



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

# POVĚTRNOSTNÍ A URYCHLENÉ STÁRNUTÍ SMĚSÍ VYSOKOHUSTOTNÍHO POLYETYLÉNU S REGRANULÁTEM

WEATHERING AND ACCELERATED AGING OF HIGH DENSITY POLYETHYLENE MIXTURES WITH REGRANULATE

## DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

## AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Dominik Bruzl

## VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. Radka Bálková, Ph.D.

BRNO 2022

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1740/2021 Akademický rok: 2021/22  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Student: **Bc. Dominik Bruzl**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **Ing. Radka Bálková, Ph.D.**

### Název diplomové práce:

Povětrnostní a urychlené stárnutí směsí vysokohustotního polyetylénu s regranulátem

### Zadání diplomové práce:

- Provést a vyhodnotit povětrnostní a urychlené stárnutí směsí vysokohustotního polyetylénu (HDPE) s regranulátem získaným z několika přejezdů HDPE v extrudéru. Lisované vzorky tloušťky do 1 mm nechat ve venkovním prostředí stárnout po dobu devíti měsíců a urychlenému stárnutí je vystavit po dobu 1000 h.
- Vypracovat rešerši na téma povětrnostního a urychleného stárnutí HDPE jak UV stabilizovaného, tak nestabilizovaného s ohledem na: a) velikost vzorků, typ prostředí a dobu expozice a b) změnu struktury a fyzikálně–mechanické vlastností.
- U obou skupin vzorků provést tahové testy statické a dynamické, určit karbonylový index, posoudit tepelnou stabilitu a u vybraných vzorků stanovit teplotu tání a krystalizace.

### Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2022:

Diplomová práce se odevzdává v děkanem stanoveném počtu exemplářů na sekretariát ústavu. Toto zadání je součástí diplomové práce.

-----  
Bc. Dominik Bruzl  
student

-----  
Ing. Radka Bálková, Ph.D.  
vedoucí práce

-----  
doc. Ing. František Šoukal, Ph.D.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.2.2022

-----  
prof. Ing. Michal Veselý, CSc.  
děkan

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce pojednává o vlivu násobné extruze (1, 2, 3) a přídavku 30, 60 a 90% tohoto recyklátu na povětrnostní a urychlené stárnutí kopolymeru vysokohustotního polyetylen (HDPE). Povětrnostní stárnutí trvalo 9 měsíců a urychlené 1000 h při 65 °C. Míra degradace materiálu byla posouzena ze změn mechanických a fyzikálních vlastností a změny složení, k čemuž bylo využito metody dynamicko-mechanické analýzy a tahové zkoušky, diferenční kompenzační kalorimetrie, termogravimetrické analýzy a infračervené spektrometrie v módu úplného zeslabeného odrazu. Měření prokázala, že opakovaná extruze i přídavek recyklátu k původnímu materiálu (R0) mírně zpomalí fotooxidační degradaci během 1. měsíce, pak už ale nemá negativní ani výrazný pozitivní vliv na průběh a míru celkové degradace materiálu. Jistou výjimkou byl recyklát po 3. extruzi (R3), u něhož se původní vlastnosti srovnatelné s R0 během stárnutí příliš neměnily. Mechanické vlastnosti směsí byly během stárnutí lepší nebo srovnatelné s R0, po 6. a 9. měsíci však u většiny zásadně klesla tažnost při přetržení, jako důsledek zkrácení řetězců. Urychlené stárnutí u všech vzorků způsobilo značné zkrhnutí, což se projevilo snížením pevnosti na mezi kluzu o zhruba polovinu a téměř okamžitým porušením.

## **ABSTRACT**

This master thesis deals with the effect of multiple extrusion (1, 2, 3) and the addition of 30, 60 and 90 % of this recycled material on the weathering and accelerated ageing of high density polyethylene (HDPE) copolymer. The weathering lasted 9 months and the accelerated ageing 1000 h at 65 °C. The degree of material degradation was assessed from changes in mechanical and physical properties and compositional changes using dynamic mechanical analysis and tensile testing, differential compensation calorimetry, thermogravimetric analysis and infrared spectrometry in the full attenuated reflection mode. The measurements showed that repeated extrusion as well as the addition of recycle material to the original one (R0) slightly slows down the photo-oxidative degradation during first month, but after that it does not have a negative or significant positive effect on the progress and rate of overall material degradation. A certain exception was the recycled material after the 3<sup>rd</sup> extrusion (R3), where the original properties comparable to R0 did not change much during ageing. The mechanical properties of the blends were better or comparable to R0 during ageing, but after months 6 and 9 the breaking strength of most of them decreased substantially as a result of the shortening of the chains. Accelerated ageing caused significant embrittlement in all samples, resulting in a reduction in yield strength by about half and almost immediate failure.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Vysokohustotní polyetylen, degradace, povětrnostní stárnutí, urychlené stárnutí, karbonylový index, materiálové vlastnosti

## **KEYWORDS**

High density polyethylene, degradation, weathering aging, accelerating aging, carbonyl index, properties of the material

## CITACE

BRUZL, Dominik. *Povětrnostní a urychlené stárnutí směsí vysokohustotního polyetylénu s regranulátem*. Brno, 2022. Dostupné také z: <https://www.vutbr.cz/studenti/zav-prace/detail/139033>. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie materiálů. Vedoucí práce Radka Bálková.

## PROHLÁŠENÍ

Tímto čestně prohlašuji, že jsem svoji diplomovou práci vypracoval samostatně. Veškeré použité literární zdroje jsou uvedeny a úplně citovány. Diplomová práce je obsahově majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a využití ke komerčním účelům je možné pouze se souhlasem vedoucího práce a děkana FCH VUT.

.....

Dominik Bruzl

## PODĚKOVÁNÍ

Velmi rád bych poděkoval zejména vedoucí mé diplomové práce paní Ing. Radce Bálkové, PhD. za nadstandartní ochotu a nasazení při vedení mé práce, za trpělivost prokázanou v průběhu jejího vypracovávání, podělení se o své znalosti ohledně dané problematiky a bezproblémovou spolupráci. Rovněž bych rád poděkoval svému zaměstnavateli za vysokou flexibilitu umožňující mi vypracovat práci bez kolizí. V poslední řadě bych rád poděkoval své rodině za materiální podporu v průběhu studia.

# Obsah

<b>1. Úvod</b> .....	<b>7</b>
<b>2. Teoretická část</b> .....	<b>8</b>
2.1 Polyetylen.....	8
2.1.1 Třídy polyetylenů .....	8
2.1.2 Vysokohustotní Polyetylen.....	10
2.2 Degradace polymerů.....	11
2.2.1 Přirozené stárnutí polymerů .....	11
2.2.2 Fotodegradace .....	12
2.2.3 Stabilizace vůči UV degradaci .....	16
2.2.4 Termální degradace .....	16
2.2.5 Stabilizace vůči termální degradaci .....	17
2.3 Metody charakterizace polymerů .....	18
2.3.1 Infračervená spektroskopie.....	18
2.3.2 Tahová zkouška .....	21
2.3.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie .....	23
2.3.4 Termogravimetrie .....	26
2.3.5 Dynamicko-mechanická analýza.....	27
2.3.6 Metody při zkoumání stárnutí polyethylenu.....	29
<b>3 Experimentální část</b> .....	<b>31</b>
3.1 Příprava vzorků a podmínky stárnutí .....	31
3.2 Metody charakterizace .....	33
3.2.1 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací .....	33
3.2.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie .....	33
3.2.3 Termogravimetrická analýza .....	33
3.2.4 Tahová zkouška .....	33
3.2.5 Dynamicko-mechanická analýza.....	33
<b>4 Výsledky</b> .....	<b>34</b>
4.1 Vyhodnocení karbonylového indexu.....	34
4.2 Teplota tání a krystalizace a krystalický podíl .....	36
4.3 Termický rozklad .....	41
4.4 Vlastnosti materiálu v tahu.....	45
4.5 Dynamicko-mechanická analýza .....	51
<b>5 Diskuze výsledků</b> .....	<b>54</b>

<b>6 Závěr .....</b>	<b>57</b>
<b>7 Zdroje .....</b>	<b>59</b>
<b>8 Seznam použitých zkratek.....</b>	<b>62</b>

# 1. Úvod

Jako polymery, respektive polymerní materiály jsou označovány zejména syntetické, případně přírodní (např. kaučuk) látky zpravidla organického charakteru, výjimečně charakteru anorganického (např. silikony). Hlavní surovinový zdroj pro průmyslovou výrobu syntetických polymerů je především ropa. Charakteristickým poznávacím znakem polymerů jsou makromolekuly, které jsou složeny z neustále opakující se základní konstituční jednotky označující se jako „mer“ (z řečtiny díl, přičemž „poly“ znamená v řečtině „mnoho“). Jako makromolekula je pak označována molekula přesahující molární hmotnost  $10^3$  g/mol, přičemž polymerní materiály přesahují hodnotu  $10^4$  g/mol. Vývoj a aplikace polymerních materiálů přispěly zejména díky svým vlastnostem (např. relativně nízká hmotnost, odolnost vůči korozi, dlouhá životnost atd.), ale i ekonomickou výhodností (cena a dostupnost materiálů i technologií) významnou mírou ke zvýšení životní úrovně lidské společnosti.

Světová produkce syntetických polymerních materiálů od počátku jejich využívání koncem 19. století neustále roste. Zatímco například v roce 1950 činila produkce polymerů v celosvětovém měřítku přibližně 1,7 mil. t za rok, v roce 2012 se už jednalo o 288 mil. t, z čehož 57 mil. t bylo vyrobeno pouze v Evropě, a v současné době se světová produkce pohybuje kolem 360 mil. tun. Stále rostoucí společenská poptávka po výrobcích z polymerních materiálů spojená s rostoucími cenami ropy jakožto neobnovitelné suroviny pocházející zejména ze zemí s nestabilním politickým prostředím v kombinaci s ekologickou zátěží, kterou plasty svou perzistencí v životním prostředí představují, vytváří společenský i ekonomický tlak na navýšování míry používání recyklovaných materiálů a s ním související požadavek pro studium jejich vlastností [1,2].

Motivací pro vypracování této diplomové práce bylo zjištění možnosti využití regranulovaného vysokohustotního polyetyleny (HDPE) při nahrazení primárního materiálu ve výrobním procesu z hlediska ovlivnění materiálových vlastností výsledného výrobku během jeho přirozeného a urychleného stárnutí. Pro studování mechanických vlastností materiálu byla využita dynamicko-mechanická analýza a tahová zkouška, pro sledování změny entalpických přeměn (teploty tání) a míry krystalizace bylo využito diferenční kompenzační kalorimetrie, potenciální vznik nízkomolekulárních látek v materiálu byl ověřován termogravimetrickou analýzou a míra nárůstu degradačních produktů byla pozorována infračervenou spektroskopií.

V teoretické části je uvedena základní charakterizace polyetyleny (PE), jsou popsány jeho druhy dle nadmolekulární struktury a podrobně popsány materiálové vlastnosti HDPE. Dále jsou zde popsány mechanismy degradace polyolefinů a principy metod materiálových zkoušek uvedených výše. V neposlední řadě jsou v ní představeny vybrané publikované studie zabývající se degradací PE, popřípadě rozdíly ve stárnutí mezi HDPE a nízkohustotním polyetylenem (LDPE).

V experimentální části jsou uvedeny postupy přípravy vzorků a podmínky měření. Ve výsledkové části se pak nachází vyhodnocená data charakterizací jednotlivých stárnutých vzorků a výsledky jsou komentovány a diskutovány.

## 2. Teoretická část

### 2.1 Polyetylen

Polyetylen (PE) je obecně znám jako pojmenování pro homopolymery etylenu. Základní strukturou polyetyleny je uhlovodíkový řetězec, na kterém nejsou navázány žádné substituenty. Jedná se o semikrystalický termoplast, jeden z nejvýznamnějších zástupců ze skupiny polyolefinů, které jsou největší skupinou synteticky vyráběných polymerů, zejména právě díky výrobě PE a polypropylenu (PP).

Vlastnosti polyetyleny jsou velmi závislé na střední molekulové hmotnosti (MW), prostorové konformaci merů v makromolekulových řetězcích a stupni krystalinity. Všechny zmíněné faktory jsou pak určeny zejména způsobem výroby PE. Za normálních podmínek je PE bílý, v tenkých vrstvách se stává transparentním. Transparentnost je přímo úměrná míře větvení řetězců.

Nadmolekulární struktura PE je tvořena krystalickými oblastmi. Četnost a rozloha těchto oblastí narůstá s lineárností molekulových řetězců. Dokonalou krystalickou pravidelnost struktury (100% krystalinita) narušují konce, ohyby a zapleteniny řetězců, které nevykazují pravidelnost uspořádání a jsou tedy amorfní. Ideálně pravidelnou strukturu je totiž možné dosáhnout pouze teoreticky při podmínce nekonečně dlouhých makromolekulách polymeru.

Polyetylen je nepolární, tím pádem i nehygroskopický polymer s hustotou nižší než voda, který disponuje vynikajícími dielektrickými a elektroizolačními vlastnostmi. Díky své nepolárnosti odolává za normálních podmínek působení polárních rozpouštědel (např. voda), kyselin, zásad i solí. Oproti jiným termoplastům jako je například PP nebo polyamid (PA) má nižší pevnost a z toho důvodu se běžně nepoužívá pro konstrukční aplikace. Povrch PE lze snadno rýpat, teplotu skelného přechodu má velmi nízko pod bodem mrazu (asi  $-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), z čehož vyplývá, že vykazuje značný kríp, nicméně odolností proti rázu vyniká a to i při teplotách kolem bodu mrazu. Výrobky z PE jsou vzhledem k jeho relativně nízké teplotě tání (mezi  $100 - 130\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) tvarově stálé bez mechanického namáhání maximálně do  $75\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Pro venkovní aplikace je zároveň nezbytné jej stabilizovat vůči UV záření vzhledem k jeho vysoké citlivosti na působení UV. PE je rovněž vysoce hořlavý.

Co se týče historie polyetyleny, první zmínky pochází z roku 1898, kdy se německému chemikovi Hansovi von Pechmanovi podařilo při studiu diazometanu náhodou připravit bílou látku voskovitého charakteru tvořenou dlouhými uhlovodíkovými řetězci. Během první poloviny 20. století pak docházelo postupně k pokrokům v průmyslové výrobě nízkohustotního polyetyleny LDPE za vysokého tlaku a přítomnosti kyslíku jakožto iniciátoru reakce. Za zmínku však stojí příprava vysokohustotního polyetyleny (HDPE) v roce 1954. Za tímto objevem stojí dvojice chemiků německého (Karl Ziegler) a italského (Gulio Natt) původu. Za přípravu HDPE bez nutnosti využití zvýšeného tlaku a použití alkylderivátů hliníku a chloridu titaničitého jako katalyzátorů byla později oběma vědcům udělena Nobelova cena [1-3].

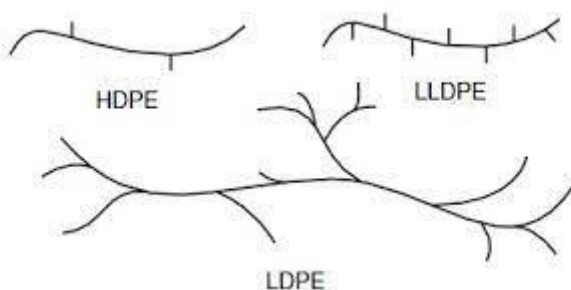
#### 2.1.1 Třídy polyetyleny

Vzhledem k širokému množství postupů aplikovaných při výrobě PE dochází k produkci rozmanitého množství produktů lišících se zpracovatelskými i užitnými vlastnostmi. Rozdílné vlastnosti jsou dány odlišnostmi v molekulární i nadmolekulární struktuře vyrobeného



materiálu, což se projeví zejména v hustotě materiálu a obsahem krystalické fáze. Hustota 100% krystalické fáze PE činí  $1,000 \text{ g/cm}^3$  a 100% fáze amorfní  $0,855 \text{ g/cm}^3$  [1] z čehož teoreticky a následně i prakticky vyplývá, že hustota všech připravených druhů PE se musí pohybovat mezi těmito hodnotami.

Základním rozlišením původně bylo rozdělení pouze dle způsobu výroby na základě použitého tlaku. Postupem času se prokázalo, že vlastnosti produkovaného materiálu nezávisí na použitém tlaku, protože vysokotlaký PE měl vlastnosti původně nízkotlakého a opačně. Další možnosti pro třídění PE se nabízelo dle hustoty. Tak se zrodily dva nejtýpější druhy – HDPE (anglicky High Density PolyEthylene) s hustotou kolem  $0,950 \text{ g/cm}^3$  a PE s nižší hustotou kolem  $0,920 \text{ g/cm}^3$ , LDPE (Low Density). V současné době je rozdělení PE upřesněno dle míry větvení řetězců, přičemž základními typy zůstávají víceméně lineární HDPE, rozvětvený LDPE a navíc lineárně rozvětvený LLDPE (obr. 1). Souhrnný přehled tříd PE včetně jejich hustot je uveden v tabulce 1 [1,3,4].



**Obr. 1:** Schéma různě větvených PE [4]

**Tab. 1:** Třídy PE [1]

Třída	Zkratka	Hustota ( $\text{g/cm}^3$ )
PE s velmi nízkou hustotou	ULDPE (angl. Ultra-Low Density)	0,888–0,915
PE s nízkou hustotou	LDPE (angl. Low Density)	0,910–0,955
Lineární PE s nízkou hustotou	LLDPE (angl. Linear Low Density)	0,918–0,955
PE se střední hustotou	MDPE (angl. Medium Density)	0,925–0,940
PE s vysokou hustotou	HDPE (angl. High Density)	0,941–0,954
PE s vysokou molekulovou hmotností	HMW-HDPE (angl. High Molecular Weight HDPE)	0,944–0,954
PE s ultravysokou molekulovou hmotností	UHMW-HDPE (angl. Ultra-High Molecular Weight HDPE)	0,955–0,957

## 2.1.2 Vysokohustotní Polyetylen

Vysokohustotní PE se liší od LDPE svými materiálovými vlastnostmi vyplývajících z nadmolekulární struktury - HDPE tvoří téměř výhradně lineární řetězce s minimálním výskytem krátkých bočních řetězců. Díky tomu může dosáhnout větší míry uspořádanosti řetězců do krystalitů (disponuje krystalinitou 65–95%), což se odrazí v jeho vlastnostech, zejména vyšší pevnosti, která je oproti LDPE navýšena ještě díky větší možnosti vzniku mezimolekulárních Van der Waalsových sil mezi řetězcí makromolekul. Z vyšší hustoty a podílu krystalické fáze vyplývá i největší tvrdost a nejmenší ohebnost ze všech druhů PE.

Z hlediska zpracování a aplikací je HDPE jakožto termoplast vhodný pro všechny standardní zpracovatelské technologie termoplastů (extruze, vstřikování, vyfukování atd.). Vzhledem ke svým vlastnostem je výběr HDPE jako materiálu vhodnou možností pro aplikace náročné na vysokou chemickou odolnost, rázovou houževnatost, tepelnou stabilitu a odolnost vůči vlhkosti. Oproti LDPE se vyznačuje vyšší tepelnou stabilitou (tabulka 2), odolností vůči organickým rozpouštědlům a v neposlední řadě je velkou ekonomickou výhodou i relativně nízká cena HDPE. Mezi výrobky z HDPE se typicky řadí různé druhy vodovodních potrubí a rour, obalové materiály včetně folií a nádob, pásy pro textilní a vázací účely, přepravky nebo například víčka od PET lahví.

Průmyslová výroba HDPE v dnešní době probíhá pomocí tří základních technologických postupů – roztokovým, suspenzním a v plynné fázi, přičemž nejstarším a dodnes hojně používaným je postup suspenzní. Postupy se od sebe liší jak použitím různých technologických podmínek (tlak a teplota), tak druhem katalyzátoru, z nichž nejznámější jsou katalyzátory dle Ziegler-Natta, dále Phillipsův a relativně novější jsou katalyzátory metallocenové (tzv. Kamínského typu) [1,2].

**Tab. 2:** Porovnání vybraných vlastností HDPE a LDPE [1]

Vlastnost	HDPE	LDPE
Hustota [g/cm <sup>3</sup> ]	0,941–0,967	0,915–0,935
Teplota tání [°C]	130–133	106–112
Pevnost v tahu [MPa]	18–30	7–17
Prodloužení při přetržení [%]	100–1000	100–700
Modul pružnosti [MPa]	689–1654	415–795
Tvrdost [Shore D]	60–70	45–60

## 2.2 Degradace polymerů

Degradaci polymerů se rozumí změny fyzikálního a chemického charakteru ve struktuře materiálu v důsledku působení vnějších chemicko-fyzikálních vlivů za současného poklesu kvality materiálových vlastností materiálu [5]. Obecně platí, že většina degradačních procesů nastávají v důsledku chemických reakcí, existují však typy degradací jakožto následky pouze čistě fyzikálních změn, které způsobí jen změnu morfologie polymeru namísto reakcí na molekulární úrovni. Změny mechanických vlastností materiálu (např. pevnost, tvrdost atd.) jsou výsledkem chemických reakcí, které zredukuje velikost makromolekulárních řetězců nebo způsobí jejich síťování do 3D struktury, oproti tomu změny vlastností elektrických jsou ovlivněny nárůstem polárních skupin na molekulách polymeru [5].

Pro obecnou charakterizaci degradace polymerů je nutné zmínit vliv typu samotného uhlovodíkového skeletu. V případě jednoduchých polymerů jakými jsou neadované polyolefiny (typicky např. PE, PP) hraje významnou roli jejich větvení a přítomnost nehomogenit a nečistot. Primární  $-CH_3$ , sekundární  $-CH_2$  a terciální  $-CH$  téměř vždy v polyolefinech se nacházející skupiny výrazně ovlivňují odolnost materiálu, přičemž jejich stabilita klesá v řadě od primární, přes sekundární až po terciální skupinu.

Materiálové faktory determinující míru a průběh degradačních reakcí polymeru jsou distribuce molekulové hmotnosti, délka řetězců, míra větvení řetězců, množství monomerů nebo malých fragmentů vznikajících během degradačního procesu, mechanické a elektrické vlastnosti polymeru, struktura a konformace řetězců, koncové skupiny na řetězcích, přítomnost inhibitorů, katalyzátorů, stabilizátorů a jiné [6].

Dle způsobu iniciace se degradační procesy dělí na fotooxidační, mechanické, chemické, termooxidační a enzymové. Z časového hlediska je pak možné degradaci rozdělit na degradaci během období zpracování, kdy je polymer vystaven vysoké teplotě a tlaku za omezeného přístupu kyslíku, což může způsobit vznik tzv. senzibilizujících skupin. Další degradační fázi je období aplikační, kdy je výrobek z polymerního materiálu použit ke svému účelu a při něm je vystavován okolním podmínkám. [7,8].

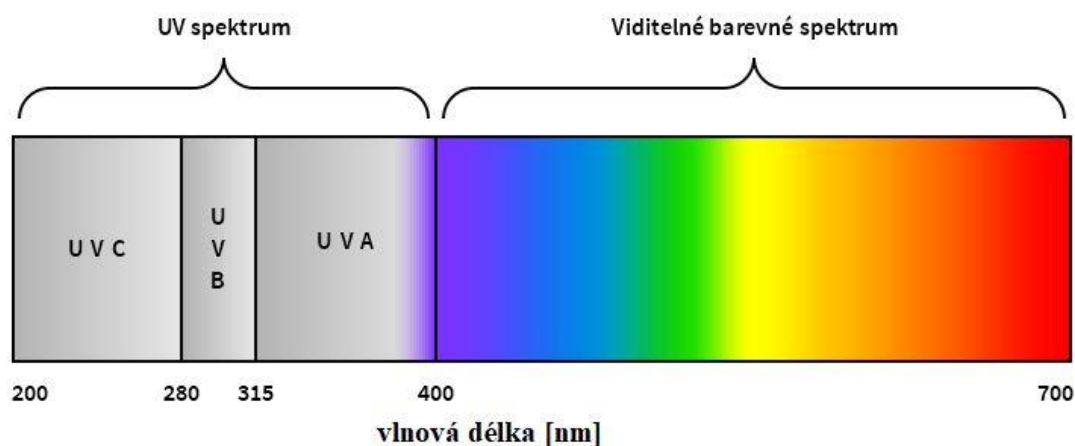
### 2.2.1 Přirozené stárnutí polymerů

Vzhledem k velmi rozmanitému obecnému využití polymerů, ať už například jako konstrukční nebo obalové materiály, dochází ke stykům těchto uhlovodíkových materiálů s fyzikálními a chemicko-fyzikálními podmínkami v reálném světě. Při selekci vhodného polymerního materiálu je třeba uvažovat s působením střídající se teploty, slunečního světla, vlhkosti a deště, s přítomností atmosférického kyslíku a ozonu, vzácně kontaktu s nečistotami, přičemž je působení většiny výše zmíněných cyklické. Z důvodu organické povahy polymerů je výsledkem při vystavení materiálu během jeho používání anebo skladování přirozeným podmínkám a dějům často nepříznivé ovlivnění vlastností polymeru, nazývané přirozené stárnutí polymerů [3,9,10].

Změny, ke kterým v polymerním materiálu a výrobců z nich v rámci přirozeného stárnutí dochází, je zpravidla možné rozpoznat i lidskými vjemy, neboť se projevují například změnou barvy (typicky se jedná o žloutnutí materiálu) a s ní spojenou ztrátou průhlednosti a lesku, časem se objevují praskliny a může dojít ke změně tvaru. Chemické pochody odehrávající se v materiálu během přirozeného stárnutí mohou vyústit odbouráním i zvětšením makromolekul

a změnami doprovodných látek (např. změkčovadla, aditiva apod.). Změny fyzikálního nebo fyzikálně-chemického charakteru se projevují změnou krystalické struktury, ztrátou nízkomolekulárních podílů (změkčovadel, stabilizátorů, degradačních produktů) jejich odpařením, vyluhováním, migrací, popřípadě i přírůstkem nízkomolekulárních podílů (vody, elektrolytů) difuzí, botnáním, osmózou, absorpcí nebo iontovou výměnou.

Přirozené stárnutí polymerů je možné rozdělit do tří kategorií dle příčiny degradace. Prvním a nejtypičtějším případem je tzv. foto-degradace, kdy degradaci materiálu způsobují fotony světelného záření, konkrétně jeho vysokoenergetická část spektra – UV oblast ohraničená vlnovými délkami přibližně 200 a 400 nm (obr. 2). Energie fotonů o takových vlnových délkách jsou shodné s vazebnými energiemi běžných chemických vazeb polymerů. Dodáním adekvátního kvanta energie dochází k narušování stability [11]. Hovoříme tedy přímo o UV degradaci. Dalšími možnostmi přirozeného stárnutí je degradace teplem, tedy termální degradace a degradace mikroorganismy nebo biologickými aditivy – biodegradace [9,12].



**Obr. 2:** Schéma spektrálního rozsah UV a viditelného světelného záření [13]

Dále je možné přirozené stárnutí definovat dle prostředí, ve kterém proces probíhá, a doby stárnutí. V případě definice z hlediska prostředí se hovoří o korozi (znehodnocování materiálu působením vnějšího prostředí) a rozeznávají se případy stárnutí v definovaném prostředí a prostředí s proměnlivými podmínkami (přímé vystavení vlivu povětrnosti). Z hlediska doby stárnutí rozlišujeme stárnutí přirozené a stárnutí urychlené, kdy se urychlení stárnutí procesu dosahuje pomocí vystavení materiálu intenzivnímu působení některého z hlavních faktorů vyvolávajících stárnutí jako je třeba UV záření ve speciálně uzpůsobených klimakomorách.

