na základě termických vlastností stanovených metodou diferenční snímací kalorimetrie (entalpie tání / krystalizace, teploty tání / krystalizace a indukční doby oxidace), IR spektroskopie a změny tokových vlastností tavenin plastů, které odrážejí změny ve stavbě makromolekul.

4.1 VYHODNOCENÍ TAHOVÝCH VLASTNOSTÍ

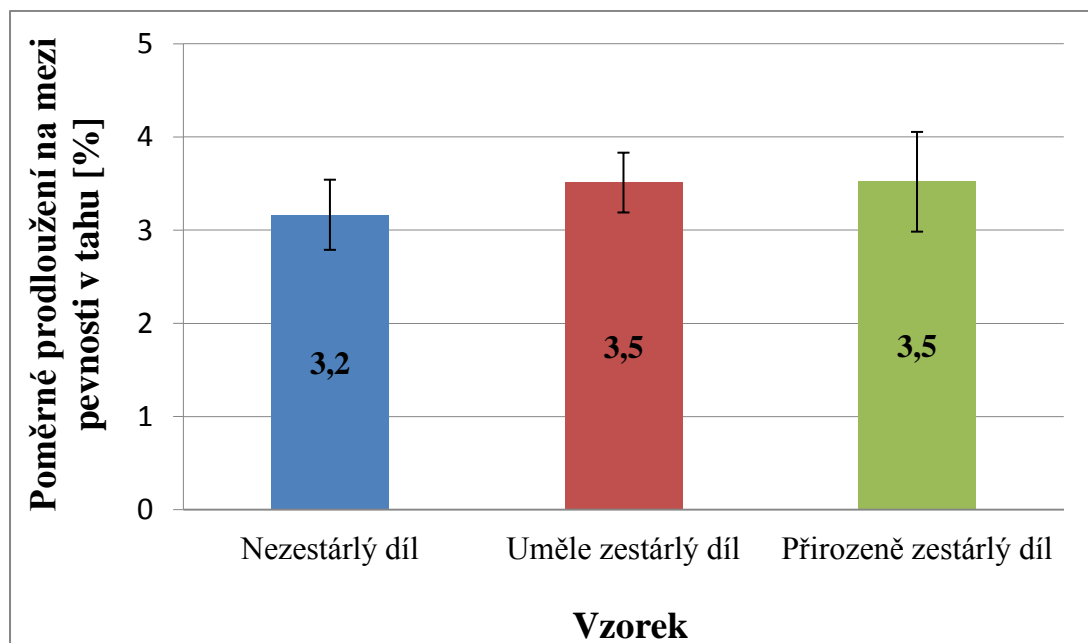
Stanovení a hodnocení vlastností získaných zkouškou tahem proběhlo v souladu s předpisy ČSN EN ISO 527-1/2. Z naměřených hodnot (viz tab. 6) byly sestrojeny grafické závislosti meze pevnosti, poměrného prodloužení na mezi pevnosti, jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení (celkové tažnosti) a modulu pružnosti v tahu na podmínkách stárnutí (viz obr. 38 až obr. 41).

Z obr. 38 a obr. 39 je zřetelné, že naměřené hodnoty meze pevnosti a poměrného prodloužení na mezi pevnosti v tahu při různých podmínkách stárnutí se s ohledem na rozptyly měřených hodnot (vyjádřené směrodatnými odchylkami) nemění. Rovněž je zřejmé, že stárnutí dílů nemělo na tyto mechanické charakteristiky žádný vliv. Další hodnocenou vlastností při tahovém zatížení byl modul pružnosti. Z naměřených hodnot lze konstatovat, že hodnoty modulu pružnosti nezestárlého a uměle zestárlého dílu (s ohledem na rozptyl měřených hodnot) jsou neměnné. Výrazný pokles nastal u přirozeně zestárlého dílu v pouštních podmínkách, kde hodnota modulu pružnosti mezi nezestárlým dílem a přirozeně zestárlým dílem klesla o 24 % a mezi uměle zestárlým a přirozeně zestárlým dílem až o 27 % (viz obr. 40). Poslední hodnocenou vlastností je jmenovité poměrné prodloužení při přetržení, resp. celková tažnost. Celková tažnost dílů vykazuje značný rozptyl měřených hodnot u všech měřených souborů. Tato skutečnost není u homopolymerů a kopolymerů polypropylenu zcela výjimečná, naopak z výsledků mezikruhových testů vyplývá vysoká míra opakovatelnosti při měření celkové tažnosti polypropylenů. Vzhledem k velikosti rozptylu naměřených hodnot nelze konstatovat nic

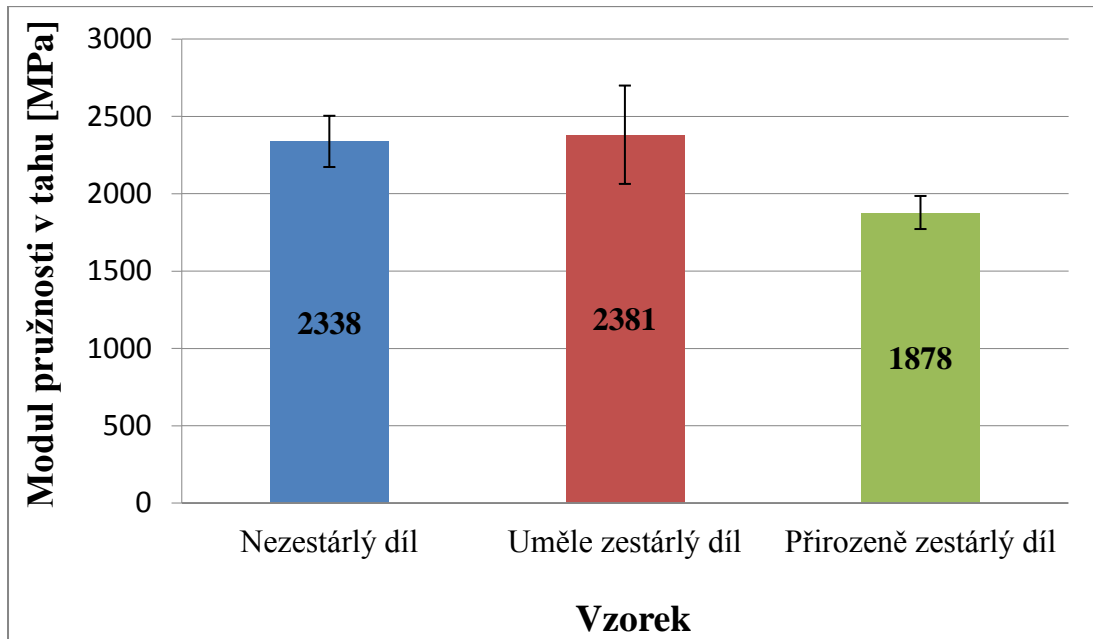
jiného, než že podmínky stárnutí dílů neměly zásadní vliv na jejich celkovou tažnost. Z výsledků tahových vlastností lze tedy říci (při respektování směrodatných odchylek), že u dílů z materiálu Hifax M2 U13 nedošlo k ovlivnění meze pevnosti v tahu a celkové tažnosti v důsledku jejich stárnutí. Do značné míry je tato skutečnost ovlivněna přidávkou stabilizátorů, které materiál obsahuje a jejichž chemické složení i množství je know – how výrobce.



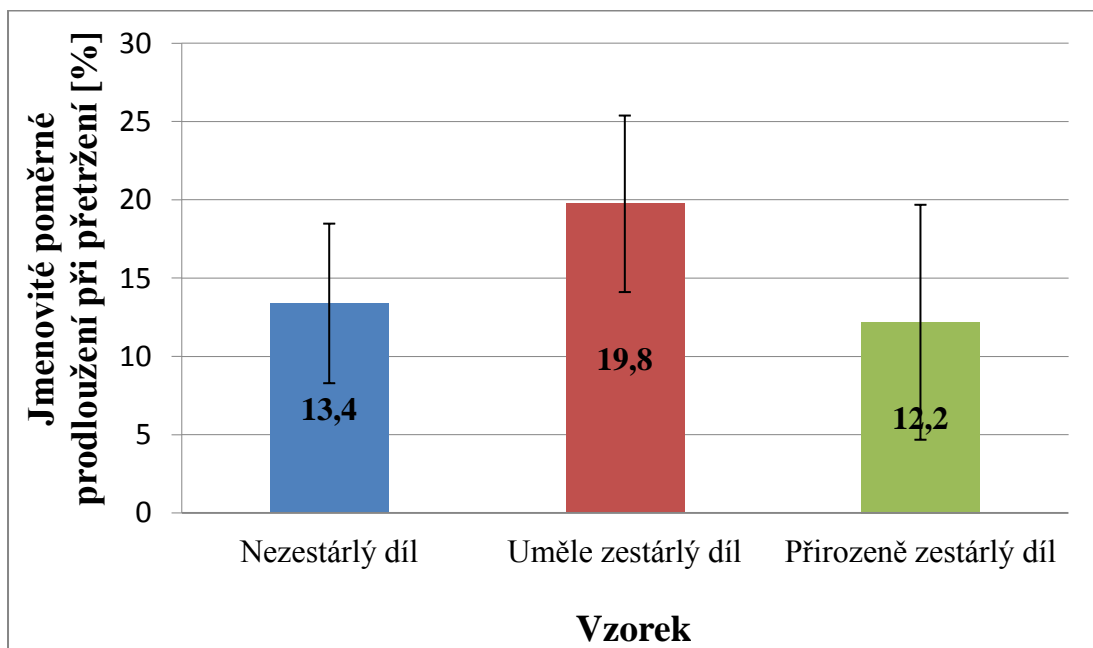
Obr. 38 Porovnání meze pevnosti různě zeztárlých dílů



Obr. 39 Porovnání poměrného prodloužení na mezi pevnosti různě zeztárlých dílů



Obr. 40 Porovnání modulu pružnosti různě zestárých dílů

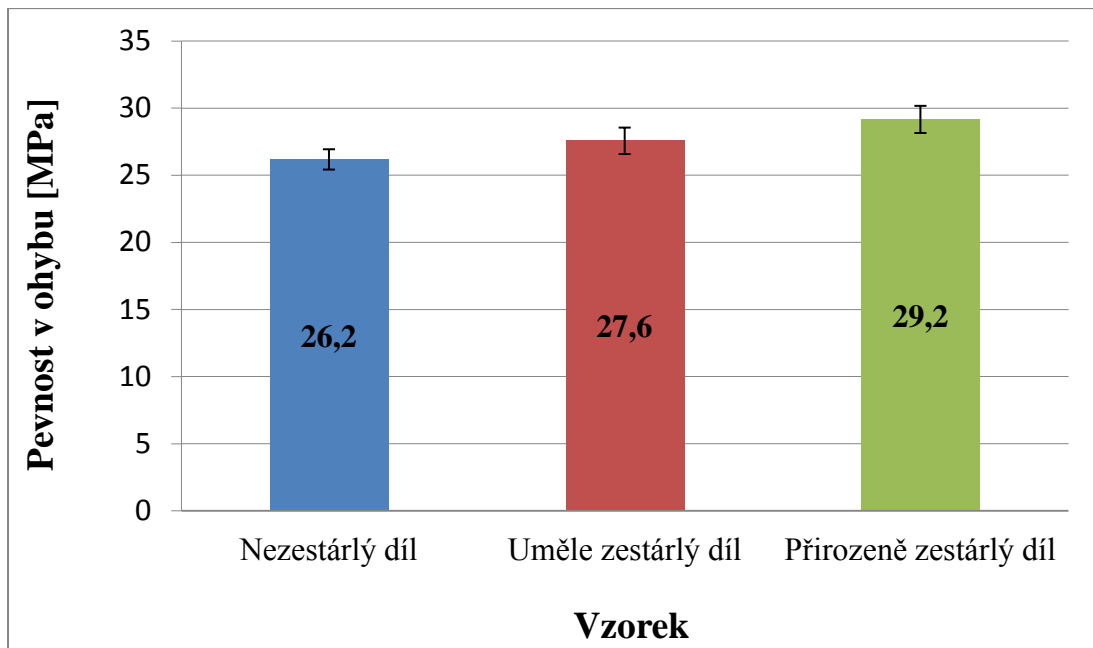


Obr. 41 Porovnání jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení

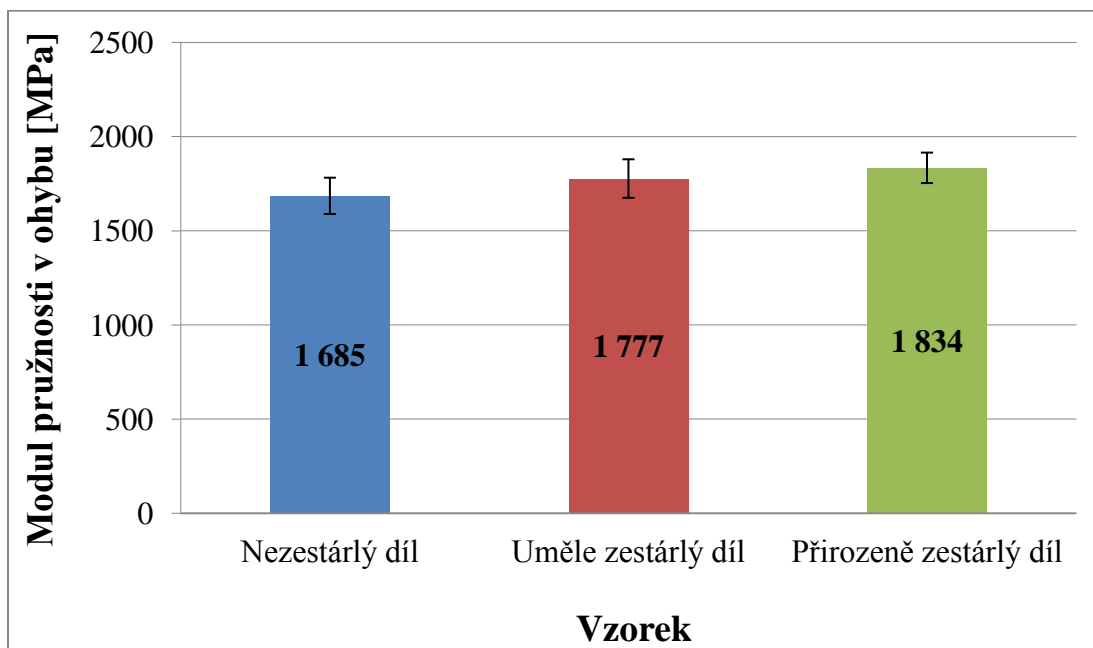
4.2 VYHODNOCENÍ OHYBOVÝCH VLASTNOSTÍ

Měření ohybových vlastností zkušebních vzorků a následné vyhodnocení bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 178. Z hodnot uvedených v tab. 7 byly vytvořeny grafické závislosti pevnosti a modulu pružnosti v ohybu při různých podmínkách stárnutí dílů (viz obr. 42 a obr. 43).

