

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Brno, 2017

Bc. Eva Demková



# VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

## FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

## ÚSTAV CHEMIE MATERIÁLŮ

INSTITUTE OF MATERIALS SCIENCE

## POLYPROPYLEN S ŘÍZENOU DOBOU ŽIVOTA

CONTROLLED LIFE-TIME POLYPROPYLENE

### DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

### AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Bc. Eva Demková

### VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. Jiří Tocháček, CSc.

BRNO 2017

## Zadání diplomové práce

Číslo práce: FCH-DIP1081/2016  
Ústav: Ústav chemie materiálů  
Studentka: **Bc. Eva Demková**  
Studijní program: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Studijní obor: Chemie, technologie a vlastnosti materiálů  
Vedoucí práce: **doc. RNDr. Jiří Tocháček, CSc.**  
Akademický rok: 2016/17

### Název diplomové práce:

Polypropylen s řízenou dobou života

### Zadání diplomové práce zadání:

Příprava a charakterizace polypropylenu s možností regulace životnosti za běžných vnějších podmínek aplikace. )

- 1) Literární rešerše
- 2) Výběr a akvizice surovin
- 3) Příprava materiálů a zkušebních vzorků
- 4) Charakterizace vlastností

### Termín odevzdání diplomové práce: 5.5.2017

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

-----  
Bc. Eva Demková  
student(ka)

-----  
doc. RNDr. Jiří Tocháček, CSc.  
vedoucí práce

-----  
prof. RNDr. Josef Jančář, CSc.  
vedoucí ústavu

V Brně dne 31.1.2017

-----  
prof. Ing. Martin Weiter, Ph.D.  
děkan

## **Abstrakt**

Táto diplomová práca sa zameriava na charakterizáciu degradačného procesu polypropylénu a polypropylénu s štatistickým kopolymérom, do ktorých bol pridaný stearát manganatý a stearát kobaltnatý v množstve 0,05; 0,10 a 0,20 hm. %. Cieľom práce bolo vytvoriť polypropylén s riadenou dobou životnosti. Degradácia bola sledovaná v závislosti na dobe expozície a obsahu prodegradantov. Používané prodegradanty boli syntetizované a charakterizované pomocou FTIR a DSC.

Počas degradácie vzoriek boli sledované zmeny kryštalinity, teplôt topenia a indexu toku taveniny. Pevnosť v ťahu a ďalšie mechanické vlastnosti boli zistené ťahovou skúškou. Pomocou FTIR bol stanovený karbonylový index. Test termooxidačnej stability bol použitý na určenie aktivačných energií reakcií. Metódou SEM boli sledované zmeny v morfológií degradovaných vzoriek.

## **Abstract**

The master's thesis is focused on the characterization of degradation process of polypropylene and polypropylene with statistic copolymer into which manganese (II) stearate and cobalt (II) stearates were added at 0.05, 0.10 and 0.20 wt.% loadings. The aim of the thesis was to prepare the controlled life-time polypropylene. The degradation was studied at varying temperatures and prodegradant loadings. The prodegradants were synthesized and characterized using the FTIR and DSC techniques.

Thermooxidation of the tested samples induced the changes in crystallinity, melting points and melt-flow indexes. Tensile strength and other mechanical properties were determined by means of the tensile test. The carbonyl index was determined using FTIR, the thermooxidation stability test was used to determine the activation energies of reactions. The changes in morphology of degraded samples were observed by SEM analysis.

## **Kľúčové slová**

Polypropylén, prodegradanty, degradácia, karbonylový index, aktivačná energia, ťahová skúška

## **Keywords**

Polypropylene, prodegradants, degradation, carbonyl index, activation energy, tensile test



## **Citácia**

DEMKOVÁ, E. *Polypropylen s řízenou dobou života*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2017. 54 s. Vedoucí diplomové práce doc. RNDr. Jiří Tocháček, CSc..

## **Prehlásenie**

Prehlasujem, že som túto diplomovú prácu vypracovala samostatne a že všetky použité literárne zdroje som správne a úplne citovala. Diplomová práca je z hľadiska obsahu majetkom Fakulty chemickej VUT v Brne a môže byť využitá na komerčné účely len so súhlasom vedúceho diplomovej práce a dekana FCH VUT.

.....

podpis študenta

## **PodĎakovanie**

Chcela by som sa úprimne poďakovať vedúcemu práce doc. RNDr. Jiřímu Tocháčkovi, CSc. za jeho ochotu, pomoc, odborné vedenie a cenné rady počas vypracovávania diplomovej práce. Ďalej by som chcela poďakovať pani Ing. Radke Bálkovej, Ph.D. za pomoc a rady spojené s testovacími metódami.

## Obsah

1	Úvod.....	5
2	TEORETICKÁ ČASŤ.....	6
2.1	Polypropylén.....	6
2.1.1	Stereoizoméry polypropylénu.....	7
2.1.2	Kopolyméry PP.....	8
2.1.2.1	Blokové kopolyméry.....	8
2.1.2.2	Štatistické kopolyméry.....	8
2.1.3	Polypropylén modifikovaný kaučukom.....	8
2.2	Starnutie a degradácia polymérov.....	9
2.2.1	Oxodegradácia/Biodegradácia.....	10
2.2.1.1	Vplyv kyslíku.....	10
2.2.1.2	Vplyv UV žiarenia.....	11
2.2.1.3	Vplyv tepla.....	13
2.2.1.4	Vplyv mechanického namáhania.....	14
2.2.1.5	Vplyv mikroorganizmov.....	14
2.3	Technológia prodegradantov.....	14
2.3.1	Ióny prechodných kovov.....	14
2.3.2	Systémy bez prechodných kovov.....	17
2.3.3	Komerčne dostupné prodegradanty.....	17
2.4	Testovanie starnutia polymérov.....	19
2.4.1	Akcelerované starnutie polymérov.....	19
2.4.2	Charakterizácia degradačného procesu polymérov.....	20
2.4.2.1	Pokles molekulovej hmotnosti.....	20
2.4.2.2	Karbonylový index.....	21
2.4.2.3	Morfológia.....	22
2.4.2.4	Mechanické skúšky.....	23
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ.....	25
3.1	Materiály.....	25
3.2	Vzorky.....	25
3.2.1	Príprava stearátov.....	25
3.2.2	Príprava granulátu, fólií a testovacích teliesok.....	25
3.3	Metódy merania.....	28

3.3.1	Test termooxidačnej stability.....	28
3.3.2	Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou.....	29
3.3.3	Diferenčná kompenzačná kalorimetria.....	29
3.3.4	Index toku taveniny.....	30
3.3.5	Ťahová skúška.....	30
3.3.6	Skenovacia elektrónová mikroskopia.....	30
3.4	Výsledky a diskusie.....	31
3.4.1	Charakterizácia stearátov.....	31
3.4.2	Termooxidačná stabilita.....	32
3.4.3	Diferenčná skenovacia kalorimetria.....	36
3.4.4	Karbonylový index.....	38
3.4.5	Index toku taveniny.....	40
3.4.6	Mechanické vlastnosti.....	41
3.4.7	Skenovacia elektrónová mikroskopia.....	45
4	Záver.....	47
5	Literatúra.....	49
6	Zoznam použitých skratiek.....	54

# 1 ÚVOD

Použitie výrobkov z polymérov, najmä polyolefínov, za posledné dekády výrazne vzrástlo predovšetkým kvôli ich nízkej cene, dobrým mechanickým vlastnostiam, nízkej hmotnosti a skladovateľnosti. Hoci chemická a biologická inertnosť týchto materiálov bola pôvodne považovaná za výhodu, ich vysoká stabilita a odolnosť viedla až k nahromadeniu týchto materiálov v životnom prostredí.

V mnohých prípadoch však výrobky z polyolefínov majú jednorazové použitie. Vráťane skladovateľnosti a životnosti, je doba počas ktorej je potrebné aby si zachovali svoje vlastnosti približne rok, prípadne menej. Tým vznikajú problémy s likvidáciou na konci životnosti týchto výrobkov. Tradičné metódy likvidácie zahŕňajú recyklovanie, spaľovanie a skládkovanie. Keďže polyolefíny v prírodnom prostredí nedegradujú ľahko, potreba odbúrateľných polyolefínov sa stala hlavou témou výskumov. Cieľom odbúrateľných polymérov je zachovanie si funkčnosti po dobu životnosti a následná schopnosť rozložiť sa na netoxické koncové produkty, pričom strata vlastností by mala prebiehať relatívne rýchlo, aby nedochádzalo k dlhodobému zaberaniu miesta na skládkach a mohla tak prebiehať aeróbna degradácia biologicky rozložiteľného odpadu.