Odolnost materiálu proti přirozenému stárnutí je velmi důležitým faktorem, který determinuje životnost, v krajnějších případech dokonce použitelnost materiálu. Z tohoto důvodu je znalost této informace nezbytná pro většinu spotřebitelů [1].

### 2.2.2 Fotodegradace

Zemská atmosféra díky přítomnosti ozonu v ní filtruje sluneční světlo, které dopadá na Zemi, pohlcováním záření o kratších vlnových délkách než 290 nm. Nejvíce materiály tedy ovlivňuje záření mezi 290–400 nm, které tvoří asi 5 % z celkové sluneční radiace dopadající na povrch Země. Protože je atmosféra zároveň znečištěná prachem a kouřovými plyny, propustí

ve srovnání s neznečištěnou atmosférou zhruba 50 % záření. Intenzita dopadajícího záření pak logicky roste s nadmořskou výškou. Míra dopadající UV radiace se však liší mnohem více než dopad radiace celkové a to zejména se změnami ročních období (maximum v létě) a denní dobou.

Míra změn materiálových vlastností a hmotnostních úbytků, které v polymerním materiálu proběhnou, nezávisí na době samotné, po níž je materiál působení záření vystaven, ale především na absolutním množství dopadající sluneční energie. Proběhlé změny jsou asi 3× větší v teplém období (duben–září) než v období studeném (říjen–březen), protože množství slunečního záření v průběhu roku je rozděleno nerovnoměrně, přičemž zhruba 75% celkové sluneční energie dopadne na zemský povrch v teplém období. Z tohoto důvodu se pro charakterizaci změn polymerních povlaků během roku používá stupnice energie a ne jednoduchá časová [1,10].

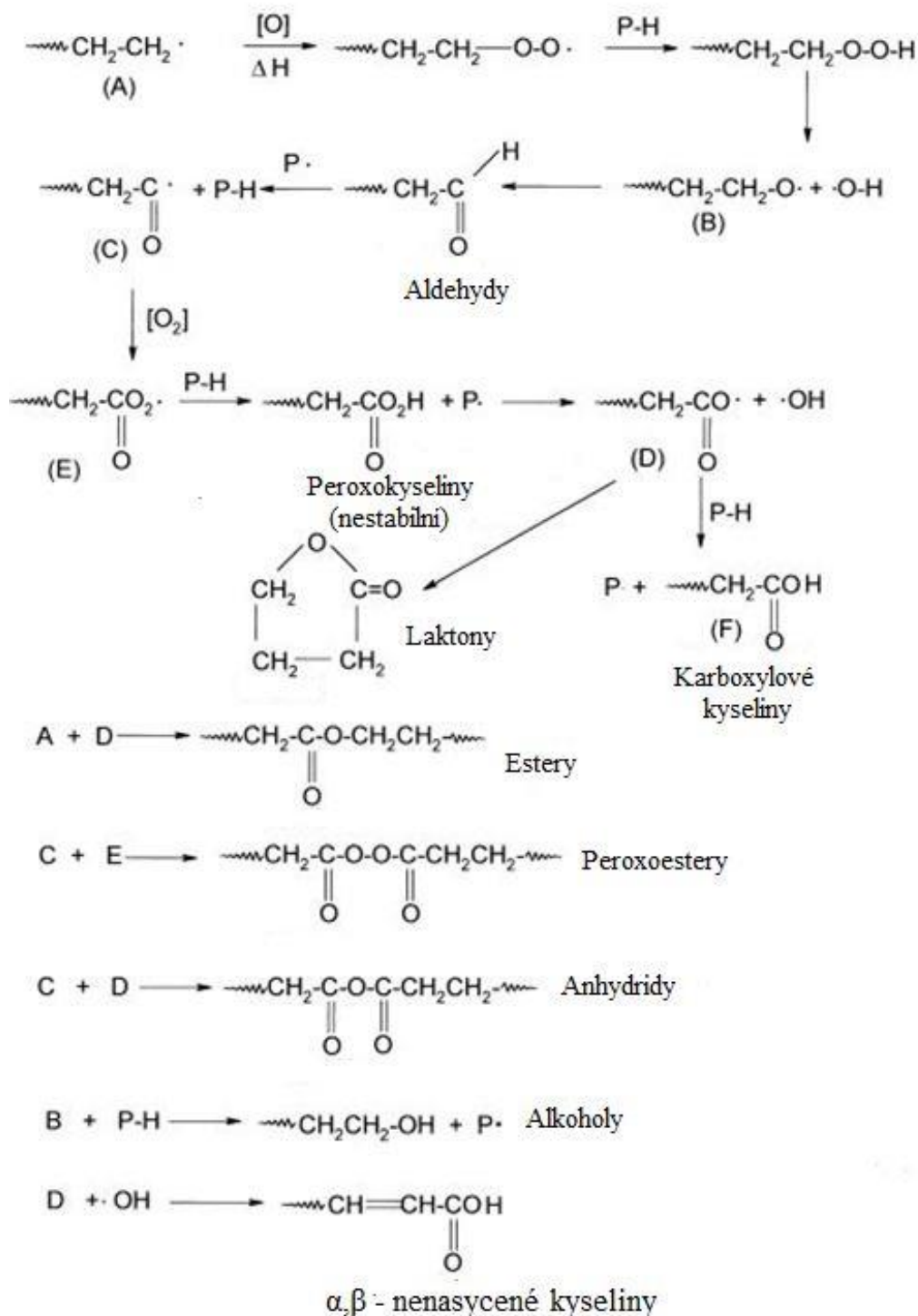
Obecně platí, že při absorpci UV záření přechází molekuly do nestabilních excitovaných stavů. Excitované molekuly se však z důvodu dosažení stabilnějšího stavu mají tendenci se přebytečnou energií zbavovat, čehož mohou dosáhnout následujícími způsoby:

1. přenesení energie při srážce na další molekulu, čímž dojde k její excitaci,
2. emitací přebytečné energie v podobě záření o delších vlnových délkách (záření o nižších energiích; může se jednat o viditelné světlo nebo tepelné infračervené záření), což projevuje se fluorescencí, fosforescencí nebo tepelnou změnou,
3. vyvoláním Ramanových vibrací elektronů, atomů nebo molekul,
4. podlehnutím molekulárnímu přesmyku a uvolněním přebytku energie ve formě tepla,
5. přetržením vazby za předpokladu, že se nemůže excitovaná molekula zbavit přebytečné energie jednou z výše uvedených možností [1].

Princip fotodegradace je relativně jednoduchý – UV záření ze slunečního svitu je absorbováno látkou a jeho poměrně vysoká energie umožní excitaci elektronu, který prakticky vytvoří nestabilní molekulu radikálu přetržením molekulových vazeb. Energie absorbovaného záření závisí na jeho vlnové délce (vlnová délka 300 nm činí 400 kJ mol<sup>-1</sup> a při 400 nm 300 kJ mol<sup>-1</sup>). Tyto energie stačí k překonání vazebné energie a štěpení většiny chemických vazeb v polymerech (energie vazby C-C je 347 kJ mol<sup>-1</sup>). Molekula radikálu iniciuje řetězovou chemickou reakci uvnitř materiálu a tím dojde k jeho fyzickému a chemickému poškození.

V přítomnosti kyslíku dochází nejprve ke tvorbě hydroperoxidů, které jsou následně v rámci jejich vysoké reaktivity odbourávány, přičemž pokaždé je tímto krokem iniciována nová chemická řetězová reakce a vznik různorodých meziproductových radikálů. V konečné fázi řetězová reakce dospěje k její terminaci, během průběhu reakce dochází k síťování a terminací ke štěpení řetězců. Zároveň dochází za přítomnosti vzdušného kyslíku i k oxidaci materiálu a vzniku různorodých stabilních i metastabilních oxidačních produktů jako jsou třeba aldehydy nebo dokonce až karboxylové kyseliny a peroxokyseliny (viz obr. 3) [1,4,10,14,15].

Určité funkční skupiny (zejména benzenová jádra, dvojná vazba, karbonyly, hydroxyly a další) silně absorbují UV záření. Satureované polymery jako je například HDPE takové skupiny neobsahují, jejich fotocitlivost však způsobují syntetické nedokonalosti – zbytky katalyzátoru, strukturální nepravidelnosti a jiné [10].

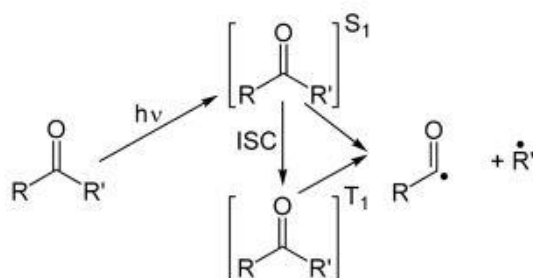


**Obr. 3:** Mechanismus popisující UV oxidační degradaci na koncích řetězců polyolefinů [15]

### 2.2.2.1 Fotodegradace vysokohustotního polyethylenu

Vysokohustotní polyetylen je nejvíce produkováný polymerní materiál na světě, což z něj činí velmi důležitý komoditní materiál. Vzhledem k časté venkovní aplikaci HDPE je materiál vystaven UV záření a jiným přirozeným faktorům. V přítomnosti UV záření a vzduchu za běžných teplotních a vlhkostních podmínek podléhá HDPE stárnutí [1].

Dochází k náhodnému štěpení řetězců, způsobující jak homolytickou, tak heterolytickou disociaci molekul. Díky tomu zároveň dále dochází k větvení a spojování řetězců. Následně dochází k fotooxidaci, projevující se přítomností degradačních produktů, konkrétně nárůstem aldehydových, ketonových a karboxylových skupin, souhrnně označovaných jako karbonyly. Vedlejším projevem je však také sekundární krystalizace materiálu projevující se uspořádáním naštěpených řetězců do menších krystalitů. Vinylové skupiny (tedy nenasyčené vazby, popřípadě konjugované systémy) mohou přes Norrishovu reakci (obr. 4) a díky přítomnosti hydroxylů formovat zejména hydroperoxydy, které jsou meziprodukty reakcí vedoucí ke vzniku radikálů.



**Obr. 4:** Příklad Norrishovy reakce typu I – fotochemické štěpení aldehydů nebo ketonů za vzniku radikálů [16]

Fotodegradace je samozřejmě nepříznivá pro materiálové vlastnosti; nečekaně důležitý vliv má však sekundární krystalizace na povrchu materiálu, která způsobí velmi rychlý přechod z houževnatého do křehkého stavu v důsledku lokální generace napětí, které způsobí vznik trhlin. Jakmile je dosažena kritická defektní koncentrace trhliny, jejich šíření zrychluje a mechanickou odezvou materiálu je pak jeho křehký lom [17].

Výše zmíněné strukturální změny se poté projeví nárůstem Youngova modulu a zvýšením tuhosti a pevnosti v tahu. Rovněž dochází ke ztrátám elasticity a deformační kapacity materiálu. Index krystalinity podléhá pouze nepatrným změnám, zároveň ale platí, že pod čím vyšší teplotou degradace probíhá, tím větší je jeho nárůst [18].

Důležitou roli ve stabilitě HDPE vůči UV degradaci zaujímají jeho fyzikální vlastnosti, konkrétně hustota, stupeň krystalinity a velikosti krystalů. Tyto vlastnosti se nepřímou úměrou zvýší při redukci molekulové hmotnosti ( $M_w$ ), neboť nižší molekulová hmotnost znamená kratší řetězce molekul, které snáze krystalizují, což se projeví nárůstem hustoty [9].

Ve studii od Rowea z roku 2010 byl rovněž prozkoumán vliv tloušťky geomembránové vrstvy z HDPE na rychlost jeho stárnutí, přičemž bylo zjištěno, že s nárůstem tloušťky vrstvy dochází k prodloužení času stárnutí [19].

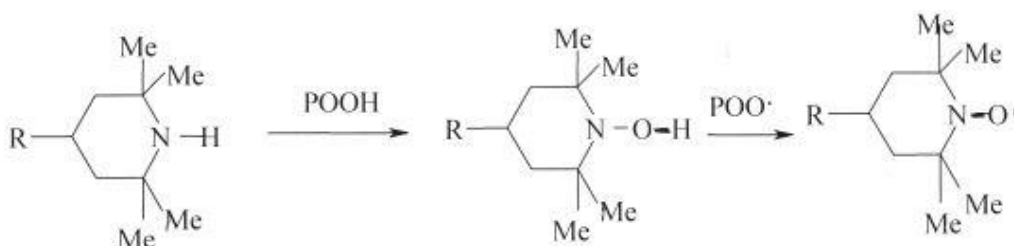
Navzdory mírnějšímu výskytu bočních větví řetězců a tím pádem méně stabilních terciálních uhlíků v makromolekulách vykazuje HDPE nižší fotostabilitu než LDPE. Tento paradox je možné vysvětlit přítomností menšího množství nečistot a cizích látek v případě průmyslové výroby LDPE. Principiálně by chemicky čistý PE neměl absorbovat UV záření nad 290 nm vzhledem k přítomnosti pouze C-C a C-H vazeb. Nicméně přítomnost chromoforů z nečistot a výrobních nedokonalostí způsobuje, že k absorpci dojít může a dochází a proto PE fotodegradaci podléhá [17].

### 2.2.3 Stabilizace vůči UV degradaci

Pro zabránění podléhání polymerního materiálu UV degračního stárnutí a s ním spojené negativní změny materiálových vlastností jsou využívány speciální aditiva běžně nazývané jako antioxidanty nebo častěji UV stabilizátory. Úkolem těchto látek je potlačení potenciálně vznikající řetězové reakce štěpení PE hned v počátku, čehož dosahují nejčastěji na základě dvou mechanismů – vychytáváním volných radikálů a rozkladem vznikajících hydroperoxidů. Obecně se využívá kombinace obou principů [12].

Typickými konkrétními příklady UV stabilizátorů jsou saze tvořené mikroskopickými částicemi uhlíku, organické fosfitové estery nebo látky ze skupiny stericky bráněných heterocyklických aminů (obr. 5) známé pod zkratkou HALS (Hindered amine light stabilizers). Výběr vhodného antioxidantu probíhá na základě teploty působení, neboť každý stabilizátor má svůj teplotní rozsah, při kterém funguje s nejvyšší efektivitou. Například fosfity působí nejlépe při vyšších teplotách, což z nich činí vhodné kandidáty pro procesní činidla. Oproti nim stabilizátory HALS disponují efektivností při mírnějších, venkovních teplotách, díky čemuž nachází využití pro dlouhodobou stabilizaci produktů [12,20,21].

Pro zlepšení stabilizace vůči působení UV je možné využít i kombinace více druhů UV stabilizátorů, například ve studii od Allena byly zkoumány synergické účinky fosfitů v kombinaci s *p*-hydroxybenzoáty pro UV stabilizaci polymerů [21].



**Obr. 5:** Mechanismus popisující UV stabilizaci polymerů pomocí HALS [21]

### 2.2.4 Termální degradace

Termální degradaci polymeru se rozumí nežádoucí ireversibilní změny užitných vlastností, ke kterým nedochází pouze při určité teplotě nebo úzkém teplotním intervalu. Jde tedy o termicky vyvolané fyzikální a chemické změny v makromolekulách, které nejsou vratné opětovnou změnou teploty. Při nízkých teplotách probíhají pomalu a se stoupající teplotou jejich rychlost narůstá, přičemž reakční rychlost je určena jejich aktivační energií. Pro definovaný polymerní materiál je možné tedy při dlouhodobém působení nižších teplot pozorovat podobné, popřípadě totožné změny jako při krátkodobé expozici vysokým teplotám. Proto je nutné při definování tepelné odolnosti polymerů např. při 150 °C uvést i, jak dlouho je možné materiál dané teplotě exponovat [1].

K termální degradaci polymerů, ke které se řadí i pyrolýza, dochází díky kumulaci tepelné energie v materiálu. V momentě, kdy se během absorpce a distribuce energie v molekulách dosáhne bodu, kdy koncentrace naakumulované energie na vazbě překoná energii disociační,



dochází analogicky jako při UV degradaci k porušení vazby, čímž dojde k nevratné chemické změně. Pyrolýza polymeru je pak zjednodušeně definována jako tepelná degradace polymeru bez přítomnosti dalších reaktantů. Termální degradace bývá zpravidla kombinací pyrolýzy a termické oxidace.

Termální degradace polymerů probíhá jedním ze tří základních mechanismů, popřípadě kombinací dvou nebo všech tří mechanismů. Prvním je náhodné štěpení polymerních vazeb za vzniku velkých makroradikálů a velmi rychlým poklesem molární hmotnosti. Během počátečních fází nejsou uvolňovány žádné monomery. Dalším je depolymerizace, odehrávající se běžně na konci řetězců s odbouráváním monomerů a velmi malým poklesem molekulových hmotností. Třetím a posledním mechanismem je odbourávání nízkomolekulárních fragmentů jiných než monomerů [5,22].

### **2.2.3.1 Termální degradace HDPE**

V případě HDPE jakožto semikrystalického termoplastu se termální degradace, respektive tepelné stárnutí, projevuje vedle chemických reakcí analogických jako při UV degradaci (štěpení vazeb, síťování ...) také fyzikálními změnami, konkrétně změnou obsahu krystalického podílu. Při teplotách vyšších než je bod tání krystalitů tedy nejde tepelné stárnutí HDPE sledovat, protože ochlazením materiálu na standardní teplotu vzniká dle podmínek chlazení různá krystalická struktura. Zvýšení krystalického podílu se nejen v případě HDPE, ale všech semikrystalických polymerů, projeví snížením tažnosti a křehnutím polymeru.

Po stránce chemické se HDPE tepelně postupně rozkládá na velké množství 1-olefinů a n-parafinů beze zbytku [1,23].

### **2.2.5 Stabilizace vůči termální degradaci**

Stabilizace polymerů proti termální degradaci lze dosáhnout dvěma způsoby, přičemž druhý popsáný je mnohem rozšířenější. Prvním je zdokonalení výroby polymeru – a to konkrétně eliminace vzniku vedlejších produktů a strukturních nedokonalostí, což bývá finančně nákladné a technologicky náročné. Druhým je stabilizace aditiv, které eliminují nebo inaktivují iniciátory degradace. K tomuto účelu se běžně používají zejména stericky bráněné fenoly [22].

Zvýšení odolnosti polymeru vůči vysokým teplotám je možné dosáhnout i nepřímou cestou, konkrétně zvýšením tepelné vodivosti, tepelné odrazivosti a vyztužením plniv. Vyšší tepelné vodivosti se dosahuje přidávkem práškových kovů nebo skelných vláken, které umožňují lepší transport tepla z polymeru do jeho okolí. Lepší tepelnou reflexi způsobí převrstvení polymeru kovovými fóliemi, jejich galvanizace anebo napařování kovů. Podstatné zlepšení tepelné odolnosti i zvýšení maximální teploty použitelnosti lze dosáhnout i použitím tepelně vysoce odolných plniv (např. silika a uhelné saze).

Dále je možné modifikovat polymerní strukturu pro dosažení dlouhodobé teplotní odolnosti a to i pro aplikace nad 150 °C. Jednou z možností je například náhrada alifatického vodíku atomem fluoru vzhledem k velmi vysoké energii vazby C-F, další představuje implementaci siloxanových vazeb do struktury a v neposlední řadě se jedná o kumulaci aromatických a heterocyklických kruhů v makromolekulách [1].

## 2.3 Metody charakterizace polymerů

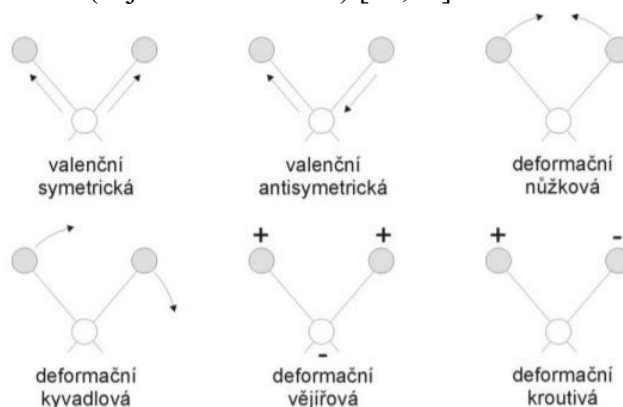
Pro zkoumání polymerních materiálů včetně jejich stárnutí je známo několik různých metod fungujících na odlišných principech, poskytující informace ohledně chemického složení a struktury materiálu, jeho chování při mechanickém namáhání nebo působení zvýšené teploty, přičemž pro vypracování této práce byly vybrány infračervená spektroskopie, tahová zkouška, diferenční srovnávací kalorimetrie, termogravimetrie a dynamicko-mechanická analýza.

### 2.3.1 Infračervená spektroskopie

Infračervená spektroskopie (IR) je instrumentální analytická spektrální metoda určena zejména pro identifikaci a určení struktury především organických látek, je možné ji však využít i pro měření látek anorganických. Metoda využívá interakci elektromagnetického záření (infračerveného světla (IČ)) se vzorkem. Velkou výhodou metody je její nedestruktivnost. Vyhodnocovat můžeme jak kvalitu, tedy složení, tak kvantitu, tedy zastoupení ve vzorku. Jako IČ je definována oblast elektromagnetického záření v rozsahu vlnových délek 0,78–1000  $\mu\text{m}$  odpovídající intervalu vlnočtů 12 800–10  $\text{cm}^{-1}$ . Běžně se infračervené záření dělí na tři oblasti: blízké, NIR (angl. near infrared), oblasti vlnových délek 0,76–5  $\mu\text{m}$  a vlnočtů 12 800–4 000  $\text{cm}^{-1}$ , střední, MIR (angl. middle infrared), oblasti vlnových délek 5–30  $\mu\text{m}$  a vlnočtů 4 000–200  $\text{cm}^{-1}$  a vzdálená FIR (angl. far infrared), oblasti vlnových délek 30–1000  $\mu\text{m}$  a vlnočtů 200–10  $\text{cm}^{-1}$ . Významná oblast pro strukturní analýzu je zejména střední oblast, zřídka pak blízká.

Pokud je infračervené záření absorbováno vzorkem, dochází ke změně vibračně rotačních stavů molekul. Podmínkou pro analýzu pomocí IR však zůstává změna dipólového momentu při absorpci fotonu. Ve výsledném spektru je pak vynesena závislost transmitance ( $T$ ) popřípadě absorpance ( $A$ ) na vlnočtu nebo vlnové délce. Důvod pro využití přepočtu na vlnočty je logaritmičnost závislosti energie na vlnové délce. Vlnočty je definován jako převrácená hodnota vlnové délky. Protože se funkční skupiny v různých látkách vyskytují ve spektru vždy v určitém charakteristickém intervalu, je možné určit strukturu zkoumaného materiálu.

Z pohledu klasické fyziky se vibracemi rozumí změny délek nebo úhlů vazeb. Rozlišujeme několik druhů vibračních pohybů. Pokud se při vibraci mění zejména délka vazby, jedná se o vibraci valenční, která se dále dělí na symetrickou a antisymetrickou (obr. 6). Za předpokladu změny vazebného úhlu se jedná o vibraci deformační, které se dále dělí na rovinné (nůžkové a kyvadlové) a mimorovinné (vějířové a kroutivé) [24,25].

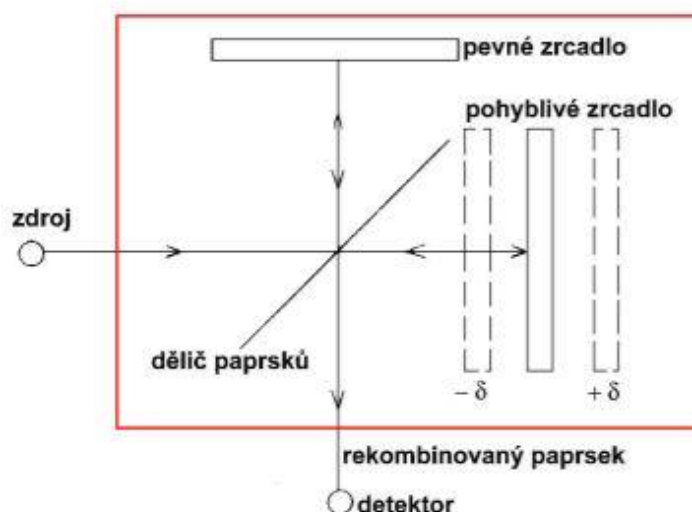


Obr. 6: Schématické rozdělení změn vibračního stavu [24]

Pro rychlejší orientaci je možné v infračerveném spektru rozlišit dvě základní oblasti. Oblast vlnočtů  $4000\text{--}1500\text{ cm}^{-1}$ , která odpovídá změnám délky chemických vazeb a je charakteristická výskytem absorpčních pásů funkčních skupin jako jsou například karbonyly, hydroxyly, metyly, aminy a další. Pásky v oblasti  $1500\text{--}400\text{ cm}^{-1}$  odpovídají změně vazebného úhlu a jsou oblastí tzv. chemického otisku palce a je tedy charakteristická pro každou molekulu. Pro identifikaci konkrétních funkčních skupin z naměřených absorpčních pásů a následné identifikaci neznámé analyzované látky jsou využívány tabulky, popřípadě knihovny spekter.

Hojně rozšířenou modifikací IČ je infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací známá pod zkratkou FTIR, která, jak název napovídá, využívá matematickou metodu Fourierovy transformace pro přeměnu získaného signálu na infračervené spektrum. Důvodem pro vznik této modifikace IR byla omezenost disperzních spektrometrů – pomalá akvizice spekter, nízká citlivost s nízkým poměrem signálu k šumu, náročné měření vzorků, které silně absorbují, a nemožnost získat dostatečné rozlišení v širších rozsazích vlnočtů.

Instrumentace FTIR spektrometru je obdobná jako u disperzních. Zdrojem záření je rovněž rozžhavená keramická tyčinka, která působí jako černé těleso a emituje IČ. Jako detektor je nejběžněji používaný pyroelektrický detektor DTGS (deuterovaný triglycinsulfát) nebo citlivější MCT (tellurid mědi a kadmia) chlazený kapalným dusíkem pro dražší přístroje. Pyroelektrické detektory pracují na principu změny vlastností dielektrika a tím pádem kapacity kondenzátoru vlivem dopadajícího IČ na detektor. Důležitým prvkem navíc je Michelsonův interferometr (obr. 7), který se skládá ze dvou zrcadel, statického a posuvného, a děliče paprsků. Dělič paprsků rozděluje přicházející záření na dvě půlky, jedna se nezměněná odráží od statického zrcadla zpět do děliče, druhá prochází po dopadu na posuvné zrcadlo dle jeho polohy změnou fáze a při opětovném setkání se v děliči paprsků se buď odečítá, nebo přičítá k původnímu záření a tak dochází k interferenci záření po interakci se zářením, které z interferometru dopadá na vzorek. Signál dopadající na detektor vykreslí interferogram, který je Fourierovou transformací přepočtený pro záření na spektrum.



**Obr. 7:** Schéma FTIR spektrometru s Michelsonovým interferometrem [24]

Měření probíhá buď v módu na průchod, tedy přes celou tloušťkou vzorku (mód MIR) anebo na jednonásobný či vícenásobný úplný odraz záření mezi krystalem a vzorkem (ATR). Při ATR

módu je důležitý těsný kontakt mezi vzorkem a krystalem, čehož se dosáhne přimáčknutím vzorku speciálním nástavcem. Záření proniká 0,5–5 μm pod povrch vzorku, přičemž platí, že čím kratší vlnová délka IČ záření, tím menšího průniku pod povrch materiálu je dosaženo. Krystaly používané pro ATR techniku jsou vyráběné zejména z diamantu, dále z germania nebo selenidu zinečnatého [24,25,26,27].