Uvedené grafické závislosti vypovídají o tom, že u dílů které byly vystaveny jak umělému, tak i přirozenému stárnutí, dochází k nepatrnému nárůstu hodnot ohybových vlastností. Při hodnocení meze pevnosti v ohybu mezi nezestárlým a uměle zestárlým dílem je tato změna statisticky nevýznamná (vzhledem ke směrodatným odchylkám). U přirozeně zestárlého dílu vzrostla hodnota pevnosti ohybu o 11 % (viz obr. 42). Co se týká vyhodnocení modulu pružnosti v ohybu, je z obr. 43 patrné, že změna modulu pružnosti v ohybu není s ohledem na rozptyl naměřených hodnot významná. Nejnižší modul pružnosti byl naměřen u nezestárlého dílu (1685 MPa) a nejvyšší hodnoty u přirozeně zestárlého dílu, kdy nárůst průměrné hodnoty činil 11 %. Výsledky modulu pružnosti v ohybu jsou však zatíženy velkým rozptylem měřených hodnot. Názna nárůstu pevnosti a modulu pružnosti v ohybu u přirozeně zestárlého dílu lze vysvětlit strukturální změnou materiálu výstřiku v důsledku jeho stárnutí. Během stárnutí materiálu nemusí docházet pouze ke změně molární hmotnosti plastů, ale jak ukazují mnohé literární zdroje, v řadě případů působí radikály (vzniklé v důsledku porušení vazeb v řetězci molekuly) větvení až síťování makromolekul, které může vést k zvyšování pevnostních charakteristik materiálu. Tyto závěry ostatně prokazují výsledky z IR – spektroskopie a měření indexu toku taveniny z roztavených dílů (viz kap. 3.6 a kap. 3.7).



Obr. 42 Porovnání pevnosti v ohybu různě zestárých dílů

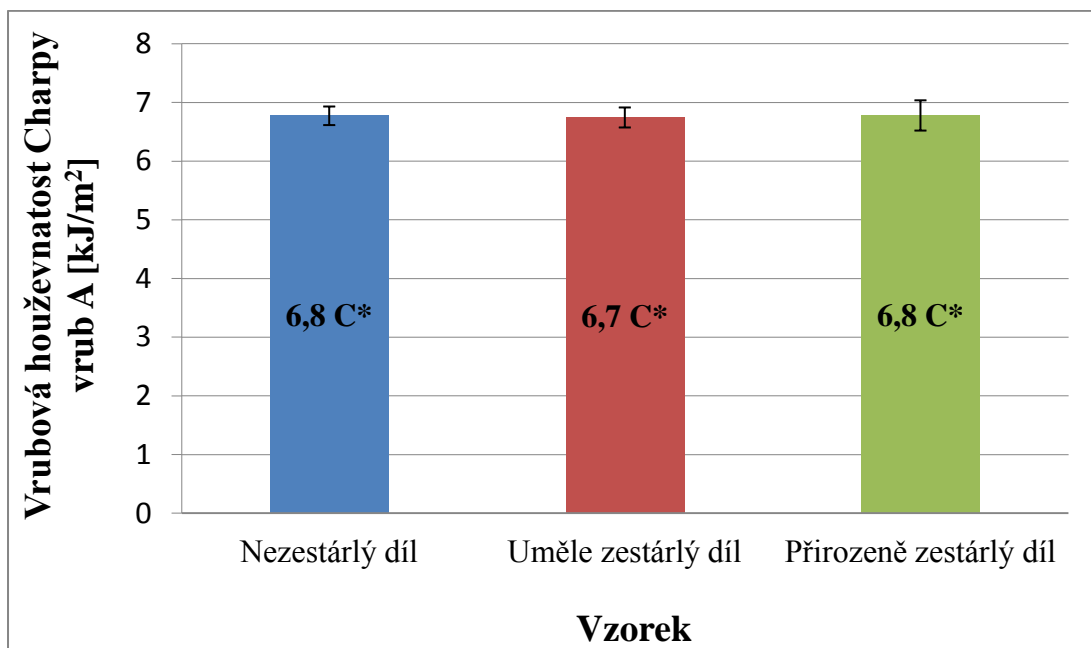


Obr. 43 Porovnání modulu pružnosti v ohybu různě zestárých dílů

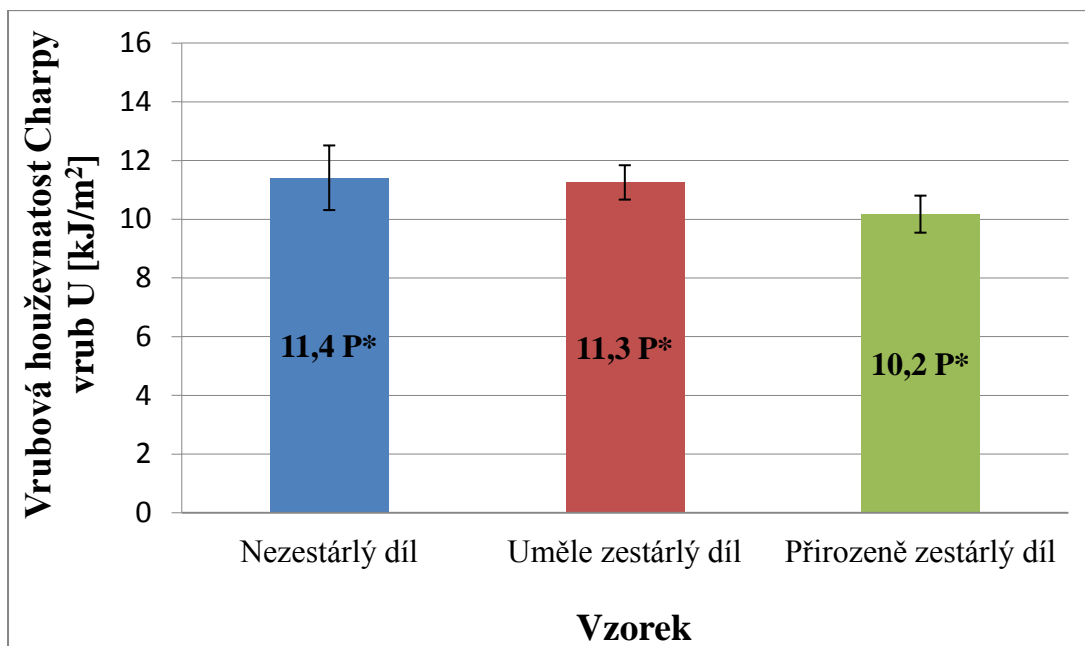
4.3 VYHODNOCENÍ VRUBOVÉ HOUŽEVNATOSTI

Měření vrubové houževnatosti Charpy bylo provedeno na zkušebních tělesech s normalizovanými vruby typu A a U v souladu s předpisy ČSN EN ISO 179-1 a WV 44045. Získané hodnoty vrubové houževnatosti Charpy jsou uvedeny v tab. 8 a jejich grafické závislosti na způsobu stárnutí na obr. 44 a obr. 45.

Z naměřených hodnot vrubové houževnatosti dle normy ČSN EN ISO 179-1 (typ vrubu A) je zřejmé, že stárnutí výstřiků nemělo negativní vliv na rázovou houževnatost dílů a nebyly zaznamenány rozdíly, které by byly způsobeny podmínkami stárnutí (přirozené a umělé) viz obr. 44. Tytéž závěry ukazují výsledky těles opatřených vrubem typu U dle VW 44045. Náznak poklesu vrubové houževnatosti u přirozeně zestárlého dílu (o 11 % vzhledem k nezestárlému dílu) je s ohledem na velikost rozptylů měřených hodnot vyjádřených směrodatnými odchylkami statisticky nevýznamné (viz obr. 45).



Obr. 44 Porovnání vrubové houževnatosti Charpy vrubu A různě zestárlých dílů

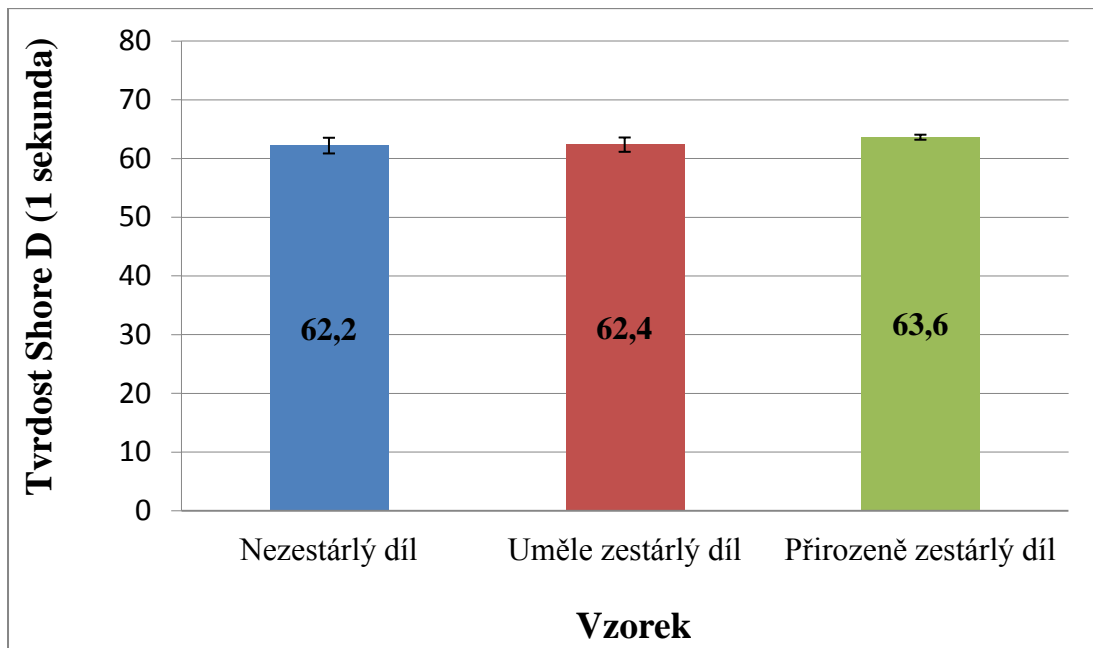


Obr. 45 Porovnání vrubové houževnatosti Charpy vrubu U různě zezárých dílů

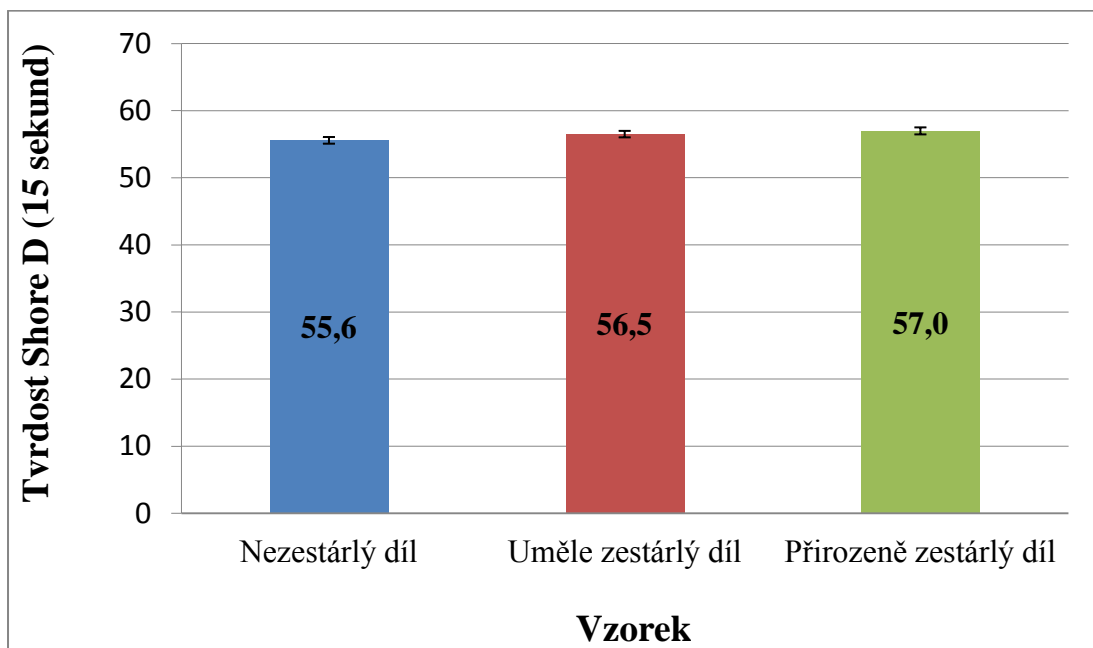
4.4 VYHODNOCENÍ TVRDOSTI SHORE D

Měření tvrdosti zkušebních dílů metodou Shore D bylo provedeno v souladu s předpisy normy ČSN EN ISO 868. Z naměřených hodnot tvrdosti Shore D (uvedených v tab. 9) byly sestrojeny grafické závislosti tvrdosti povrchů při různých podmínkách stárnutí dílů (viz obr. 46 a obr. 47).

Při pohledu na obr. 46 a obr. 47 lze z naměřených hodnot okamžité tvrdosti a tvrdosti po 15 s vyčíst, že u dílů, které byly vystaveny umělému a zejména pak přirozenému stárnutí dochází k mírnému nárůstu tvrdosti materiálu, který je však ze statistického hlediska opět nevýznamný, avšak je v relaci s výsledky zjištěnými stanovením indukční doby oxidace a IR spektroskopii, viz kap. 3.5 a kap. 3.7, které poukazují na strukturní změny: větvení makromolekul (IR spektroskopie) a výraznější stárnutí povrchu dílu vystaveného podmínkám přirozeného než umělého stárnutí (stanovením indukční dob oxidace).