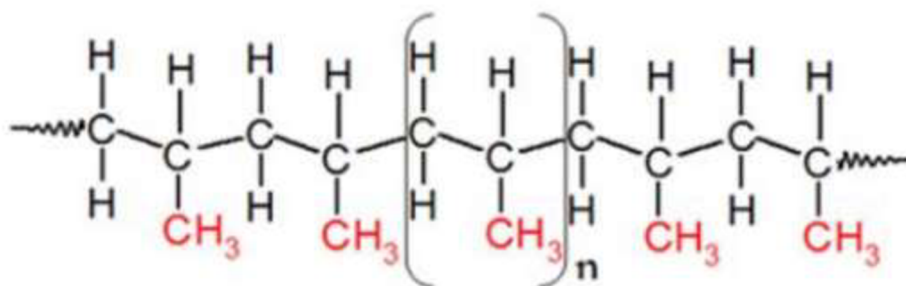
Odbúrateľné polyolefíny sú navrhnuté tak aby podliehali degradačným zmenám v ich chemickej štruktúre ako dôsledok oxidácie vo vzduchu. Takto navrhnuté polyolefíny však nie je možné vyrobiť jednoduchým vynechaním prídavku antioxidantov a pridaním oxidačných činidiel. Takto vytvorený materiál by neprežil spracovanie a nemal by predvídateľnú životnosť. Preto je potrebné nájsť vhodnú rovnováhu medzi pridanými antioxidačnými a oxidačnými činidlami [1, 2].

## 2 TEORETICKÁ ČASŤ

### 2.1 Polypropylén

Po polyetyléne (PE) je polypropylén (PP) druhým najvýznamnejším a najvyrábanejším syntetickým polymérom. PP patrí medzi termoplastické polyméry, ktoré je možné zahrievaním previesť z tuhého do plastického stavu, pričom táto zmena je vratná. Svoje využitie nachádza v rôznych odvetviach potravinárskeho, textilného, automobilového priemyslu či v medicíne. Toto využitie neustále narastá oproti iným termoplastom. Nahrádza drahší polystyrén (PS), či polyetylentereftalát (PET). PP je komerčne dostupný pod mnohými obchodnými názvami napr. Mosten – Unipetrol alebo Tatren – Slovnaft.

Radikálovou alebo kationovou polymeráciou propylénu je možné získať nízko molekulárne ataktické reťazce PP. Až v roku 1954 boli po prvý krát použité Ziegler-Nattove katalyzátory, v ktorých prítomnosti bolo možné vytvoriť vysokomolekulárny izotaktický PP (iPP) s vysokým bodom topenia a dobrými mechanickými vlastnosťami (Obr. 1). PP si rýchlo získal popularitu vďaka najnižšej hustote spomedzi komoditných plastov a výhodou spracovania rôznymi technikami ako napr. injekčné vstrekovanie alebo vytlačovanie.



Obr. 1: Štruktúra izotaktického polypropylénu [6]

Fyzikálne vlastnosti PP závisia na pravidelnosti reťazca (takticite), polymerizačnom stupni a distribúcií relatívnej molekulovej hmotnosti, priemernej dĺžke reťazca, prídavkom komonoméru ako napr. etylén do polymérneho reťazca alebo modifikátorov húževnatosti. V Tab. 1 sú uvedené všeobecné vlastnosti PP

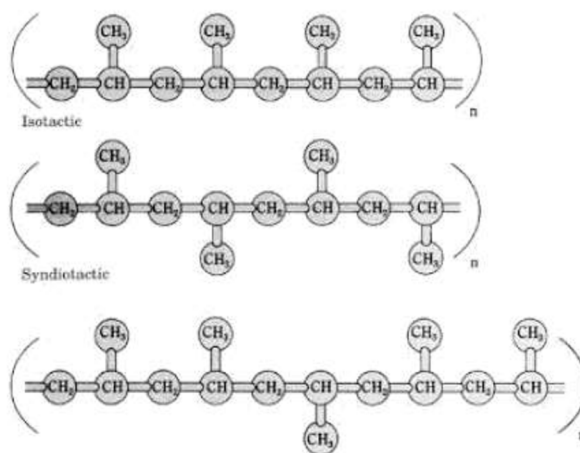
PP patrí k najľahším plastom a jeho minimálna hustota je  $0,89 \text{ g/cm}^3$ . V porovnaní s vysokohustotným PE má vyššiu pevnosť, tvrdosť, tepelnú odolnosť, ale zníženú vrubovú húževnatosť a hustotu. PP je kryštalický polymér so stupňom kryštalinity 60 až 75 %. Jeho nevýhodou je vysoká krehkosť pod teplotou sklovitého prechodu ( $T_g$ ) tj.  $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ . Túto nevýhodu je možné odstrániť blokovou kopolymerizáciou s 3-30 % etylénu. Trvalo možno PP použiť do  $105 \text{ }^\circ\text{C}$ , krátkodobo do  $135 \text{ }^\circ\text{C}$ . PP má podobnú odolnosť voči chemikáliám a rozpúšťadlám ako PE. PP napučiava v ketónoch, uhľovodíkoch a esteroch. Má výrazne nižšiu odolnosť proti atmosférickým vplyvom ako PE. Z tohto dôvodu je nutné použiť stabilizátory proti termooxidačnej degradácii a UV žiareniu. Podobne ako PE je dobre zväratel'ný, ale len veľmi ťažko lepiteľný [3, 4, 5, 6, 7].

Tab. 1: Všeobecné vlastnosti PP [4].

Hustota	[g/cm <sup>3</sup> ]	0,90 – 0,91
Pevnosť v ohybe	[MPa]	43
Pevnosť v ťahu	[MPa]	30
Ťažnosť	[%]	700
Modul pružnosti v ťahu	[MPa]	1 500
Tepelná odolnosť (Martens)	[°C]	30 – 40
Tepelná odolnosť (Vicat)	[°C]	80 – 90
Koeficient tepelnej vodivosti pri 20 °C	[J/m·K]	1,10 – 1,17
Merné teplo pri 20 °C	[J/kg·K]	0,4
Nasiakavosť vodou (po 7 dňoch)	[%]	0,1
Trvalá tepelná odolnosť	[°C]	105

### 2.1.1 Stereoizoméry polypropylénu

PP môže vytvárať izotaktické, syndiotaktické alebo ataktické usporiadanie (Obr. 2). Stereoregularita PP sa spravidla určuje na základe nerozpustnosti iPP vo vriacom heptáne. Ataktický a stereoblokový PP (s ataktickými a izotaktickými segmentami reťazca) sú totiž vo vriacom heptáne rozpustné.



Obr. 2: Stereoizoméry PP - zhora izotakticky, syndiotakticky a ataktický PP [3].

Najbežnejším a najpoužívanejším typom PP je práve iPP, kde sú metylové skupiny pravidelne usporiadané na jednu stranu polymérneho reťazca. Toto usporiadanie vykazuje najvyšší stupeň kryštalinity. Komerčné typy majú prevažne izotaktický charakter s malým množstvom ataktického podielu. Syndiotaktický PP má metylové skupiny pravidelne sa striedajúce po oboch stranách polymérneho reťazca. Syndiotaktický PP sa pre svoje horšie vlastnosti a náročnejšiu syntézu v technickom meradle nepresadil. Ataktický PP má metylové skupiny náhodne orientované v polymérnom reťazci. V ataktickom PP, molekuly nemôžu kryštalizovať do pravidelnej štruktúry a vytvára sa polymér takmer úplne amorfný, ktorý nemá definovaný bod topenia. Je húževnatý a flexibilný. Množstvo izotaktických, ataktických a syndiotaktických segmentov v reťazci je závislé predovšetkým na použitých katalyzátoroch a polymerizačných podmienkach [3, 4].

Izotaktický polypropylén sa vďaka svojej čiastočne usporiadanej štruktúre radí medzi semikryštalické materiály. iPP vykazuje polymorfné chovanie a vyskytuje sa v niekoľkých kryštalografických modifikáciách, tj. v monoklinickej ( $\alpha$ ), triklinickej ( $\beta$ ) a ortorombickej ( $\gamma$ ), ktorých vznik je závislý predovšetkým na kryštalizačných podmienkach a prítomnosti vhodných nukleačných činidiel [8].