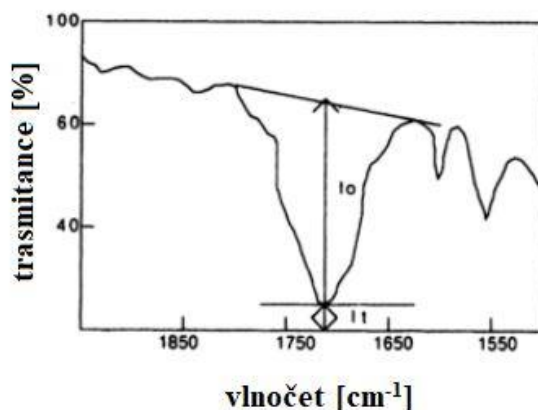
### 2.3.1.1 Karbonylový index

Karbonylové, esterové a hydroxylové skupiny je možné jednoduše detekovat s využitím infračervené spektroskopie přítomností absorpčních pásů v oblasti vlnočtů kolem 1700 cm<sup>-1</sup> (karbonyly), 1300 cm<sup>-1</sup> (estery) a 3400 cm<sup>-1</sup> (hydroxyly). Pro vyhodnocení míry degradace na základě nárůstu četnosti těchto skupin v materiálu byl zaveden karbonylový index.

Existují dva základní způsoby vyhodnocení těchto pásů a tedy karbonylového indexu na základě konkrétního typu spektrometru přímo transmittance nebo absorbance. V případě měření transmittance se porovnávají hodnoty intenzit  $I_t$  a  $I_0$  zvoleného pásu v závislosti na tloušťce vzorku (viz rovnice 1 a obr. 8):

$$\text{Karbonylový index} = \frac{\log_{10}\left(\frac{I_0}{I_t}\right)}{D} \times 100 \quad (1)$$

kde  $I_t$  je intenzita transmittance měřeného vzorku,  $I_0$  je intenzita transmittance pozadí neboli základní linie, logaritmus  $I_0/I_t$  je absorbance a  $D$  je tloušťka vzorku v mikrometrech.

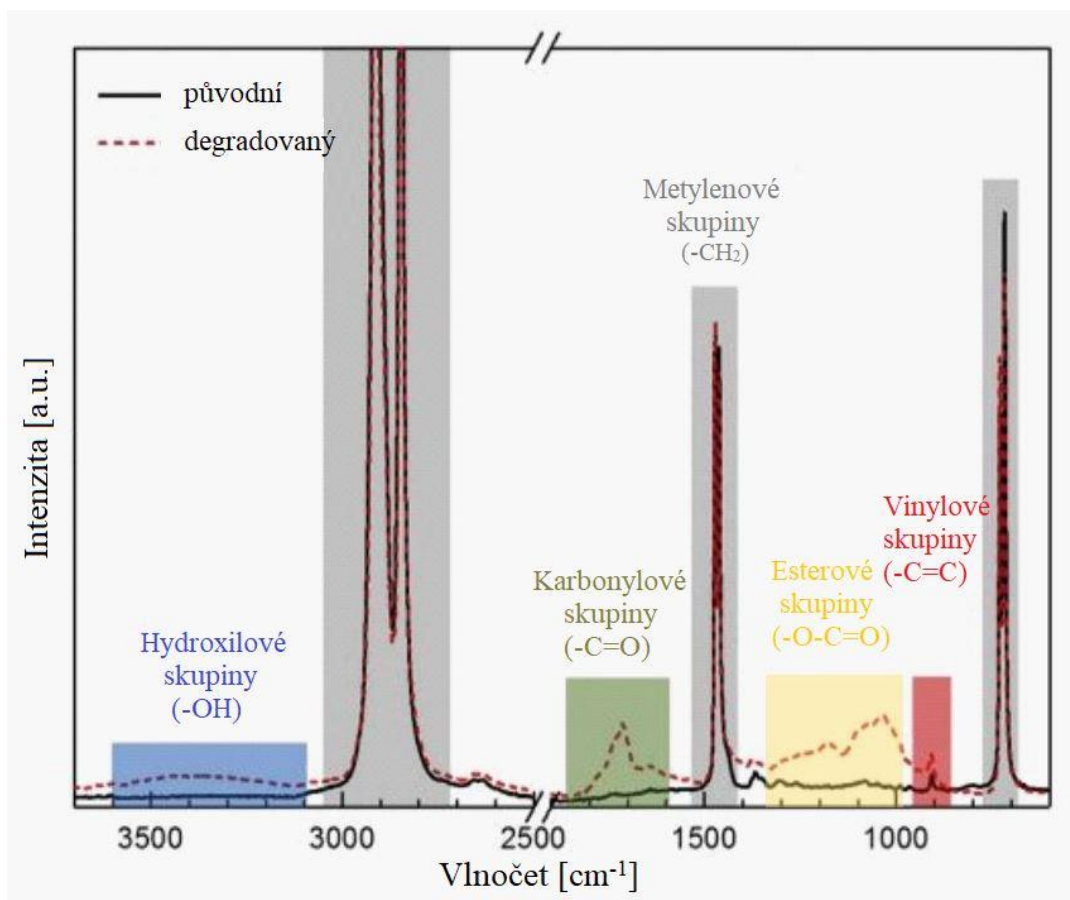


**Obr. 8:** Odečet intenzity transmittance IČ pro vyhodnocení karbonylového indexu [22].

Alternativní metodou je pak porovnávání absorbancí pásu odpovídajícího karbonylu, esteru nebo hydroxyly s pásem, který zůstává v průběhu degradace při měření nezměněný (rovnice 2). Ve studii UV degradace HDPE od Fairbrothera [17] byl například pro účely normalizace využit stabilní pás CH<sub>2</sub> skupiny při vlnočtu 1472 cm<sup>-1</sup>. Obecně platí, že čím drastičtějšími podmínkami je materiál vystaven (vyšší teploty, intenzita UV záření, povětrnostní podmínky ..), tím vyšší je hodnota karbonylového indexu, což koresponduje s vyšší mírou degradace materiálu [17,22].

$$\text{Karbonylový index} = \frac{I \text{ absorbance při vlnočtu } 1710 \text{ cm}^{-1}}{I \text{ absorbance při vlnočtu } 1472 \text{ cm}^{-1}} \quad (2)$$

V konkrétním případě sledování degradace PE je možné v IČ spektru (obr. 9) pozorovat dále tři oblasti pásů metylenových skupin (vlnočty kolem  $725\text{ cm}^{-1}$ ,  $1472\text{ cm}^{-1}$  a  $2815\text{ cm}^{-1}$ ) a pás odpovídající vinylu ( $910\text{ cm}^{-1}$ ).

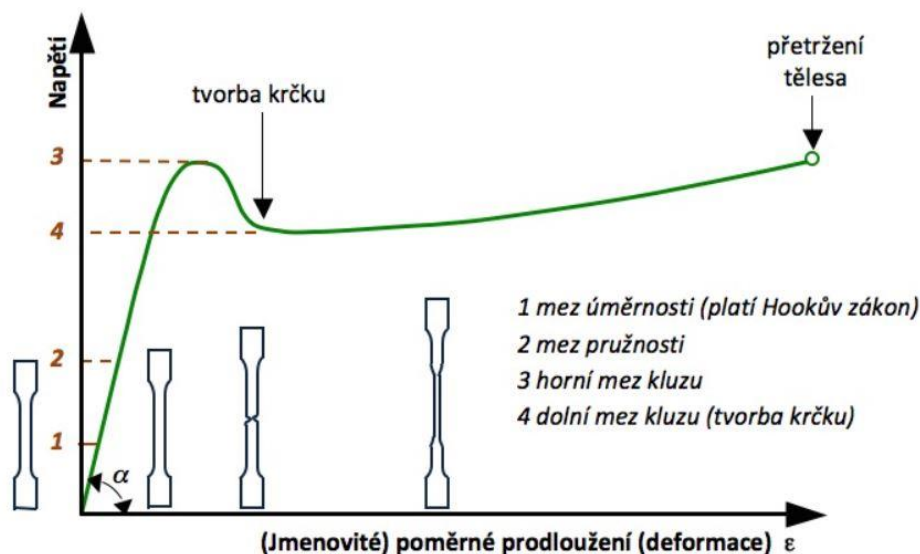


**Obr. 9:** Příklad FTIR spektra degradovaného a nedegradovaného PE se zvýrazněním pásů charakteristických funkčních skupin [17].

### 2.3.2 Tahová zkouška

Tahová zkouška je jednou z metod materiálové deformační zkoušky. Vzhledem k hojnému využívání polymerů jako konstrukčního materiálu, podléhají tyto materiály v praxi působení různě orientovaným silám, jejichž důsledkem je deformace až porušení. Vliv působení těchto sil je pro posouzení kvality např. z hlediska nositele napětí simulovaný při statickém a dynamickém namáhání. Ze statistických zkoušek je nejběžněji zastoupena tahová zkouška, která umožňuje vyhodnotit (stanovit) pevnost materiálu, respektive tělesa z materiálu připraveného, ale také modul a tažnost. Tělesa mají tvar psí kosti, označují se jako dogbony a jejich rozměry jsou normované. Tělesa jsou při zkoušce umístěny napevno do čelistí trhacího stroje a je na ně aplikována síla v protichůdném směru až do jeho přetržení, popřípadě protažení do definované vzdálenosti. Aplikovaná síla je snímána pomocí siloměrů. Výstupem z měření tahové zkoušky jsou tahové křivky (obr. 10), které vykreslují závislost napětí na deformaci [28]. Napětí na tělese,  $\sigma$ , je vypočteno jako poměr síly  $F$  [N] působící na těleso o průřezu  $S_0$  [mm<sup>2</sup>] (rovnice 3):

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \text{ [MPa]} \quad (3)$$



**Obr. 10:** Tahová křivka semikrystalického termoplastu (např. HDPE) se znázorněním vzniku krčku a jeho dloužení v testovaném tělese [2]

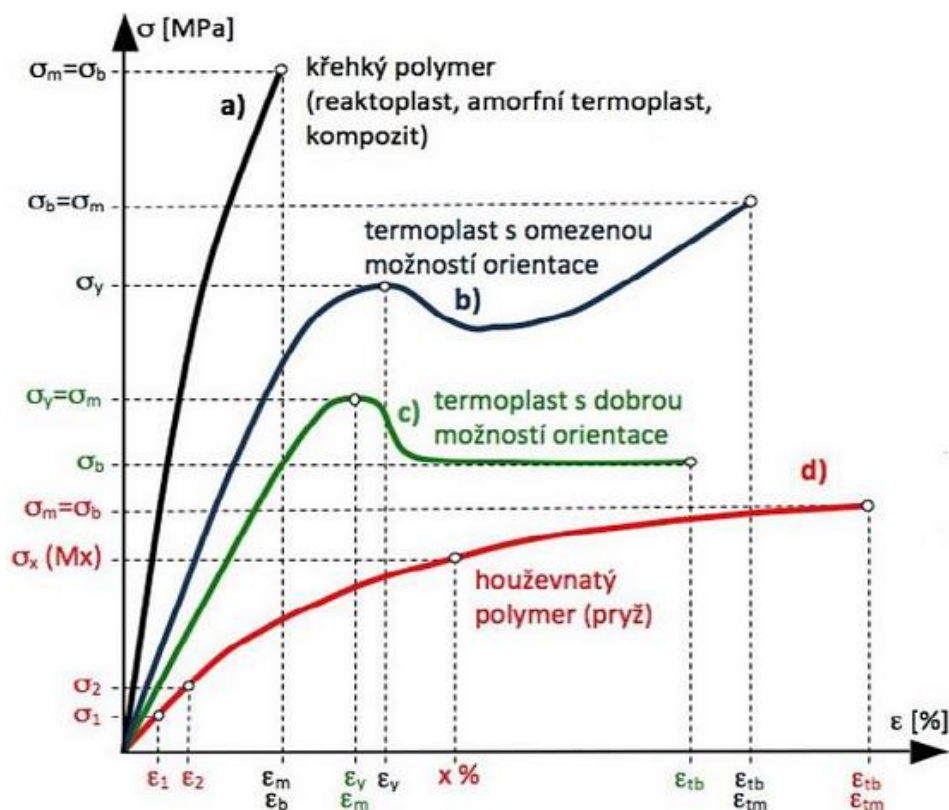
Z lineární závislosti těchto křivek, kde je deformace přímo úměrná napětí materiálu, lze (dle normy ČSN ISO 527 z oblasti deformace 0,05–0,25 %) pak určit Youngův modul  $E$  (modul pružnosti), který odpovídá směrnici, lineární závislosti ( $\alpha$ , obr. 10) a je definován dle rovnice 4 jako poměr napětí  $\sigma$  [MPa] na tělese k relativnímu protažení tělesa:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \text{ [MPa]} \quad (4)$$

Vyšší hodnota  $E$  indikuje zároveň jeho vyšší tuhost a pevnost.

Důležitými materiálovými parametry hodnocenými z tahových křivek jsou mez pevnosti ( $\sigma_m$ ), napětí na mezi kluzu ( $\sigma_y$ ), a napětí při přetržení ( $\sigma_b$ ). Mez pevnosti definuje maximální napětí v tahu, což odpovídá maximální aplikované síle při testu. Hodnota  $\sigma_m$  nemusí vždy odpovídat napětí v přerušení tělesa. Za laboratorní teploty se pro polymerní materiály nachází mezi 15–100 MPa, v případě jejich vyztužení (kompozity) až do 170 MPa. V případě elastomerů je její hodnota pouze v rozpětí 7–28 MPa [2]. Napětí na mezi kluzu určuje napětí vzniku plastické neboli trvalé deformace. Vyznačuje se počátkem tvorby krčku prodlužujícím se se zvyšujícím se napětím. Napětí při přetržení jak z pojmenování vyplývá, je napětí, při kterém dojde k přetržení zkušební tělesa. Pro křehké polymery bývá shodné s napětím na mezi pevnosti (obr. 11). Dále můžeme z tahových křivek vyhodnotit tažnost ( $\varepsilon$ ) nebo houževnatost. Houževnatost se určí z integrálu plochy pod křivkou.





Obr. 11: Charakteristické tahové křivky pro různé typy polymerních materiálů [2]

Deformační křivku zkoušeného materiálu výrazně ovlivňuje rychlost deformace tělesa. Při rychlejší deformaci totiž nemá materiál tolik času zareagovat na působící napětí a to se projeví zvýšením meze pevnosti a snížením tažnosti. Zvýšení pevnosti v tahu je pak úměrné logaritmu rychlosti deformace. Rychlosti testování polymerů se dle normy ČSN ISO 527-3 pohybují v rozpětí hodnot 1–500 mm/min v závislosti na typu materiálu a velikosti tělesa. Na výslednou podobu tahové křivky má také teplota měření. Se zvyšující se teplotou testovaného polymerního materiálu přechází materiál z tuhého a tvrdého stavu do kaučukovitého, což se vyznačuje vysokou tažností a menším modulem [2,28,29,30].

### 2.3.3 Diferenční kompenzační kalorimetrie

Diferenční kompenzační kalorimetrie (DSC), respektive diferenční srovnávací kalorimetrie, je experimentální metoda termické analýzy, již jsou zkoumány tepelné jevy fyzikálních, popřípadě chemických dějů, které probíhají v analyzovaném materiálu. Mezi její výhody patří velmi nízká spotřeba vzorku (jednotky až desítky miligramů), přesnost měření a možnost analýzy pevných i kapalných látek v širokém teplotním rozmezí. Princip metody je následující – do jedné části komory je umístěna hliníková pánvička se vzorkem a v druhé části se nachází prázdná hliníková pánvička o podobné hmotnosti, sloužící jako reference. Obě části jsou rovnoměrně vyhřívány. V případě, že ve vzorku proběhne libovolná fyzikální nebo chemická přeměna, dojde ke spotřebě nebo uvolnění tepla. Dle tepelného zabarvení se děje dělí na endotermické – teplo se spotřebovává (např. tání, var, sublimace, fázové přechody jako třeba skelný přechod ..) a exotermické – teplo se uvolňuje (např. krystalizace, vytvrzování nebo oxidace). Energetické změny ve formě spotřebování nebo uvolnění tepla vzorkem se pak projeví v termodynamické rovnováze mezi vzorkem a referencí. Měření je tepelný tok během

ohřevu nebo chlazení, který je pak vynášen na osu y v závislosti na teplotě a čase ve výstupu z měření tzv. DSC křivce. Exotermní děje jsou (zpravidla, záleží však na nastavení operátora) v DSC křivce zaznamenány píky orientovanými nad základní linii, endotermní pak píky nacházející se pod základní linií.

Z naměřených dat je možné vyhodnotit teplotu tání ( $T_m$ ), krystalizace ( $T_c$ ), skelného přechodu ( $T_g$ ), míru krystalizace neboli stupeň krystalinity. Z posunu charakteristických hodnot těchto jevů v DSC křivce je možné studovat fyzikální a chemickou degradaci polymeru. V neposlední řadě je možné zjistit efektivitu nukleačních činidel nebo plastifikátorů, identifikovat polymerní směsi nebo sledovat vliv absorbované vody amorfni částí semikrystalického polymeru.

Pro měření je vzorek umístěn do tzv. pánvičky, která může být vyrobena z různých materiálů. Selekce materiálu pánvičky probíhá na základě požadavku míry teplotního ohřevu. Standartní ohřevy pro analýzu polymerních materiálů probíhají do 600 °C, přičemž jako nosič se zde využívá hliníková pánvička. Důležitou součástí analýzy je kalibrace zařízení pro teplotní a entalpické změny, pro něž se využívá certifikovaných materiálů nebo referenčních standardů s přesně definovanými teplotami a skupenskými teplotami tání. Pro kalibrace  $T_m$  a změny entalpie se obvykle využívá indium, cín nebo zinek. Tepelný tok je kalibrován díky známé tepelné kapacitě  $C_p$  v širokém rozmezí teplot na safír.

Měření probíhá v dusíkové či argonové (inertní) atmosféře, protože jsou nežádoucí reakce atmosféry s pánvičkou nebo vnitřní celou přístroje. Modifikací DSC je pak stanovení tepelného a časového indexu oxidace (OIT), kde měření probíhá v atmosféře oxidativní (kyslík, vzduch). Určuje se čas a teplotu počátku chemické degradace materiálu oxidací. OIT nachází využití především pro určování tepelné stability polymerů a jejich stárnutí, s čímž souvisí i potřeba stabilizátoru.

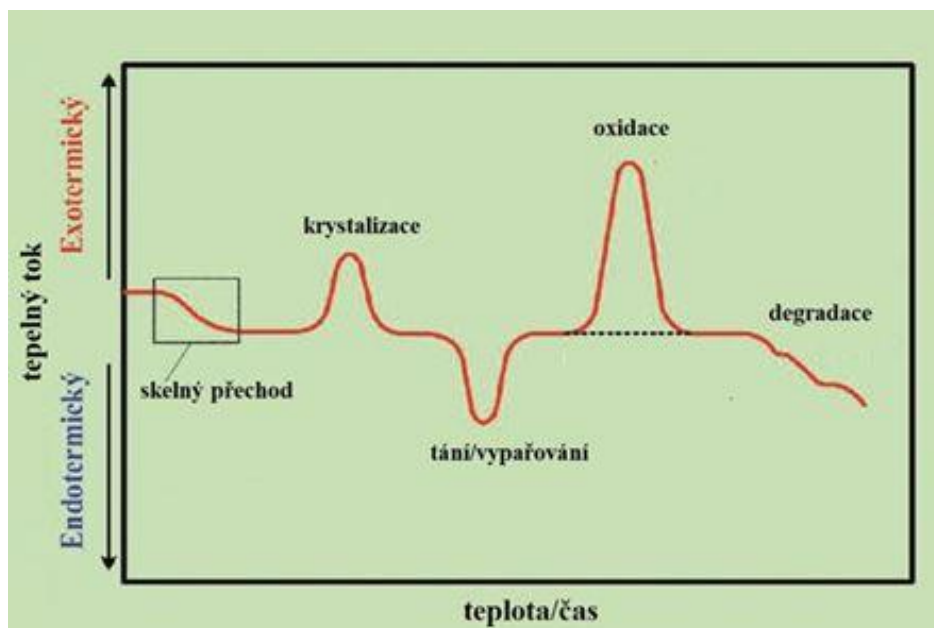
Podmínky teplotního ohřevu pro analýzy polymerů (tab. 7) jsou definované začátkem ohřevu vzorku alespoň 50 °C pod předpokládanou změnou entalpie (sledovaným tepelným jevem) a ukončení ohřevu materiálu 30–50 °C nad dokončenou entalpickou přeměnou z důvodu vyhodnocení odchylek od základní čáry [30].

**Tab. 3:** Obecné podmínky měření pro analýzu polymer metodou DSC [30]

<b>Počáteční (pod) a koncová teplota (nad) [°C]</b>		
start	$T_g$	tání, krystalizace
50 °C pod	50 °C nad	30 °C nad
<b>Rychlost ohřevu [°C/min]</b>		
	$T_g$	tání, krystalizace
	20	10
<b>Hmotnost vzorku [mg]</b>		
$C_p$	$T_g$	tání, krystalizace
20–40	10–20	1–10

Na obr. 12 jsou na DSC křivce zaznamenány typické odchylky od základní čáry během entalpických přeměn. Zaznamenán je i projev degradace, ke které by však v kalorimetru docházet nemělo [30].





**Obr. 12:** Charakteristické entalpické jevy testovaných polymerů na DSC křivce během jejich ohřevu v kalorimetru [31]

Jednou ze základních vlastností polymerů, na základě které je možné je jednoduše definovat a identifikovat, je termodynamický přechod materiálu ze skelného do kaučukového stavu, nazývaný skelným přechodem. Teplota, která přechod charakterizuje je  $T_g$ . Materiál pod  $T_g$  je pevný, křehký a má vysoký  $E$ . Po dosažení  $T_g$  má polymer už dostatečnou energii, která způsobí větší pohyblivost segmentů makromolekulárních řetězců, snížení intermolekulárních sil a tím rotaci a translaci molekul. Materiál přechází do kaučukového stavu, měkne, houževnatí a rapidně poklesne  $E$ . Hodnota  $T_g$  je stanovována s přesností na 1 °C.

Pro semikrystalické polymery je rovněž velmi důležitý přechod látky ze stavu pevného krystalického do stavu kapalného amorfního. Přechod se nazývá tání a je definovaný teplotou tání,  $T_m$ . Hodnota  $T_m$  závisí jak na molekulární struktuře, tak na tloušťce lamel. Tenké lamely způsobují posun  $T_m$  k nižším hodnotám. Na základě tvaru píků tání v DSC křivce je tudíž možné posuzovat dokonalost krystalů a distribuci velikosti tloušťky lamel.

Opačným dějem k tání polymeru, tedy přechodem z kapalného amorfního stavu do pevného krystalického, se rozumí krystalizace definovaná teplotou krystalizace,  $T_c$ . Kvalitu krystalizace, tedy velikost, tvar a poměr krystalické fáze vůči fázi amorfní silně ovlivňuje rychlost chlazení, přičemž čím pomalejší je chlazení, tím více času mají makromolekulární řetězce pro uspořádání, a dochází tak ke vzniku více a větších krystalů. Poměr krystalické a amorfní fáze je determinován jako stupeň krystalinity,  $w_c$ , který je možné vyhodnotit ze změny entalpie píku tání a porovnáním s tabelovanými hodnotami dle následující rovnice:

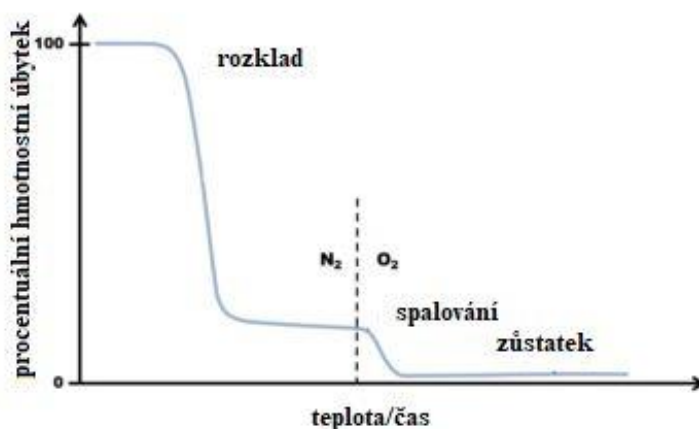
$$w_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100, \quad (5)$$

kde  $\Delta H_m^0$  je teplo tání 100 % krystalického polymeru,  $\Delta H_m$  teplo tání polymeru vyhodnocené z měření metodou DSC a  $w_c$  je stupeň krystalizace.

Z hlediska instrumentace se měření metodou DSC provádí ve dvou základních typech porovnávacích kalorimetrů: DSC s kompenzací výkonu a DSC s kompenzací tepelného toku. V prvním případě se vyrovnává teplotní rozdíl mezi vzorkem a referencí změnou příkonu (elektrického proudu), aby výsledný rozdíl v teplotách mezi nimi byl vždy nulový, a je měřen rozdíl příkonu nutný pro vyrovnání teplot. V tomto typu kalorimetru se vzorek i reference nachází každý ve své cele. Druhá varianta využívá měření rozdílu teplot vzorku a reference nacházejících se v jedné cele, který je zaznamenáván v přímé úměře jako tepelný tok vypočítaný z rozdílu teplot ve směru od nebo ke vzorku [32,33,34].

### 2.3.4 Termogravimetrie

Termogravimetrická analýza neboli termogravimetrie (TGA) je další z metod patřící mezi termické analýzy. Princip metody je velmi jednoduchý – vzorek je umístěn na misku velmi přesných vah a podroben teplotnímu testu, přičemž je sledována hmotnostní změna, zpravidla úbytek. Běžně je sledována hmotnostní odezva analyzovaného materiálu v závislosti na teplotě nebo čase za konstantního ohřevu (tzv. dynamické měření), je však možné testovat i teplotní stabilitu vzorku při zvolené konstantní teplotě (izotermické měření) a využívá se i nelineárních teplotních programů dle požadavků na analýzu. Výstupem z měření je tedy závislost změny hmotnosti na teplotě – TGA křivka (obr. 13).

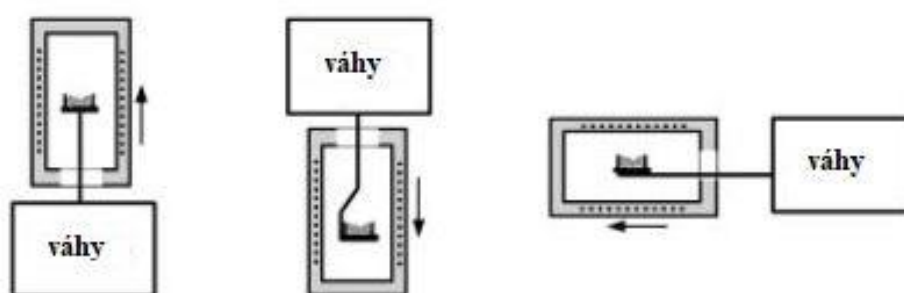


**Obr. 13:** Příklad typické TGA křivky se záznamem tepelného rozkladu v inertní ( $N_2$ ) atmosféře a jeho následné oxidace v oxidační atmosféře [35]

V oblasti testování polymerních materiálů se metoda TGA využívá pro stanovení přítomnosti nízkomolekulárních těkavých látek (vlhkost, zbytky rozpouštědla, přítomnost plastifikátorů, popřípadě pozůstatky monomerů atd.). V konečné fázi měření po téměř kompletním termickém rozkladu vzorku lze zjistit přítomnost plniva (mikrosilika, vápenec, saze, kaolín) nebo výztuže (skelná vlákna). Z časových a teplotních posunů úbytků hmotnosti v TGA křivce lze dokonce stanovovat kinetiku a stárnutí polymerů. Z TGA křivky je možné dále vyčíst, zda se jedná o jednostupňový nebo vícešupňový termický rozklad a v kombinaci s konkrétní teplotou, popřípadě časem, při které hmotnostní úbytek nastává, a jejího rozmezí můžeme dále

specifikovat analyt [30]. Pro zvýšení přesnosti odečtu konkrétní teploty nebo času hmotnostního úbytku se využívá první derivace TGA křivky dle  $x$ , tedy podle teploty nebo času.