Obr. 46 Porovnání tvrdostí Shore D (1 sekunda – okamžitá tvrdost) různě zestárlych dílů



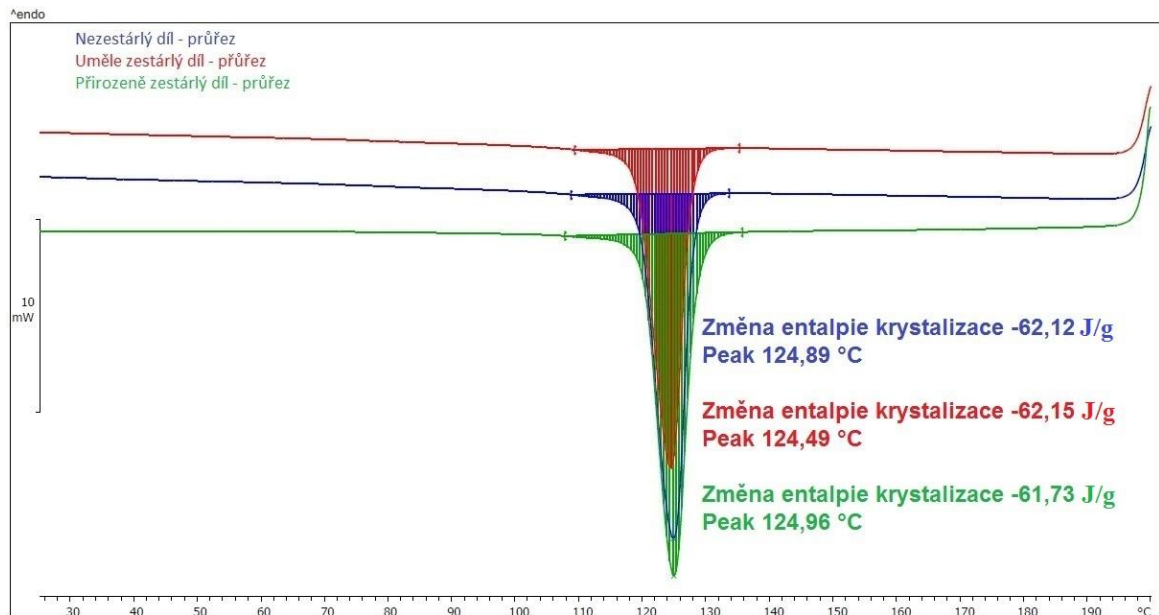
Obr. 47 Porovnání tvrdostí Shore D (15 sekund) různě zestárlych dílů

4.5 VYHODNOCENÍ TERMICKÝCH A STRUKTURNÍCH VLASTNOSTÍ METODOU DSC

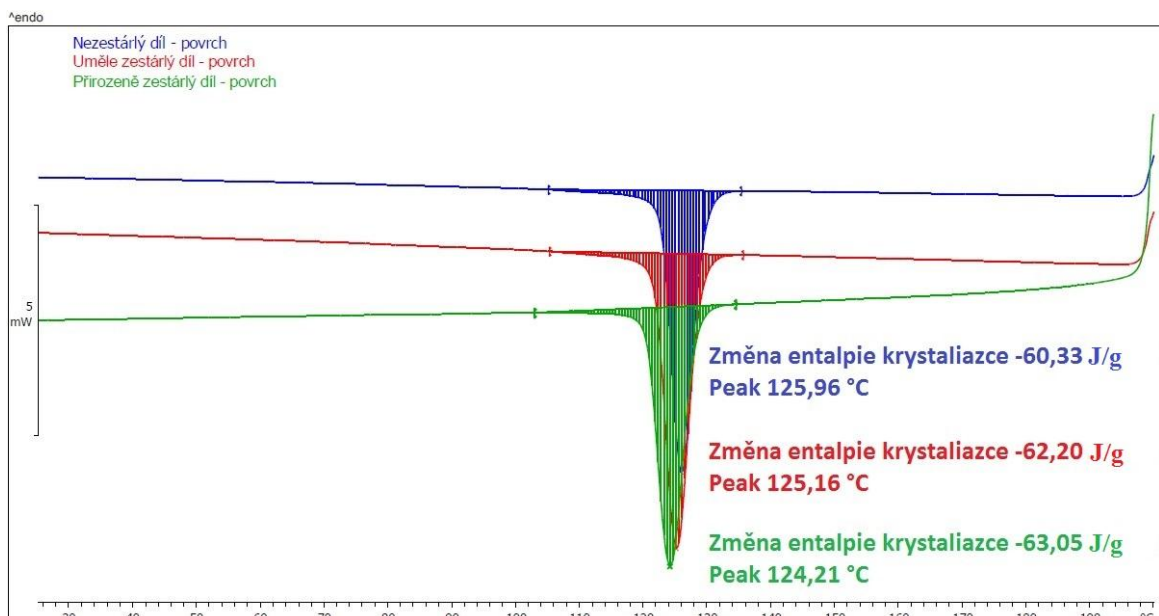
Měření termických a strukturních vlastností pomocí metody DSC bylo prováděno v souladu s předpisy ČSN EN ISO 11357. Metoda je založena na sledování fázových přeměn materiálu (v závislosti na podmínkách stárnutí) během fáze ohřevu a chlazení. V rámci vyhodnocení naměřených hodnot byla hodnocena změna měrné entalpie krystalizace (ΔH_c) a změna měrné entalpie tání (ΔH_m), jejíž hodnota je přímo úměrná krystalickému podílu ve struktuře materiálu. Dále byly hodnoceny teploty krystalizace ($T_{p,c}$) a teplota tání ($T_{p,m}$), jejíž hodnota je dle teoretických předpokladů nejvíce závislá na molekulové hmotnosti plastu. Cílem bylo prověřit změnu fyzikálně – tepelných vlastností materiálu v důsledku jeho stárnutí, ověřit schopnost krystalizace po jeho roztavení a stanovit jeho stupeň krystalinity. Jednotlivé DSC termogramy na obr. 48 až obr. 53 popisují změny teplot a entalpií fázových přeměn ve fázi druhého ohřevu (po odstranění tepelné historie výstřiku) a chlazení materiálu v závislosti na způsobu stárnutí a místa odběru vzorku. DSC analýza byla provedena nejprve na vzorcích odebraných po celém průřezu tloušťky výstřiku. Vzhledem ke skutečnosti, že materiály nevykazovaly na základě získaných DSC termogramů rozdíly v jejich fyzikálních vlastnostech, bylo měření následně provedeno samostatně pro materiál povrchu a jádra výstřiku. Z DSC termogramů je vidět, že podmínky stárnutí nemají zásadní vliv na schopnost a průběh krystalizace taveniny roztaveného výstřiku. Materiál po průřezu krystalizuje při stejné teplotě (125 °C) a pro krystalizaci vydává stejnou energii, která odpovídá hodnotě cca 62 J/g (viz obr. 48). Materiály při opětovném ohřevu vykazují stejné hodnoty změn měrné entalpie tání (potřebné pro roztavení krystalických oblastí), jejichž velikost je přímo úměrná stupni krystalinity, který byl stanovován při hodnotě měrné entalpie tání plně krystalického materiálu PP (207,1 J/g) a ve všech případech dosahoval cca 28 % (viz obr. 51).

Při analýze materiálu odebraného z povrchu a jádra výstřiku lze uvést, že rovněž materiál odebraný z povrchu dílu krystalizuje a taje ve všech případech při stejných průměrných teplotách (125 °C resp. 165 °C) a vykazuje obdobnou entalpii krystalizace i tání a tedy i obdobný stupeň krystalinity: 28,5 % (rozdíly jsou vzhledem k metodickým faktorům při vyhodnocování DSC termogramů na hranici statistické významnosti), viz obr. 49 a obr. 52. Vzorek odebíraný v jádře výstřiku vykazuje opět obdobné termické vlastnosti stupně krystalinity jako předešlé vzorky. Klasickou metodou DSC nebyly

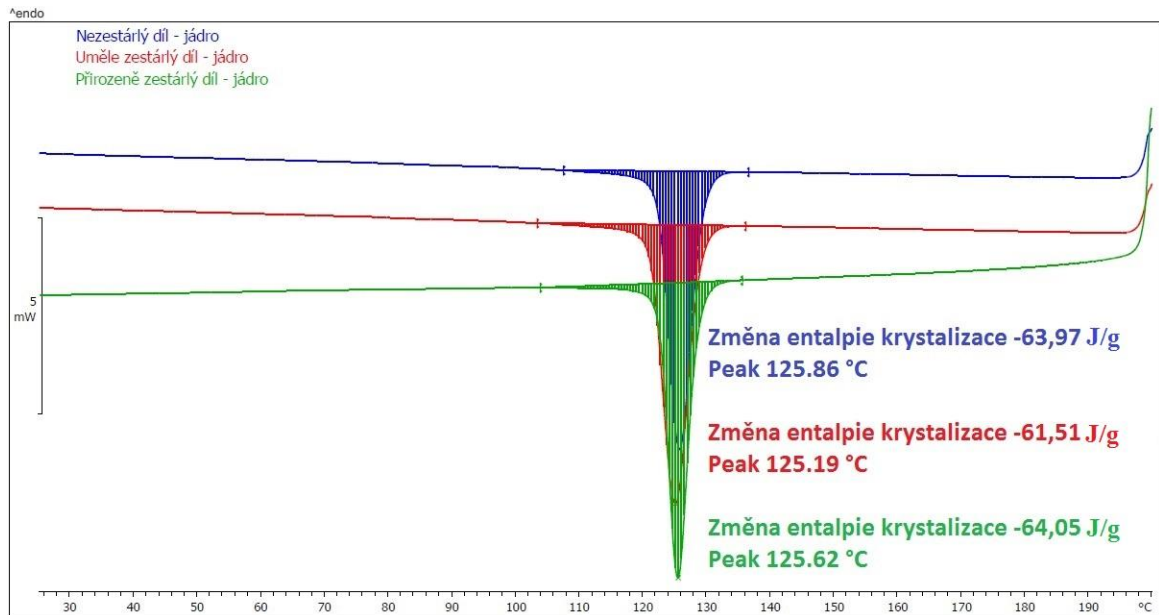
zjištěny strukturální rozdíly v materiálech při různých podmínkách stárnutí a rovněž nebylo zjištěno, že by stárnutí dílu ovlivňovalo strukturu a termické vlastnosti materiálu. Materiály vykazují stejnou schopnost krystalizace bez ohledu na místa odběru, naměřené odchylky se pohybují do 3 %, což je v rámci nehomogenity vzorku a faktorům ovlivňujících přesnost měření, ale i způsobu vyhodnocování DSC termogramů (zejména určování inflexních bodů) statisticky zcela nevýznamné.



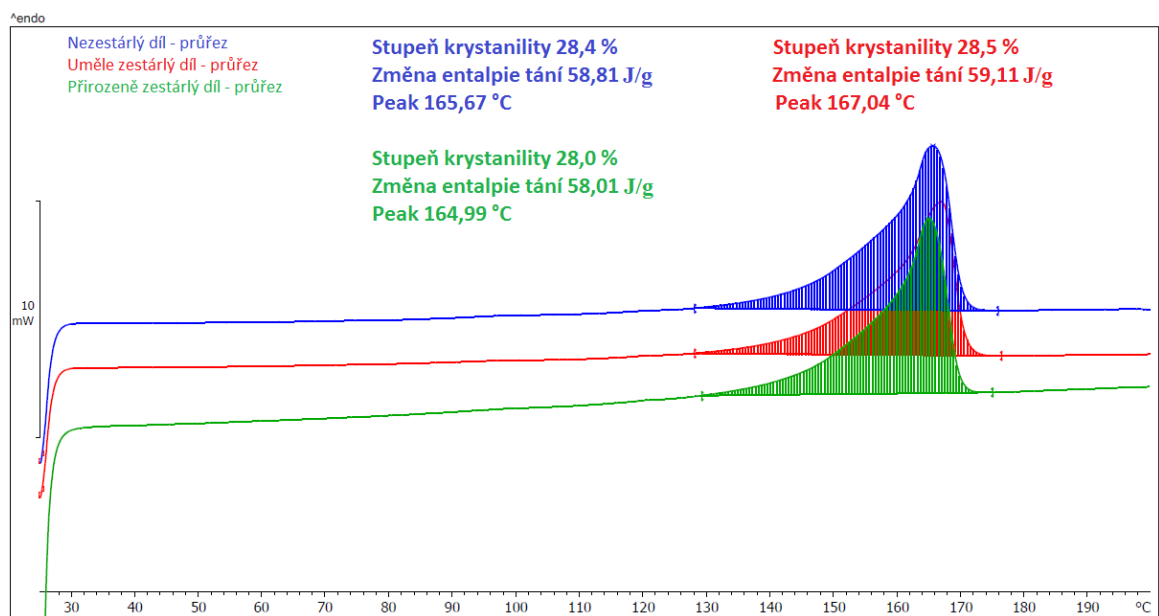
Obr. 48 Vyhodnocení exotermní reakce různě zestárých dílů po průřezu



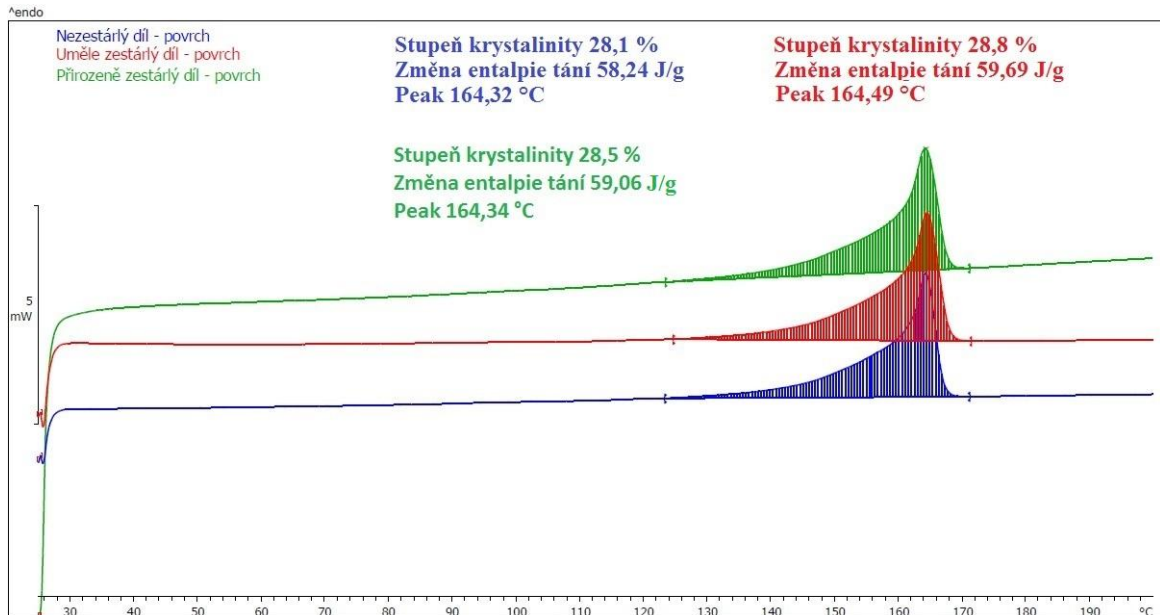
Obr. 49 Vyhodnocení exotermní reakce různě zestárých dílů – povrch