### **2.1.2 Kopolyméry PP**

V súčasnej dobe sa prakticky nové polyméry už nevyvíjajú, preto sa výskum zameriava na hľadanie nových modifikácií súčasných materiálov, čo sa týka tiež PP. Kopolyméry PP obsahujú jeden alebo viac rôznych typov monomérov v polymérnom reťazci. Štatisticky náhodné kopolyméry sa používajú vtedy, ak sa vyžaduje vyššia transparentnosť, alebo nižšia teplota topenia. Blokované kopolyméry sa používajú v automobiloch a v iných aplikáciách, ktoré vyžadujú vyššiu rázovú húževnatosť pri nižších teplotách. Termoplastické elastoméry na báze polyolefínov pre svoju ohybnosť nachádzajú uplatnenie najmä v automobilovom priemysle, medicíne a ďalších priemyselných odvetviach [4].

#### **2.1.2.1 Blokované kopolyméry**

Na výrobu blokovaného kopolyméru je potrebné najprv v reaktore vyrobiť homopolymér, ktorý sa následne prevedie do druhého reaktoru, do ktorého sa pridá zmes monomérov etylénu a propylénu. V reaktore prebieha kopolymerácia za vzniku etylén-propylénového (EPM) kaučuku, ktorý je ako makromolekulárny blok naviazaný na polypropylénový reťazec. Dochádza k zníženiu teploty sklovitého prechodu amorfnej fázy na  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ , bez vplyvu na kryštalinitu. Získava sa tak polypropylén odolný proti nárazom aj pod bodom mrazu [9].

#### **2.1.2.2 Štatistické kopolyméry**

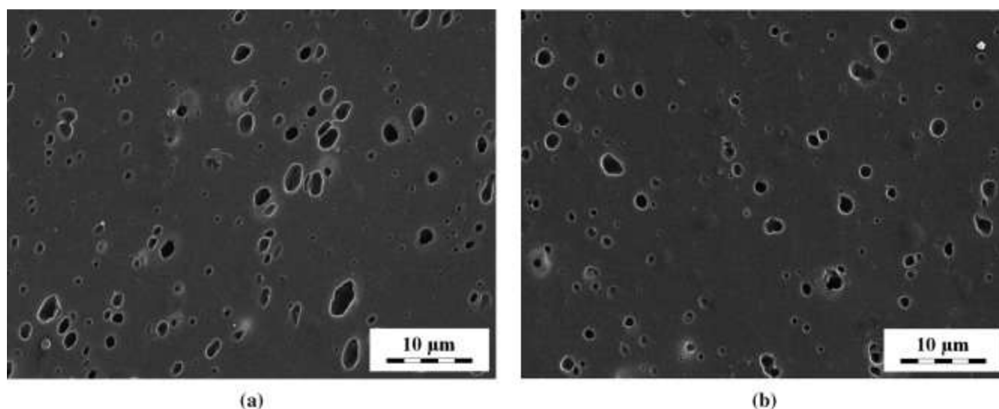
Štatistický kopolymér vzniká náhodnou kopolymeráciou propylénu zmiešaného s ďalším monomérom, ktorým môže byť napríklad etylén, ale taktiež hexén alebo oktén. Vlastnosti štatistického kopolyméru sú závislé na obsahu monoméru. Ak je obsah vysoký, klesne kryštalinita a teplota topenia klesne pod  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Tieto typy so zníženou kryštalinitou sa používajú ako fóliové materiály pre vytváranie pružných materiálov. Ak sa zníži obsah komonoméru, získajú sa špeciálne typy s teplotou topenia od  $135\text{ }^{\circ}\text{C}$  do  $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ktoré sa používajú na výrobu ohybných priehľadných výrobkov vhodných v zdravotníctve alebo ako obalový materiál [9].

Medzi najpoužívanejšie patria kopolyméry s etylénom, ktoré sa pripravujú ako štatistické (obsah etylénu do 5 %), alebo blokované (obsah etylénu 3-30 %). Kopolyméry majú nižšiu teplotu sklovitého prechodu ( $T_g$ ) ako samotný polypropylén, čím dochádza k rozšíreniu aplikačných možností pod bodom mrazu. Kopolyméry vykazujú zvýšenú rázovú húževnatosť, za súčasného zníženia modulu pružnosti v závislosti na obsahu etylénu [10].

### **2.1.3 Polypropylén modifikovaný kaučukom**

Prídavkom vhodného kaučuku, tj. polyméru s nízkou teplotou sklovitého prechodu, do polypropylénu sa dajú modifikovať mechanické vlastnosti bežného homopolyméru. Najčastejšie sa používajú etylén-propylénové (EPM) alebo etylén-propylén-diénové terpolyméry (EPDM).

S rastúcim obsahom kaučuku klesá teplota sklovitého prechodu. K prudkému poklesu húževnatosti dochádza až pri teplotách pod  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ , čo súvisí s teplotou skelného prechodu elastoméru. Dôležitú úlohu má detailná morfológia zmesi, preto je potrebné, aby PP tvoril s elastomérom disperzný globulárny systém, v ktorom sú častice elastoméru ako minoritná fáza, majú rovnakú veľkosť a sú dobre rozptýlené. Aby dochádzalo k jednoduchému a rýchlemu pohlcovaniu energie, je nutné aby boli častice jemné, medzi  $0,1$  až  $1\text{ }\mu\text{m}$ , maximálne do  $5\text{ }\mu\text{m}$ . Rozmery kaučukových častíc je možné ovplyvniť intenzitou miešania pri výrobe zmesi, ale predovšetkým závisí na pomere viskozity tavenín. Dispergované častice elastoméru v PP sú zobrazené na *Obr. 3*.



*Obr. 3: Morfológia kaučuku v (a)  $\alpha$ -PP a (b)  $\beta$ -PP [11].*

Na druhej strane prídavkom kaučukov sa znižujú hodnoty modulu pružnosti, medze sklzu aj pevnosti v ťahu, ovplyvňovaním celkovej kryštalinity matrice, ktorá je nepriamo úmerná koncentrácií kaučuku [9].

## 2.2 Starnutie a degradácia polymérov

Polyméry postupom času starnú. Prejavom sú zmeny v štruktúrach polymérov, ktoré ovplyvňujú výsledné vlastnosti materiálu. Súhrn všetkých dlhodobých zmien vlastností polymérov sa nazýva starnutie. Zahŕňa všetky zmeny, ktoré v polymére prebiehajú, či už ide o reakcie spojené so zmenami chemickej štruktúry alebo o vratné fyzikálne zmeny. Termín starnutie zdôrazňuje predovšetkým časový parameter, pričom nemusí nutne dochádzať k strate vlastností, zatiaľ čo degradácia označuje podliehanie nevratným chemickým zmenám makromolekúl vplyvom poveternostných alebo spracovateľských podmienok, ktoré majú za následok stratu úžitkových vlastností.

Odolnosť voči starnutiu je parametrom určujúcim životnosť resp. použiteľnosť materiálu. Môže byť hodnotené z hľadiska prostredia a z hľadiska doby starnutia, pri definovaných podmienkach. Z hľadiska prostredia rozoznávame starnutie v definovanom prostredí a starnutie v premenlivých podmienkach. Z hľadiska doby starnutia rozoznávame prirodzené a urýchlené starnutie. Označením poveternosť sú zhrnuté faktory pôsobiace samostatne ale aj v kombinácií napr. slnečné svetlo, kyslík a ozón, zmeny teplôt, vlhkosti, vetra a atmosférických nečistôt.

Počas svojho života sú polyméry vystavené minimálne dvom degradačným procesom. Prvý prebieha v spracovateľskom stroji, kde na taveninu pôsobí nielen vysoká teplota ale aj šmykové namáhanie, naopak prístup kyslíka je obmedzený. Tento proces je veľmi intenzívny



a krátky v porovnaní s nasledujúcim, ktorý prebieha v pevnom stave polyméru pri jeho finálnej aplikácii [5, 9, 12].