Výraznou roli hraje druh použité atmosféry, která může být reaktivní oxidativní anebo inertní, popřípadě je možné přepínat mezi nimi v průběhu měření. Pro měření je malé množství vzorku, řádově jednotky až desítky miligramů, umístěno na nosič vzorku, který je analogicky jako pro DSC nazýván pánvičkou. Materiál pánvičky je běžně hliník (ohřevy do 600 °C), pro vyšší ohřevy pak keramika nebo platina. Z hlediska uspořádání mikrovah a nosiče vzorku existují tři možnosti – vzorek se nachází zavěšený pod mikrovahami, mikrováhy se nachází pod vzorkem anebo se vzorek nachází horizontálně na ramínku vedle mikrovah (obr. 14), přičemž poslední zmíněná možnost je využívána nejčastěji. Mikrováhy jsou vždy umístěny mimo tepelnou píčku, aby nedošlo k jejich poškození žářem [36,37].



**Obr. 14:** Schématické zobrazení umístění vzorku a mikrovah pro metodu TGA [36]

### 2.3.5 Dynamicko-mechanická analýza

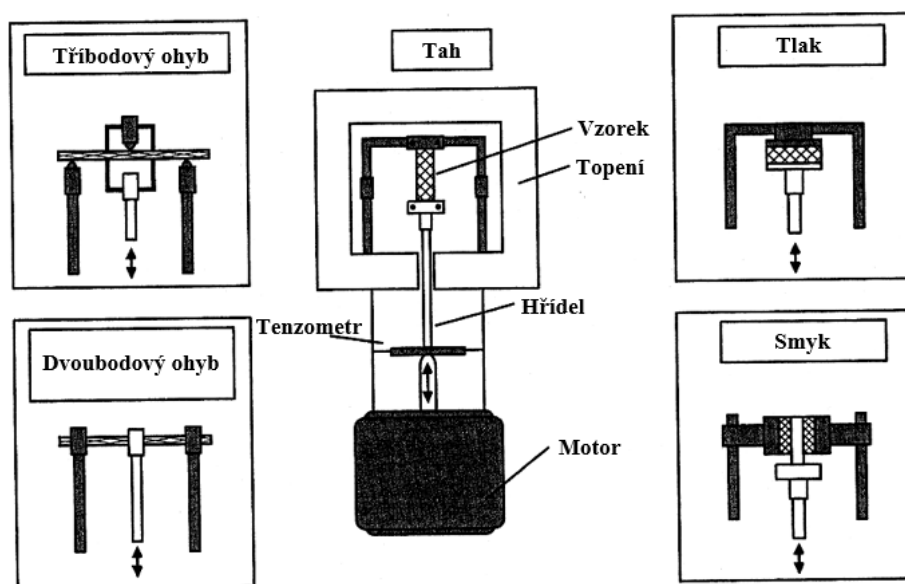
Dynamicko-mechanická analýza (DMA) je materiálová zkouška patřící do skupiny termických a mechanických metod a je významná pro studium polymerů. Jedná se např. o nejcitlivější metodu pro stanovení  $T_g$ . Zjednodušeně popsáno, funguje DMA na principu aplikace oscilačního napětí nebo deformace na analyzovaný vzorek a sledování jeho deformační nebo silové odezvy. Vzorky mohou být v pevném i kapalném stavu, přičemž pro kapalně vzorky jsou DMA měření nazývána jako reologická na základě reologie jakožto vědního oboru mechaniky zabývající se tokovými vlastnostmi látky [38].

Deformační odezva polymerů na aplikované napětí je viskoelastická z důvodu, že polymerní materiály jsou tvořeny z různě dlouhých řetězců makromolekul, které zaujímají široké množství odlišných konformací, nevyskytuje se materiál čistě buď ve formě plně uspořádaného Hookovského pevného systému (s elastickou deformací), ani ve formě klasické Newtonovy kapaliny (s viskózní deformací), ale v obou současně. Proto je deformační odezva z části elastická a z části viskózní, tudíž viskoelastická. Ta je zachycena ve dvou komponentách modulu – elastický nebo také konzervativní, který představuje reálnou část (značen  $G'$  pro smykové namáhání nebo  $E'$  pro tahové a ohybové namáhání) a viskózní (ztrátový), který reprezentuje část imaginární ( $G''$  nebo  $E''$ ). Tzv. komplexní modul pak definuje celkovou odezvu materiálu a jedná se o součet modulu viskózního a elastického (rovnice 6) [39,40]:

$$E * \delta = E' + E'' \quad (6)$$

Za předpokladu měření čistě elastického materiálu se sinusoida deformace i napětí budou nacházet ve fázi, při měření ideální kapaliny dojde k posunu o  $90^\circ$ . V případě měření viskoelastického polymerního materiálu se hodnota deformační odezvy tedy bude nacházet mezi  $0$  a  $90^\circ$ . Mírou rozdílu je tzv. fázový úhel ( $\tan \delta$ ); jedná se o podíl mezi viskózní a elastickou složkou.

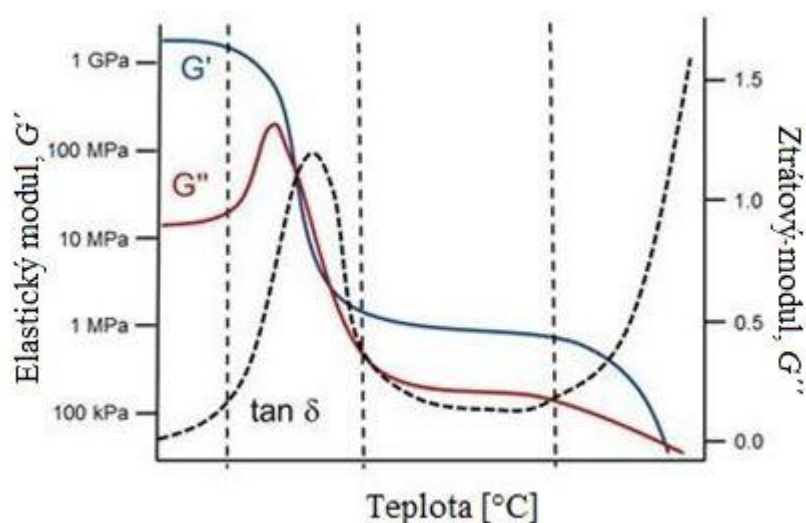
Dynamicko-mechanický analyzátor je z hlediska instrumentace poměrně jednoduché zařízení – přístroj sestává ze dvou vyvážených rovnoběžných ramen uložených na speciálních torzních pružinách, mezi které je umisťován napevno vzorek. Vzorek upevněný mezi rameny spolu tvoří rezonanční systém závislý na modulu a geometrii vzorku. Dle vybrané geometrie je možné rozdělit přístroje pro namáhání v krutu, ohybu, tlaku, tahu a smyku (obr. 15). Tvar vzorku musí být přizpůsoben svorkám zvolené upínací geometrie.



**Obr. 15:** Upínání vzorků v odlišných měřících geometriích při analýze metodou DMA [30]

Měření probíhá v temperovaném prostředí pícky s možností širokého tepelného rozpětí ( $-150^\circ\text{C}$  až  $500^\circ\text{C}$ ) dle typu přístroje. Stupňovitý ohřev se provádí s krokem  $5^\circ\text{C}$  a  $3,5\text{min}$  temperací na dané teplotě v rámci dokonalého prohřátí vzorku, kontinuální ohřev probíhá o rychlosti běžně  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Protože metoda není určena ke zkoumání fázových přechodů prvního druhu, nedochází k ohřevům vysoko nad  $T_g$  a v žádném případě k roztavení vzorku. Běžná měřicí frekvence aplikovaného oscilačního napětí činí  $1\text{ Hz}$ . Výstupem z měření je tzv. DMA křivka (obr. 16), která je vykreslena závislostí  $E'$ ,  $E''$  a  $\tan \delta$  na teplotě nebo času. Ke kalibraci přístroje jsou využívány kovové materiály; kalibrace probíhá na teplotu a sílu.

Z maxima  $E''$  je možné stanovit  $T_g$ , ze změny  $E'$  a  $\tan \delta$  lze studovat stárnutí materiálu, mechanické ztráty, tečení a jiné [30,38].



Obr. 16: Příklad typické DMA křivky [41]

### 2.3.6 Metody při zkoumání stárnutí polyethylenu

Existuje mnoho studií dokazujících užitečnost využití metod instrumentální analýzy při zkoumání přirozeného stárnutí polymerů. Například ve studii od Gulmina z roku 2006 bylo popsáno využití FTIR v módu ATR pro charakterizaci stárnutého zesíťovaného LDPE (XLPE). Použitý polymer s  $M_w = 135\,000$  a hustotou  $0,921\text{ g cm}^{-3}$  byl rozemlet na prášek a z něj byly vytaveny v hliníkových formách disky o průměru 11 cm. Urychlené stárnutí proběhlo ve dvou odlišných klimatických komorách. V první komoře za podmínek ozáření  $0,35 \pm 0,03\text{ W m}^{-2}$  (UV A 340 nm) při  $63 \pm 5\text{ °C}$ , relativní vlhkosti  $60 \pm 5\%$  (primární 102min cyklus) a s rozprašováním deionizované vody při  $50 \pm 5\text{ °C}$  a relativní vlhkosti  $80 \pm 5\%$  (sekundární 18min cyklus). Vzorokly byly exponovány po dobu 200, 400, 800 a 1600 h. V druhé komoře za podmínek ozáření  $0,60\text{ W m}^{-2}$  (UV B 313 nm) při  $60\text{ °C}$  po 8 h a s rozprašováním deionizované vody při  $50\text{ °C}$  po 4 h. Zde byly vzorky exponovány po kratší čas, konkrétně 100, 200, 400 a 800 h. Hlavními degradačními produkty byly ketony, následované estery a  $\gamma$ -laktony. Při použití světelného zdroje s kratší vlnovou délkou byla zjištěna navzdory kratším expozičním časům a mírnějším teplotním podmínkám dvojnásobná přítomnost karbonylových skupin oproti urychlenému stárnutí s využitím světla o delší vlnové délce v první klimatické komoře [42].

Metodou FTIR podpořenou DSC pak byly analyzovány strukturální změny a mechanické vlastnosti HDPE vystaveného náročným podmínkám zejména nízkých teplot kanadské zimy ve studii od Pagese [43] již v roce 1995. Testovaným materiálem byl HDPE o hustotě  $0,960\text{ g cm}^{-3}$  a indexu toku taveniny (MFI)  $1,35\text{ g/min}$ . Vzorokly byly přirozeným podmínkám vystaveny po dobu 0, 15, 30, 60 a 90 dnů. Důležitým zjištěním vyplývajících z měření oběma metodami byla zejména výrazná ztráta krystalického podílu v materiálu. Literatura uvádí, že pro tenké filmy lze porovnávat intenzity pásu na vlnočtu  $1303\text{ cm}^{-1}$  odpovídajícímu amorfní fázi PE. Nicméně tato technika může být aplikována právě pouze na tenké filmy. Tudíž byly vybrány pro

porovnání pásy 1474 a 730  $\text{cm}^{-1}$  (krystalická fáze) a 1464 a 720  $\text{cm}^{-1}$  (amorfní fáze). Zejména z pozorování intenzit pásů 1474/1464  $\text{cm}^{-1}$  byl patrný pokles krystalické fáze v korelaci s dobou expozice. Tyto výsledky byly podepřeny závěry z měření entalpie tání, tudíž krystalinity, metodou DSC, klesající s dobou vystavení materiálu povětrnostním vlivům z 221,4 J/g na 210,7 J/g. Pokles krystalinity po 90denní expozici činil zhruba 3 % (dle DSC), z čehož pak dále vyplynulo snížení odolnosti v rázu na méně než polovinu. Pevnost v tahu a Youngův modul však zůstaly prakticky nezměněny.

Studie od Coelho [44] předkládá využití kombinace metod DSC a TGA pro studium katalytické degradace HDPE a LDPE. Testované PE byly neadované s  $M_w = 290\,000$  (HDPE) a 376 000 (LDPE). Katalyzátorem degradace byl zvolen přechodný kov (V, Zr, Ni) na zeolitovém nosiči, které jsou běžně používány právě při průmyslové výrobě obou materiálů polymerizací etylenu. V případě obou metod byl využit ohřev do 600 °C s krokem 10 °C/min. Na základě vyhodnocení endotermních píků tepelného toku při tání polymeru a teploty jeho rozkladu bylo zjištěno, že přídavek katalyzátoru nijak významně neovlivňuje proces tání, nicméně rozklad polymeru posouvá výrazně k nižším teplotám oproti teplotám rozkladu čistého materiálu.

Vlhkostní a UV degradace tenkého LDPE filmu s vyhodnocením pomocí DMA je uvedeno ve studii od Kamweru [45], kde bylo dosaženo fotodegradace za použití ozařování dvou různých intervalů vlnových délek v rozpětí 200–300 nm a 300–400 nm po dobu dvou hodin za následného působení tří rozdílných stupňů vlhkosti za konstantní teploty 55 °C po dobu 550 h. Ozařování v intervalu 300–400 nm vykázalo rychlejší degradaci, což se projevilo 67% poklesem elastického modulu. Zvyšování vlhkosti z 25 % přes 40 % na 60 % relativní vlhkosti vyústilo v 41%, 62% a 67% pokles elastického modulu.

Přítomnost kopolymeru v HDPE v závislosti na typu kopolymeru a jeho obsahu ovlivňuje mechanické vlastnosti materiálu a míru krystalinity. Kopolymerace 1-hexenem vykazuje oproti kopolymeraci například 1-butenem nižší mez pevnosti a vyšší míru prodloužení a napětí při přetržení. V přímé závislosti na míře obsahu kopolymeru rovněž klesá bod tání a střední molekulová hmotnost. Stupeň krystalinity klesá neúměrně s délkou postranních řetězců kopolymeru [46].

Ve studii od Acevedeho byly mimo jiné metody využito DSC, FTIR a tahové zkoušky pro zkoumání termální oxidace při stárnutí HDPE kopolymerovaného 1-hexenem. Stárnutí materiálu ve formě tenkého filmu bylo dosaženo v sušící komoře při 60 °C a průtokem vzduchu 3 l/s po dobu 1 roku. Pro vyhodnocení karbonylového indexu pomocí FTIR byl zvolen jako referenční pás na vlnočtu 718  $\text{cm}^{-1}$ . Přesné hodnoty nárůstu karbonylového indexu nelze uvést, protože jsou v publikovaných výsledcích zastíněny mnohem intenzivnějšími nárůsty karbonylového indexu pro metallocenové LDPE. Nicméně je třeba zmínit, že mnoho studií na UV stárnutí kopolymerovaného HDPE nebylo nalezeno [47].

## 3 Experimentální část

### 3.1 Příprava vzorků a podmínky stárnutí

Výchozím materiálem pro studium jeho stárnutí je komerční HDPE kopolymerovaný 1-hexenem, Tipelin BS 501-17b (Slovnaft, skupina MOL). Materiál dle technického listu disponuje indexem toku taveniny (MFI) 0,18 g/10 min (190 °C /2,16 kg) a jeho vhodné využití je zejména pro zpracování technologií extruzního vyfukování. Obsahuje také sekundární antioxidanty pro ochranu při zpracování a exceluje vynikající ESCR (z angl. environmental stress crack resistance), tedy odolností vůči šíření lomu (křehké porušení) v okolním prostředí, a odolností chemickou [48].

Pro vyhodnocení vlivu přídavku recyklátu z násobné extruze na přirozené a urychlené stárnutí byly z granulátu extrudovány struny chlazené vzduchem. Struny byly pak granulovány (velikost granulí 3 mm). Dále byly opakovanou extruzí a granulací připraveny regranuláty rG1-rG3 (1-3 značí počet průchodů extrudérem). Poté byly opět extrudovány za chlazení vzduchem pásy (30×2 mm) s přídavkem regranulátu u každého vzorku 30, 60 a 90 % (tabulka 8). Pro extruzi byl využit jednošnekový vytlačovací stroj Plastograph EC Plus, Brabender 19/25D. Nastavení teplotních zón je uvedeno v tabulce 9.

Extruzí připravené pásy byly dále lisovány na výslednou tloušťku cca 1 mm na lisu Fontijnne Grotes LPD 300 a chlazeny na lisu LP-S-80 Lab Tech Engineering. Lisování probíhalo po 1 min přehřevu za tlaku 150 kN a teploty 140 °C po dobu 4 min. Chlazení na 20 °C probíhalo 1 min.

**Tab. 8:** Složení připravených vzorků (G je označení pro regranulát a R složení s poměry původního materiálu a konkrétními regranuláty)

Vzorek	Vstupní materiál pro extruzi pásků			
	Původní [%]	rG1 [%]	rG2 [%]	rG3 [%]
R0	100	-	-	-
R1	-	100	-	-
R2	-	-	100	-
R3	-	-	-	100
R130	70	30	-	-
R160	40	60	-	-
R190	10	90	-	-
R230	70	-	30	-
R260	40	-	60	-
R290	10	-	90	-
R330	70	-	-	30
R360	40	-	-	60
R390	10	-	-	90



**Tab. 9:** Teplotní nastavení jednotlivých zón extrudéru při přípravě vzorků

Zóna	Teplota [°C]
1.	165
2.	180
3.	180
4.	180

Takto připravené vzorky byly umístěny na střechu budovy CEITEC a ponechány přirozenému stárnutí po dobu 1, 3, 6 a 9 měsíců (obr. 17). Následně byla z vylisovaných placek vyražena dogbonová tělesa s využitím raznice 5A o velikosti (25×4 mm) a 5B (10×2 mm).

Rovněž byly vzorky umístěny do klimatické komory pro simulaci urychleného stárnutí. Vzorky byly do komory umístěny ve tvaru vyražených dogbonových těles. Využita byla testovací komora Q-SUN Xe-1 (obr. 18) od firmy Q-LAB s xenonovou výbojkou. Doba vystavení vzorku urychlenému stárnutí činila 1001 h při podmínkách působení UV záření o vlnové délce 340 nm a intenzity ozařování 0,47 W/m<sup>2</sup> při teplotě 65 °C. Pozice vzorků v komoře byly v průběhu urychleného stárnutí měněny, aby se zajistilo jejich rovnoměrné ozařování. Po 311, 530 a 792 h byla vždy provedena kontrola křehkosti vzorků na vzorku R190. Vzorky R3 a R230 nebylo možné z důvodu nedostatku materiálu pro urychlené stárnutí připravit.



**Obr. 17:** Vzorky vystavené přirozenému stárnutí po 1 měsíci



**Obr. 18:** Vzorky vystavené urychlenému stárnutí v klimatické komoře Q-SUN



## **3.2 Metody charakterizace**

### **3.2.1 Infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací**

Měření byla prováděna s využitím spektrometru FTIR Bruker Tensor 27 v odrazovém módu (ATR). Měření probíhala na diamantovém krystalu ve spektrální oblasti 4000–600  $\text{cm}^{-1}$ . Počet skenů činil 32 při rozlišení 4  $\text{cm}^{-1}$ . Každý vzorek byl proměřen alespoň na dvou místech, přičemž měřena byla strana exponovaná UV.

### **3.2.2 Diferenční kompenzační kalorimetrie**

Ze stárnutého i nestárnutého materiálu byl odebrán vzorek o hmotnosti 3–3,5 mg. Tyto vzorky byly zalisovány do standardních hliníkových nosičů a proměřené ve dvou cyklech ohřevu a chlazení z teploty 0–180 °C a zpět rychlostí 10 °C/min na kalorimetru s tepelným tokem DSC F1 204, Netzsh v inertní atmosféře dusíku (20 ml/min). Izotermická výdrž na teplotě 180 °C byla nastavena na 10 min a izotermická výdrž na teplotě 0 °C na 1 min. Pro výpočet krystalického podílu HDPE bylo počítáno s rovnovážným teplem tání 293 J/g.

### **3.2.3 Termogravimetrická analýza**

Pro analýzu TGA byly ze stárnutého i nestárnutého materiálu odebrány vzorky o hmotnosti 8,5–9,5 mg. Ohřev byl prováděn v teplotním rozmezí od 25–650 °C na přístroji Q500, TA-Instruments rychlostí 10 °C/min. Vzorky byly umístěny na platinové pánvičky a měření probíhala v inertní atmosféře dusíku (60 ml/min).

### **3.2.4 Tahová zkouška**

Tahové zkoušky byly prováděny dle normy ČSN EN ISO 527-2 – ze vzorku byla vyražena tělesa tvaru „dog bone“ o šířce přibližně 2 mm a tloušťce 1 mm, upínací délka mezi čelistmi byla 28 mm, délka krčku pro výpočet mechanických vlastností byla 10 mm a rychlost pohybu příčnicku byla 100 mm/min. Model pružnosti byl vyhodnocen z oblasti deformace 0,05–0,25 %, kde byla rychlost pohybu příčnicku 2 mm/min. Pro každý vzorek stárnutého materiálu bylo proměřeno 5 těles. Měření byla prováděna za laboratorní teploty na horizontálním tahovém přístroji Lab Test 4.005 S-H od firmy Labor-Tech.

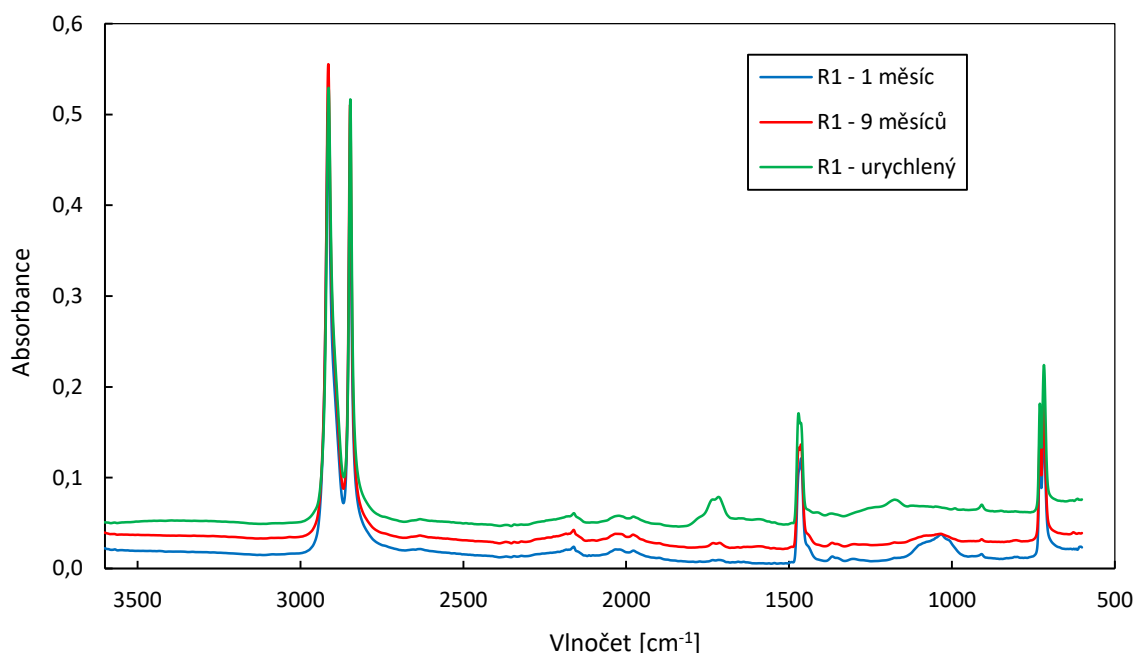
### **3.2.5 Dynamicko-mechanická analýza**

Pro provedení analýzy metodou DMA byly vyraženy pásky o rozměrech 25×4×1 mm a měření byla prováděna na analyzátoru RSA G2 do firmy TA Instruments. Deformace z lineární viskoelastické oblasti (LRV) byla stanovena pro každá vzorek zvlášť po měření za laboratorní teploty při frekvenci 1 Hz a v rozsahu deformace 0,001–0,1 %. U všech vzorků byla z LRV zvolena deformace v rozmezí hodnot 0,01–0,02 %. Měření teplotní závislosti elastického modulu bylo provedeno v teplotním rozsahu od 28–80 °C při frekvenci 1 Hz a kontinuální rychlostí ohřevu 3 °C/min.

## 4 Výsledky

### 4.1 Vyhodnocení karbonylového indexu

Obr. 19 reprezentuje spektra vzorku R1 stárnutého urychleně a povětrnostně po dobu 1 a 9 měsíců. Charakteristické pásy pro vazbu  $-\text{CH}_2$  v PE jsou nejintenzivnější (pásy kolem vlnočtů  $725\text{ cm}^{-1}$ , který je rozštěpený, dále  $1472\text{ cm}^{-1}$ ,  $2815\text{ cm}^{-1}$  a  $2917\text{ cm}^{-1}$ ). Přítomné jsou rovněž pásy karbonylu ( $1710\text{ cm}^{-1}$ ), esterů ( $1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$ ) a vinylové vazby ( $910\text{ cm}^{-1}$ ), které se začaly objevovat u všech stárnutých vzorků již po 1 měsíci. Ve všech spektrech se taktéž nachází spektrální pás mezi vlnočty  $1800\text{--}2400\text{ cm}^{-1}$ , který náleží diamantovému krystalu.



**Obr. 19:** Infračervené spektrum vzorků R1: stárnutý po 1 měsíc, 9 měsíců a urychleně stárnutý

Z naměřených spekter byly pro každé měření vypočteny příslušné karbonylové indexy dle rovnice 7. Intenzity jednotlivých pásů byly po odečtu pozadí vyhodnoceny pomocí softwaru OMNIC od Thermo Scientific. Jako referenční pás pro normalizaci byl vybrán pás na vlnočtu  $2917\text{ cm}^{-1}$  z důvodu jeho nevyšší stability v průběhu měření. Stabilita pásů vyhodnocená metodou relativní směrodatné odchylky byla provedena pro všechny naměřené pásy odpovídající vazbě  $-\text{CH}_2$ , konkrétně  $719\text{ cm}^{-1}$ ,  $736\text{ cm}^{-1}$ ,  $1466\text{ cm}^{-1}$ ,  $2850\text{ cm}^{-1}$  a  $2917\text{ cm}^{-1}$ .

$$\text{Karbonylový index} = \frac{I_{\text{absorbance při vlnočtu } 1710\text{ cm}^{-1}}}{I_{\text{absorbance při vlnočtu } 2917\text{ cm}^{-1}}} \quad (7)$$

Přehled průměrných hodnot karbonylového indexu je uveden v tabulce 10. Směrodatné odchylky karbonylových indexů dosahovaly velmi nízkých hodnot, konkrétně do 0,001 pro prakticky všechny přirozeně stárnuté vzorky a do 0,003 pro vzorky urychleně stárnuté.