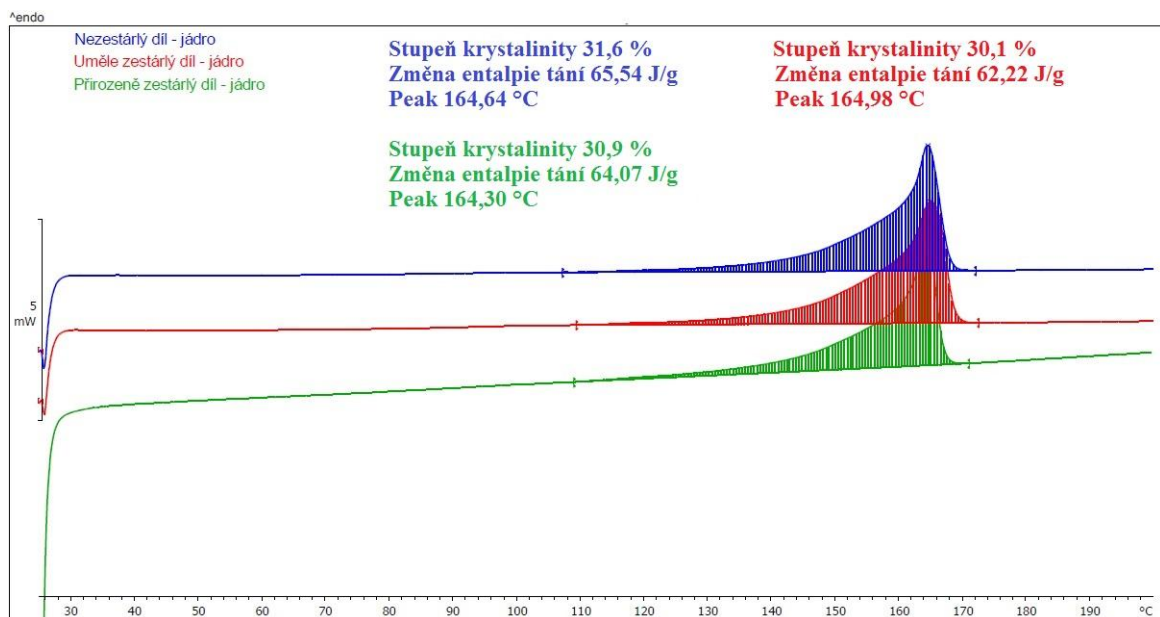
Obr. 50 Vyhodnocení exotermní reakce různě zestárých dílů – jádro



Obr. 51 Vyhodnocení endotermní reakce různě zestárých dílů po průřezu



Obr. 52 Vyhodnocení endotermní reakce různě zestárých dílů – povrch

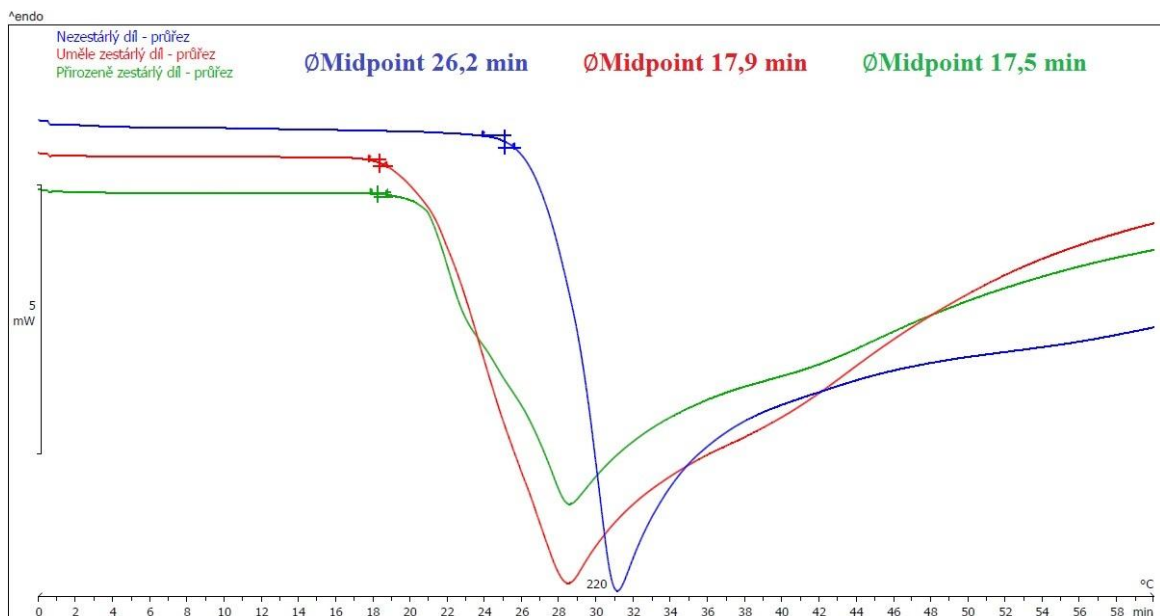


Obr. 53 Vyhodnocení endotermní reakce různě zestárých dílů – jádro

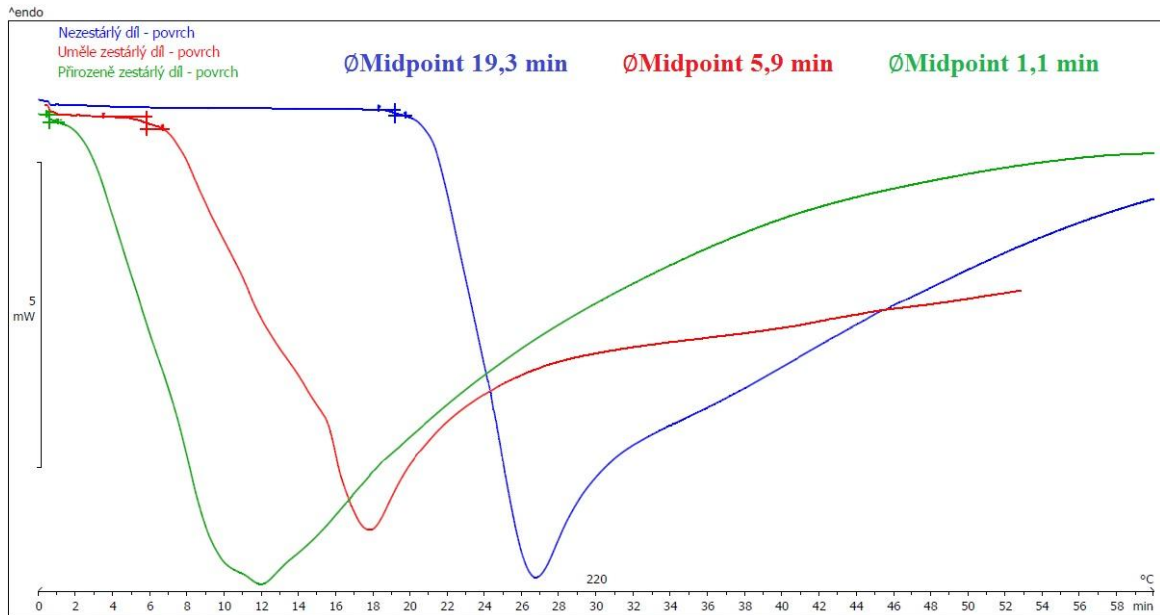
4.6 VYHODNOCENÍ INDUKČNÍ DOBY OXIDACE (OIT)

Pro další analýzu možných strukturních změn (molární hmotnosti) materiálu byla použita metoda stanovení oxidační stability polymerů, při jejich následném oxidačním zatížení za zvýšení teploty s měřením tzv. indukční doby oxidace, které bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 11357-6. Na každém vzorku byla provedena dvě měření, z nichž se stanovila průměrná doba oxidace materiálu. Z hodnocení vzorků

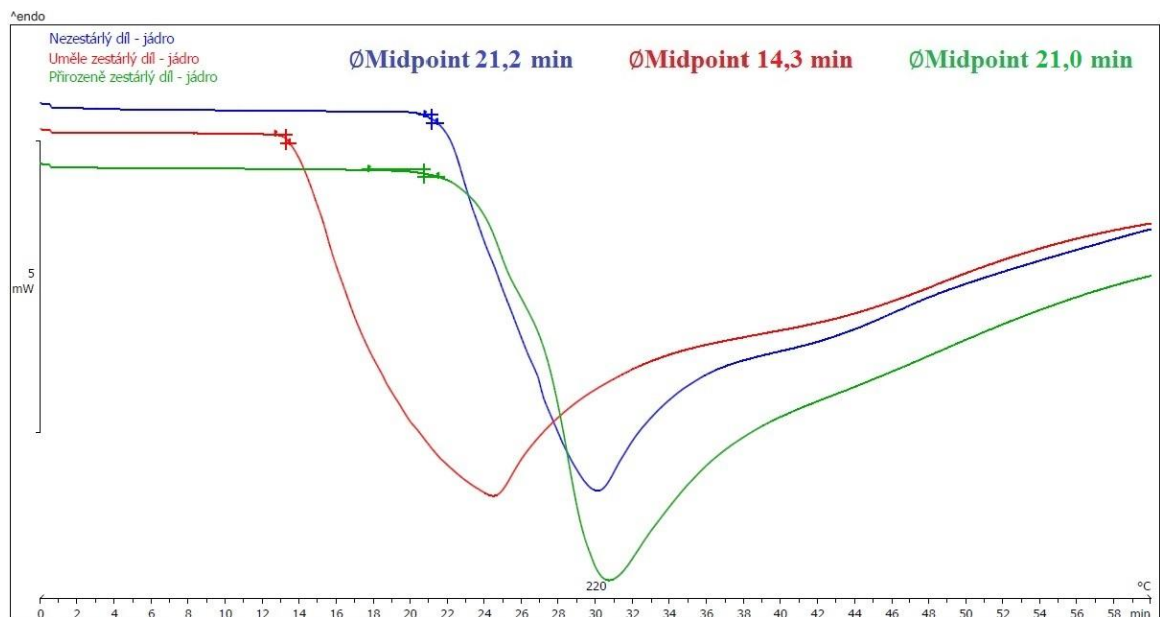
odebíraných po průřezu (viz obr. 54) je zřetelné, že materiál, který nebyl vystaven procesu stárnutí, vykazuje vyšší oxidační stabilitu, vyjádřenou průměrnou indukční dobou oxidace OIT = 26,2 min, kdežto díly vystavené stárnutí podle očekávání oxidují daleko rychleji, oxidační stabilita dílu poklesla na 67 % původní hodnoty. Aby bylo možné zhodnotit jakou měrou oxiduje povrch a jádro výstřiku, byly pro danou analýzu odebrány také samostatné vzorky materiálu z povrchu a jádra výstřiku. Při hodnocení povrchové a jádrové složky materiálu lze z obr. 55 a obr. 56 pozorovat, že materiál vystavený přirozenému stárnutí v poušti degraduje daleko více v povrchové vrstvě (OIT = 1,1 min), zatímco materiál povrchu výstřiku vystavený umělému stárnutí dosahuje hodnoty OIT = 5,9 min. Tato skutečnost lze pravděpodobně přisuzovat větší změně (snížení) molární hmotnosti polymeru v povrchové vrstvě výstřiku vystaveného přirozenému stárnutí, a to v důsledku odlišných podmínek mezi umělým a přirozeným stárnutím, při kterém je povrch dílu vystavován kromě teploty, vzdušné vlhkosti a účinku světla také dalším vlivům přítomných v atmosféře (ozon, nečistoty v ovzduší apod.). Také intenzita záření a doba jeho expozice, které jsou při daných způsobech stárnutí odlišné, významně ovlivňují rozdíly ve struktuře materiálu na povrchu výstřiku. Na druhé straně umělé stárnutí zasáhlo výstřik do větší hloubky od povrchu, neboť střední hodnota indukční doby oxidace materiálu v jádře výstřiku je u uměle zestárlého dílu 14,3 min, zatímco přirozeně zestárlý díl vykazuje OIT = 21,0 min, což odpovídá shodné oxidační stabilitě materiálu v jádře nezestárlého výstřiku.



Obr. 54 Porovnání průměrných hodnot OIT různě zestárlých dílů – průřez



Obr. 55 Porovnání průměrných hodnot OIT různě zestárých dílů – povrch



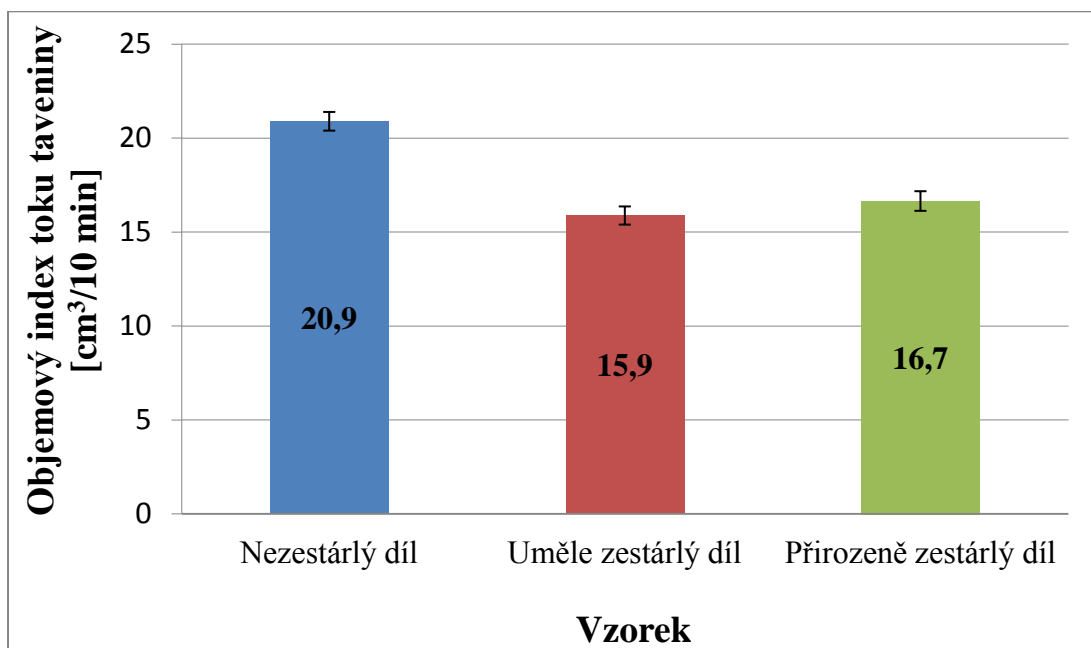
Obr. 56 Porovnání průměrných hodnot OIT různě zestárých dílů – jádro

4.7 VYHODNOCENÍ OBJEMOVÉHO INDEXU TOKU TAVENINY (MVR)

Měření objemového indexu toku taveniny (MVR) bylo provedeno v souladu s normou ČSN EN ISO 1133-1, kde byl průběh stárnutí materiálu za různých podmínek hodnocen na základě změny jeho tokových vlastností. Z naměřených hodnot objemového

indexu toku taveniny (viz tab. 14) byly sestrojeny grafické závislosti objemového indexu toku taveniny při různých podmínkách stárnutí dílů (viz obr. 57).