### 2.2.1 Oxodegradácia/Biodegradácia

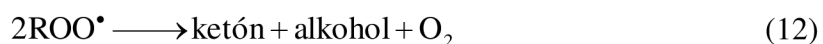
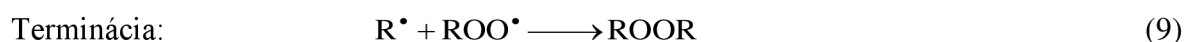
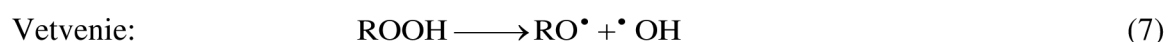
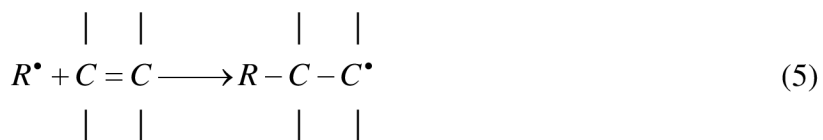
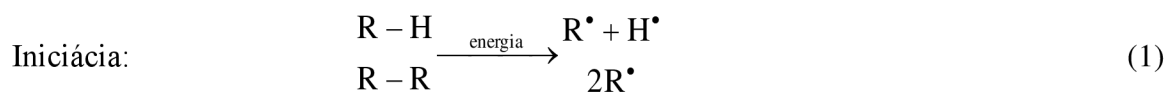
Termín oxo-biodegradácia popisuje dve etapy degradácie polyolefínov. Prvá zahŕňa reakciu kyslíku vo vzduchu s polymérom. Uhlíkový reťazec polyméru sa oxiduje, pričom dochádza k tvorbe menších molekulárnych fragmentov. Prvá etapa degradácie je abiotický proces. Oxidácia uhlíkového reťazca má za následok tvorbu funkčných skupín ako karboxylové a hydro-karboxylové kyseliny, estery ale aj aldehydy a alkoholy. Uhl'ovodíkový reťazec mení svoje chovanie z hydrofóbného na hydrofilné a umožňuje tak fragmentovanému polyméru absorbovať vodu. V tejto etape pôsobia predovšetkým dva degradačné faktory a to ultrafialové (UV) svetlo, vtedy ide o fotodegradáciu, a teplo iniciujúce termickú degradáciu.

Druhou etapou je biodegradácia mikroorganizmami, ktoré spotrebovávajú oxidované uhlíkové fragmenty za tvorby CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O a biomasy. V prípade, že polymér nie je oxidovaný k biodegradácii nedochádza [1].

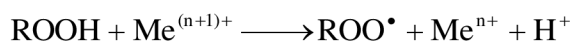
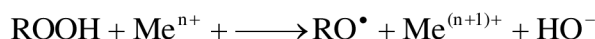
#### 2.2.1.1 Vplyv kyslíku

Na vzduchu podliehajú samovoľným oxidačným reakciám prakticky všetky polyméry. Na výsledné vlastnosti materiálu má však oxidácia nepriaznivé účinky. Okrem chemického zloženia má na odolnosť polyméru voči kyslíku vplyv difúzie a rozpustnosti kyslíku v danom materiáli.

Oxidácia je označovaná ako autokatalytický proces, pretože vznikajúce hydroperoxydy a ich rozkladné produkty sú okrem iniciátorov reťazovej radikálovej reakcie aj jej katalyzátormi. Obecný mechanizmus degradácie polymérov v kyslíkovej atmosfére zahŕňa iniciáciu, propagáciu, vetvenie a termináciu. Znázornený je pomocou rovníc 1-12 [13, 17].

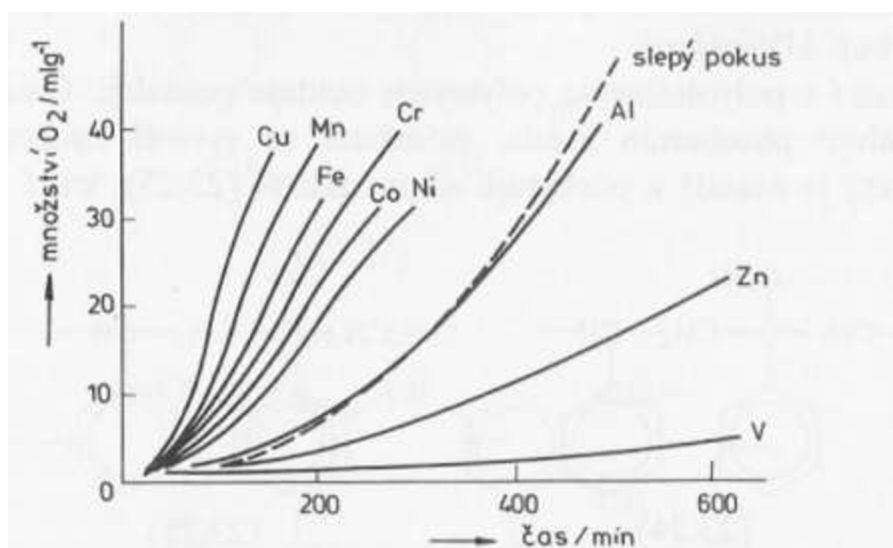


Oxidácia polyolefinov nemá rovnomerný priebeh v celej hmote, ale dochádza k nej predovšetkým v amorfnej časti polyméru, ktorá je pre kyslík priístupnejšia. Predpokladá sa, že kovy majú katalytický účinok predovšetkým vo forme iónov. V procese môžu pôsobiť rôznym mechanizmom podľa prostredia, typu a koncentrácie iónov. Hlavnou funkciou kovových iónov je urýchlenie rozkladu hydroperoxidov (*obr. 4*) [5].



*Obr. 4: Katalyzačný účinok kovových iónov na rozklad hydroperoxidov[5]*

Vplyv koncentrácie iónov na rýchlosť oxidácie izotaktického polypropylénu v roztoku je zobrazený na *Obr. 5*.



*Obr. 5: Vplyv koncentrácie iónov na oxidáciu iPP v roztoku 1,2,4-trichlorbenzénu pri 125 °C*

### 2.2.1.2 Vplyv UV žiarenia

Použitelnosť polymérov vo vonkajších podmienkach prudko závisí na ich foto-oxidačnej (súčasné pôsobenie ultrafialového (UV) svetla a kyslíku) stabilite. Kratšie vlnové dĺžky slnečného žiarenia ako 285 nm sú už väčšinou odfiltrované atmosférou a nedostávajú sa na zemský povrch. Vlnové dĺžky v rozpätí 290–400 nm sú však hlavným dôvodom fotoiniciovanej oxidácie polymérov. Nasýtené uhlíkovodíky bežne prepúšťajú túto oblasť slnečného spektra a preto by nemali byť žiarením ovplyvnené nejako obzvlášť.

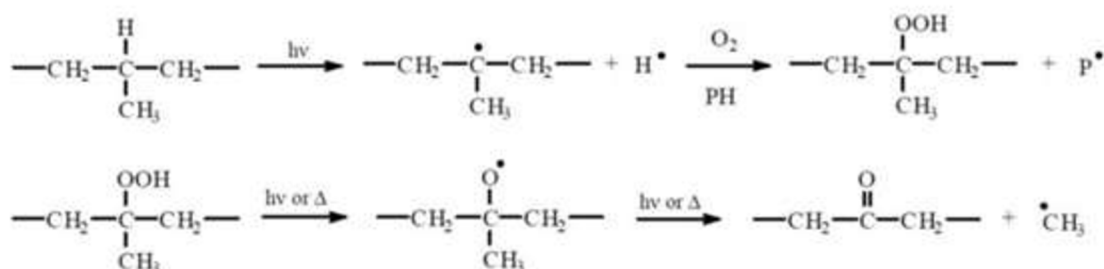
Väčšina polymérov podlieha vplyvom UV žiarenia chemickým reakciám, pretože obsahujú chromofórne skupiny schopné absorbovať toto žiarenie. Napríklad C=O absorbuje žiarenie s vlnovými dĺžkami 270–360 nm, aromatické kruhy až do dĺžok 350 nm, izolované C=C väzby pod 200 nm až 250 nm a konjugované dvojité väzby dlhšie vlnové dĺžky. Ak dôjde k absorpcii časti UV žiarenia chromofórom, prechádza do nestabilného excitovaného stavu.

Excitovaná častica sa môže prebytku energie zbaviť rôznymi spôsobmi:

1. Prenos energie na inú molekulu a jej následná excitácia.
2. Emisia prebytku energie s dlhšími vlnovými dĺžkami a teda nižšími energiami. Uvoľnená energia sa prejavuje fluorescenciou, fosforescenciou alebo tepelnými zmenami.
3. Molekulárny prešmyk a uvoľnenie prebytku energie ako teplo.
4. Ramanove vibrácie elektrónov, atómov a molekúl
5. Disociácia väzby, ktorá nastáva ak zbavenie prebytočnej energie nemôže prebehnúť ani jedným z uvedených spôsobov 1–4.