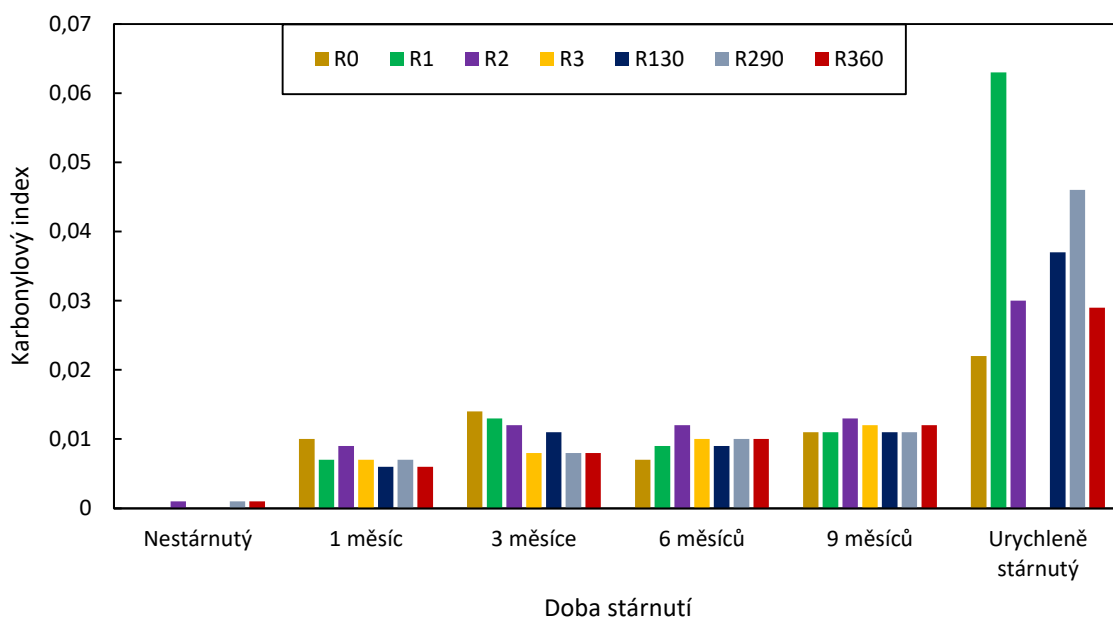
**Tab. 10:** Karbonylový index pro příslušné vzorky dle doby stárnutí

Vzorek	Karbonylový index					
	Nestárnutý	1 měsíc	3 měsíce	6 měsíců	9 měsíců	Urychleně stárnutý
R0	0,000	0,010	0,014	0,007	0,011	0,022
R1	0,000	0,007	0,013	0,009	0,011	0,063
R2	0,001	0,009	0,012	0,012	0,013	0,030
R3	0,000	0,007	0,008	0,010	0,012	X
R130	0,000	0,006	0,011	0,009	0,011	0,037
R160	0,000	0,007	0,009	0,008	0,011	0,034
R190	0,000	0,006	0,008	0,009	0,013	0,033
R230	0,000	0,006	0,002	0,009	0,012	X
R260	0,000	0,007	0,010	0,009	0,013	0,032
R290	0,001	0,007	0,008	0,010	0,011	0,046
R330	0,000	0,006	0,010	0,009	0,009	0,039
R360	0,001	0,006	0,008	0,010	0,012	0,029
R390	0,000	0,007	0,010	0,009	0,012	0,036

Z hodnot uvedených v tabulce 10 je patrný mírný nárůst karbonylového indexu již po 1. měsíci přirozeného stárnutí potvrzující oxidační degradaci díky vzniku karbonylových látek v materiálu. Obecně lze pozorovat i mírný nárůst jeho hodnot s dobou stárnutí pro jednotlivé vzorky, nicméně hodnoty odpovídající stárnutí v období mezi 3 a 6 měsíci se prakticky neliší. To je možné vysvětlit stárnutím během zimních měsíců (listopad, prosinec, leden), kdy je sluneční aktivita a teploty nejnižší, tudíž proces stárnutí probíhá nejpomaleji. K jednoznačnějšímu nárůstu hodnot karbonylového indexu došlo prakticky pro všechny vzorky s výjimkou R330 po 9 měsících, kdy jsou jeho hodnoty nejvyšší v rámci přirozeného stárnutí. Důvodem je určitě nejdelší doba stárnutí a nejvyšší sluneční aktivita v jarních měsících.

Protože se hodnoty karbonylového indexu mezi jednotlivými vzorky pro dané období nijak výrazně neliší, můžeme usuzovat, že jak samotný proces opakované extruze, tak přídavek materiálu po opakované extruzi k materiálu původnímu nemá na přirozené stárnutí v daném období vliv. Jedinou výjimku představují vzorky R0, R1 a R2, které oxidačně degradují intenzivněji mezi 1. a 3. měsícem.

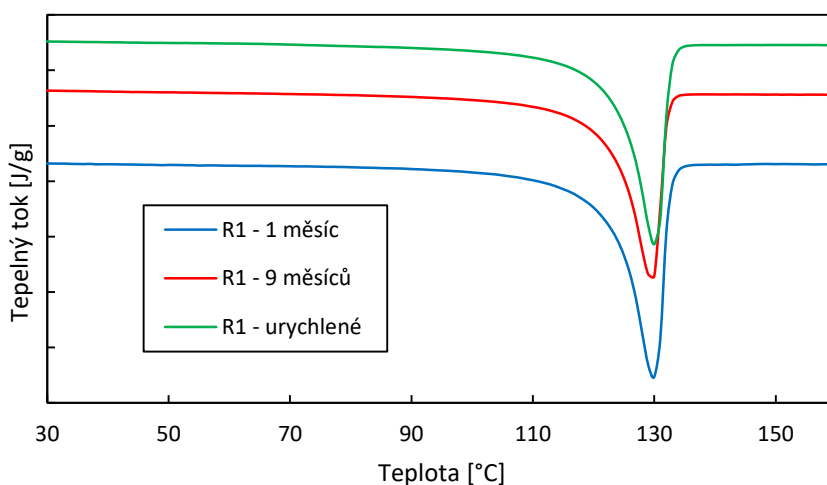
Nejvyšších hodnot karbonylového indexu, a tedy nejvyšší míry oxidace, bylo dosaženo po urychleném stárnutí materiálu. Dvojnásobný nárůst vykázal vzorek původní, směsi a regranulát R2 nárůst 3–4násobný a regranulát R1 dokonce 6násobný (obr. 20). Data ukazují, že míra přídavku jednotlivých regranulátů k materiálu původnímu nemá na urychlený proces oxidace vliv a degradační proces se jeví, z hlediska nárůstu karbonylových skupin, stejný jako pro dílčí regranuláty. U těchto je však proces degradace prokazatelně vyšší o min. 35% ve srovnání s R0, což se jeví jako důsledek určitého stupně nabourání původní struktury. Horní výkyvy v hodnotách karbonylového indexu ale poukazují na existenci míst s vyšší mírou oxidace a mohou tak představovat slabá místa např. z pohledu mechanických vlastností.



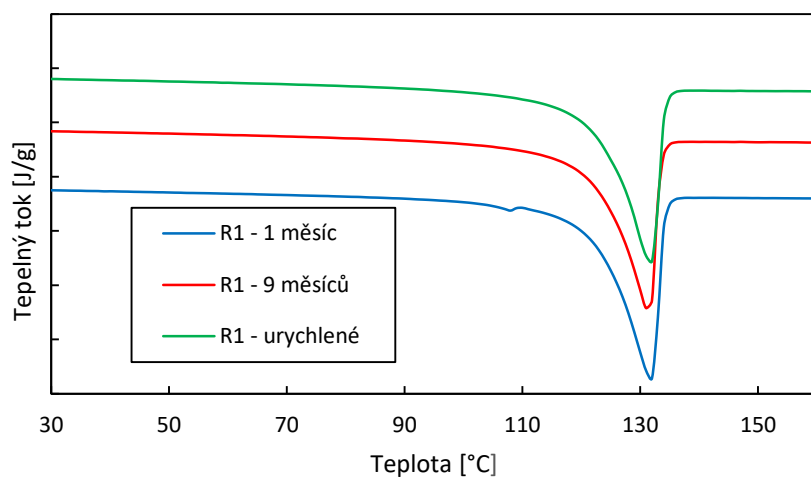
**Obr. 20:** Karbonylový index pro vybrané vzorky

#### 4.2 Teplota tání a krystalizace a krystalický podíl

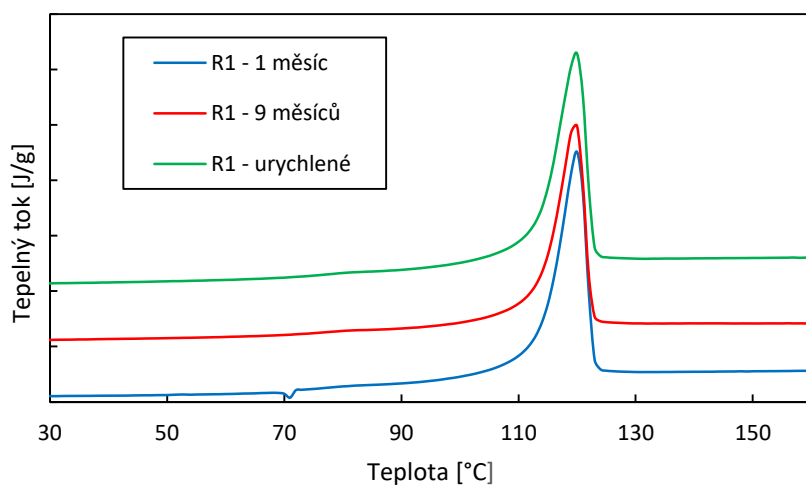
Z naměřených kalorimetrických křivek všech testovaných vzorků je charakteristický pro oba ohřevy jeden výrazný pík odpovídající tání materiálu (obr. 21 a 22). Píky tání jednotlivých vzorků jsou podobné svou šířkou i intenzitou, z čehož je možné vyvodit i srovnatelnou velikost krystalů. Během chlazení vzorků je na DSC křivkách patrný rovněž jeden pík, který odpovídá krystalizaci (obr. 23 a 24).



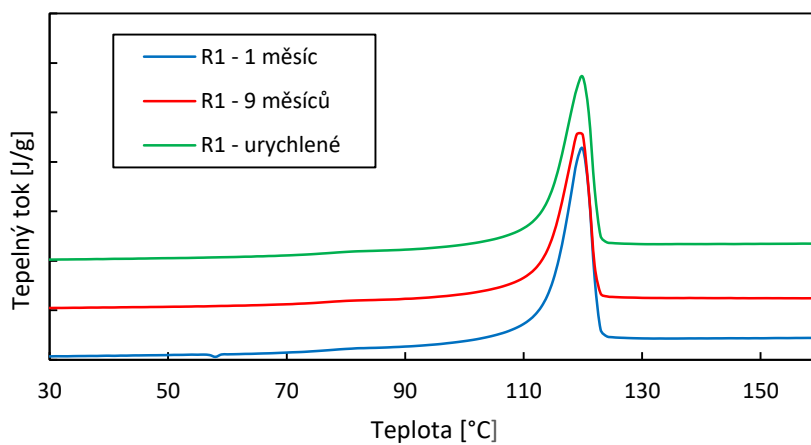
**Obr. 21:** Kalorimetrická křivka prvního ohřevu pro vzorek R1: stárnutý 1 měsíc, 9 měsíců a urychleně stárnutý



**Obr. 22:** Kalorimetrická křivka druhého ohřevu pro vzorek R1: stárnutý 1 měsíc, 9 měsíců a urychleně stárnutý



**Obr. 23:** Kalorimetrická křivka prvního chlazení pro vzorek R1: stárnutý 1 měsíc, 9 měsíců a urychleně stárnutý



**Obr. 24:** Kalorimetrická křivka druhého chlazení pro vzorek R1: stárnutý 1 měsíc, 9 měsíců a urychleně stárnutý

Z naměřených DSC křivek byly pomocí softwaru Proteus od NETZCH vyhodnoceny teploty tání ( $T_m$ ) a krystalizace ( $T_c$ ) vzorků a stupeň krystalizace ( $W_c$ ). Jejich přehled je uveden v tabulce 11–14 a obr. 25 a 26.

Z naměřených  $T_m$  lze ověřit, že zkoumaný materiál je skutečně HDPE tající běžně mezi 130–133 °C (tabulka 2). Hodnoty  $T_m$  jsou jak pro všechny vzorky, tak pro všechny doby stárnutí včetně urychleného stárnutí stejné (liší se od sebe pouze o desetiny). Pro všechny povětrnostně stárnuté vzorky bez výjimky pak vzrostla  $T_m$  o zhruba 2 °C při druhém ohřevu. Tento nárůst je z důvodu dokrystalizování materiálu během chlazení po jeho 1. ohřevu, kdy vznikly krystality s větší tloušťkou lamel. To však neplatí pro urychleně stárnuté vzorky R0, R130 a R290, u kterých zůstala  $T_m$  stejná, a pouze o 1 °C se zvýšila u vzorků R1 a R360. Tyto rozdíly poukazují na změnu ve struktuře, na rozdíl od vzorků stárnutých povětrnostně. U nich lze říct, že se jev pravděpodobně nízkého stupně povrchové degradace na tání krystalitů v objemovém vzorku neprojevil. Urychleně stárnuté vzorky však obsahují řetězce, které brání uspořádání do větších krystalitů a vyloučit nelze ani určitou míru síťování.

**Tab. 11:** Teplota tání při prvním ohřevu pro příslušné vzorky dle doby stárnutí

Vzorek	Teplota tání 1. ohřev [°C]					Urychleně stárnutý
	Nestárnutý	1 měsíc	3 měsíce	6 měsíců	9 měsíců	
R0	129,7	129,7	130,2	131,0	129,9	129,9
R1	129,7	129,9	129,6	129,8	129,7	130,1
R2	129,9	129,8	130,0	130,1	129,7	130,2
R3	129,6	129,8	130,2	130,3	130,0	X
R130	129,9	130,0	129,8	129,9	129,8	129,6
R290	129,6	129,9	129,8	130,0	129,5	130,1
R360	129,7	129,6	129,8	130,0	129,7	130,2

**Tab. 12:** Teplota tání při druhém ohřevu pro příslušné vzorky dle doby stárnutí

Vzorek	Teplota tání 2. ohřev [°C]					Urychleně stárnutý
	Nestárnutý	1 měsíc	3 měsíce	6 měsíců	9 měsíců	
R0	131,7	131,9	131,8	132,7	131,6	129,7
R1	131,7	131,6	131,7	131,5	131,4	130,8
R2	131,7	131,8	131,9	131,7	131,6	131,5
R3	131,5	131,8	132,0	131,7	131,7	X
R130	131,8	131,8	131,6	131,7	131,9	129,6
R290	131,6	131,8	131,7	131,9	131,2	130,2
R360	131,8	131,7	131,7	131,9	131,5	131,1

Změna  $T_m$  po prvním chlazení odráží proces krystalizace během chlazení taveniny, která je totožná se změnou  $T_c$ . Analogicky jako v případě  $T_m$  krystalizují všechny vzorky pro oba chladicí cykly při velmi srovnatelných teplotách lišících se pouze v desetínách stupně. Z hodnot

$T_c$  je zřejmé, že materiály vystavené povětrnostnímu stárnutí krystalizují v rozmezí teplot 119–120 °C, kdy teplota klesla s dobou stárnutí pro R0, R2 a R3 po 1, 3 a 6 měsících.

Při výrazněji nižších teplotách však krystalizují urychleně stárnuté vzorky kromě vzorků R1 a R2, a to jak při prvním, tak druhém cyklu chlazení. U tří testovaných směsí se jedna o 118 °C a vzorek R0 dokrystalizoval při teplotě nejnižší (117 °C). Vysvětlení se nabízí v míře povrchové degradace, která ovlivňuje schopnost opětovného skládání řetězců do uspořádané struktury. U vzorků R1 a R2 se lze domnívat, že povrchová degradace prokázaná nárůstem karbonylového indexu, nebyla tak intenzivní nebo neproběhla do větší hloubky, protože jak  $T_m$ , tak  $T_c$  zůstaly po urychleném stárnutí beze změny.

**Tab. 13:** Teplota krystalizace při prvním chlazení pro příslušné vzorky dle doby stárnutí

Vzorek	Nestárnutý	Teplota krystalizace 1. chlazení [°C]				Urychleně stárnutý
		1 měsíc	3 měsíce	6 měsíců	9 měsíců	
R0	119,5	119,9	119,3	118,5	119,4	117,3
R1	119,8	119,7	119,6	119,8	119,6	119,8
R2	119,7	119,3	119,4	119,6	119,3	119,1
R3	119,9	120,0	119,5	119,1	119,2	X
R130	119,6	119,6	119,6	119,8	119,4	117,7
R290	119,8	119,6	119,7	119,7	119,6	117,9
R360	119,7	119,7	119,7	119,6	119,5	118,0

**Tab. 14:** Teplota krystalizace při druhém chlazení pro příslušné vzorky dle doby stárnutí

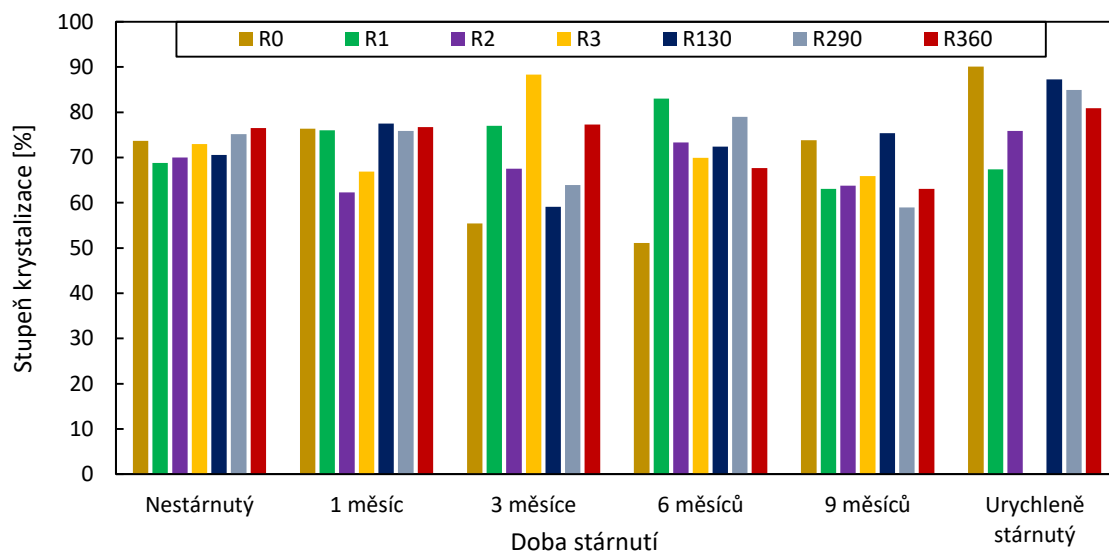
Vzorek	Nestárnutý	Teplota krystalizace 2. chlazení [°C]				Urychleně stárnutý
		1 měsíc	3 měsíce	6 měsíců	9 měsíců	
R0	117,0	119,7	119,4	118,4	119,5	117,3
R1	119,5	119,8	119,6	120,0	119,5	119,8
R2	119,5	119,4	119,4	119,6	119,2	119,1
R3	119,7	119,8	119,5	119,5	119,2	X
R130	119,6	119,8	119,7	119,7	119,2	117,8
R290	119,8	119,7	119,7	119,6	119,7	117,8
R360	119,6	119,8	119,7	119,6	119,4	118,2

Z vyhodnoceného  $W_c$  je patrné, že jak původní, tak stárnutý materiál je vysoce krystalický. Krystalický podíl nestárnutého materiálu byl  $\geq 69\%$ . Tak vysoký  $W_c$  odpovídá HDPE, který běžně dosahuje krystalinity od 60 až do 95% [1]. Hodnota  $W_c$  se pro všechny vzorky během jejich stárnutí mění – klesá i stoupá, avšak téměř náhodně a bez jakéhokoliv trendu (obr. 25 a 26). Během povětrnostního stárnutí se  $W_c$  pohyboval v rozmezí 51-88% a během urychleného v rozsahu 67-90%. Tento fenomén má však svou logickou podstatu, kterou lze vysvětlit degradačními procesy, které v materiálu během jeho stárnutí probíhají (mohou probíhat). Nejdříve dochází k degradaci amorfni fáze, přičemž krystalická fáze zůstává nedotčená. V důsledku štěpení řetězců se však tyto řetězce mohou začít uspořádat a její

poměr se tudíž navýší, může ale také dojít k sítování, což  $W_c$  neovlivní. K navýšení  $W_c$  také může dojít v případě úbytku materiálu v důsledku migrace nízkomolekulárních látek z materiálu. S postupem času však dochází i k degradaci fáze krystalické a fáze amorfni mezi krystality, což ovlivní především mechanické vlastnosti a schopnost řetězců uspořádat se během následného chlazení.

Nějvyšší  $W_c$  vykázaly vzorky stárnuté urychleně (kromě R1), u kterých lze díky zásadnímu poklesu houževnatosti (materiál velmi křehký při namáhání v tahu) usuzovat na velmi nízký podíl amorfni fáze, která by byla deformovatelná, a to i mezi krystality. Navýšení  $W_c$  pak lze vysvětlit uspořádáním naštěpených řetězců. A protože vyšší  $W_c$  koresponduje s nižším  $T_m$ , lze tvrdit, že nově uspořádané krystality jsou defektnější. O degradaci krystalitů urychleně stárnutých vzorků svědčí pokles  $W_c$  o 15–27% u struktury vzniklé během prvního chlazení (kromě R360, kde je pokles jen o 4 %). Řetězce přítomné v materiálu se však byly přesto schopné uspořádat do vysokého krystalického stupně (57-78 %).

Jak je zřejmé z obr. 25,  $W_c$  všech povětrnostně stárnutých vzorků kromě R360 v určitém čase vykázal prudký pokles nebo nárůst. Krystalický podíl mírně vzrostl během 1. měsíce u vzorku R0, R1 a R130, po 3 měsících vykázal pokles o víc jak 10 %, u vzorků R130 a R290 po 6 měsících a vzorku R0 po 9 měsících nárůst na předešlou hodnotu, která se pak už neměnila pro vzorky R3, R130 a R360. Pokles  $W_c$  o 20 a 10% vykázal po 9 měsících vzorek R1, R2 a R290. U vzorku R360 se  $W_c$  neměnil po dobu 3 měsíců a pak začal klesat. Protože téměř stejný  $W_c$  i jeho změnu vykázal vzorek R0 a R130 s výjimkou rozdílu po 6 měsících stárnutí, lze říci, že třetinový přírůstek regranulátu R1 k původnímu vzorku neměl vliv na krystalický podíl. Stejný trend změny  $W_c$  jako R130 vykázala i směs R290, u které se zdá, že 10% obsah R0 navýšil  $W_c$  původní směsi, díky R2 nedošlo k tak prudkému poklesu  $W_c$  po 3 a 6 měsících, ale po 9 měsících již převážil degrační proces R2 ve směsi ve srovnání s R0. U směsi R360 se po 3 a 6 měsících neprojevil pokles a nárůst  $W_c$  jednotlivých složek a degrační proces se projevil až po 9 měsících (10% pokles  $W_c$  ve srovnání s R0 a mírný pokles ve srovnání s R3).

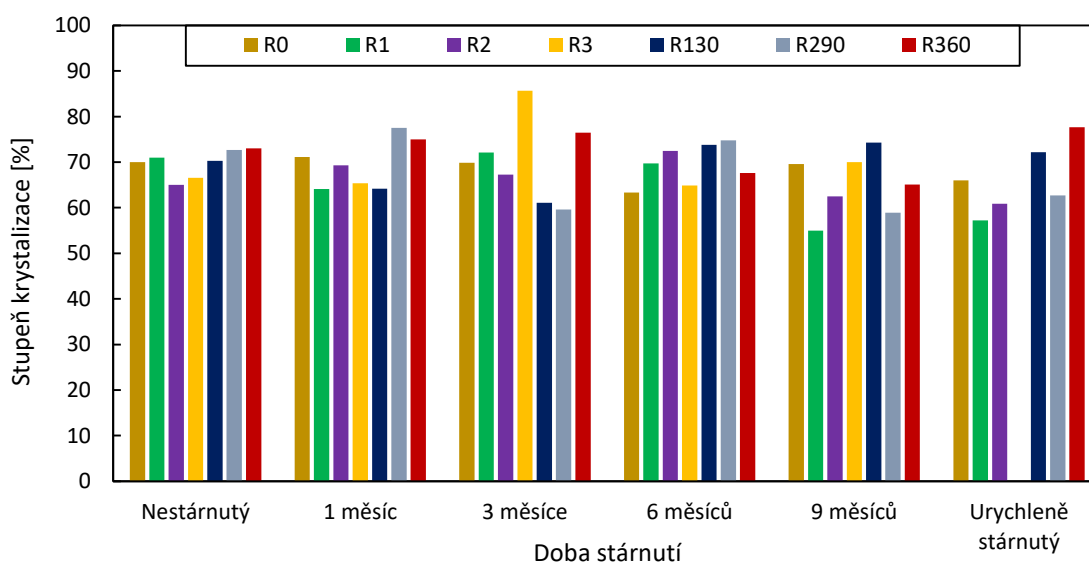


**Obr. 25:** Stupeň krystalizace vyhodnocené z 1. ohřevu pro jednotlivé vzorky dle doby jejich stárnutí



Krystalický podíl vyhodnocený z druhého ohřevu ( $W_{c2}$ ) vypovídá o schopnosti systému uspořádat se do nové struktury za standardních kontrolovaných podmínek chlazení taveniny. Navýšení či snížení  $W_c$  pak lze interpretovat na základě změny v molekulární struktuře. Z tohoto pohledu se jako nejvíce zdegradovaný jeví vzorek R1, u kterého  $W_{c2}$  klesl zhruba o 10 % pro všechny časy povětrnostního stárnutí (12, 5, 13 a 8%) ve srovnání s  $W_{c1}$ . Toto srovnání ale není zcela správné a změnu  $W_{c2}$  je lepší vztáhnout k  $W_{c2}$  nestárnutého vzorku. K vyšší míře degradace tedy mohlo dojít po 1 měsíci a k zásadní míře po 9 měsících, kdy  $W_{c2}$  klesl ze 71 % na 55 %.

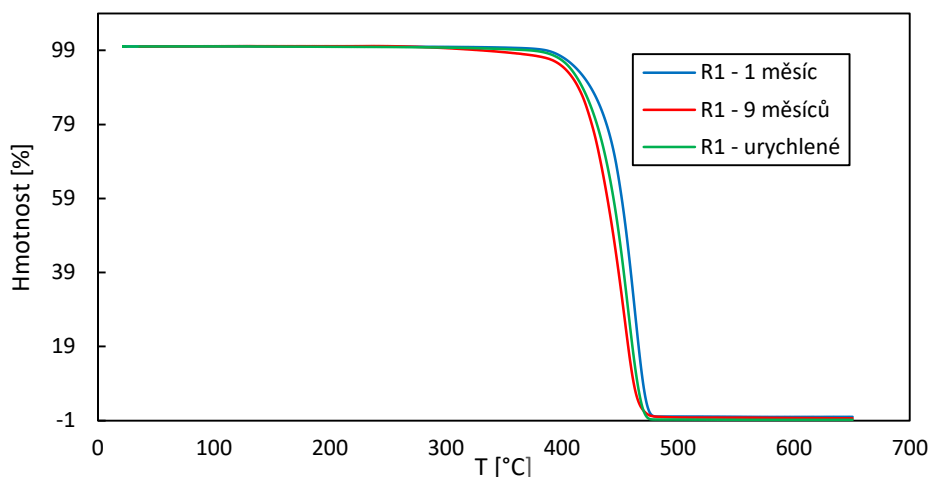
Vzorek R0 vykázal stejný  $W_{c2}$  (70 %) kromě 6 měsíců, kdy byl nižší (63%). Prudký pokles  $W_{c2}$  po 3 měsících lze tedy interpretovat degradací krystalické fáze, ale takové, která nevede k zásadnímu snížení molekulové hmotnosti a zkrácení řetězců – uvažovat zde lze o sekundární krystalizaci, tedy přeuspořádání krystalitů. Opětovné navýšení  $W_{c2}$  po 6 měsících je však pravděpodobně způsobené douspořádáním naštěpených řetězců, které však všechny nemají odpovídající molekulární strukturu pro to, aby se po roztavení a následném chlazení uspořádaly do krystalitů. Ke změně v hodnotách  $W_c$  nedošlo u vzorku R360, který se z hlediska krystalizace jeví nejméně zdegradovaný. U ostatních vzorků je trend změny  $W_{c2}$  téměř stejný jako pro  $W_{c1}$ , pouze u R 130 byl po 1 měsíci zaznamenán pokles  $W_{c2}$  o asi 14% (důvod pravděpodobně stejný jako pro R0).