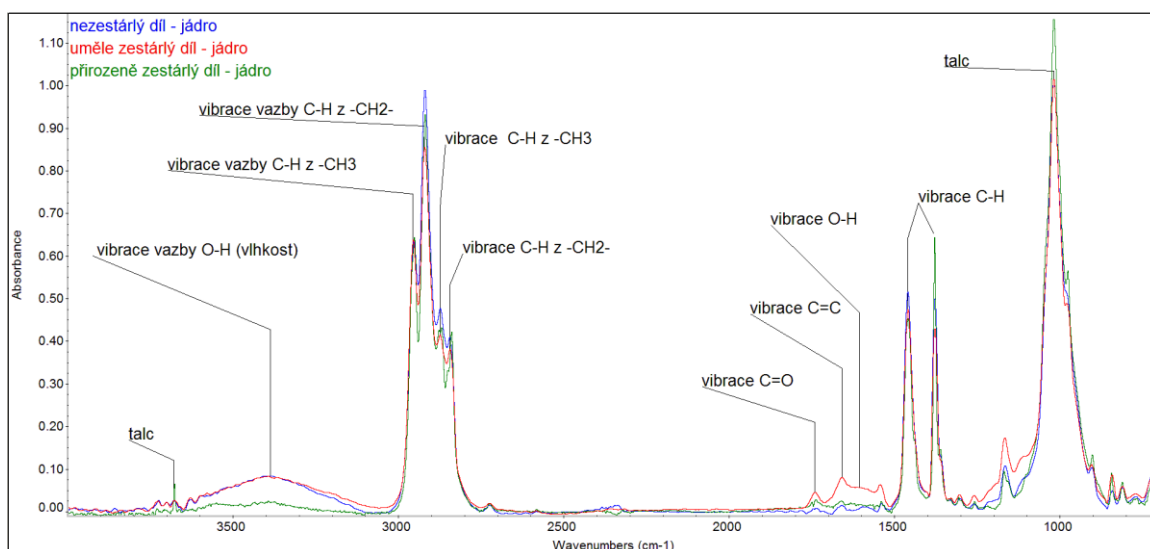
Vyhodnocení objemového indexu toku taveniny potvrzuje změnu struktury materiálu vlivem jeho stárnutí, jejímž důsledkem je snížená tekutost taveniny polypropylenu. Materiály vystavené umělému, resp. přirozenému pouštnímu stárnutí, vykazují oproti původnímu nezestárlému polypropylenu index toku taveniny menší o 24 %, resp. o 20 %, což je v relaci se závěry indukční doby oxidace (OIT), viz obr. 54, kde materiál uměle a přirozeně zestárlého dílu vykazují obdobnou hodnotu OIT, která je nižší než u materiálu nezestárlého dílu. Na rozdíl od praktických zkušeností získaných při termodegradaci polymeru zde nedochází ke zvyšování tekutosti taveniny, ale naopak k jejímu snížení. Tuto skutečnost lze vysvětlit tím, že při stárnutí materiálu (fotodegradaci) dochází nejenom ke zkracování řetězců makromolekul a vzniku volných radikálů, ale také k jejich větvení, které podle teoretických poznatků způsobuje horší tekutost taveniny, obdobně jako polymery s rozvětvenými makromolekulami vykazují nižší tekutost než polymery s lineárními řetězci stejného složení. Z grafické závislosti na obr. 57 je značně viditelný pokles objemového indexu toku taveniny zestárlých materiálů. U přirozeně zestárlého dílu došlo k poklesu MVR o 20 % a u uměle zestárlého až o 24 %, což koresponduje s výsledky OIT uměle zestárlého dílu, kde míra degradace zasahuje materiál do větší hloubky materiálu.



Obr. 57 Porovnání objemového indexu toku taveniny (MVR) různě zestárlých dílů

4.8 VYHODNOCENÍ INFRAČERVENÉ SPEKTROSKOPIE

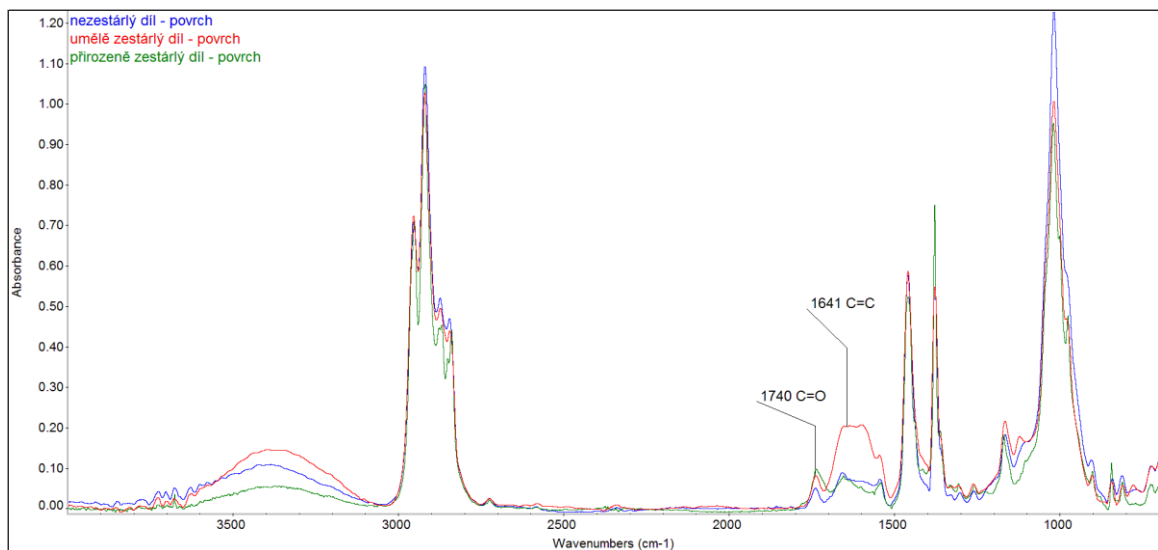
V rámci studia strukturních změn materiálu dílů v závislosti na způsobu stárnutí byly oblasti povrchu a jádra analyzovány také metodou IR – spektroskopií. K analýze bylo použito zařízení Nicolet iZ10 a metoda vícenásobné zeslabené úplné reflexe záření na fázovém rozhraní vzorku s krystalem ZnSe. Měření bylo provedeno ve spektrálním rozsahu vlnočtů $(4000 \div 700) \text{ cm}^{-1}$ s 15 skeny, rozlišením $4,0 \text{ cm}^{-1}$ a ATR korekcí. Z naměřených spekter (viz kapitola 3.7, resp. z obr. 58) lze konstatovat, že v oblasti jádra dílu vystaveného umělému stárnutí došlo k prokazatelnému oxidačnímu poškození makromolekulárních řetězců narozdíl od jádra materiálu dílu vystaveného přirozenému stárnutí. U materiálu v jádře uměle zestárlého dílu se v oblasti rozmezí vlnočtu $(1500 \div 1800) \text{ cm}^{-1}$ vyskytují vyšší intenzity vibrací C=O, C=C a O-H. Tyto vibrace poukazují na štěpení uhlovodíkových řetězců a jejich poruchy při degradaci (stárnutí materiálu). S těmito změnami korespondují změny v poměrech intenzit pásů vazeb C-H ze skupin CH_2 a CH_3 nacházející se v oblasti vlnočtu $(2800 \div 3000) \text{ cm}^{-1}$. Tato zjištění potvrzují výsledky z měření indukční doby oxidace materiálu v oblasti jádra výstřiku, kdy u materiálu uměle zestárlého dílu byly naměřeny nejmenší hodnoty OIT.



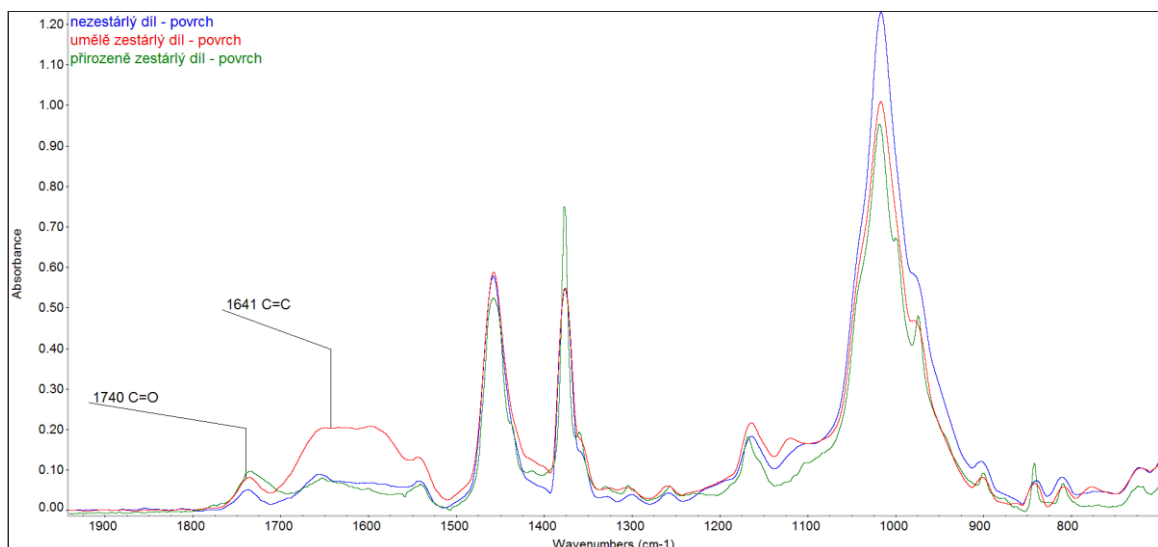
Obr. 58 Infračervené spektrum jádra polypropylenového nezestárlého, uměle zestárlého a přirozeně zestárlého dílu

Z IR – spektra materiálu povrchu výstřiku před a po umělém stárnutí, resp. přirozeném stárnutí (viz obr. 59) lze konstatovat, že materiály zestárlých dílů mají v oblasti vlnočtu $(1500 \div 1800) \text{ cm}^{-1}$ vyšší intenzitu vibrací C=O (vibrace při vlnočtu

1740 cm^{-1}) a materiál uměle zestárlého povrchu dílu rovněž intenzitu vibrací C=C (vibrace při vlnočtu 1641 cm^{-1}), detail na obr. 60. Tyto intenzity vibrací jednoznačně poukazují na strukturální rozdíly v řetězcích makromolekul u uměle a přirozeně zestárlého dílu oproti dílu, který nebyl vystavován podmínkám stárnutí. Zjištěné výsledky z infračervené spektroskopie korespondují s výsledky stavení indukční doby oxidace. Změny v oblasti C-H alifatických vazeb (oblast vlnočtu 2800 ÷ 3000 cm^{-1}) poukazují na změny v rozvětvení řetězce polymerů, které jsou v kontextu se závěry v kapitole 4.7, zabývající se hodnocení tokových vlastností materiálu.



Obr. 59 Infračervené spektrum povrchu polypropylenového nezestárlého, uměle zestárlého a přirozeně zestárlého dílu



Obr. 60 Infračervené spektrum povrchu polypropylenového nezestárlého, uměle zestárlého a přirozeně zestárlého dílu – vyšší intenzita vibrací

5 ZÁVĚR

Cílem diplomové práce bylo analyzovat vlastnosti plastových dílů, které byly podrobeny umělým a přirozeným podmínkám stárnutí v komoře sluneční simulace a pouštní oblasti. Pro experimentální část byly poskytnuty plastové díly z firmy Škoda Auto a.s. vyráběné z polypropylenu Hifax M2 U13.

K analýze plastových dílů byly použity běžně užívané experimentální techniky v průmyslové praxi, které umožnily stanovit mechanické, termické, tokové a strukturní vlastnosti materiálu. Na základě použitých měřicích metod lze jednoznačně konstatovat, že nejvhodnějšími metodami detekce míry degradace a způsobu stárnutí plastových dílů je metoda stanovení indukční doby oxidace (ČSN EN ISO 11357-6) a metoda stanovení indexu toku taveniny (ČSN EN ISO 1133-1). Z naměřených teplotních křivek při stanovení oxidační stability materiálu je zřejmé, že podmínky stárnutí plastových dílů v pouštních oblastech se neshodují s podmínkami umělého stárnutí v komoře sluneční simulace. Při přirozeném stárnutí vstupují do procesu kromě vlivů tepla, slunečního záření a vlhkosti i další faktory, které do jisté míry ovlivňují průběh stárnutí plastových dílů jako např.: nečistoty obsažené ve vzduchu, ozon, vítr a mikroorganismy. Díly vystavené přirozenému pouštnímu stárnutí daleko více degradují v povrchové vrstvě a degradace se dostává do menší hloubky materiálu než u umělého stárnutí. Z objemového indexu toku taveniny byly potvrzeny výsledky oxidační stability. U zestárlých dílů došlo k poklesu objemového indexu toku taveniny až o 24 %, nejspíše vlivem větvení makromolekul, tak jak potvrzují změny v oblasti C – H alifatických vazeb řetězce na základě získaných IR – spekter. Infračervená spektroskopie narozdíl od metody stanovení indukční doby oxidace nezohledňuje změnu molární hmotnosti molekul v důsledku stárnutí plastů, ale spíše indikuje změnu a typ vazeb. IR – spektroskopii tak bylo možné prokázat stárnutí materiálu na povrchu i v jádře výstřiku při umělém, resp. povětrnostním stárnutí a výsledky potvrdily skutečnost, že při přirozeném stárnutí nedošlo k výrazným změnám v jádře výstřiku, tak jak bylo zjištěno metodou OIT.