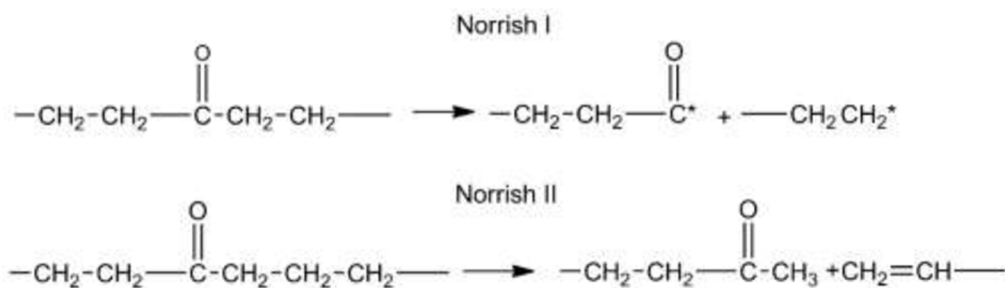
Komerčný PP je veľmi citlivý na UV žiarenie, preto je jeho stabilizácia pre vonkajšie aj vnútorné použitie nevyhnutná. Pri komerčnom PP však dochádza ku absorpcii žiarenia s vlnovou dĺžkou nad 285 nm, pričom sa táto citlivosť vysvetľuje prítomnosťou svetlo-absorbujúcich nečistôt, ktoré môžu byť pozostatkami z výrobných a spracovateľských procesov. Tieto nečistoty, obsahujúce predovšetkým karbonylové, hydroxidové skupiny a ďalšie skupiny obsahujúce kyslík, zvyšujú citlivosť a urýchľujú fotooxidačnú degradáciu PP po interakcii UV žiarenia s polymérom. Toto má za následok postupné znižovanie mechanických a optických vlastností polyméru a jeho krehnutie, preto je pre dlhodobé aplikácie polymérov nutné nájsť vhodné fotostabilizátory [5, 14, 15].

Fotooxidačná degradácia sa u PP začína absorpciou UV žiarenia, odtrhnutím vodíku z terciárneho uhlíku reťazca a dochádza k následnému vytvoreniu voľných radikálov (Obr. 6).



Obr. 6: Iniciácia fotooxidačnej degradácie PP [16]

Dochádza k vytvoreniu hydroperoxidov, ktoré sa po dodaní ďalšej energie homolyticky štiepia a vytvárajú karbonylové skupiny, preto narastá koncentrácia karbonylových skupín v priebehu degradácie. Karbonylové skupiny, vzniknuté na uhl'ovodíkovom reťazci, môžu po ďalšej interakcii s UV žiarením podliehať Norrishovej reakcii I alebo Norrishovej reakcii II (Obr. ). Zatiaľ čo v prípade Norrishovej reakcie II dochádza k štiepeniu reťazca na fragmenty, ktoré v ďalšej iniciácii degradácie nie sú efektívne, v Norrishovej reakcii I sa vytvárajú dva nestabilné makroradikály. Takto vzniknuté voľné radikály nie sú stabilné a podliehajú ďalším reakciám. [16, 17].



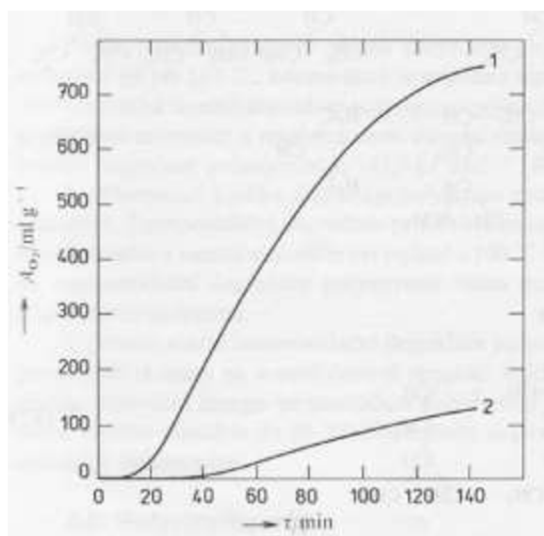
Obr. 7: Norrishove fotolytické reakcie ketónov [1].

### 2.2.1.3 Vplyv tepla

Je známe, že teplota významne ovplyvňuje stabilitu samotného polyméru, tým že má vplyv na rýchlosti chemických reakcií vrátane oxidácie. Pri zvýšení teploty o 10 °C, dochádza k dvojnásobne rýchlejšim reakciám. Keďže slnečné žiarenie obsahuje približne 50 % infračerveného žiarenia, značne tak zvyšuje povrchovú teplotu polyméru, čo prispieva k jeho degradácii. Na teplotu povrchových vrstiev má neposlednej rade vplyv aj farebný odtieň. Účinná teplota závisí nie len na intenzite slnečného žiarenia a okolitej teplote ale aj na tepelnej vodivosti materiálu, absorpcii a reflexii žiarenia. Infračervené žiarenie zo slnečného svetla však nedosahuje také teploty, aby dochádzalo k termickej degradácii polyméru, zvyšujú však rýchlosť oxidačných a sekundárnych fotochemických procesov [5].

Mechanizmus a produkty vznikajúce pri oxidácii iniciovanej teplom sú veľmi podobné produktom fotooxidácie (obr. 6). Hlavným rozdielom však je fakt, že vznikajúce ketóny sú pri ďalšom pôsobení tepla, na rozdiel od pôsobenia UV žiarenia, stále [18].

V prípade degradácie iniciovanej teplom alebo UV žiarením, odolnosť polyolefinov voči degradácii rastie s rastúcou hustotou polyméru. Dôvodom sú menej rozvetvené reťazce, čo vedie k vyššej kryštalinite a zníženej priepustnosti pre plyny. Pretože PP obsahuje terciárny uhlík náchylnejší k ataku (vid' kapitola 2.2.1.1), je podstatne menej odolný voči termooxidácii ako PE. Zvýšená je tiež absorpcia kyslíku PP v zrovnaní s PE, čo je zobrazené na obr. 8 [19, 20, 21].



Obr. 8: Absorpcia kyslíku PP (1) a PE (2) pri teplote 180 °C [18]

#### **2.2.1.4 Vplyv mechanického namáhania**

Polymér je mechanickému namáhaniu vystavený už v uzavretom priestore extrudéru, kde je obmedzený prístup kyslíku. Na polymér v tejto fáze pôsobí nielen teplo, ale aj šmykové sily. Dochádza ku štiepeniu väzieb najmä v strednej časti polymérneho reťazca, kde sú chemické väzby vystavené najväčšiemu ťahu [9].

Mechanické namáhanie však nepôsobí len pri spracovaní, kedy sa polymér nachádza vo forme taveniny, ale aj v pevnej fáze, kedy má mechanické namáhanie negatívny vplyv na rýchlosť fotooxidácie polyméru. Dôvodom je fakt, že fotooxidácia aj termooxidácia sú závislé na morfológii polyméru a mechanické namáhanie morfológické zmeny vyvoláva [22].

#### **2.2.1.5 Vplyv mikroorganizmov**

Biodegradácia je jedným z typov degradácie. Pod týmto pojmom sa rozumejú degradačné procesy, ktoré sú vyvolané pôsobením mikroorganizmov a vedú k čiastočnej alebo úplnej deštrukcii polyméru, alebo až k úplnej metabolickej premene na nízkomolekulárne produkty ako  $\text{CO}_2$  a  $\text{H}_2\text{O}$ .

Počas tejto fázy je mikróbmami využívaná väčšina abiotických oxidačných produktov. Dôležitým aspektom je nepretržitý rast mikroorganizmov. V literatúre je tiež uvedené, že na dosiahnutie významnejšej biodegradácie v primeranom čase, by priemerná molekulová hmotnosť oxidovaných polyolefínov nemala prekročiť 5000 g/mol. Počas biodegradácie dochádza k poklesu množstva karbonylových skupín v oxidačných produktoch. Táto spotreba indikuje rast mikroorganizmov.

Biodegradácia môže byť nežiaduca, napr. v prípade káblov uložených v zemi, alebo žiaduca, pri likvidácii polymérnych odpadov [4, 23].