**Obr. 26:** Stupeň krystalizace vyhodnocené z 2. ohřevu pro jednotlivé vzorky dle doby jejich stárnutí

### 4.3 Termický rozklad

Termický rozklad za daných podmínek (obr. 27) všech zkoumaných vzorků se vyznačoval 100% úbytkem hmotnosti, tedy vzorky byly rozloženy zcela a beze zbytku. Všechny provedené rozklady byly rovněž jednokrokové, z čehož je možné potvrdit, že původní vzorek neobsahoval žádné anorganické plnivo, pigmenty nebo jiná aditiva rozkládající se v tomto teplotním rozmezí. Během rozkladů nebyla také prokázána přítomnost nízkomolekulárních látek v materiálu, tedy jejich rozklad či vypaření, např. vlhkost, s úbytkem hmotnosti do 200 °C, či plastifikátory s úbytkem hmotnosti do 300 °C.



**Obr. 27:** TGA křivka vzorků R1: stárnutý po 1 měsíc, 9 měsíců a urychleně stárnutý

Z naměřených TGA křivek byly pomocí softwaru Universal Analysis od TA Instruments vyhodnoceny teploty počátků rozkladů vzorků ( $T_{\text{onset}}$ ) a teploty nejrychlejšího úbytku hmotnost ( $T_{\text{max}}$ ). Jejich přehled je uveden v tabulce 15 a 16. Z dat je patrné, že se materiál všech vzorků kromě R0, R1 a R230 začíná rozkládat mezi 410-420 °C bez ohledu na dobu stárnutí a k nejrychlejšímu rozkladu dochází kolem 460 °C. Vzorky R0, R1 a R230 se začaly rozkládat při teplotě přibližně o 10-20 °C vyšší a o 10 °C vyšší byla také jejich  $T_{\text{max}}$ . Z toho lze vyvodit, že původní materiál a materiál po jednom průchodu extrudérem má jinou a teplotně stabilnější strukturu než materiál po vícenásobném průchodu a jeho směsi kromě R230.

**Tab. 15:** Teploty počátku rozkladu pro příslušné vzorky dle doby stárnutí

Vzorek	Nestárnutý	Teplota počátku rozkladu [°C]				Urychleně stárnutý
		1 měsíc	3 měsíce	6 měsíců	9 měsíců	
R0	441	433	427	435	442	430
R1	430	439	436	435	424	431
R2	414	413	410	414	420	412
R3	421	411	419	408	422	X
R130	413	418	415	409	423	406
R160	403	407	406	407	440	406
R190	418	415	413	409	417	398
R230	430	432	426	429	420	X
R260	441	412	406	413	419	435
R290	414	418	434	413	421	405
R330	416	424	411	414	424	410
R360	411	414	416	414	423	413
R390	417	412	416	416	419	412

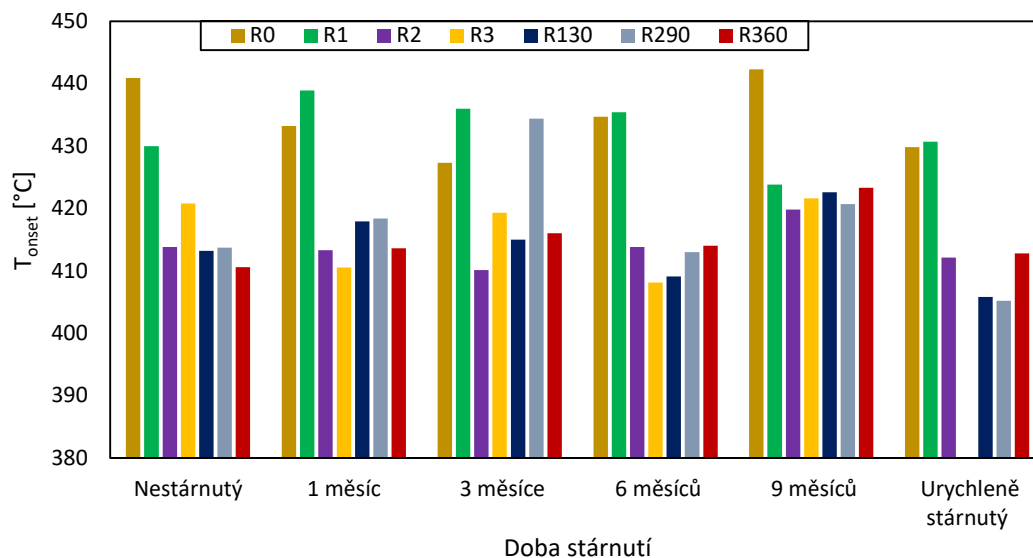
**Tab. 16:** Teploty nejrychlejšího úbytku materiálu pro příslušné vzorky dle doby stárnutí

Vzorek	Nestárnutý	Teplota maximálního rozkladu [°C]				Urychleně stárnutý
		1 měsíc	3 měsíce	6 měsíců	9 měsíců	
R0	473	470	470	471	477	469
R1	469	473	471	472	465	468
R2	463	462	457	460	464	459
R3	460	460	463	457	466	X
R130	461	460	463	459	467	457
R160	459	460	457	459	476	457
R190	462	462	460	458	464	458
R230	469	470	467	470	466	X
R260	473	462	459	461	468	470
R290	462	463	471	459	467	458
R330	463	461	460	459	468	459
R360	461	462	463	464	469	460
R390	464	461	460	463	468	460

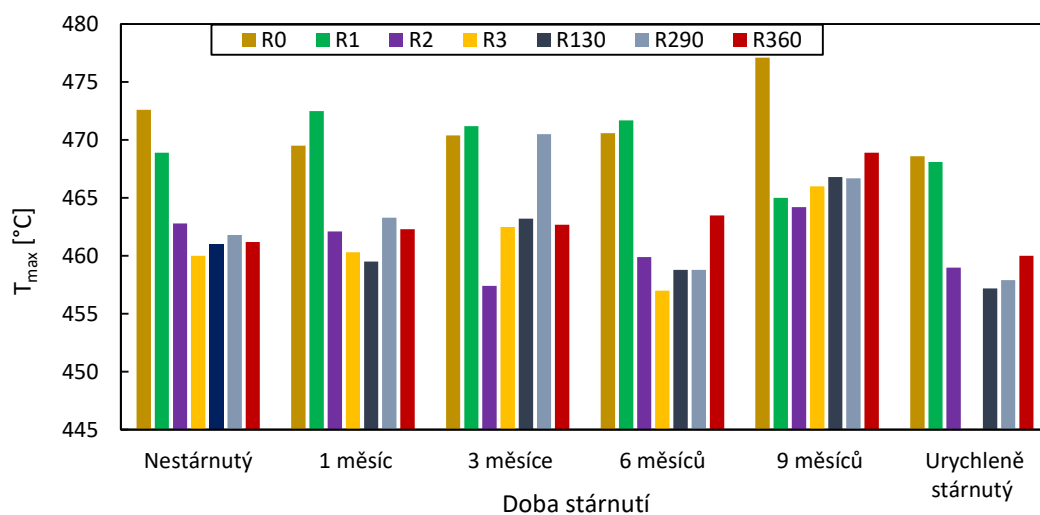
S dobou povětrnostního stárnutí se obě vyhodnocené teploty v rámci jednoho vzorku liší v řádu nižších jednotek °C bez stoupajícího nebo klesajícího trendu, jak je zřejmé z obr. 28 a obr. 29 pro vybrané vzorky. Tato změna je však zanedbatelná, protože standardní odchylka se u rozkladných teplot pohybuje kolem 10 °C. Větší rozdíly pak, stejně jako u DSC, poukazují na změnu v molekulové struktuře, což je zřejmější především pro  $T_{onset}$ . Ta se snížila u R1 po 9 měsících a u R3 po 6 měsících, zatímco u R160 a R290 došlo k navýšení po 3 a 9 měsících. V této oblasti byla u rozkladných křivek pozorována změna tvaru, kdy k odklonu od základní čáry (nulový úbytek hmotnosti) docházelo na jiných teplotách; příklad je uvedený pro vzorek R260 na obr. 30. Rozdíl je již u původních vzorků, kdy u R0, R1, R230 a R260 došlo k odklonu kolem 370 °C, zatímco u ostatních vzorků již od 260 °C. Tato změna vypovídá o jiné struktuře, pravděpodobně přítomnosti či nepřítomnosti nízkomolekulárním podílu po naštěpení popřípadě zesíťování při procesu výroby. Teplota odklonu od základní čáry se pak měnila s dobou stárnutí dle degradačních procesů probíhajících ve vzorku, především pak po urychleném stárnutí. Zde došlo k poklesu teploty odklonu pro R0-9m, R1-3m, R1-9m a R2-9m, což pravděpodobně značí vyšší přítomnost nízkomolekulárního podílu, který zde doposud nebyl evidovaný a proces síťování pak může reflektovat navýšení teploty odklonu, jak tomu bylo u mnoha směsí (R130-3m, R160-9m, R230-1m, R230-6m, R260-9m, R290-3m a R390-9m). Migrace nízkomolekulárního podílu ze vzorků zde není příliš pravděpodobná.

Po urychleném stárnutí byla teplota počátku rozkladu stejná nebo nižší (R130, R190, R260 a R290) a teplota nejrychlejšího úbytku vzorku se ve srovnání s teplotou povětrnostního stárnutí nelišila.

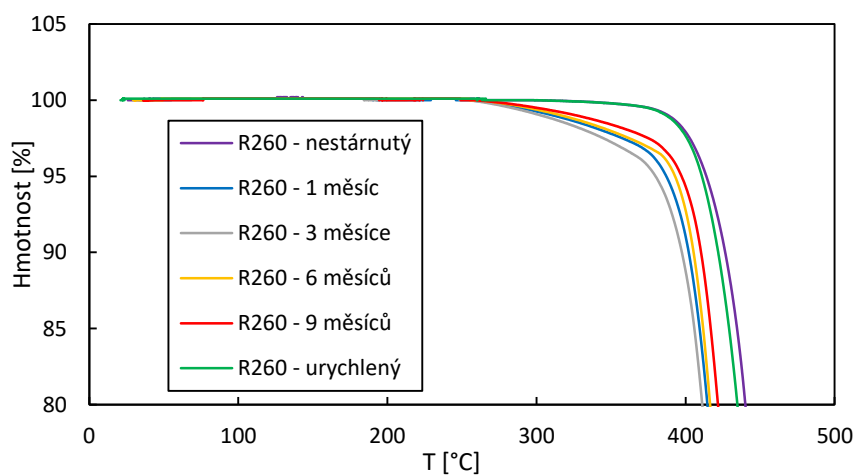
Při interpretaci dat z TGA je však nutné vzít v potaz fakt, že měření metodou TGA se provádí na objemových vzorcích a odezva není pouze ze struktury degradovaného povrchu, jako je tomu například při měření FTIR.



**Obr. 28:** Teplota počátku rozkladu pro vybrané vzorky



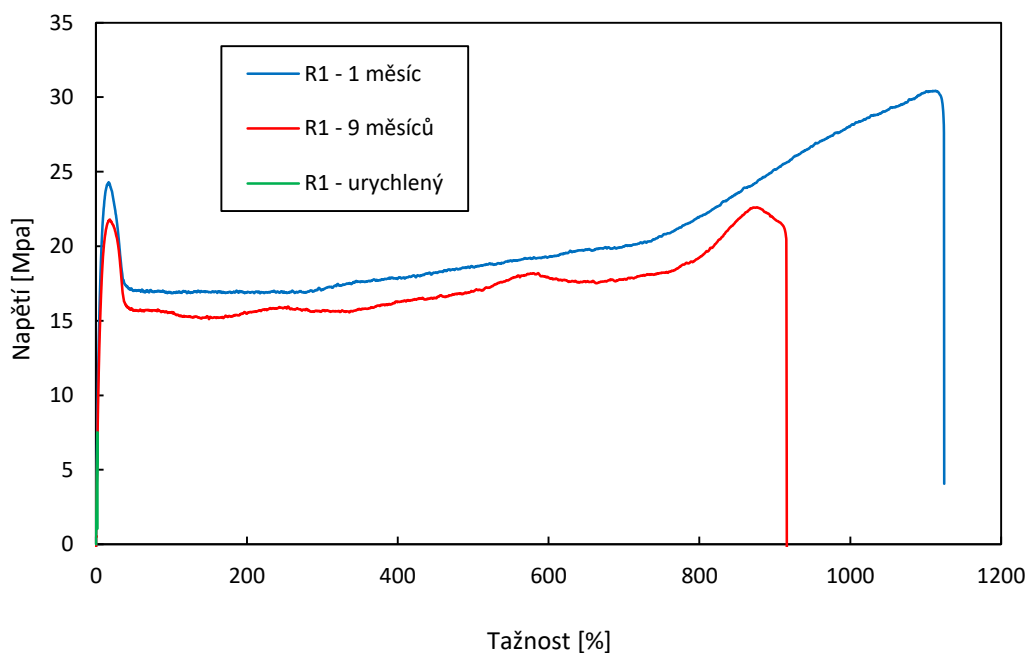
**Obr. 29:** Teplota nejrychlejšího úbytku hmotnosti pro vybrané vzorky



**Obr. 30:** Detail rozkladných křivek pro vzorky R260

#### 4.4 Vlastnosti materiálu v tahu

Na tahových křivkách většiny testovaných vzorků (obr. 31) bylo možné rozlišit lineární oblast elastickou, nelineární oblast elastickou, mez kluzu, tvorbu a dloužení krčku, deformační zpevnění a přetržení vzorku. Tahové křivky měly pro všechny vzorky totožný průběh, s dobou jejich stárnutí však docházelo ke snižování dráhy protažení vzorků před jejich přetržením, jak se stárnutý materiál stával křehčím a méně houževnatým. To se nejvíce projevilo u urychleně stárnutého materiálu, kde docházelo k přetržení vzorků prakticky ihned po započetí tahové zkoušky, čemuž odpovídají tažnosti v jednotkách %.



**Obr. 31:** Tahové křivky vzorků R1: stárnutý 1 měsíc, 9 měsíců a urychleně stárnutý

Z naměřených tahových křivek byly pomocí softwaru L&TMotion vyhodnoceny tyto parametry: elastický modul, mez pevnosti a pevnost při přetržení a tažnost na mezi pevnosti a při přetržení. Jejich přehled je uveden v tabulce 17–21.

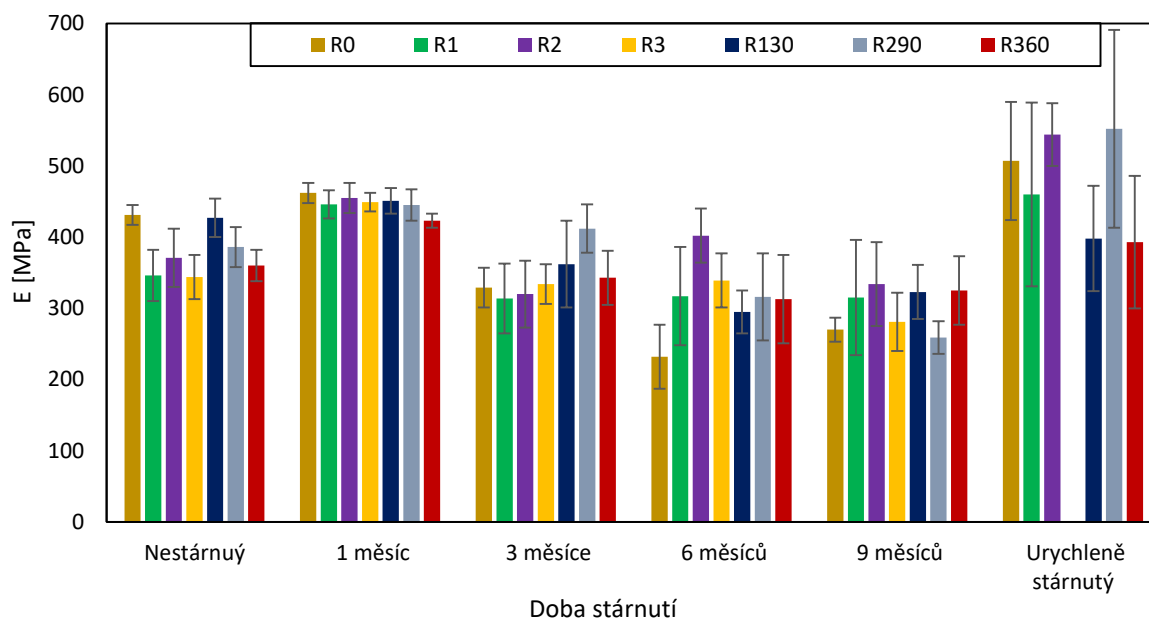
Elastický modul ( $E$ ), prezentovaný v tab. 17 a pro vybrané vzorky na obr. 32, se pro původní vzorky pohyboval mezi 330 a 430 MPa, během povětrnostního stárnutí dosahoval hodnot 230–460 MPa a po urychleném stárnutí narostl a měnil se v rozmezí 350–550 MPa.

Z nárůstu  $E$  po 1 měsíci povětrnostního stárnutí u všech vzorků lze usuzovat, že došlo k navýšení tuhosti, přičemž  $E$  je stejný (jen u směsi s přídavkem 60 % regranulátu je mírně nižší). Po 3 měsících  $E$  klesl (s výjimkou směsi R230 a R330, přičemž značně nižší byl pokles  $E$  pro R290 a R390, jejichž počáteční  $E$  byl vyšší ve srovnání s R0 a regranuláty) a s dalším časem fluktoval dle míry degradace.

Ve srovnání s nestárnutými vzorky došlo k výraznému navýšení  $E$  po urychlení stárnutí u R0, R1, R2, R290, R330 a R390; u zbylých vzorků byl  $E$  srovnatelný.

**Tab. 17:** Elastický modul pro příslušné vzorky dle doby stárnutí

Vzorek	Elastický modul [MPa]					
	Nestárnutý	1 měsíc	3 měsíce	6 měsíců	9 měsíců	Urychleně stárnutý
R0	431 ± 14	462 ± 14	329 ± 28	232 ± 45	270 ± 17	507 ± 83
R1	346 ± 36	446 ± 20	314 ± 49	317 ± 69	315 ± 81	460 ± 129
R2	371 ± 41	455 ± 21	320 ± 47	402 ± 38	334 ± 59	544 ± 44
R3	344 ± 31	449 ± 13	334 ± 28	339 ± 38	281 ± 41	X
R130	427 ± 27	451 ± 18	362 ± 61	295 ± 30	323 ± 38	398 ± 74
R160	394 ± 27	426 ± 15	330 ± 70	303 ± 74	306 ± 59	351 ± 95
R190	386 ± 10	455 ± 23	426 ± 36	307 ± 67	271 ± 59	393 ± 22
R230	385 ± 11	435 ± 13	396 ± 39	308 ± 45	298 ± 62	X
R260	327 ± 26	432 ± 20	344 ± 39	280 ± 42	288 ± 56	375 ± 87
R290	386 ± 28	445 ± 22	412 ± 34	316 ± 61	259 ± 23	552 ± 139
R330	401 ± 28	433 ± 22	432 ± 24	301 ± 40	404 ± 33	544 ± 185
R360	360 ± 22	423 ± 10	343 ± 38	313 ± 62	325 ± 48	393 ± 93
R390	381 ± 54	439 ± 23	406 ± 32	315 ± 74	337 ± 62	466 ± 94



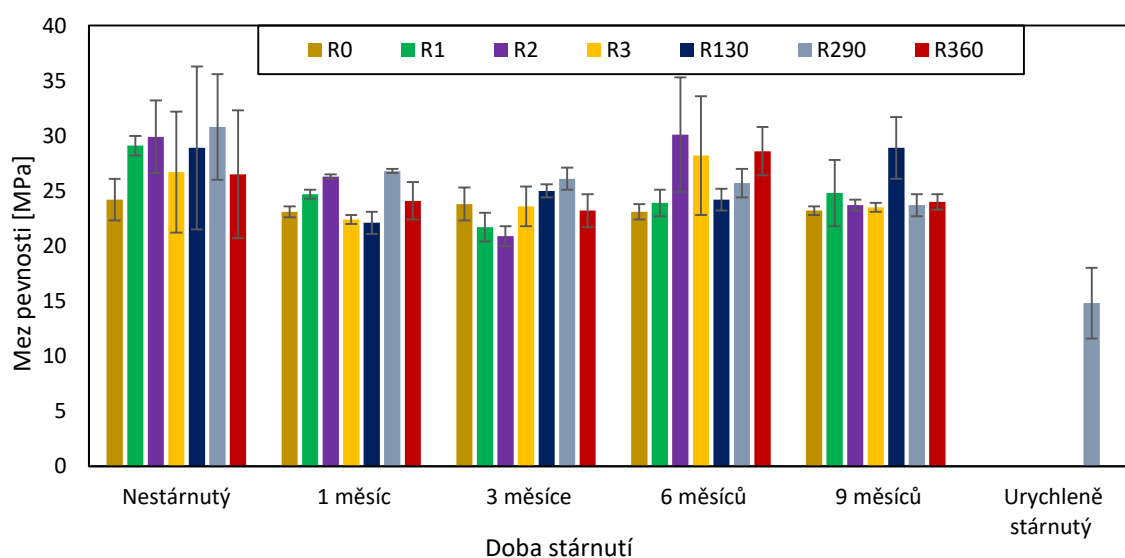
**Obr. 32:** Elastický modul pro vybrané vzorky

Hodnoty mezi pevnosti se pro přirozeně stárnuté vzorky pohybují v rozmezí 20–30 MPa (tab. 18), pro vzorky nestárnuté je průměrná hodnota o 2–4 MPa vyšší, ale značně vyšší je také rozptyl, což je dobře patrné na obr. 33. Po urychleném stárnutí vykázaly mez kluzu pouze čtyři směsi (R160, R190, R260 a R290), u kterých pevnost klesla o 40 a 52 %. Ostatní vzorky byly natolik křehké, že u nich docházelo k téměř okamžitému přetržení, čemuž odpovídá zlomková tažnost při přetržení (tab. 21).

Během přirozeného stárnutí se mez kluzu nezměnila u R0 a díky rozptylu dat to platí také pro R3. U vzorků R1 a R2 došlo během 3 měsíců ke snížení meze kluzu a po 6 měsících k navýšení. Přídavek regranulátu R1 k R0 v množství 30 a 90 % vedl k navýšení meze kluzu po 3 měsících a v množství 60 % po 6 měsících. Mez kluzu směsí byla během povětrnostního stárnutí stejná až na vyšší hodnotu pro R130–9m a R290–1m.

**Tab. 18:** Mez pevnosti pro příslušné vzorky dle doby stárnutí

Vzorek	Mez pevnosti [MPa]					
	Nestárnutý	1 měsíc	3 měsíce	6 měsíců	9 měsíců	Urychleně stárnutý
R0	24,2 ± 1,9	23,1 ± 0,5	23,8 ± 1,5	23,1 ± 0,7	23,2 ± 0,4	-
R1	29,1 ± 0,9	24,7 ± 0,4	21,7 ± 1,3	23,9 ± 1,2	24,8 ± 3,0	-
R2	29,9 ± 3,3	26,3 ± 0,2	20,9 ± 0,9	30,1 ± 5,2	23,7 ± 0,5	-
R3	26,7 ± 5,5	22,4 ± 0,4	23,6 ± 1,8	28,2 ± 5,4	23,5 ± 0,4	X
R130	28,9 ± 7,4	22,1 ± 1,0	25,0 ± 0,6	24,2 ± 1,0	28,9 ± 2,8	-
R160	29,5 ± 4,2	24,5 ± 0,6	21,0 ± 3,1	25,6 ± 1,4	24,4 ± 1,8	17,4 ± 4,8
R190	27,9 ± 2,9	23,1 ± 0,5	25,9 ± 0,8	25,0 ± 0,5	24,6 ± 1,1	17,1 ± 4,6
R230	30,1 ± 5,1	23,3 ± 0,2	26,5 ± 0,7	25,4 ± 1,1	23,0 ± 0,5	X
R260	26,0 ± 5,2	24,7 ± 0,4	22,4 ± 1,2	26,0 ± 1,9	23,1 ± 1,2	12,2 ± 1,9
R290	30,8 ± 4,8	26,8 ± 0,2	26,1 ± 1,0	25,7 ± 1,3	23,7 ± 1,0	14,8 ± 3,2
R330	31,7 ± 3,4	23,8 ± 0	25,7 ± 0,9	25,5 ± 2,2	24,2 ± 0,7	-
R360	26,5 ± 5,8	24,1 ± 1,7	23,2 ± 1,5	28,6 ± 2,2	24,0 ± 0,7	-
R390	27,6 ± 4,7	22,4 ± 0,4	25,6 ± 2,6	25,4 ± 2,4	25,3 ± 1,1	-



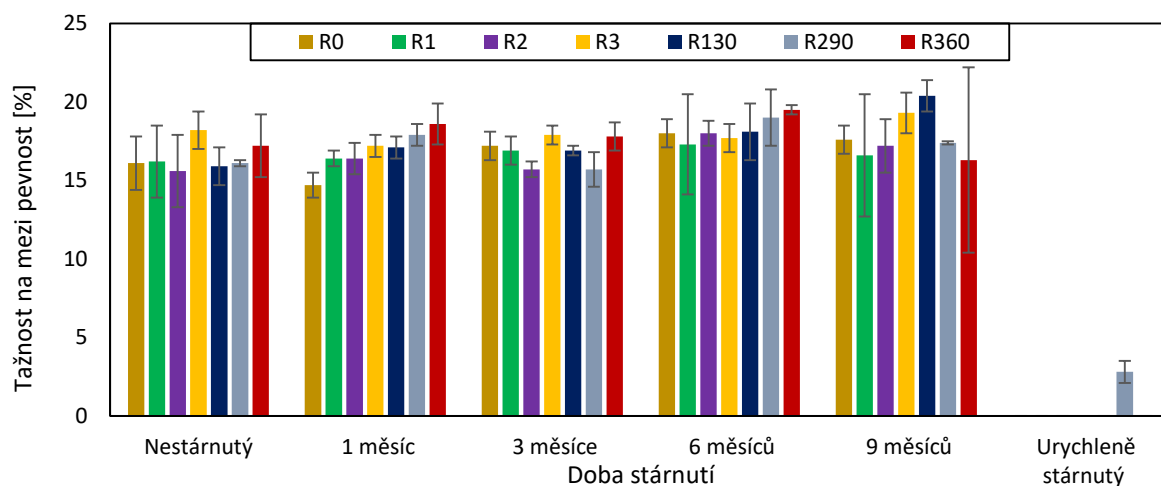
**Obr. 33:** Mez pevnosti pro vybrané vzorky

Tažnost na mezi pevnosti se pro téměř všechny vzorky (jak vzorky nestárnuté, tak stárnuté přirozeně) pohybuje mezi 15 a 20 % (tab. 19, obr. 34). V průměrných hodnotách lze pozorovat trend velmi mírného nárůstu tažnosti s dobou stárnutí, ale směrodatná odchylka způsobuje jiný náhled (největší odchylku vykázal vzorek R1 a R230). Ke zvýšení tažnosti na mezi kluzu došlo u směsi R130, R190 a R260 po 9 měsících, u R230 po 1 měsíci a dále už beze změny, a R330 vykázal výrazné navýšení tažnosti pouze po 6 měsících. U směsi R290 tažnost klesala a stoupala alternativně s každým odběrem. Tažnosti ostatních vzorků se s dobou stárnutí nezměnily.