Z hodnocení mechanických vlastností plastových dílů, které byly vystaveny přirozenému a umělého stárnutí, bylo zjištěno, že průběh stárnutí nemá zásadní (jednoznačně prokazatelný) vliv na mechanické vlastnosti dílu hodnocené při krátkodobém zatěžování. Toto konstatování však nelze zobecnit, neboť změna vlastností materiálu v důsledku jeho stárnutí je ovlivněna aditivací polymeru (typem a množstvím stabilizátorů).

Technika diferenciální snímací kalorimetrie (DSC) byla využita pro měření tepelných a strukturních vlastností materiálu. Klasickou metodou DSC bylo zjištěno, že materiály vykazují stejnou schopnost krystalizace bez ohledu na místa odběru (průřez, povrch, jádro), která se projevuje ve fázi chlazení a prokazuje se stanovení entalpií tání ve fázi ohřevu, jejíž hodnota je přímo úměrná stupni krystalinity.

Pro další spolupráci s firmou Škoda Auto a.s. bych v návaznosti na získané poznatky doporučil podrobit plastové díly dlouhodobému cyklickému zatěžování, které může být více citlivé na strukturní změny materiálu v důsledku jeho stárnutí, na rozdíl od běžného statického zatěžování.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] BRYDSON, J. A. *Plastics materials*. 7th ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 1999. ISBN 978-0-7506-4132-6.
- [2] HAGEN, Vladislav. *Únava a stárnutí materiálu*. Brno, 1977.
- [3] DOLEŽEL, Břetislav. *Odolnost plastů a pryží*. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1981. Makromolekulární látky.
- [4] *Altran* [online]. Dostupné z: https://www.swell.cz/swell_cs/download/tiskova-zprava_vzk_sosi_xeno.pdf
- [5] *Zkoušky stárnutí* [online]. Dostupné z: http://ufmi.ft.utb.cz/texty/kzm/KZM_14.pdf
- [6] *Atlas – Material testing solutions* [online]. [cit. 10.03.2018]. Dostupné z: <http://kairtrade.cz/getFile/id:18335/lastUpdateDate>:
- [7] Durability Testing - Arizona || *Q-Lab. Accelerated Weathering Testing & Corrosion Chambers* || *Q-Lab* [online]. Dostupné z: <http://www.q-lab.com/test-services/arizona.aspx>
- [8] *Testovací místa (Florida)* [online]. Dostupné z: http://ametec.co.jp/-/media/ametekjp/news_folder/2015-october/atlas-florida-sub-tropical-testing-services_599.jpg
- [9] RAJAKUMAR, K. et al. *Natural Weathering Studies of Polypropylene*. *Journal of Polymers and the Environment* [online]. 2009, vol. 17, no. 3, s. 191-202. ISSN 15662543.
- [10] *Stárnutí polymerů* [online]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/16.html>
- [11] *ŠKODA Můj stroj: Komora sluneční simulace - YouTube*. Dostupné z: <https://www.youtube.com/watch?v=zZrY22unu3M>
- [12] *Klimakomora* [online]. Dostupné z: http://www.autosap.cz/wp-content/uploads/2014/10/ZAS_5-2014.pdf
- [13] *Testování produktů v klimakomoře* [online]. Dostupné z: http://www.testsysteme.cz/obrazky/katalog_pro/000186/000709_DSC_6281.jpg
- [14] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-7080-617-6.
- [15] KOTEK, Jiří, et al. *Structural transformations of isotactic polypropylene induced by heating and UV ligh*. *European Polymer Journal*. 2004, 40, s. 2731–2738. Dostupný také z www: <www.elsevier.com/locate/europolj>
- [16] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přepracované vydání. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-85920-72-7.

- [17] *Tvorba trhlinek na povrchu výrobku* [online]. Dostupné z:
<https://www.iwanbanaran.com/2017/04/20/beli-ban-baru-di-toko-hati-hati-dan-selalu-perhatikan-dibawah-ini/retak-ban-karena-usia/>
- [18] *Botnění polymeru* [online]. Dostupné z:
http://www.tradec.com/en/item_polymer-swell-joints_75.aspx?pid=73
- [19] *Polymerní směsi* [online]. Dostupné z:
<https://publi.cz/books/180/20.html>
- [20] KROISOVÁ, Dora. *Biodegradovatelné polymery - úvod do problematiky*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. ISBN 978-80-7372-468-9.
- [21] *Degradace plastů* [online]. Dostupné z:
http://www.pipelife.cz/media/cz/pdf_servis/faq/Co-je-degradace-plastu.pdf
- [22] CLOUGH, Roger L., N. C. BILLINGHAM a Kenneth T. GILLEN. *Polymer durability: degradation, stabilization, and lifetime prediction*. Washington, DC: American Chemical Society, 1996. ISBN 0841231346.
- [23] CROMPTON, T. R.: *Analýza plastů*. Praha, SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1989. Přeloženo z anglického originálu „The Analysis of Plastics“ ISBN 80-03-00162-5.
- [24] *Termooxidace polymerů* [online]. Dostupné z:
<http://docplayer.cz/7019844-3-1-mechanismy-koroze-polymeru.html>
- [25] *Mechanismy degradace* [online]. Dostupné z:
http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2010_11_1034-1039.pdf
- [26] *Termooxidace polypropylenu* [online]. Dostupné z:
https://www.researchgate.net/figure/SEM-micrographs-of-a-b-unaged-PPW-x350-and-x1000-magnification-c-d-PPW-after-84_fig4_267154548
- [27] *Fotodegradace* [online]. Dostupné z:
<https://biom.cz/cz/odborne-clanky/plasty-se-zkracenou-zivotnosti-a-zpusoby-jejich-degradace>
- [28] *Fotooxidace polymerů* [online]. Dostupné z:
https://en.wikipedia.org/wiki/Photo-oxidation_of_polymers
- [29] *Biodegradace polymerů* [online]. Dostupné z:
<https://phys.org/news/2014-05-biodegradable-plastic-methane.html>
- [30] KYRIKOU, Ioanna a Demetres BRIASSOULIS. *Biodegradation of Agricultural Plastic Films: A Critical Review*. Journal of Polymers and the Environment [online]. 2007, vol. 15, no. 2, s. 125-150. ISSN 15662543. [26]

- [31] *Materiálový list Hifax M2 U13* [online]. Dostupné z:
<https://plastics.ulprospector.com/datasheet/e55775/hifax-m2-u13>
- [32] *Pásová pila Metabo BAS 317 W* [online]. Dostupné z:
<http://metabonaradi.cz/pasova-pila-metabo-bas-317-precision-w.html>
- [33] *CNC Frézka Coesfeld ICP 4030* [online]. Dostupné z:
<http://www.ksp.tul.cz/laborator-zkouseni-plastu>
- [34] ČSN EN ISO 11357-1. *Plasty – Diferenční snímací kalorimetrie (DSC)*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2010. Třídící znak 64 0748.
- [35] BĚHÁLEK, Luboš. *Plasty - Diferenční snímací kalorimetrie (DSC)*[online]. Dostupné z: <https://elearning.tul.cz/course/view.php?id=3614>
- [36] KLOUŽKOVÁ, A., ZEMENOVÁ P., KLOUŽEK, J., PABST, W. *Termická analýza*. Praha: VŠCHT v Praze. 2012
- [37] *Analytické váhy* [online]. Dostupné z:
https://media.mt.com/dam/P5/labtec/prod-line/darwin/darwin-xse-main2.jpg/_jcr_content/renditions/cq5dam.web.1280.1280.jpeg
- [38] HORSKÁ, Pavlína. *Optimalizace povrchových úprav polymeru pro mikroskopická pozorování*. Brno, 2011. Dostupné z:
<https://dspace.vutbr.cz/xmlui/handle/11012/15464>. Diplomová. VUT v Brně. Vedoucí práce Radka Bálková
- [39] *Index toku taveniny termoplastů* [online]. Dostupné z:
<https://publi.cz/books/180/08.html>
- [40] *Řez výtlačným plastometrem* [online]. Dostupné z:
<https://www.slideshare.net/Instron/fundamentals-of-meltflowtesting>
- [41] ČSN EN ISO 1133-1. *Plasty – Stanovení hmotnostního (MFR) a objemového (MVR) indexu toku taveniny termoplastů – Část 1: Standardní metoda*. Praha: Úřad pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví, 2012.
- [43] *Spektrometr Nicolet* [online] dostupné z:
<https://www.europeanpharmaceuticalreview.com/news/6444/thermo-fisher-scientific-demonstrates-its-ft-ir-instrumentation-gives-increased-confidence-in-quality-assurancequality-control-testing-in-new-application-note/>

SEZNAM PŘÍLOH

- Příloha 1: Záznam měření meze pevnosti v tahu
- Příloha 2: Záznam měření poměrného prodloužení na mezi pevnosti v tahu
- Příloha 3: Záznam měření jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení
- Příloha 4: Záznam měření modulu pružnosti v tahu
- Příloha 5: Záznam měření hodnoty meze pevnosti v ohybu
- Příloha 6: Záznam měření modulu pružnosti v ohybu
- Příloha 7: Záznam měření vrubové houževnatosti dle normy ČSN EN ISO 179-1
- Příloha 8: Záznam měření vrubové houževnatosti dle normy VW 44045
- Příloha 9: Záznam měření okamžité tvrdosti metodou Shore D
- Příloha 10: Záznam měření tvrdosti Shore D po 15 s
- Příloha 11 Stanovení průměrné doby oxidace nezestárlého dílu po průřezu
- Příloha 12 Stanovení průměrné doby oxidace uměle zestárlého dílu po průřezu
- Příloha 13 Stanovení průměrné doby oxidace přirozeně zestárlého dílu po průřezu
- Příloha 14 Stanovení průměrné doby oxidace nezestárlého dílu - povrch
- Příloha 15 Stanovení průměrné doby oxidace uměle zestárlého dílu - povrch
- Příloha 16 Stanovení průměrné doby oxidace přirozeně zestárlého dílu - povrch
- Příloha 17 Stanovení průměrné doby oxidace nezestárlého dílu - jádro
- Příloha 18 Stanovení průměrné doby oxidace uměle zestárlého dílu - jádro
- Příloha 19 Stanovení průměrné doby oxidace přirozeně zestárlého dílu - jádro
- Příloha 20: Záznam měření objemového indexu toku taveniny

Příloha 1: Záznam měření meze pevnosti v tahu

Vzorek	Nezatížený díl [MPa]	Uměle zestárlý díl [MPa]	Přirozeně zestárlý díl [MPa]
1	20,7	22,2	20,7
2	21,3	22,1	21,0
3	21,8	21,1	22,7
4	22,0	24,1	22,8
5	22,2	23,5	20,7
6	21,6	23,8	22,1
7	21,9	21,8	21,6
8	21,3	22,9	21,5
9	21,3	22,3	20,2
10	21,6	22,6	21,9
Průměrná hodnota	21,6	22,6	21,5
Směrodatná odchylka	0,4	0,9	0,9

Příloha 2: Záznam měření poměrného prodloužení na mezi pevnosti v tahu

Vzorek	Nezatížený díl [%]	Uměle zestárlý díl [%]	Přirozeně zestárlý díl [%]
1	3,4	3,0	3,5
2	2,9	3,3	4,1
3	3,1	3,2	3,2
4	3,3	3,9	4,0
5	2,3	3,5	3,8
6	3,5	3,4	3,6
7	3,6	3,6	2,8
8	3,1	3,4	4,0
9	3,3	3,9	2,5
10	3,2	3,9	3,7
Průměrná hodnota	3,2	3,5	3,5
Směrodatná odchylka	0,4	0,3	0,5

Příloha 3: Záznam měření jmenovitého poměrného prodloužení při přetržení

Vzorek	Nezatížený díl [MPa]	Uměle zestárlý díl [MPa]	Přirozeně zestárlý díl [MPa]
1	9,8	10,5	11,8
2	11,0	20,8	14,8
3	21,2	23,5	8,2
4	18,7	22,5	15,2
5	20,3	28,6	5,5
6	12,1	21,8	21,4
7	12,1	12,5	4,9
8	14,2	23,8	7,8
9	6,9	19,3	4,2
10	7,6	14,5	27,1
Průměrná hodnota	13,4	19,8	12,2
Směrodatná odchylka	5,1	5,6	7,5

Příloha 4: Záznam měření modulu pružnosti v tahu

Vzorek	Nezatížený díl [MPa]	Uměle zestárlý díl [MPa]	Přirozeně zestárlý díl [MPa]
1	2297,7	2437,7	1988,2
2	2218,3	2545,1	1793,1
3	2558,7	2193,6	1930,6
4	2342,2	2660,0	1932,7
5	2113,0	2716,4	1913,0
6	2178,3	1604,5	1737,4
7	1586,5	2255,9	2011,0
8	2476,1	2377,1	1694,7
9	2412,9	2481,7	1940,8
10	2199,0	2539,7	1843,6
Průměrná hodnota	2338,3	2381,2	1878,6
Směrodatná odchylka	165,5	317,9	106,8

Příloha 5: Záznam měření hodnoty meze pevnosti v ohybu

Vzorek	Nezatížený díl [MPa]	Uměle zestárlý díl [MPa]	Přírozně zestárlý díl [MPa]
1	26,4	27,3	29,0
2	26,5	26,9	28,9
3	25,4	27,1	28,8
4	25,9	24,4	29,8
5	27,1	27,4	29,2
6	25,5	27,9	30,7
7	26,4	29,5	28,4
8	24,5	26,1	29,4
9	26,5	28,3	27,1
10	26,7	26,7	30,3
Průměrná hodnota	26,2	27,6	29,2
Směrodatná odchylka	0,8	1,0	1,0