### **2.3 Technológia prodegradantov**

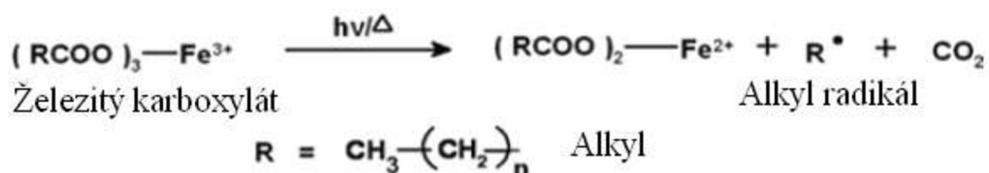
Hoci polyolefíny, ako PE a PP, časom degradujú prirodzene, proces je obvykle príliš dlhý a môže tak trvať aj niekoľko dekád. Pretože polyolefíny tvoria nie len najvhodnejší obalový materiál, dopyt po týchto polyméroch stále rastie. Vytvára sa tým však potreba premeniť ich na materiál, schopný sa biologicky rozložiť vo výrazne kratšom čase. Jedným z možných riešení je použitie aditív, ktoré sú schopné urýchliť reakcie polymérov s atmosférickým kyslíkom a začleniť tak kyslík do polyolefínových reťazcov. Aditíva, ktoré urýchľujú tento proces a podporujú biodegradáciu sú označované ako prodegradanty [1].

#### **2.3.1 Ióny prechodných kovov**

Ióny prechodných kovov sú najpoužívanejšie prodegradanty v súčasnej dobe. Dôvodom je ich schopnosť katalyzovať rozklad hydroperoxidov na voľné radikály (obr. 5). Najbežnejšími prechodnými kovmi sú železo, mangán, cézium, chróm, meď, nikel či zinok. Zatiaľ čo železo vysoko efektívne pri urýchľovaní fotodegradácie, mangán je citlivý na teplom iniciovanú degradáciu. Kovové ióny sa vo všeobecnosti pridávajú v stopovom množstve, vo forme organického komplexu [1].

Vijayakumar a kolektív sa venovali vytvoreniu ekologicky nezávadných polypropylénových filmov za použitia železitých karboxylátov. Fotodegradačný proces bol sledovaný pomocou infračervenej spektroskopie s Fourierovou transformáciou (FTIR), meraním mechanických vlastností a v tiež skenovacou elektrónovou mikroskopiou (SEM).

Všetky z použitých železitých karboxylátov majú silný účinok a napomáhajú k UV iniciovanej fotooxidačnej degradácii. Urýchľovanie fotodegradácie klesalo v nasledujúcom poradí kaprát železitý > laurát železitý > myristát železitý > palmitát železitý > stearát železitý. Iniciačná reakcia železitého karboxylátu, počas ktorej dochádza k vytvoreniu alkyl radikálu je znázornená na obr. 9 [24].



Obr. 9: Iniciačná reakcia železitého karboxylátu [24]

Kovové karboxyláty boli použité aj do vysokohustotného polyetylénu (HDPE), nízko-hustotného polyetylénu (LDPE) a lineárneho nízko-hustotného polyetylénu (LLDPE). V abiotickej fáze degradácie boli pridané stearáty kobaltu, mangánu a železa v troch rôznych zmesiach. Vzorky boli vystavené urýchlenému starnutiu po dobu až 40 hod, pričom táto doba odpovedala fotochemickej indukčnej perióde. Následne boli vzorky umiestnené do sušiarne s cirkuláciou vzduchu po dobu 300 hod pri 60 °C, čo je ekvivalentné 2–3 rokom termooxidácie za izbovej teploty v tme. Fotooxidácia a termooxidácia bola sledovaná FTIR a gélovou permeačnou chromatografiou, pomocou ktorej bol sledovaný pokles molekulovej hmotnosti PE v závislosti na pokračujúcej degradácii. Najefektívnejším z použitých prodegradantov bol stearát kobaltnatý. Na obr. 10 sú znázornené redukcie vybraných kovových iónov a množstvo energie, ktoré sa pri redukcii uvoľňuje. Za rovnakých podmienok s použitím tých istých aditív boli testované aj vzorky štatistických a blokových kopolymérov PP s nízkym obsahom PE, pričom v ich degradácia prebiehala rovnako [25, 26].

Me		E° (Volt)
Fe <sup>3+</sup>	+ e <sup>-</sup> →	Fe <sup>2+</sup> +0.77
Mn <sup>3+</sup>	+ e <sup>-</sup> →	Mn <sup>2+</sup> +1.54
Co <sup>3+</sup>	+ e <sup>-</sup> →	Co <sup>2+</sup> +1.83

Obr. 10: Redukcia vybraných iónov prechodných kovov a energia uvoľnená počas tohto procesu [27]

Efekt ďalších stearátov prechodných kovov (Ti, V, Mn, Co, Ni, Cu a Zn) na fotodegradáciu HDPE boli študované Osawa a kolektívom. Autor tvrdí, že v prvých fázach fotodegradácie dochádza k urýchľovaniu vplyvom stearátu mednatého a stearátu manganatého, zatiaľ čo stearát kobaltnatý proces spomaľuje [28].

Roy so spolupracovníkmi sa venovali termickej oxidácii PE, do ktorého bol pridaný stearát kobaltnatý. Boli pripravené zmesi PE so stearátom kobaltnatým v koncentráciách

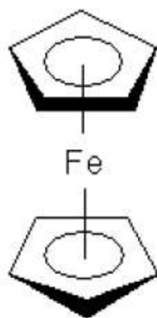
0,05 %–0,2 hm. % a pomocou extrudéru filmy o hrúbke 70  $\mu\text{m}$ . Na sledovanie termickej degradácie bola použitá termogravimetrická analýza (TGA) v dusíkovej aj vzdušnej atmosfére. Bolo preukázané, že stearát kobaltnatý urýchľuje nie len termooxidačnú degradáciu ale rovnako aj pyrolýzu a fakt, že už malé množstvá stearátu kobaltnatého prudko znižujú životnosť [29].

Fotodegradácia LDPE, použitím stearátu ceritého a stearátu ceričitého ako prodegradantov, bola podrobne študovaná Havndenom a kolektívom. Autor zistil že stearát ceritý je efektívny ako v fotooxidácii tak aj v termooxidácii LDPE. Efektívnosť sa zvyšovala s rastúcou koncentráciou. Preukázal tiež, že stearát ceričitý bol o menej účinný pri fotooxidácii [30].

Použitie karboxylátov prechodových kovov popisujú aj mnohé americké patenty, kedy v patente US 3454510 sú preferovanými karboxylátmi sú stearáty, oleáty ale spomenuté je aj použitie acetátov. Scott v patente US4121025 je uvedené železo ako preferovaný kov, hoci obsahuje zmienky aj o paládiu, molybdéne, volfráme či striebre. V patente je taktiež spomenutý synergizmus zmesi zinočnatých a železnatých iónov [31, 32].

Prechodné kovy však neboli používané iba vo forme karboxylátov. Cerruti a Carfagna sa venovali chloridom Co, Cu, Ni a Zn a ich prídavku do polyamidu 66 (PA66). Pokles teploty topenia potvrdil pokles kryštalickej fázy s nižšou molekulovou hmotnosťou. Pomocou FTIR bol pozorovaný a nárast karbonylovej absorpcie v oblasti 1700–1780  $\text{cm}^{-1}$  s postupujúcou degradáciou. Spomínané zmeny boli najvýraznejšie pozorované po prídavku chloridov Co a Ni [33].

Fotodegradačný účinok sa prejavil okrem karboxylátov prechodných kovov aj u ferrocénu (*obr. 11*), keďže v oblasti 220–260 nm dochádza k absorpcii touto molekulou. Vijayvargiya a kolektív zamiešali ferrocén v troch rôznych koncentráciách do PP pomocou dvoušnekového extrudéru. Boli sledované mechanické, optické, termálne a morfológické charakteristiky pred a po expozícii použitím ATLAS UV klimatickej komory. Pri všetkých použitých koncentráciách ferrocénu došlo ku skrehnutiu PP už po prvom dni expozície. Pomocou DSC analýzy bol zistený pokles kryštalinity po jednom dni expozície až o 60 % u vzorky s najvyšším obsahom ferrocénu. Pomocou skenovacej elektrónovej mikroskopie boli po expozícii vzoriek pozorované početnejšie defekty a drsnejší povrch [34].



*Obr. 11: Štruktúrny vzorec ferrocénu [34]*

V literatúre je tiež zmienené používanie karbonyl substituovaného a alkyl substituovaného ferrocénu ako prodegradantu v polyolefínoch, prípadne zmes ferrocénu a iných kovov rovnako ako nekovových plnív [1].