U směsí, které po urychleném stárnutí vykázaly mez kluzu, klesla tažnost na 13 a 6 % pro R160 a R190 a na 3 % pro R260 a R290.

**Tab. 19:** Tažnost na mezi pevnosti pro příslušné vzorky dle doby stárnutí

Vzorek	Tažnost na mezi pevnosti [%]					
	Nestárnutý	1 měsíc	3 měsíce	6 měsíců	9 měsíců	Urychleně stárnutý
R0	16,1 ± 1,7	14,7 ± 0,8	17,2 ± 0,9	18,0 ± 0,9	17,6 ± 0,9	-
R1	16,2 ± 2,3	16,4 ± 0,5	16,9 ± 0,9	17,3 ± 3,2	16,6 ± 3,9	-
R2	15,6 ± 2,3	16,4 ± 1,0	15,7 ± 0,5	18,0 ± 0,8	17,2 ± 1,7	-
R3	18,2 ± 1,2	17,2 ± 0,7	17,9 ± 0,6	17,7 ± 0,9	19,3 ± 1,3	X
R130	15,9 ± 1,2	17,1 ± 0,7	16,9 ± 0,3	18,1 ± 1,8	20,4 ± 1,0	-
R160	17,4 ± 0,9	18,5 ± 0,9	18,2 ± 0,9	19,0 ± 2,1	17,5 ± 1,3	12,9 ± 5,6
R190	16,8 ± 0,9	16,6 ± 0,7	17,4 ± 0,7	17,3 ± 0,5	19,7 ± 1,4	5,9 ± 1,8
R230	16,3 ± 1,1	18,6 ± 1,0	18,8 ± 1,9	17,5 ± 1,7	16,8 ± 3,2	X
R260	19,6 ± 2,2	17,3 ± 0,4	17,6 ± 1,3	19,9 ± 1,6	23,4 ± 1,6	3,1 ± 0,4
R290	16,1 ± 0,2	17,9 ± 0,7	15,7 ± 1,1	19,0 ± 1,8	17,4 ± 0,1	2,8 ± 0,7
R330	17,0 ± 1,6	17,6 ± 0,2	16,9 ± 0,6	20,3 ± 1,6	16,9 ± 2,1	-
R360	17,2 ± 2,0	18,6 ± 1,3	17,8 ± 0,9	19,5 ± 0,3	16,3 ± 5,9	-
R390	16,6 ± 1,5	17,8 ± 0,3	16,7 ± 0,8	17,2 ± 0,8	17,6 ± 1,1	-



**Obr. 34:** Tažnost na mezi pevnosti pro vybrané vzorky

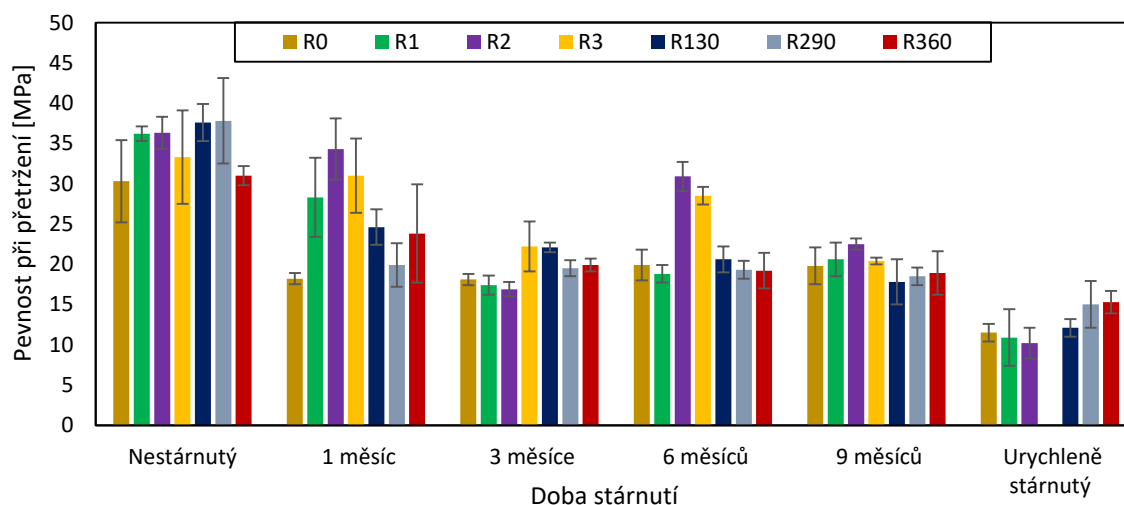


Nestárnuté vzorky se porušily mezi 30 a 40 MPa, přičemž nejnižší průměrnou pevnost a současně nejvyšší odchylku vykázal vzorek R0 (tab. 20). Pevnost při přetržení klesla pro všechny vzorky kromě R2, R3 a R260 již po 1 měsíci (obr. 35) a u vzorků R0, R160, R190 a R290 zůstala v čase téměř beze změny. U ostatních vzorků klesla pevnost při porušení po 3 měsících a v čase se měnila jen málo (hodnota mezi 17 a 20 MPa); pouze u vzorku R2, R3 a R330 došlo k navýšení pevnosti po 6 měsících.

Pro urychleně stárnuté vzorky je pevnost při přetržení 10–20 MPa, což pro jednotlivé vzorky představuje pokles o 45–74 % (limitní hodnoty pro R2 a R260). Vzorky byly velmi křehké, čemuž odpovídá zlomková tažnost při přetržení (tab. 21).

**Tab. 20:** Pevnost při přetržení pro příslušné vzorky dle doby stárnutí

Vzorek	Pevnost při přetržení [MPa]					
	Nestárnutý	1 měsíc	3 měsíce	6 měsíců	9 měsíců	Urychleně stárnutý
R0	30,3 ± 5,1	18,2 ± 0,7	18,1 ± 0,7	19,9 ± 1,9	19,8 ± 2,3	11,5 ± 1,1
R1	36,2 ± 0,9	28,3 ± 4,9	17,4 ± 1,2	18,8 ± 1,1	20,6 ± 2,1	10,9 ± 3,5
R2	36,3 ± 2,0	34,3 ± 3,8	16,9 ± 0,9	30,9 ± 1,8	22,5 ± 0,7	10,2 ± 1,9
R3	33,3 ± 5,8	31,0 ± 4,6	22,2 ± 3,1	28,5 ± 1,1	20,4 ± 0,4	X
R130	37,6 ± 2,3	24,6 ± 2,2	22,1 ± 0,6	20,6 ± 1,6	17,8 ± 2,8	12,1 ± 1,1
R160	40,0 ± 4,2	21,8 ± 2,7	19,3 ± 1,7	18,9 ± 2,1	20,3 ± 1,8	10,4 ± 1,6
R190	35,6 ± 3,0	19,6 ± 1,0	19,9 ± 0,8	18,9 ± 0,5	18,3 ± 1,1	16,9 ± 3,0
R230	37,4 ± 1,0	24,5 ± 3,1	19,7 ± 0,7	20,7 ± 1,3	17,2 ± 2,1	X
R260	32,6 ± 2,3	32,9 ± 7,9	18,1 ± 1,2	20,8 ± 1,9	21,8 ± 1,0	19,3 ± 2,6
R290	37,8 ± 5,3	19,9 ± 2,7	19,5 ± 1,0	19,3 ± 1,1	18,5 ± 1,1	15,0 ± 2,9
R330	40,3 ± 2,3	19,1 ± 1,0	18,8 ± 0,6	23,9 ± 1,8	18,4 ± 0,7	12,7 ± 1,0
R360	31,0 ± 1,2	23,8 ± 6,1	19,9 ± 0,8	19,2 ± 2,2	18,9 ± 2,7	15,3 ± 1,4
R390	32,1 ± 5,0	24,6 ± 3,4	21,0 ± 5,5	19,9 ± 2,4	17,8 ± 1,2	12,5 ± 1,0



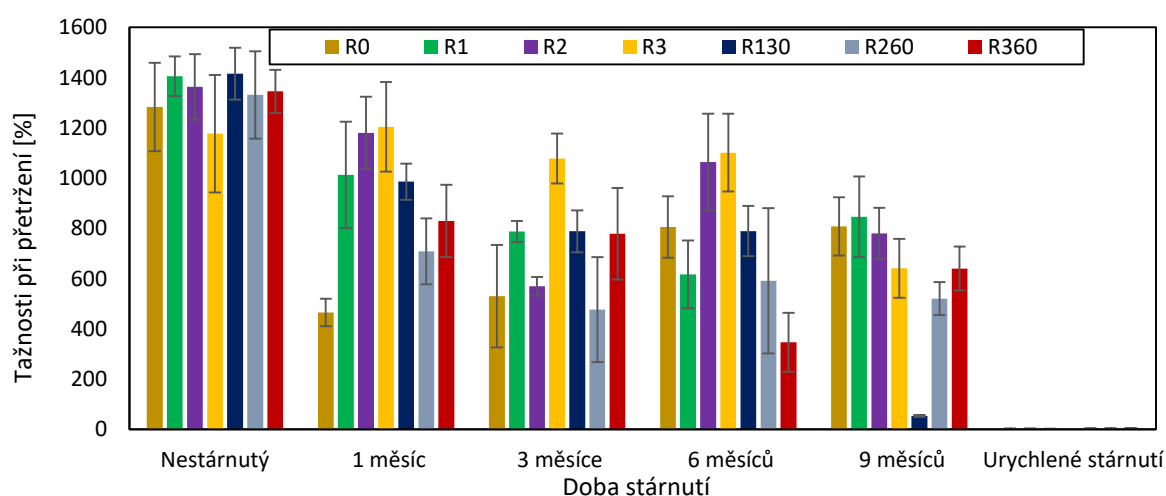
**Obr. 35:** Pevnost při přetržení pro vybrané vzorky

Tažnost při přetržení pro všechny vzorky nestárnuté vzorky převyšuje 1000 % (tab. 21). S dobou povětrnostního stárnutí klesá na stovky % (350 % pro R360 po 6 měsících) a po 9 měsících až na desítky % (50 % pro R130). S dobou stárnutí dochází spíše k poklesu tažnosti, který je jiný pro každý vzorek (prudký i mírný), dochází však k nárůstu. Výrazný pokles tažnosti při přetržení byl naměřený u R0 po 1 měsíci (pokles o 64 %); tažnost se ale po 6 měsících zvýšila o 27 % a dále se neměnila (obr. 36). U vzorku R3 se tažnost při přetržení snížila až po 9 měsících. U vzorku R2 a R160 tažnost klesala a stoupala s časem bez jednotného trendu.

Z obr. 32 až 36 je zřetelné, že nejvíce si svoje původní vlastnosti udržují během stárnutí zejména vzorky R2 a R3, přičemž kolem 6. měsíce stárnutí dochází k nárůstu jejich pevností a modulu za současného zachování vyšší tažnosti.

**Tab. 21:** Tažnost na mezi přetržení pro příslušné vzorky dle doby stárnutí

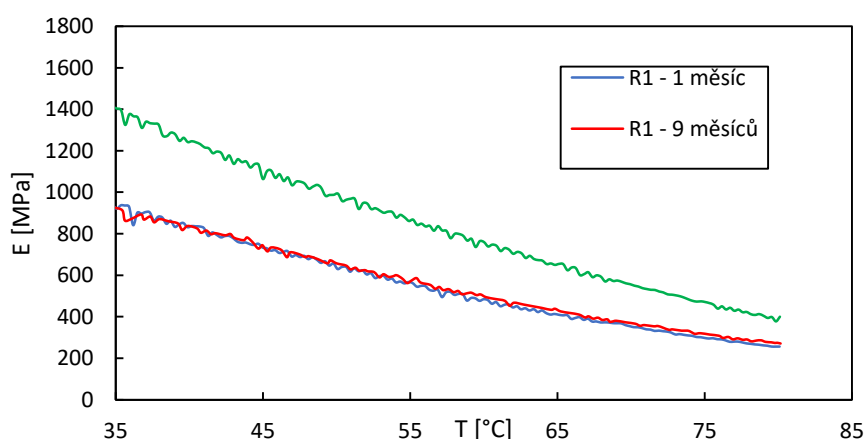
Vzorek	Tažnost na mezi přetržení [%]					
	Nestárnutý	1 měsíc	3 měsíce	6 měsíců	9 měsíců	Urychleně stárnutý
R0	1283 ± 176	465 ± 55	530 ± 204	805 ± 122	808 ± 116	2,1 ± 0,6
R1	1405 ± 79	1013 ± 212	787 ± 42	617 ± 135	864 ± 161	2,3 ± 1,2
R2	1363 ± 130	1180 ± 144	569 ± 37	1064 ± 192	780 ± 102	1,6 ± 0,4
R3	1177 ± 234	1204 ± 178	1078 ± 99	1101 ± 155	641 ± 117	X
R130	1416 ± 103	986 ± 72	788 ± 84	789 ± 100	53 ± 4	2,5 ± 0,4
R160	1214 ± 156	781 ± 64	931 ± 97	474 ± 41	713 ± 242	17,1 ± 7,0
R190	1197 ± 131	680 ± 87	602 ± 67	608 ± 64	351 ± 39	5,9 ± 1,8
R230	1411 ± 12	948 ± 66	449 ± 90	462 ± 93	318 ± 82	X
R260	1334 ± 112	1163 ± 328	533 ± 95	393 ± 119	850 ± 136	3,1 ± 0,4
R290	1331 ± 174	708 ± 131	476 ± 209	591 ± 289	520 ± 66	2,8 ± 0,7
R330	1326 ± 71	742 ± 3	671 ± 133	983 ± 118	527 ± 73	2,2 ± 0,3
R360	1345 ± 86	829 ± 144	778 ± 182	346 ± 117	610 ± 87	3,4 ± 0,8
R390	1180 ± 168	1051 ± 95	796 ± 183	389 ± 185	448 ± 151	2,6 ± 0,6



**Obr. 36:** Tažnost při přetržení pro vybrané vzorky

## 4.5 Dynamicko-mechanická analýza

Z teplotních měření metodou DMA byl vyhodnocován vliv opakované extruze a přidavku násobně extrudovaného granulátu na tuhost materiálu během jeho stárnutí. Na obrázku 37 je prezentovaný charakteristický záznam z teplotního měření dynamického tahového namáhání pro vzorek R1 stárnutý přirozeně po dobu 1 a 9 měsíců a urychleně. Zřejmý je intenzivní pokles elastického modulu ( $E'$ ) v závislosti na rostoucí teplotě. Kromě  $E'$  byl z DMA křivek pomocí softwaru Trios od TA Instruments vyhodnocen také fázový úhel. Jeho velmi nízké hodnoty (při 35 °C se jednalo o hodnoty v rozmezí 0,01–0,11) dokazují vysokou elastičnost všech materiálů. Protože s rostoucí teplotou klesala tuhost, fázový úhel rostl; při 80 °C se pohyboval v rozmezí 0,11–0,24. Přehled  $E'$  je uveden v tabulce 22 a 23.



**Obr. 37:** Závislost elastického modulu na teplotě pro vzorky R1: stárnutý po 1 měsíci, 9 měsíců a urychleně stárnutý

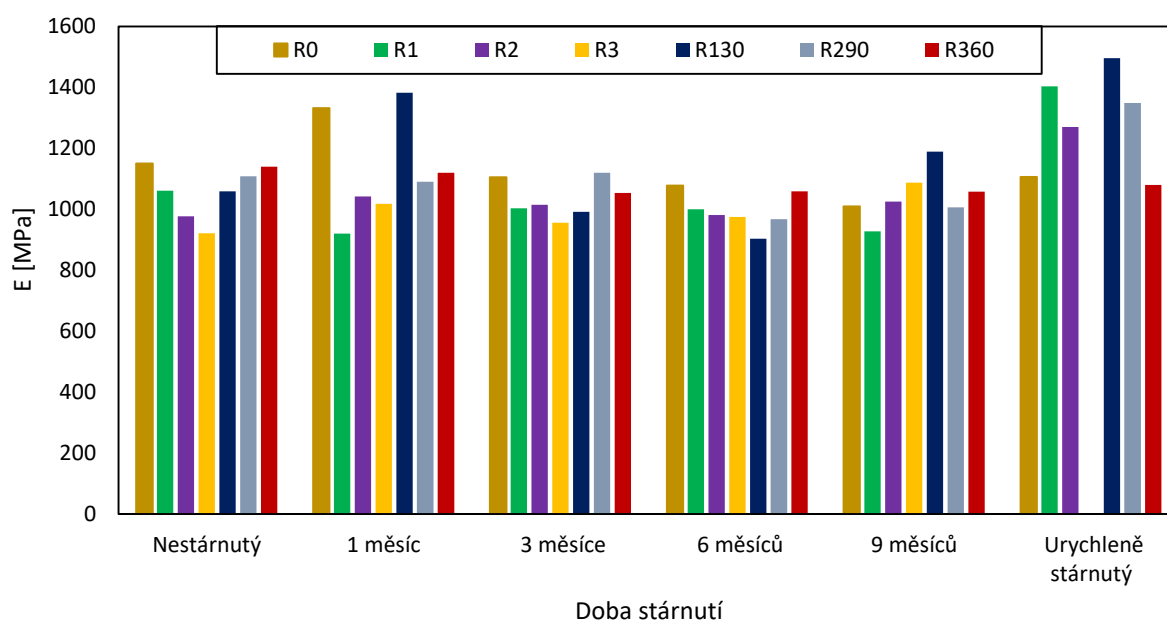
Elastický modul nestárnutých vzorků se pohyboval v rozmezí 0,8–1,1 GPa. S dobou povětrnostního stárnutí se jeho hodnota příliš nelišila (pro většinu vzorků byl  $E'$  roven 0,9–1,1 GPa). Společným trendem je mírný nárůst  $E'$  po 1 měsíci, pak zůstal stejný nebo se mírně snížil a u většiny vzorků opět mírně vzrostl po 9 měsících (tab. 22). Výraznější nárůst tuhosti vykázal vzorek R0 a R130 po 1 měsíci (1,3 a 1,4 GPa; obr. 38). Při 80 °C se tuhost nestárnutých vzorků snížila o 2/3 ( $E'$  klesl na 260–340 MPa), přičemž hodnotové rozdíly  $E'$  se mezi jednotlivými vzorky se zvyšující teplotou minimalizovaly. Modul se časem stárnutí příliš neměnil (spíše konstantní) a pro většinu vzorků se hodnota  $E'$  pohybovala kolem 300 MPa (vyšší pouze pro R0 a R230 po 1 měsíci).

U dvou třetin vzorků podrobených urychlenému stárnutí dosáhl  $E'$  pro obě vyhodnocované teploty nejvyšší hodnoty. Stejně jako u nestárnutých vzorků zůstal při teplotě 35 °C pro R0, R190, R360 a R390.

Oproti tahové zkoušce vykázal  $E'$  mnohem mírnější nárůst po 1 měsíci stárnutí s výjimkou vzorku R0 (i pro 80 °C) a R130 (viz obr. 38 a 39). Důvodem je vyšší teplota vyhodnocení a dynamický způsob namáhání, při kterém byly vzorky konstantně deformované v rozsahu velmi nízkých deformací (0,005–0,021 %), zatímco při statickém namáhání v tahu byl  $E$  vyhodnocený z rozsahu tažností 0,05–0,25 %. To je také důvod 2–4krát vyšší číselné hodnoty  $E'$  oproti  $E$ .

**Tab. 22:** Elastický modul při teplotě 35 °C dle doby stárnutí

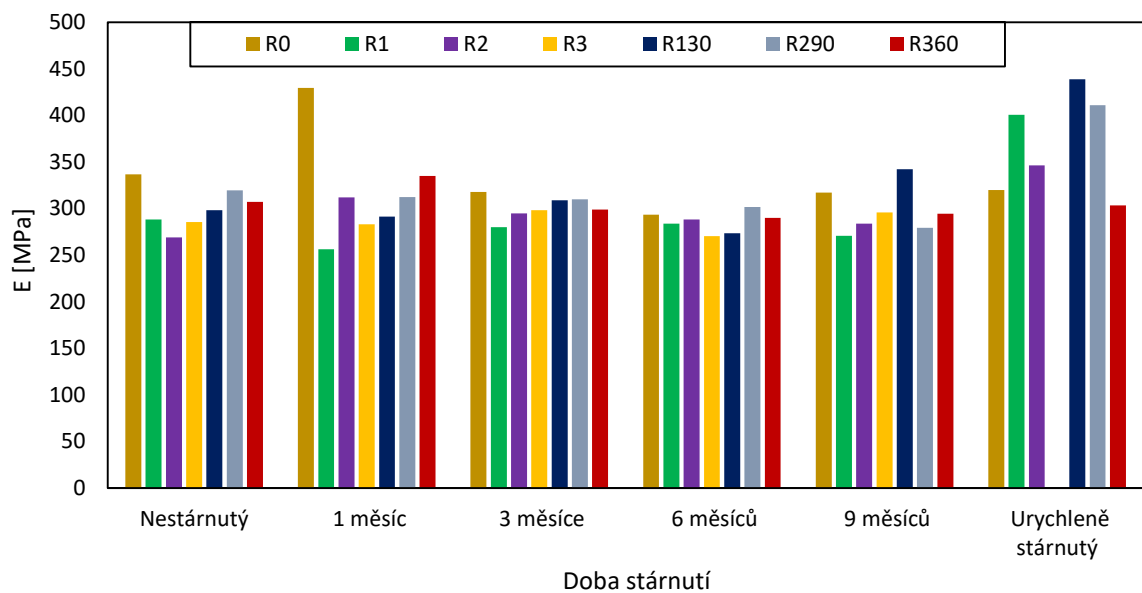
Vzorek	Naměřené elastické moduly (35 °C) [MPa]					
	Nestárnutý	1 měsíc	3 měsíce	6 měsíců	9 měsíců	Urychleně stárnutý
R0	1150,4	1332,4	1105,0	1078,1	1009,5	1106,0
R1	1060,4	920,3	1003,2	1000,3	927,5	1403,2
R2	977,3	1041,5	1014,3	981,2	1024,6	1270,3
R3	921,4	1018,0	955,9	974,5	1087,5	X
R130	1059,1	1382,5	991,2	903,0	1189,0	1495,7
R160	967,0	1011,5	940,9	913,6	1053,7	1318,8
R190	1109,0	997,8	1090,6	952,5	1078,6	1143,6
R230	837,7	1179,1	987,3	915,4	1038,4	X
R260	980,9	1017,5	1042,3	904,9	1077,3	1176,3
R290	1107,7	1090,7	1119,9	967,8	1005,8	1348,4
R330	1132,3	1052,0	1098,4	1025,6	1037,9	1455,7
R360	1139,5	1119,8	1053,5	1058,7	1057,7	1079,4
R390	1141,7	1073,3	1176,4	1028,1	1086,8	1126,0



**Obr. 38:** Elastický modul (při 35°C) pro vybrané vzorky

**Tab. 23:** Elastický modul při teplotě 80 °C dle doby stárnutí

Vzorek	Naměřené elastické moduly (80 °C) [MPa]					
	Nestárnutý	1 měsíc	3 měsíce	6 měsíců	9 měsíců	Urychleně stárnutý
R0	336,7	429,3	317,6	293,2	317,1	319,9
R1	288,1	256,2	279,9	283,6	270,7	400,5
R2	269,1	312,0	294,6	288,2	283,7	346,3
R3	285,3	283,2	298,2	270,2	295,6	X
R130	298,3	291,2	308,8	273,5	342,0	438,6
R160	277,6	297,5	274,8	262,9	288,6	376,5
R190	304,2	277,8	316,3	274,8	299,9	311,8
R230	264,2	368,0	305,5	279,6	290,4	X
R260	272,7	276,8	305,2	284,8	295,7	347,1
R290	319,3	312,1	310,0	301,7	279,1	410,7
R330	339,4	291,1	313,8	281,0	283,1	427,7
R360	307,0	334,9	298,7	290,0	294,5	303,3
R390	312,1	311,7	328,3	301,4	319,8	313,9



**Obr. 39:** Elastický modul (při 80°C) pro vybrané vzorky

## 5 Diskuze výsledků

Výsledky práce ukázaly, že všechny vzorky podrobené povětrnostnímu stárnutí začaly degradovat již během prvního měsíce expozice a proces fotooxidační degradace nejvíce ovlivnil mechanické vlastnosti, jmenovitě pevnost a tažnost při přetržení a také modul pružnosti. Protože proces degradace začíná na povrchu, nemusí se při měření mnoha parametrů projevit – vzorky k měření vyžadují jistý tvar a hmotnost. Testované vzorky nebyly UV stabilizované a je zřejmé, že při degradaci došlo k zásadnímu štěpení řetězců amorfni fáze, takže materiál již nebyl schopný vyšší míry dloužení. Fluktuační krystalického podílu je možné do jisté míry vysvětlit jak uspořádáním naštěpených řetězců, tak degradací krystalitů, vyloučit však v některých případech nelze ani sekundární krystalizaci, o které svědčí mírný nárůst teploty tání. Je zřejmé, že v materiálu probíhá současně mnoho dějů a jejich interpretace na základě vybraných dat z vybraných metod není snadná.

Ze vzorků, u kterých pevnost a tažnost při přetržení klesla nejvíce, patří R0, u kterého k tomu však došlo nejdříve, a to již po 1. měsíci expozice (skokový pokles o 40 % a o 64 %). Důvodem je nejintenzivnější fotooxidační degradace (nejvyšší CI), která pravděpodobně způsobila značnou degradaci amorfni fáze a místa degradace současně působila jako povrchové defekty. Další navýšení CI se po 3 měsících projevilo významným snížením tuhosti ( $E$  klesl o třetinu a  $E'$  o 20 %) což reflektuje čtvrtinové snížení  $W_{c1}$  a mírné zvýšení tažnosti na mezi kluzu. To lze interpretovat degradací krystalické fáze, která je ale jistě povrchová a při které nedošlo k zásadnímu snížení MW, protože  $W_{c2}$  nabylo stejných hodnot jako ref. R0. V materiálu jsou ale již přítomné řetězce, které do jisté míry brání krystalizaci, o čemž svědčí mírné snížení  $T_c$ . Nízká teplota i sluneční aktivita v zimních měsících se po 6 měsících projeví nízkým nárůstem CI, ke změně ve struktuře však docházelo. Opětovný nárůst  $W_{c1}$  a nárůst  $T_{m1}$  i  $T_{m2}$  může být vysvětlený jak krystalizací degradované amorfni fáze, tak sekundární krystalizací původních krystalitů. Mírný pokles  $T_{c1}$ ,  $T_{c2}$  a  $W_{c2}$  pak demonstruje přítomnost degradované fáze, která brání novému uspořádání řetězců z taveniny a pokles  $E$  o téměř 50 % ve srovnání s ref. R0 může reflektovat snížení počtu zapletenin amorfni fáze a i degradaci krystalické fáze. Rekombinace degradovaných řetězců pak vedla k mírnému navýšení tažnosti při přetržení. Vyšší sluneční aktivita i teplota jarních měsíců opět oživila proces oxidace (CI) a pokračující proces štěpení řetězců se projevil rozkladem nízkomolekulárního podílu, který do té doby evidovaný nebyl.