Příloha 6: Záznam měření modulu pružnosti v ohybu

Vzorek	Nezatížený díl				Uměle zestárý díl				Přirozeně zestárý díl						
	b [mm]	h [mm]	Napětí při deformaci 0,05 % [MPa]	Napětí při deformaci 0,25 % [MPa]	E [MPa]	b [mm]	h [mm]	Napětí při deformaci 0,05 % [MPa]	Napětí při deformaci 0,25 % [MPa]	E [MPa]	b [mm]	h [mm]	Napětí při deformaci 0,05 % [MPa]	Napětí při deformaci 0,25 % [MPa]	E [MPa]
1	10,07	2,28	4,48	7,81	1663,0	10,13	2,24	2,81	6,23	1712,5	10,13	2,24	4,85	8,54	1845,0
2	10,08	2,20	2,86	6,43	1783,5	10,11	2,22	2,80	6,36	1778,5	10,11	2,22	2,86	6,50	1824,0
3	10,06	2,24	2,74	5,93	1595,5	10,18	2,19	2,92	6,55	1815,0	10,18	2,19	2,97	6,68	1857,0
4	10,14	2,25	2,72	5,86	1569,5	10,07	2,25	2,86	6,59	1864,0	10,07	2,25	2,91	6,82	1954,0
5	10,10	2,29	2,72	6,33	1805,5	10,06	2,22	2,88	6,48	1802,5	10,06	2,22	2,83	6,49	1832,0
6	10,07	2,23	2,82	6,38	1781,0	10,07	2,23	2,09	6,61	1853,0	10,07	2,23	2,81	6,45	1818,0
7	10,10	2,24	2,73	6,26	1767,5	10,08	2,26	2,87	6,64	1884,0	10,08	2,26	2,69	6,22	1764,0
8	10,07	2,28	2,56	5,67	1556,0	10,08	2,26	2,71	5,87	1578,5	10,08	2,26	2,90	6,61	1856,0
9	10,09	2,31	2,65	6,07	1711,0	10,05	2,23	2,88	6,57	1844,5	10,05	2,23	2,76	6,09	1664,0
10	10,10	2,25	2,76	6,00	1620,0	10,08	2,22	2,78	6,06	1638,5	10,08	2,22	2,87	6,73	1928,0
Průměrná hodnota					1685,3					1777,1					1834,0
Směrodatná odchylka					96,4					102,3					80,8

Příloha 8: Záznam měření vrubové houževnatosti dle normy VW 44045

Vzorek vrub U kladivo – 0,5 J	Nezatížený díl							Uměle zestárý díl							Přirozeně zestárý díl						
	b [mm]	h [mm]	S [mm ²]	E _c [J]	a _{cU1/3} [kJ/m ²]	b _{U1/3} [mm]	h [mm]	S [mm ²]	E _c [J]	a _{cU1/3} [kJ/m ²]	b _{U1/3} [mm]	h [mm]	S [mm ²]	E _c [J]	a _{cU1/3} [kJ/m ²]	b _{U1/3} [mm]	h [mm]	S [mm ²]	E _c [J]	a _{cU1/3} [kJ/m ²]	
1	5,99	2,27	9,06	0,128	14,1 P*	6,05	2,21	8,91	0,097	10,9 P*	6,08	2,25	9,12	0,095	10,4 P*	6,08	2,25	9,12	0,095	10,4 P*	
2	6,04	2,28	9,18	0,105	11,4 P*	6,06	2,22	8,97	0,105	11,7 P*	6,10	2,21	8,99	0,100	11,1 P*	6,10	2,21	8,99	0,100	11,1 P*	
3	6,01	2,27	9,10	0,104	11,4 P*	6,03	2,21	8,88	0,104	11,7 P*	6,14	2,22	9,09	0,087	9,6 P*	6,14	2,22	9,09	0,087	9,6 P*	
4	6,03	2,31	9,29	0,102	11,0 P*	6,09	2,20	8,93	0,102	11,4 P*	5,98	2,20	8,77	0,082	9,3 P*	5,98	2,20	8,77	0,082	9,3 P*	
5	5,99	2,25	8,99	0,099	11,0 P*	6,00	2,23	8,92	0,099	11,1 P*	6,06	2,21	8,93	0,088	9,9 P*	6,06	2,21	8,93	0,088	9,9 P*	
6	6,04	2,27	9,14	0,096	10,5 P*	6,08	2,21	8,96	0,096	10,7 P*	6,00	2,18	8,72	0,094	10,8 P*	6,00	2,18	8,72	0,094	10,8 P*	
7	6,01	2,29	9,18	0,110	12,0 P*	6,07	2,22	8,98	0,110	12,2 P*	6,04	2,20	8,86	0,086	9,7 P*	6,04	2,20	8,86	0,086	9,7 P*	
8	6,06	2,27	9,17	0,092	10,0 P*	6,05	2,22	8,95	0,092	10,3 P*	6,05	2,22	8,95	0,086	9,6 P*	6,05	2,22	8,95	0,086	9,6 P*	
9	6,05	2,06	8,31	0,096	11,6 P*	6,03	2,06	8,28	0,096	11,6 P*	6,00	2,21	8,84	0,092	10,4 P*	6,00	2,21	8,84	0,092	10,4 P*	
10	6,13	2,04	8,34	0,092	11,0 P*	6,07	2,09	8,46	0,092	10,9 P*	6,01	2,20	8,82	0,096	10,9 P*	6,01	2,20	8,82	0,096	10,9 P*	
Průměrná hodnota					11,4 P*					11,3 P*					10,2 P*					10,2 P*	
Směrodatná odchylka					1,1 P*					0,6 P*					0,6 P*					0,6 P*	

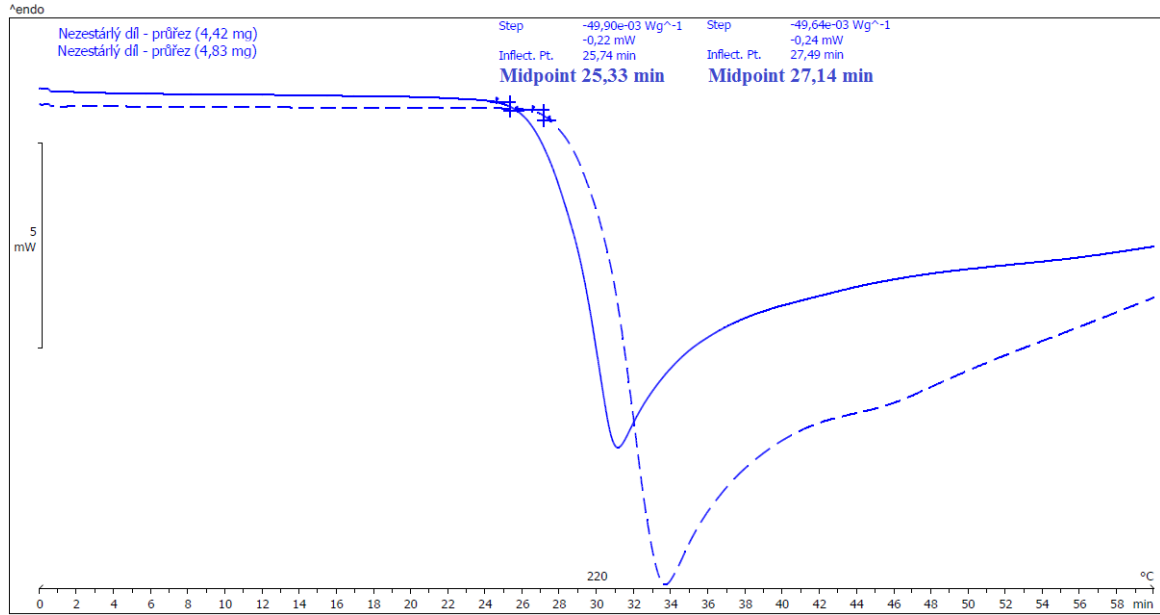
Příloha 9: Záznam měření okamžité tvrdosti metodou Shore D

Vzorek	Nezatížený díl	Uměle zestárlý díl	Přirozeně zestárlý díl
1	63,3	63,0	63,2
2	63,8	61,5	63,1
3	63,1	61,0	63,2
4	62,9	60,9	63,7
5	62,	61,3	63,6
6	61,8	62,4	64,2
7	59,1	63,8	64,0
8	61,7	62,6	63,2
9	61,9	62,4	63,8
10	61,5	64,6	64,2
Průměrná hodnota	62,2	62,4	63,6
Směrodatná odchylka	1,3	1,2	0,4

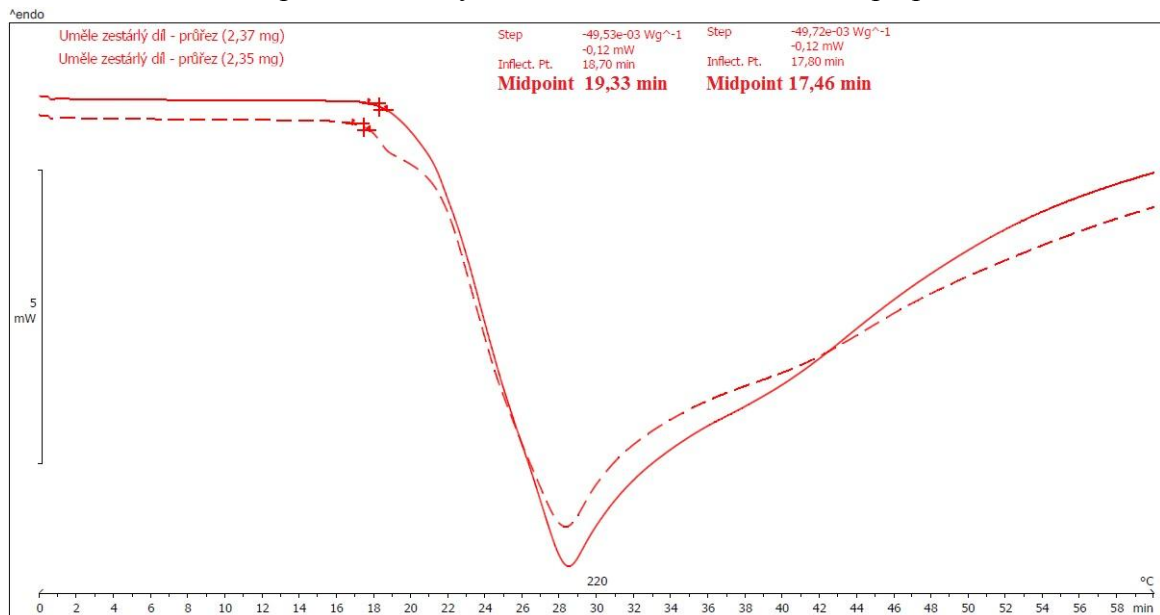
Příloha 10: Záznam měření tvrdosti Shore D po 15 s

Vzorek	Nezatížený díl	Uměle zestárlý díl	Přirozeně zestárlý díl
1	56,1	56,3	57,8
2	56,3	56,4	57,7
3	56,0	56,8	57,2
4	55,6	56,2	57,3
5	55,3	57,6	56,7
6	55,1	56,5	56,3
7	55,1	56,2	56,9
8	55,3	56,0	57,0
9	54,9	56,1	56,5
10	56,0	56,9	56,4
Průměrná hodnota	55,6	56,5	57,0
Směrodatná odchylka	0,5	0,5	0,5

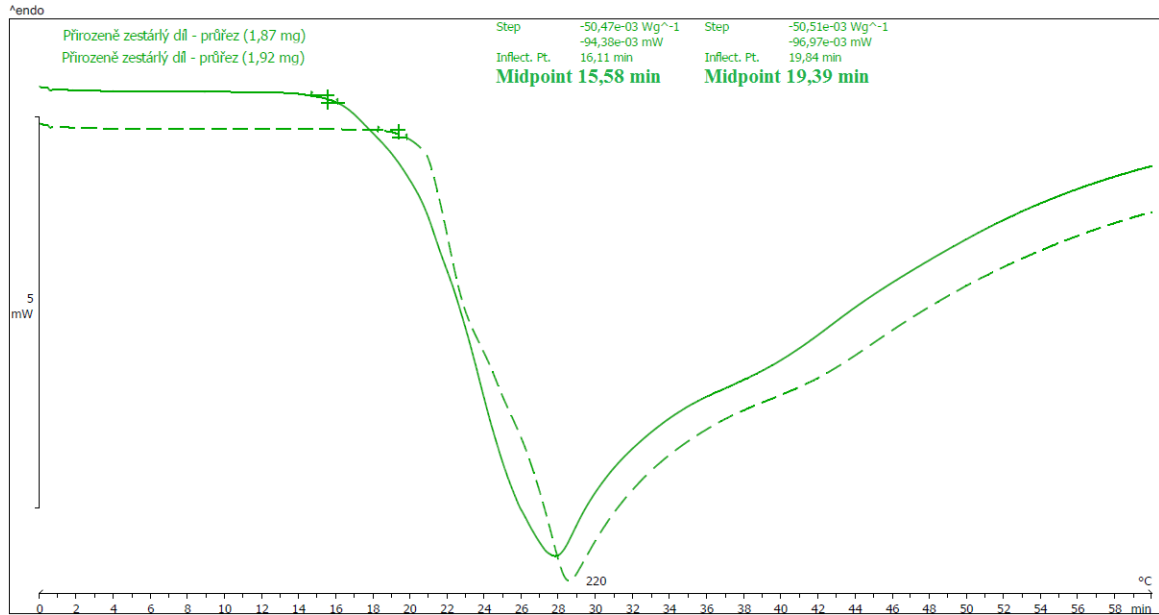
Příloha 11 Stanovení průměrné doby oxidace nezestárlého dílu po průřezu