Kovové oxidy ako  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZnO}$  sú známe UV absorbéry a často sa používajú na vylepšenie bielej farby polyméru. Zapata s kolektívnom však skúmali vplyv  $\text{TiO}_2$  nanotrubičiek na fotodegradáciu PP. Boli pripravené vzorky s koncentraciami 5 hm. % a 8 hm. %. Pomocou karbonylového indexu bolo potvrdené, že fotodegradácia sa zvyšuje s rastúcim obsahom nanotrubičiek. Tiež bol pozorovaný pokles kryštalinity až o 41 % [35].

Kemp a spolupracovníci pozorovali účinok  $\text{TiO}_2$  dopovaného prechodnými kovmi na fotodegradáciu PE. Pridaním  $\text{TiO}_2$  dopovaného malým množstvom Cr alebo Mn dochádzalo k zníženiu rýchlosti fotodegradácie, zatiaľ čo k urýchľovaniu nastalo pri pridaní  $\text{TiO}_2$  dopovaného V a obzvlášť Mo a W. Vo svojej práci preukázali tiež, že  $\text{TiO}_2$  vo forme antanasu je fotoaktívnejší ako vo forme rutilu.  $\text{TiO}_2$  bol skúmaný aj v kombinácii so stearátom kobaltnatým a stearátom železnatým, pričom bolo zistené že fotoaktivita  $\text{TiO}_2$  je potlačená a fotooxidačná životnosť je riadená predovšetkým stearátmi prechodných kovov. Použitie pigmentov pokrytých tenkou vrstvou prechodných kovov popisuje aj európsky patent EP1696004. Preferovaný kov je hlavne Fe, pričom vhodným plnivom nie je len  $\text{TiO}_2$ , ale aj  $\text{CaCO}_3$ , mastenec, hliny alebo íly. Vplyv montmorillonitu na oxidačnú degradáciu PE nanokompozitov riešil Kumanayaka spol. Prídavok nanoílu nie len zlepšuje mechanické vlastnosti, ale urýchľuje aj fotooxidačnú degradáciu kompozitov [36, 37, 38, 39].

### 2.3.2 Systémy bez prechodných kovov

Hoci väčšina literatúry je venovaná prodegradantom obsahujúcim prechodné kovy, existujú aj výskumy kedy boli použité nekovové systémy. Väčšina komerčných polyolefinov podlieha zmenám vplyvom UV žiarenia, pretože obsahujú nečistoty pôsobiace ako chromofóry. Zatiaľ čo nasýtené väzby absorbujú vlnové dĺžky kratšie ako 200 nm, karbonylové skupina a nenasýtené väzby majú svoje absorpčné maximum v rozmedzí 200 až 300 nm, preto môže byť degradácia urýchlená aj zavádzaním absorbujúcich chromofórov do polyméru [1].

Vplyv benzoínu, ktorý obsahuje 2-oxo-hydroxy skupinu, v kombinácii s draselnou soľou bol študovaný kolektívom z Brazílie. PP s pridaným organickým prodegradantom bol testovaný v biotických aj abiotických podmienkach. Sledovaný bol pokles kryštalinity, priemernej molekulovej hmotnosti a morfológické zmeny na povrchu [40].

Na urýchlenie degradácie polyolefinov boli použité aj nenasýtené alkoholy a estery ako napríklad geraniol, linalol, citronelol, allyl alkohol alebo furfuryl alkohol.

V prítomnosti vzduchu a UV žiarenia pôsobia ako prodegradanty aj aditíva, ktorých základom sú aromatické ketóny. Americký patent US4038227 popisuje použitie benzofenónu a antrachinónu ako prodegradantu pre PE. Zmienená je fotoaktivita ako samotných aditív, tak aj v kombinácii so stearátom železnatým a farebnými pigmentmi. Pri použití samostatných aditív bolo preukázané iba mierne urýchlenie degradácie a najefektívnejšou možnosťou bolo použitie benzofenónu a stearátu železnatého [41].

Zmienené je ďalej použitie  $\gamma$ -pyronov,  $\beta$ -diketónov, polyisobutylénu, vybraných amínov ako napríklad oleylamin, či anorganických aj organických peroxidov [1].

### 2.3.3 Komerčne dostupné prodegradanty

Prodegradanty v bežne dostupných polyméroch sa začali používať už od štyridsiatych rokov minulého storočia. Prvá generácia rozložiteľných polyolefinov obsahovala svetlocitlivé



nenасыtené štruktúry v uhlíkových reťazcoch. Až v neskorších sedemdesiatych rokoch minulého storočia začali vznikať patenty opisujúce používanie prechodných kovov.

V dnešnej dobe väčšina komerčne dostupných prodegradantov založená na prechodných kovoch vo forme karboxylátov a dithiodikarbamátov, určených predovšetkým pre polyolefíny. V tab. 2 sú uvedené niektoré komerčne dostupné systémy a výrobcovia. V tab. 3 možno vidieť aktívne komponenty jednotlivých systémov.

Firma EPI je jedným s kľúčových dodávateľov prodegradantov so svojím produktom TDPA (Total Degradable Plastics Additive). TDPA má široké možnosti použitia od odnosných a rozložiteľných tašiek a sáčkov, obalového materiálu, bublinkových fólií, cez plienky až po poľnohospodárske fólie. Polyolefíny obsahujúce TDPA sú rozložiteľné ako účinkom svetla tak aj pri kompostovaní a sú spracovateľné všetkými doterajšími technikami. Technológia tvrdí, že polyolefíny s TDPA sú dokonca recyklovateľné pred tým ako začne degradácia.

Renatura je patentovaná zmes kovových prodegradantov, UV absorbérov a stabilizátorov, ktorá sa predáva ako masterbatch pre PP a PE. V porovnaní s ostatnými produktmi má dlhšiu skladovateľnosť, vďaka obsahu stabilizátorov v zmesi. Reverte je okrem polyolefínov vhodný aj pre polyetyléntereftalát (PET) a akrylonitrilbutadiénstyrén (ABS).

Produkt AddiFlex je určený primárne ako aditívum do obalového materiálu pre potravinársky priemysel. Systém vykazuje synergiu s CaCO<sub>3</sub>. Prítomnosť CaCO<sub>3</sub> zvyšuje UV degradáciu, preto nie je nutný vysoký obsah systému AddiFlex.

Scott-Gilead technológia je založená na kovových dithiodikarbamátoch (Fe a Ni) sa používa na výrobu mulčovacích fólií. Kovové dithiodikarbamáty sa odlišujú od kovových karboxylátov tým, že počas spracovania a skladovania pôsobia ako antioxidanty. Po prvej expozícii UV žiareniu sa stávajú fotooxidačne aktívne [1].

Tab. 2: Prehľad komerčne dostupných prodegradantov [1]

Obchodný názov	Výrobca	Obsah [ hm %]	Typ polyméru
TDPA	EPI	2–3	PP, PE, PS
Renatura	Nor-X Industries	2	PP, PE
Reverte	Wells Plastics Limited	1–5	PP, PE, PS, PET, ABS
AddiFlex	Add-X Biotech	1,5–6	PP, PE, PS
d <sub>2</sub> W	Symphony Environmental	1–3	PP, PE
Scott–Gilead technológia		-	PP, PE

Tab. 3: Základné komponenty komerčne dostupných prodegradantov [1]

Obchodný názov	Aktívne komponenty
TDPA	Stearáty kovov (Fe, Ce, Co) a kyselina citrónová
Renatura	Stearát železnatý a kombinácia stabilizátorov/antioxidantov
Reverte	Kovový prodegradant, stabilizátory a biodegradačné promotory (mikronizovaná celulóza)
AddiFlex	Karboxyláty kovov (Fe, Mn, Cu, Co, Ni), škrob, CaCO <sub>3</sub>
d <sub>2</sub> W	Stearáty kovov a stabilizátory (hlavne Mn)
Scott–Gilead technológia	Kovové dithiodikarbamáty

## 2.4 Testovanie starnutia polymérov

Testovanie starnutia polymérov patrí k najdôležitejším skúškam z hľadiska odhadu životnosti polymérneho výrobku. Skúšky starnutia sa môžu realizovať buď v reálnych podmienkach používania polyméru v konkrétnej aplikácii, alebo sa využívajú umelé podmienky urýchleného starnutia, ktoré poskytujú podstatne rýchlejšie výsledky. Z hľadiska časovej náročnosti sú preto využívané akcelerované testy.