Opakovaná extruze materiálu R0 se projevila vyšší pevností na mezi kluzu pro regranuláty R1 a R2 a nižší tuhostí ( $E$  nižší o 20 a 14 %). Díky nižší míře fotooxidační degradace došlo po 1. měsíci jen k mírnému zhoršení mechanických vlastností pro R2 (tažnost při přetržení nižší o 13 %) a malému zhoršení pro R1 (pevnost na mezi kluzu nižší o 15 %, pevnost při přetržení o 22 % a tažnost při přetržení o 28 %). Po 3. měsíci, kdy se intenzita fotooxidační aktivity vyrovnala té pro R0, došlo u obou regranulátů ke stejnému poklesu pevnosti při přetržení a tažnosti v případě R2 (u R1 pokles nižší, o 44 %); pevnost i tažnost na mezi kluzu zůstala stejná pro R1 a oproti R0 se mírně snížila pro R2 (o 12 a 9 %). Inhibovaná oxidační aktivita mezi 3. a 6. měsícem nevedla dál je změně pevností a tažnosti pro R0 a R1, u R2 však došlo ke zvýšení všech parametrů včetně  $E$ . S touto změnou se jistě pojí mírné navýšení krystalického podílu, ale také další projevy degradace, pravděpodobně rekombinace naštěpených řetězců.

Odlíšný degradační proces se také může pojit s přítomností nízkomolekulárního podílu již v ref. R2, který potvrdila TGA u všech ref. Vzorků kromě R0, R1 a R260. Tyto vzorky také vykázaly nejvyšší rozkladné teploty ( $T_{onset}$  i  $T_{max}$ ) a stejně tak i vzorky, u kterých se v průběhu stárnutí, pravděpodobně jako důsledek rekombinačních procesů, obsah nízkomolekulárních podílu snížil. S obnovenou oxidační aktivitou v jarních měsících se však mechanické vlastnosti R2 dorovnaly s R0 a R1 (TGA potvrdila navýšení a vznik nízkomolekulárního podílu).

Nestrátnutý regranulát R3, který měl velmi podobné vlastnosti s R0 (pouze  $E$  nižší o 20 % a tažnost na mezi kluzu vyšší o 10 %) si zachoval pevnost a tažnost na mezi kluzu po celou dobu stárnutí, tažnost při přetržení klesla až po 9 měsících a pevnost při přetržení po 3 měsících (po 6 měsících stoupla na původní hodnotu a pak znovu klesla). Po 3 měsících sice stoupl  $W_{c1}$  (a krystalizační schopnost do vysokého stupně byla potvrzena také  $W_{c2}$ ), ale na  $E$  se to neprojevilo, což může být důsledkem nedostatečného přenosu napětí na krystality díky degradaci. Po 6 měsících ale nastala opačná situace – pevnost při přetržení stoupla a  $W_{c1}$  i  $W_{c2}$  klesly na původní hodnotu. Usuzovat zde lze na degradaci douspořádané krystalické fáze a rekombinaci produktů degradace, ale také na tvorbu nízkomolekulárního podílu, který také působí jako lubrikant a který prokázal pokles  $T_{onset}$ . Opětovný pokles pevnosti při přetržení za současného snížení pevnosti při přetržení i po 9 měsících svědčí o pokračující degradaci a mírný pokles teploty krystalizace o tvorbě defektnějších krystalitů.

Ze změny mechanických vlastností poněkud vybočuje  $E$ , který pro všechny vzorky po zahájení fotooxidační degradace stoupl na asi 440 MPa (u R0 na 460 MPa), což lze vysvětlit změnou složení bez změny krystalické fáze, po 3. měsíci klesl a s další dobou degradace se měnil už jen málo (významnější pokles po 6. měsíci vykázal R0). Jak bylo ukázáno, změnu  $E$  nelze od 3. měsíce vztáhnout čistě na změnu krystalického podílu, ale na mnohotvárnost degradačních produktů.

Přídavek regranulátů k R0 nezhoršil jeho mechanické vlastnosti (u mnoha směsí byly lepší nebo srovnatelné s R0) kromě  $E$ , který byl nižší o 7–16 % (stejný pouze u R130), a ani nevedl k urychlení povětrnostního stárnutí. Naopak, mnohé vlastnosti zůstaly vyšší a degradace se u většiny směsí projevila až výrazným poklesem tažnosti při přetržení po 6 a 9 měsících.

Přídavek 30, 60 i 90 % R1 k R0 vedl k navýšení pevnosti na mezi kluzu a pevnost při přetržení byla mírně vyšší pro R160. Jen  $E$  lehce klesl s ohledem na obsah R1. V průběhu stárnutí se ve srovnání s R0 zhoršila pouze tažnost při přetržení po 6 a 9 měsících u R160, R190 a R130 a R190. Pevnost na mezi kluzu zůstala stejná a výrazně vyšší byla pouze pro R130 po 9 měsících. U směsi se během stárnutí nezhoršila tažnost na mezi kluzu (u všech byla ve srovnání s R0 vyšší po 1 měsíci stejně tak jako pevnost při přetržení) a po 9 měsících vzrostla pro R130 a R190. Modul pružnosti byl pro všechny směsi vždy mírně vyšší po 6 a 9 měsících, elastický modul byl nižší po 1. měsíci o čtvrtinu pro R160 a R190. Jisté výkyvy v mechanických vlastnostech směsí R1 jsou důsledkem fotooxidační degradace, která byla nejintenzivnější po 9 měsících, a přítomnosti nízkomolekulárního podílu již u ref. Vzorků. Štěpení řetězců a jejich rekombinace se tak projevily především na změně tažnosti při přetržení.

Přídavek regranulátu R2 měl podobnou odezvu jako přídavek R1. Pevnosti byly lepší pro R230 a R290. Během celého stárnutí u nich zůstala vyšší pevnost na mezi kluzu a po 1. měsíci také pevnost při přetržení a tažnosti obou pevností. S tím také koreluje nižší  $E$  o max. 7 % (pro ref. směs byl nižší o 10 % vůči R0). Nejvyšší tažnost na mezi kluzu i při přetržení vykázala

směs R260 po 9 měsících, což lze spojit s výrazným úbytkem nízkomolekulárního podílu možnou rekombinací. Snížení  $W_{c1}$  i  $W_{c2}$  po 3 a 9 měsících u R290 nelze spojit se změnou žádného měřeného parametru a je pravděpodobně důsledkem přeuspořádání degradovaných řetězců.

Pevnost na mezi kluzu byla pro směsi R3 vyšší než R0 (nejvyšší pro R330), po 1. měsíci klesla na úroveň R0 a s časem stárnutí mírně stoupala. Tažnost na mezi kluzu byla stejná a s dobou stárnutí se nezměnila (po 1. měsíci byla tedy vyšší jak R0). Pevnost při přetržení byla pro ref. směs také vyšší (nejvyšší pro R330). Po 1. měsíci klesla na úroveň R0 pro R330 a dál zůstala beze změny. U dalších dvou směsí klesla po 1. měsíci méně; u směsi R360 klesla na úroveň R0 po 3 měsících a dál zůstala stejná, u R390 mírně klesla s časem. Tažnost při přetržení byla vyšší pro R330 a R360. Tažnosti klesaly s dobou stárnutí, po 1. i 3. měsíci však zůstaly vyšší než u R0. Tažnost po 1. měsíci pak klesala s rostoucím obsahem R0. Zhoršení vlastností pro R330 se pojí s vyšší oxidační intenzitou po 1. měsíci. Tak jako u ostatních směsí, i zde tažnosti klesly výrazně po 6 a 9 měsících (stejný trend jako u směsí R1). Moduly pružnosti byly po 3. měsíci vždy vyšší jak pro R0, v rámci jednotlivých směsí však s časem klesaly. Elastický modul však byl pro všechny směsi R3 stejný po celou dobu stárnutí a kromě 1. měsíce stejný jak R0.

Urychlené stárnutí ukázalo, jak by testované vzorky asi dopadly po delší době povětrnostního stárnutí – staly by se zcela křehkými. Pro pravidelnou kontrolu ztráty tuhosti (ohyb vzorků v ruce) v průběhu ozařování po 311, 530 a 792 h byl bohužel vybrán jeden z nejvíce houževnatých vzorků, R190, takže doba zkřehnutí vzorků nebyla adekvátně podchycena. Z pohledu urychleného stárnutí představovala směs R160 nejodolnější materiál, protože byla vzorkem, který vykázal mez kluzu s nejvyšší pevností, kde pevnost klesla o 41 %. Další vzorky, které vykázaly mez kluzu, byly R160, R260 a R290. Na druhou stranu byl materiál také velmi křehký s nejvyšším snížením pevnosti při přetržení (o 74 %); a i když tažnost při přetržení byla nejvyšší (17 %), klesla o 99 %. Je zřejmé, že velmi intenzivní fotooxidační degradace (vysoký CI) způsobila tak výrazné štěpení řetězců, že nedošlo k plastické deformaci. K zásadnímu síťování asi nedošlo, protože  $W_{c2}$  zůstal vysoký (57–78 %). Zkřehnutí bylo u většiny vzorků doprovázeno navýšením modulu, což je zřetelnější u  $E'$  (u R160 o 40 %). K jeho navýšení však nedošlo pro R0, R190, R260 a R360 a není možné ho vztáhnout k  $W_{c1}$ . Možné je pouze např. konstatovat, že u vzorků R0 a R130 došlo během urychleného stárnutí uspořádáním degradované fáze k vysokému navýšení  $W_{c1}$  (kolem 90 %) a přítomnost degradované fáze se odrazila jak ve snížení teploty krystalizace, tak vzniku defektnějších krystalitů (snížení  $T_{m2}$ ).



## 6 Závěr

Povětrnostnímu a urychlenému stárnutí byl podroben kopolymer vysokohustotního polyetylénu (HDPE) zpracovaný extruzí a opakovanou extruzí komerčního granulátu v počtu 1, 2 a 3 s směsí HDPE s přídatkem 30, 60 a 90 % materiálu zpracovaného násobnou extruzí. Stárnutí byly podrobené lisované vzorky; povětrnostnímu stárnutí byly vzorky vystavené po dobu 1,3,6 a 9 měsíců a urychlenému po dobu 1000 h při 65 °C. Referenčním materiálem byly vzorky nestárnuté.

Metodou infračervené spektroskopie byla potvrzena fotooxidační degradace materiálu díky nárůstu intenzity charakteristických pásů degradačních produktů ve spektrech vzorků již po 1. měsíci. Z karbonylových indexů bylo zjištěno, že průvodní a regranulovaný materiál začínají oxidativně degradovat dříve než jejich směsi, což souvisí s jinou počáteční strukturou. Zároveň z analýz vyplynulo, že materiál zpracovaný jednonásobnou extruzí podléhá po urychleném stárnutí největší míře fotooxidační degradace.

Měření v kalorimetru prokázala, že neohledě na složení materiálu a dobu jeho stárnutí, materiál taje i krystalizuje prakticky při stejných teplotách – krystality jsou stejné velikosti i defektnosti. V případě urychleného stárnutí si však jen násobně extrudovaný materiál dokázal zachovat svoji původní teplotu krystalizace ( $T_{c1}$ ) během chlazení. Pokles  $T_{c1}$  o asi 2 °C pro ostatní materiály (z přibližně 119 °C na asi 117 °C) svědčí o jistém bránění uspořádání řetězců do krystalitů, což je pravděpodobně způsobené přítomností nízkomolekulárního podílu jako důsledku štěpení. U trojnásobně extrudovaného materiálu došlo po 3 měsících stárnutí k výraznému nárůstu stupně krystalinity (nad 80 %). Ke stejnému jevu došlo v případě urychleného stárnutí pro původní materiál a směsi, což svědčí o uspořádání naštěpených řetězců a u mnoha vzorků to souvisí s nárůstem modulu.

Termické rozklady vzorků původního a jednou extrudovaného materiálu probíhaly při zhruba o 10 °C vyšších teplotách (430 °C a 470 °C) oproti termickým rozkladům ostatních vzorků pro všechny druhy a doby stárnutí s výjimkou násobného extrudátu R1 po 9 měsíčním stárnutí. Důvodem je nepřítomnost nízkomolekulárního podílu – buď primárně u referencí nebo po rekombinaci degradovaných řetězců.

Zkoušky v tahu prokázaly nárůst modulu ( $E$ ) po 1 měsíci pro všechny druhy materiálu pravděpodobně díky změně složení. Dále  $E$  všech vzorků během přirozeného stárnutí klesal s výjimkou dvojnásobně extrudovaného materiálu a jeho 90% směsi, kdy došlo po 6, respektive 3 měsících stárnutí k jeho nárůstu oproti ostatním vzorkům zpět k hodnotám nad 400 MPa. To se projevilo i na pevnostech na mezi kluzu a při přetržení. Vyšší mezí pevnosti se vyznačoval i trojnásobně extrudovaný materiál. Pevnost na mezi kluzu a tažnost na mezi kluzu zůstávala pro vzorky během urychleného stárnutí víceméně konstantní (kolem 25 MPa a 18 %), celková tažnost a pevnost při přetržení se však snižovala s dobou stárnutí.

Po urychleném stárnutí všechny materiály významně zkrhly a vzorky praskaly prakticky okamžitě po započítání zkoušky. Pevnost klesla zhruba o polovinu, což svědčí o zásadní ztrátě amorfního deformovatelného podílu. Rapidní nárůst  $E$  lze u poloviny vzorků vysvětlit uspořádáním degradovaného materiálu. Vyšší tažnosti a pevnosti vykazovaly směsi, zejména jednou a dvakrát extrudovaného materiálu v obsahu 60 a 90% s primárním materiálem.

Nárůst modulů po urychleném stárnutí potvrdila i dynamicko-mechanická analýza. Během přirozeného stárnutí docházelo pro všechny vzorky k jejich velmi mírnému poklesu analogicky jako při tahové zkoušce. Výraznější navýšení modulu po 1. měsíci stárnutí však dosáhl pro teploty 35 i 80 °C primární materiál, konkrétně hodnot 1332 MPa, respektive 429 MPa.

Z výstupů analýz lze usoudit, že opakovaná extruze i přídavek recyklátu k původnímu materiálu (R0) mírně zpomalí fotooxidační degradaci během 1. měsíce, pak už ale nemá negativní ani výrazný pozitivní vliv na průběh a míru celkové degradace materiálu. Protože opakovaná extruze ani přídavek recyklátu nezpůsobily zhoršení mechanických vlastností nestárnutých vzorků, ba naopak (pouze tuhost klesla o max. 20 %), lze se domnívat, že po standardní UV stabilizaci lze výrobky s přídavkem recyklátu i z něho samotného nahradit výrobky z původního HDPE. Co se týká bližšího rozklíčování změny složení a struktury během stárnutí, bylo by potřeba připravit mnohem více vzorků a tyto odebírat častěji jak během povětrnostního, tak urychleného stárnutí a zaměřit se především na měření mechanických vlastností, karbonylového indexu a určitě také na měření molekulové hmotnosti.

## 7 Zdroje

- [1] MLEZIVA J., ŠŇUPÁREK J. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2000, Sobotáles, Praha, ISBN 80-85920-72-7
- [2] BĚHÁLEK L. *Polymery: Temoplasty-základní rozdělení: Mechanické vlastnosti polymer-statické namáhání*. 2014, Liberec [online] [cit. 2021-11-06]. ISBN 978-80-88058-68-7. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/09.html>
- [3] DUCHÁČEK V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. 2006, Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, ISBN 80-7080-241-3
- [4] CALLISTER W. D. *Materials science and engineering: an introduction. 5th ed.* 2000, New York: Wiley, ISBN 04-713-2013-7
- [5] HAWKINS W.L. *Polymer degradation and stabilization*. 1984, New York: Springer-Verlag, Volume 8, ISBN 978-3-642-69378-6
- [6] JELLINEK H. H. G. *Degradation of Vinyl Polymers*. 1955, Academic Press Inc., New York, 54-7615
- [7] POSPÍŠIL J., HOLČÍK J., PÁC J. *Stabilizace polyolefinů*. 1985, Academia Praha, ISBN 21-004-85
- [8] STOKLASA K. *Makromolekulární chemie I*, 2005 Univerzita Tomáše Bati, Zlín
- [9] MENDES L.C., RUFINO E. S., DE PAULA F. O. C., TORRES A. C. *Mechanical, thermal and microstructure evaluation of HDPE after weathering in Rio de Janeiro City*. October 2001, *Polymer Degradation and Stability* 79, s. 371 – 383
- [10] LUNGULESCU E.M. *Stabilization of Polymers Against Photodegradation*. November 2016, DOI: 10.1007/978-3-319-25196-7 6
- [11] KADLEC P. *Hodnocení vlivu působení UV záření na chemickou strukturu a termické vlastnosti PE a PE/HNT*. 2017, Západočeská univerzita Plzeň
- [12] MUELLER W., JAKOB I. *Oxidative resistance of high-density polyethylene geomembranes*, August 2002, *Polymer Degradation and Stability* 79, s 161-172
- [13] LUMEN LIGHTS. *Germicidní svítidla*. [online] [cit. 2021-11-25]. Dostupné z: <https://www.el-lumen.cz/germicidni-svitidla>
- [14] OJHA N., PRADHAN N., SINGH S., BARLA A., SHRIVASTAVA A., KHATU P., RAI V., BOSE S. *Evaluation of HDPE and LDPE degradation by fungus, implemented by statistical optimization*. January 2017, *Scientific Reports* 7, Article number 39515
- [15] ALLEN N. S., WILKINSON A., EDGE M., LIAUW M., MOURELATOU D., BARRIO J. A., MARTÍNEZ-ZAPORTA M. A. *Degradation and stabilisation of styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS) block copolymer*. 2001, *Polymer Degradation and Stability* 71, s. 113-122
- [16] WIKIWAND. *Norrish reaction*. [online] [cit. 2021-11-21]. Dostupné z: [https://www.wikiwand.com/en/Norrish\\_reaction](https://www.wikiwand.com/en/Norrish_reaction)
- [17] FAIRBROTHER A., HSUEH H. CH., KIM J. H., JACOBS D., PERRY L., GOODWIN D., WHITE CH., WATSON S., SUNG L.P. *Temperature and light intensity effects on photodegradation of high-density polyethylene*. Květen 2019, *Polymer Degradation and Stability* 165, s. 153-160

- [18] CARRASCO F., PAGÉS P., PASCUAL S., Colom X. *Artificial aging of high-density polyethylene by ultraviolet irradiation*. June **2000**, European Polymer Journal 37, s. 1457-1464
- [19] ROWE R.K., ASCE F., Islam M. Z., HSUAN Y. G. *Effects of Thickness on the Aging of HDPE Geomembranes*. February **2010**, DOI: 10.1061/ (ASCE)GT.1943-5606.0000207
- [20] HAMID H. S. *Handbook of Polymer Degradation*. **2000**, New York, Basel, ISBN: 0-8247-0324-3
- [21] LUENGO C., ALLEN N. S., WILKINSON A., EDGE M., PARELLARDA M. D., BARRIO J. A., SANTA V. R. *Synergistic Profiles of Chain-Breaking Antioxidants With Phospites and Hindered Amine Light Stabilizers in Styrene-Ethylene-Butadiene-Styrene (SEBS) Block Copolymer*. **2006**, Society of Plastics Engineers, Journal of Vinyl&Additive Technology
- [22] ALLEN N. S., EDGE M. *Foundamentals of Polymer Degradation and Stabilisation*. **1992**, Elsevier Applied Science, Londýn, ISBN: 1-85166-733-3
- [23] CHRISAFINS K, PARASKEVOPOLOUS K.M., PAVLIDOU E., BIKIRIAS D. *Thermal degradation mechanism of HDPE nanocomposites contained fumed silica nanoparticles*. Březen **2009**, Thermochemica Acta 485, s. 65-71
- [24] KANIA P. *Infračervená spektroskopie* [online]. **2006** VŠCHT Praha [cit. 2021-11-06]. Dostupné z:  
<https://www.vscht.cz/files/uzel/0005766/Infra%C4%8Derven%C3%A1+spektrometrie.pdf?redirected>. VŠCHT Praha
- [25] HORÁK M., PAPOUŠEK D. *Infračervená spektra a struktura molekul: použití vibrační spektroskopie při určování struktury molekul*. **1976**, Academia Praha
- [26] STUART B. *Infrared Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. **2004**, University of Technology, Sydney, ISBN 0-470-85428-6
- [27] KOENIG J.L. *Fourier transform infrared spectroscopy of polymers*. **1984** Spectroscopy: NMR, Fluorescence, FT-IR. Advances in Polymer Science 54. Springer, Berlin, Heidelberg. [https://doi.org/10.1007/3-540-12591-4\\_6](https://doi.org/10.1007/3-540-12591-4_6)
- [28] CZICHOS H., SAITO T., SMITH L. E. *Handbook of material measurements methods*. **2007**, Berlin: Springer Verlag, s. 303-304, ISBN 978-3-540-20785-6
- [29] ELLEUCH R, TAKTAK W. *Viscoelastic behavior of HDPE polymer using tensile and compressive loading*. Únor **2006**, Journal of Materials Engineering and Performance, 15, s. 111-116
- [30] BÁLKOVÁ, Radka. *Struktura a vlastnosti polymerních materiálů*. [online]. **2009**, VUT Brno, [cit. 2021-11-10]. Dostupné z:  
<https://moodle.vutbr.cz/course/view.php?id=223110>
- [31] HÖHNE G.W.H. *High pressure differential scanning calorimetry on polymers*. **1999**, Thermochemica Acta, 332, s. 115-123
- [32] HÖHNE G. W. H., HEMMINGER W.F., FLAMMERSHEIM H.J. *Differential scanning calorimetry: an introduction for practitioners*. **2003**, Berlin: Springer Verlag, ISBN 978-3-662-06710-9
- [33] KLOUŽKOVÁ A., ZEMENOVÁ P., KLOUŽEK J., PABST W. *Termická analýza*. **2012** VŠCHT PRAHA

- [34] ZEMAN L. *Vstřikování plastů 2: Simulace, analýzy, odstraňování vad, 3D tisk. Teorie a praxe*. **2021**, Praha [online] [cit. 2021-11-08] ISBN 978-80-271-4247-7
- [35] LEIBNIZ-INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG. *Thermogravimetric Analysis (TGA)*. Drážďany [online] [cit. 2021-11-12]. Dostupné z: <http://www.ipfdd.de/en/research/institute-of-macromolecular-chemistry/center-macromolecular-structure-analysis/analytical-methods-old/thermal-analysis/thermogravimetric-analysis-tga/>
- [36] GABBOT P. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. **2008**, Blackwell Publishing, Oxford. ISBN:978-1-4051-3171-1
- [37] COATS A.W., REDFERN J.P. *Thermogravimetric Analysis. A review*. **1963**, Analyst, 88, s. 906-924
- [38] MENARD K. P. *Dynamic mechanical analysis: A practical Introduction*. **2008**, Tylor & Francis Group, USA, ISBN: 978-1-4200-5312-8
- [39] NĚMEC D. *Experimentální stanovení termomechanických vlastností polymerního materiálu Estrane*. **2019**, Bakalářská práce, Fakulta mechanického inženýrství, Technický univerzita Liberec
- [40] SHEPARD D. D., TWOMBLY B. *Simultaneous dynamic mechanical analysis and dielectric analysis of polymers*. **1996**, Thermochemica Acta, 272, s. 125-129
- [41] METTER TOLEDO. *DMA Curve Interpolation* [online] [cit. 2021-12-02]. Dostupné z: [https://www.mt.com/be/en/home/library/know-how/lab-analytical-instruments/TA\\_eTraining\\_DMA\\_Curve\\_Interpretation\\_Registration.html](https://www.mt.com/be/en/home/library/know-how/lab-analytical-instruments/TA_eTraining_DMA_Curve_Interpretation_Registration.html)
- [42] GULMINE J. V., AKCELRUD L. *FTIR characterization of aged XLDE*. Květen **2006**, Polymer Testing 25, s. 932-942
- [43] PAGES P., CARRASCO F., SAURINA J., COLOM X. *FTIR and DSC Study of HDPE Structural Changes Mechanical Properties Variation When Exposed to Weathering Aging During Canadian Winter*. Zář **1995**, Journal of Applied Polymer 60, s. 153-159
- [44] COELHO A., FONSECA I.M., MATOS I., MARQUES M.M., BOTELHO A.M., LEMOS M., LEMOS F. *Catalytic degradation of low and high density polyethylenes using ethylene polymerization catalysts\_ Kinetic studies using simultaneous TG/DSC analysis*. Prosinec **2009**, Applied Catalysis A: General 374, s. 170-179
- [45] KAMWHERU P.K., NDIRITU F.G., KINYANJUI T.K., MUTHUI Z.W., NGUMBU R.G., ODHIAMBO P.M. *Study of Humidity and UV Wavelength Effects on Degradation of Photo-Irradiated Polyethylene Films Using DMA*. Květen **2011**, Journal of Molecular Science 51, s. 817-82
- [46] WEIJUAN M., HONGBO L., JINAWEI L., BIAOHUA Ch. *The Effect of Comonomer Type and Content on the Properties of Ziegler-Natt Bimodal High-Density Polyethylene*. Červen **2011**, Journal of the Korean Chemical Society 55
- [47] Acevedo M. E., Quijada R., Vallete M. C. *Thermal oxidation of metallocene ethylene-1-olefin copolymer films during one year oven aging*. Říjen **2008**, Polymer Degradation and Stability 93, s. 1947-1951
- [48] MOL PETROCHEMICALS. *Polyethylenes TIPELIN BS 501-17, Technical data sheet* [online] [cit. 2022-01-17]. Dostupné z: [https://www.molgroupchemicals.com/userfiles/products/39/39\\_tds\\_en.pdf](https://www.molgroupchemicals.com/userfiles/products/39/39_tds_en.pdf)

## 8 Seznam použitých zkratk

PE	polyetylen
PP	polypropylen
MW	středná molekulová hmotnost
PA	polyamid
LDPE	nízkohustotní polyetylen
HDPE	vysokohustotní polyetylen
ULDPE	polyetylen s velmi nízkou hustotou
LLDPE	lineární polyetylen s nízkou hustotou
MDPE	polyetylen se střední hustotou
HMW-HDPE	polyetylen s vysokou molekulovou hmotností
UHMW-HDPE	polyetylen s ultravysokou molekulovou hmotností
UV	ultrafialové záření
HALS	stéricky bráněné heterocyklické aminy
IR	infračervená spektroskopie
IČ	infračervené záření
NIR	blízké infračervené záření
MIR	středně vzdálené infračervené záření
FIR	vzdálené infračervené záření
$T$	transmitance
$A$	absorbance
FTIR	infračervená spektroskopie s Fourierovou transformací
DTGS	deuterovaný triglycinsulfát
MCT	tellurid mědi a kadmia
ATR	vícenásobný odraz záření
$\sigma$	napětí
$F$	síla
$S$	průřez
$E$	Youngův modul pružnosti
$\sigma_m$	mez pevnosti
$\sigma_y$	mez kluzu
$\sigma_b$	napětí při přetržení
DSC	diferenční kompenzační kalorimetrie
$T_m$	teplota tání
$T_c$	teplota krystalizace
$T_g$	teplota skelného přechodu
$C_p$	tepelná kapacita
OIT	časový index oxidace
$w_c$	stupeň krystalinity
$\Delta H$	entalpie tání
$\Delta H_m$	entalpie tání polymeru
$\Delta H_m^0$	entalpie tání polymeru se 100% krystalickou fází

TGA	termogravimetrická analýza
DMA	dynamicko-mechanická analýza
$E'$	elastický modul
$E''$	ztrátový modul
$\delta$	fázový úhel
XLPE	zesíťovaný polyetylen
MFI	index toku taveniny
LRV	lineárně visko-elastická oblast