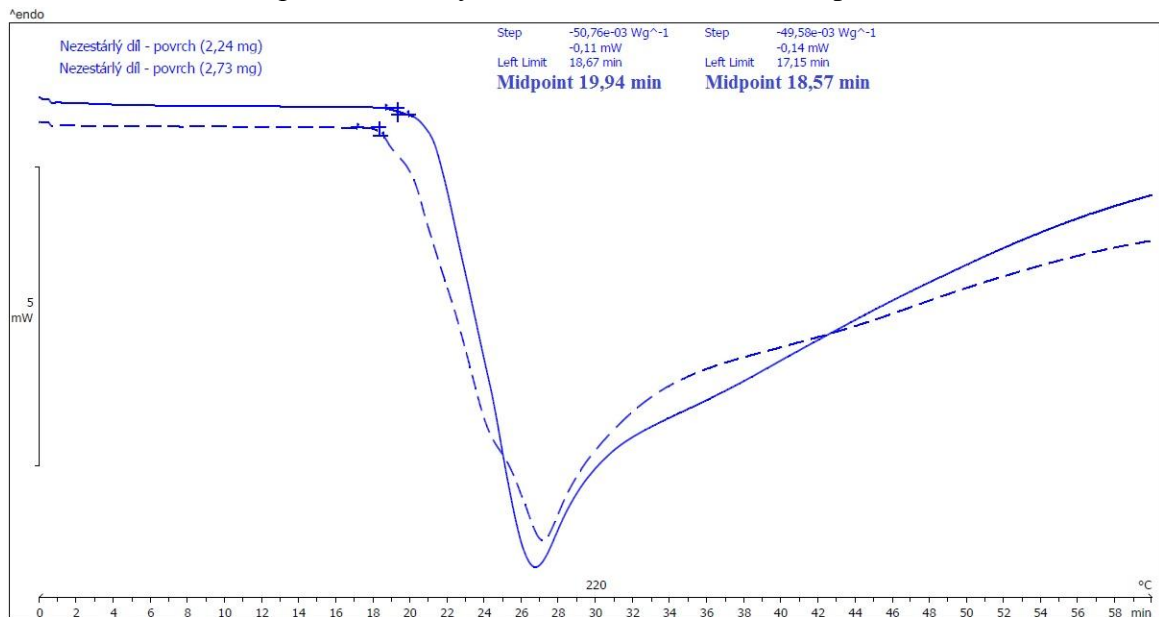
Příloha 12 Stanovení průměrné doby oxidace uměle zestárlého dílu po průřezu



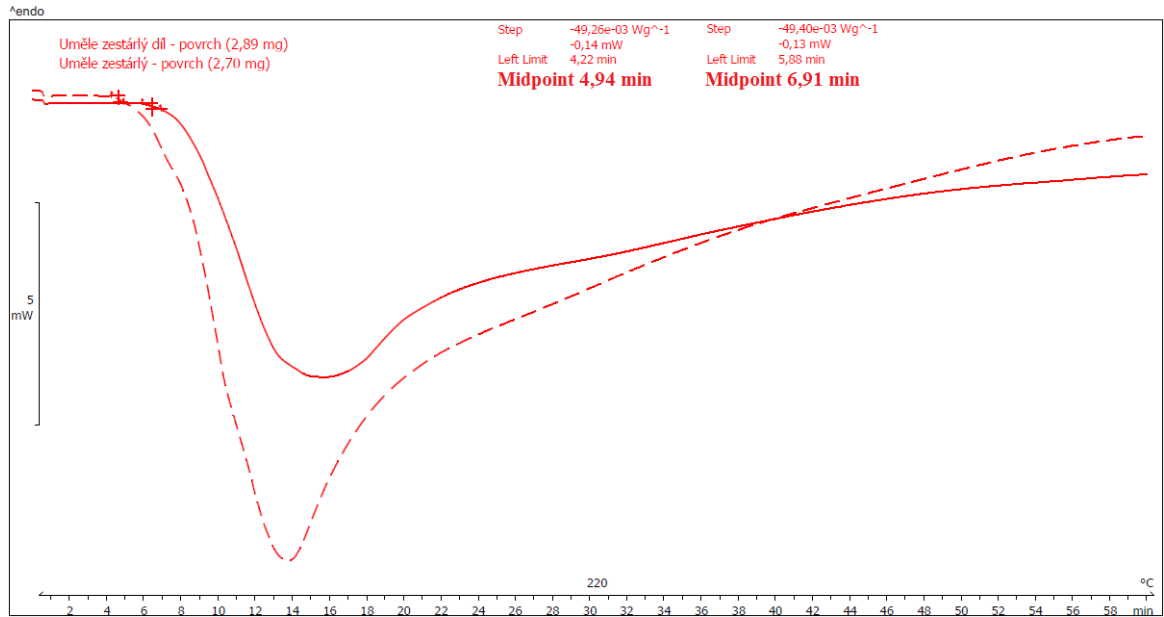
Příloha 13 Stanovení průměrné doby oxidace přirozeně zestárlého dílu po průřezu



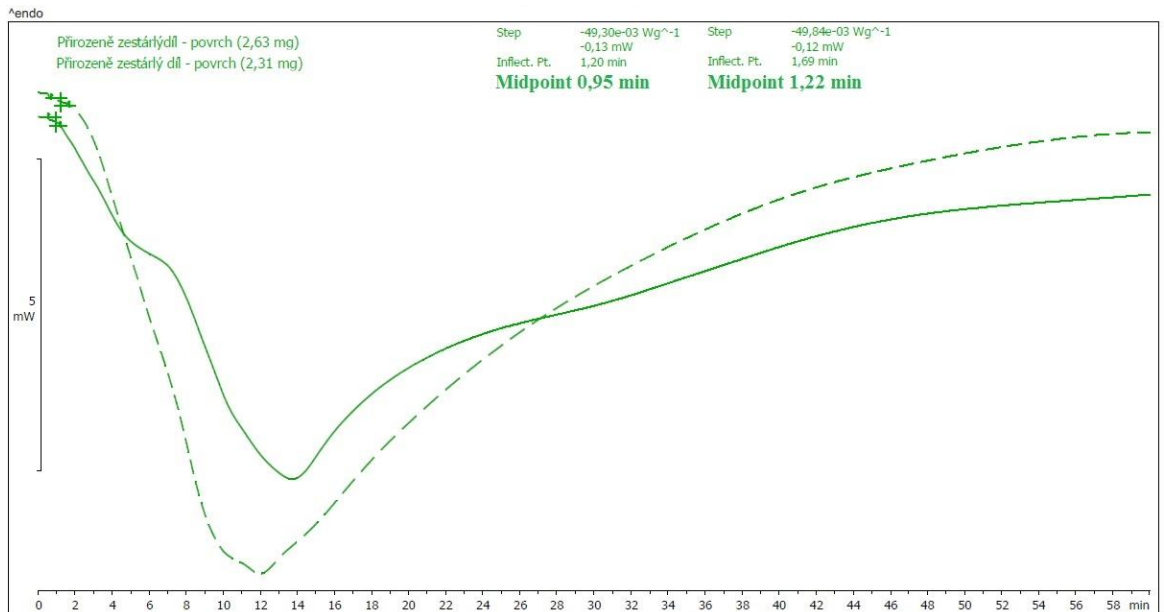
Příloha 14 Stanovení průměrné doby oxidace nezestárlého dílu - povrch



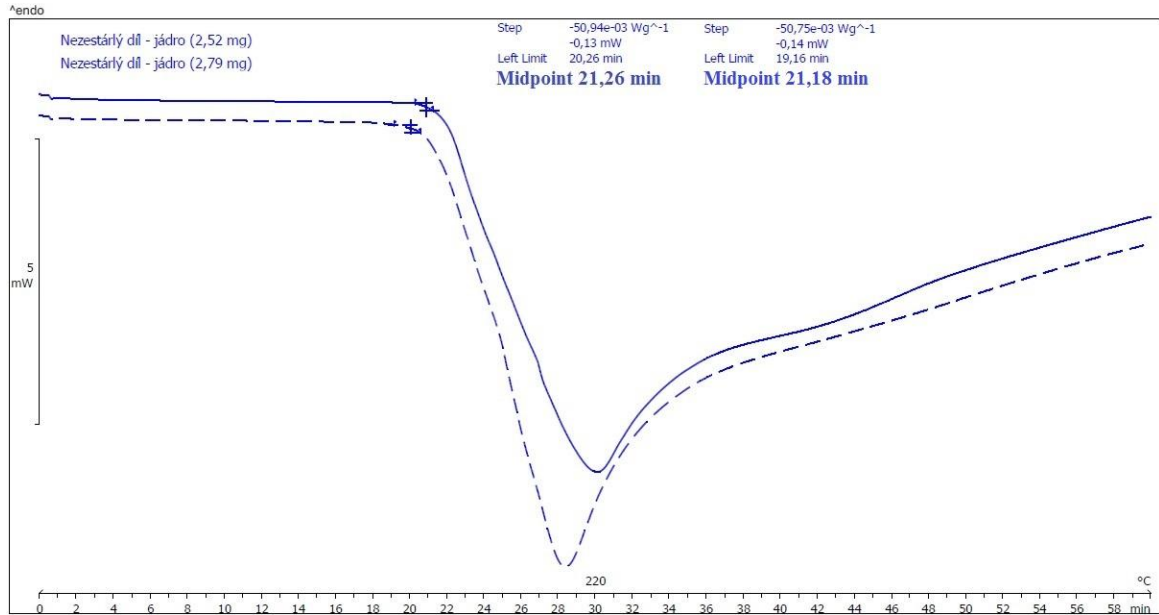
Příloha 15 Stanovení průměrné doby oxidace uměle zestárlého dílu - povrch



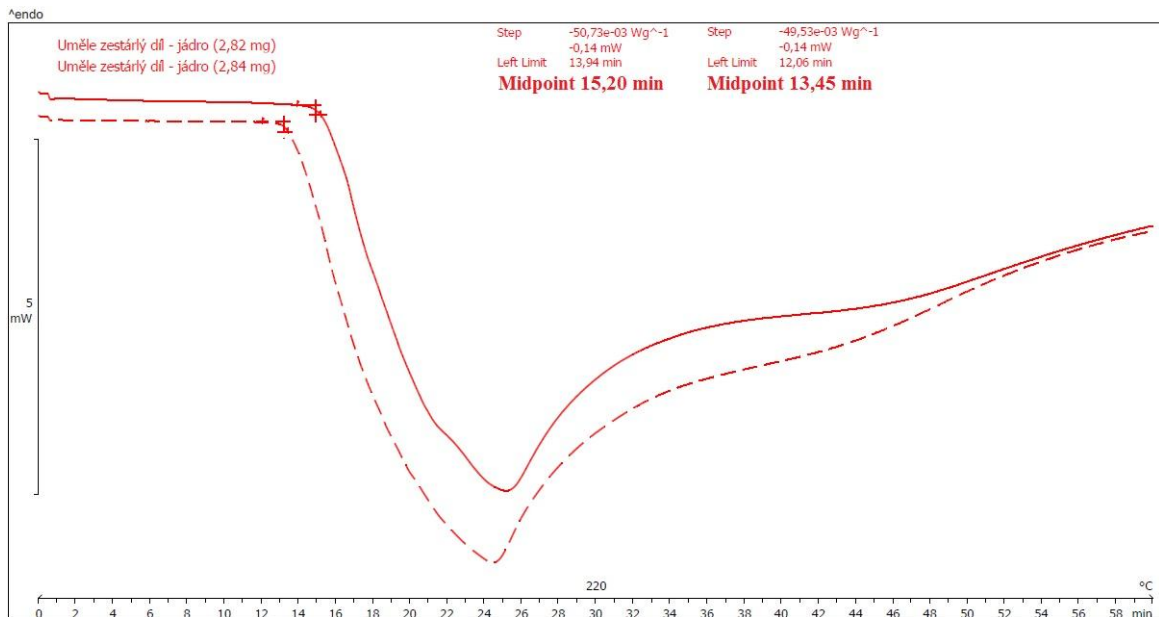
Příloha 16 Stanovení průměrné doby oxidace přirozeně zestárlého dílu - povrch



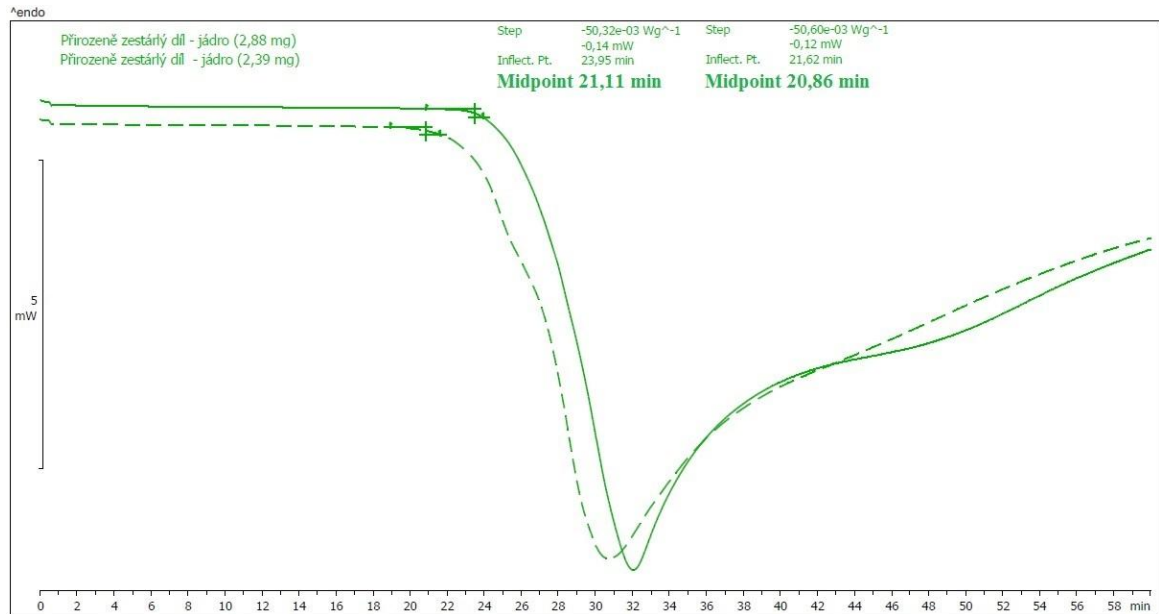
Příloha 17 Stanovení průměrné doby oxidace nezestárlého dílu - jádro



Příloha 18 Stanovení průměrné doby oxidace uměle zestárlého dílu - jádro



Příloha 19 Stanovení průměrné doby oxidace přirozeně zestárlého dílu - jádro



Příloha 20: Záznam měření objemového indexu toku taveniny

Vzorek	Nezatížený díl [cm ³ /10 min]	Uměle zestárlý díl [cm ³ /10 min]	Přirozeně zestárlý díl [cm ³ /10 min]
1	18,9	15,6	16,1
2	20,3	15,9	16,3
3	24,4	16,0	16,5
4	19,8	15,9	16,6
5	20,2	16,0	16,6
6	20,4	15,7	18,1
7	20,8	15,8	16,4
8	21,1	16,0	16,8
9	21,6	15,9	16,5
10	21,5	15,9	16,6
Průměrná hodnota	20,9	15,9	16,7
Směrodatná odchylka	1,5	0,1	0,5