Výsledky testov starnutia odrážajú rôznorodosť ich aplikačného využitia, najmä podmienok, pri ktorých budú hotové využívané. Okrem toho treba zohľadniť náchylnosť rôznych typov polymérov na jednotlivé iniciačné mechanizmy degradácie. Polyolefíny sú citlivé najmä na UV žiarenie, zatiaľ čo gumové výrobky sú vo všeobecnosti citlivejšie na termooxidáciu a pôsobenie ozónu [4].

### 2.4.1 Akcelerované starnutie polymérov

Pretože skúšky prirodzeného starnutia sú zdĺhavé, využívajú sa prístroje na akcelerované starnutie. Ide o prístroje, v ktorých pôsobí na polymér v prednastavených časových intervaloch UV žiarenie, vodná sprcha, zvýšená teplota a ďalšie.

Pri urýchlenom starnutí vplyvom UV žiarenia je polymér exponovaný rovnakým spektrom kritických vlnových dĺžok, aké dopadajú na zemský povrch, avšak s vyššou intenzitou a za vyšších teplôt, aby bola vynútená fotooxidácia vo výrazne kratšom časovom intervale. Akcelerované starnutie vplyvom UV žiarenia je realizované v laboratórnych expozičných komorám, ktoré využívajú filtrované žiarenie najčastejšie z xenónových zdrojov, ktoré majú kritické spektrum žiarenia najpodobnejšie slnečnému žiareniu. Expozičné doby pri akcelerovanom starnutí sú potom cez celkové energie žiarenia v UV oblasti a expozičné teploty prepočítavané a extrapolované do reálnych podmienok aplikácie materiálu [42].

Taktiež rýchlosť termooxidácie je nízka pri okolitých teplotách, preto sa zväčša na urýchlenie používajú sušiarne. Existujú dva typy sušiarň a to s prirodzenou a nútenou cirkuláciou vzduchu [1].

Porovnávacie skúšky degradovaných materiálov však ukázali, že urýchleným starnutím nie je možné v plnej miere nahradiť starnutie prirodzené. Pričom komplikácie tvorí nízka intenzita použitých oblúkových alebo xenónových zdrojov, ale tiež prítomnosť pigmentov a farbív. Aj keď dlhodobá snaha nájsť prevodné koeficienty nebola úspešná, dá sa aj za týchto

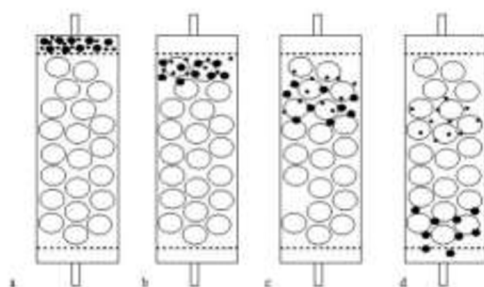
okolnosti akcelerované starnutie využívať na vzájomné porovnanie rôznych typov jedného polyméru, na štúdium vplyvu aditív a pre rýchlu orientačnú informáciu [5].

## 2.4.2 Charakterizácia degradačného procesu polymérov

### 2.4.2.1 Pokles molekulovej hmotnosti

#### *Gélová permeačná chromatografia (GPC)*

Pri gélovej permeačnej chromatografii (Gel Permeation Chromatography – GPC alebo Size Exclusion Chromatography – SEC) sa využíva mechanizmus separácie molekúl podľa ich veľkosti. Rozdeľovacia kolóna je naplnená poréznym gélom, ktorý však nesmie interagovať s meranou vzorkou. Pri prechode kolónou sú jednotlivé molekuly zdržiavané v dôsledku prenikania do porézneho gélu. Menšie molekuly prenikajú hlbšie a majú preto vyššie hodnoty retenčných objemov než väčšie molekuly. Zjednodušené ideálne delenie dvoch veľkostí molekúl je zobrazené na obr. 12.



Obr.12: Princíp delenia pomocou GPC [43]

Keďže proces degradácie je charakterizovaný poklesom molekulovej hmotnosti, čo sprevádza nárast polydisperzity a zvýšenie frakcie s kratšími molekulovými reťazcami. Na stanovenie molekulovej hmotnosti a polydisperzity sa väčšinou používa refraktometrický detektor. Mobilnú fázu, pre polyméry rozpustné v organických rozpúšťadlách, tvorí tetrahydrofuran [43,44].

#### *Index toku taveniny (MFI)*

Jedným s najdôležitejších parametrov termoplastov sú ich tokové vlastnosti. Na ich stanovenie slúži meranie indexu toku taveniny, obvykle nazývaný melt-flow index (MFI). Jedná sa o priemyselne bežne používanú skúšobnú metódu, ktorá nepriamo vypovedá o dĺžke reťazcov makromolekúl a preto je využívaná v oblasti kvality, pri kontrole vstupných surovín, pri výrobe polymérov a ich spracovateľnosti.

MFI sa stanovuje vytlačovaním roztaveného materiálu z vyhrievaného valca plastometra tryskou, ktorá má definovanú dĺžku a priemer, pri definovanej teplote a zaťažení. Teplota merania sa volí s ohľadom na materiál a zaťaženie je špecifikované normou. Vyjadruje sa tak množstvo materiálu, ktoré sú vytlačené tryskou za 10 min.

Index toku taveniny je možné stanoviť dvoma spôsobmi:

- a) Metóda A podľa ČSN ISO 1133
- b) Metóda B podľa ČSN ISO 1133

Metóda A udáva hmotnostný index toku taveniny, čiže množstvo taveniny v g, ktorá pretečie tryskou plastometra za 10 min. Metóda B udáva objemový index toku taveniny v  $\text{cm}^3$ . Ak polymér podlieha degradácii je pozorovateľný nárast MFI, čo znamená že za 10 min vytečie viac materiálu, čo súvisí so skracovaním reťazcov [45].

### ***Diferenčná kompenzačná kalorimetria (DSC)***

Táto technika nachádza svoje uplatnenie nie len vo výskume a vývoji, ale tiež v priemyselnej praxi v oblasti kontroly na charakterizáciu polymérov. Študovaná vzorka je vystavená lineárnemu ohrevu alebo chladeniu, pričom sa mení tepelný tok vo vzorke, ktorý je úmerný okamžitému mernému teplu. Metóda je teda definovaná ako meranie zmien tepla absorbovaného alebo uvoľneného v závislosti na teplote alebo čase. Podstatou merania je rozdiel v tepelných tokoch medzi meranou vzorkou a referenčnou vzorkou. Výsledné charakteristiky sú závislé na štruktúre polyméru, morfológií aj podmienkach pri výrobe. Metóda je používaná na stanovenie sklovitého prechodu, teplôt topenia, teplôt kryštalizácie, kryštalinity materiálu či jeho tepelnej kapacity.

Je zrejmé, že pokiaľ dôjde k zmene molekulovej štruktúry degradáciou, nastane aj zmena termických vlastností. Keďže pri degradácii dochádza ku skracovaniu makromolekúl, pomocou DSC analýzy sa odhalí pokles teploty topenia a kryštalizácie a kryštalinity. Znižujúci obsah kryštalického podielu v materiáli znižuje napríklad aj jeho pevnosť či modul pružnosti, ale naopak zvyšuje ťažnosť [46,47].

### ***2.4.2.2 Karbonylový index***

#### ***Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR)***

Infračervená absorpčná spektroskopia patrí medzi spektrálne metódy je založená na interakcii elektromagnetického žiarenia s vlnočtom v rozmedzí 10 až 10 000  $\text{cm}^{-1}$  s meraným materiálom. Jedná sa o analytickú nedeštruktívnu metódu, ktorá poskytuje vedľa kvantitatívnej analýzy aj kvalitatívnu. Hrá dôležitú úlohu pri výskume molekulovej dynamiky, chemických vlastností molekúl, vplyvu prostredia na študované molekuly a mnoho ďalších.

Energia žiarenia je dostatočná na zmenu rotačného a vibračného stavu molekuly. K tejto zmene dochádza pri prechode medzi dvoma stavmi charakterizovanými rôznymi vibračnými či rotačnými hladinami. Infračervenú spektroskopiou delíme na ďalekú (FIR z angl. far infrared), strednú (MIR z angl. middle infrared) a blízku (NIR z angl. near infrared), ale pre identifikáciu a určovanie chemickej štruktúry má najväčší význam stredná infračervená oblasť tj. 4000–200  $\text{cm}^{-1}$ . Základnou podmienkou interakcie infračerveného žiarenia s molekulou je zmena dipólového momentu behom absorpcie. Pri vibrácií dvojatómovej molekuly sa oba atómy periodicky približujú a vzdávajú [48, 49].

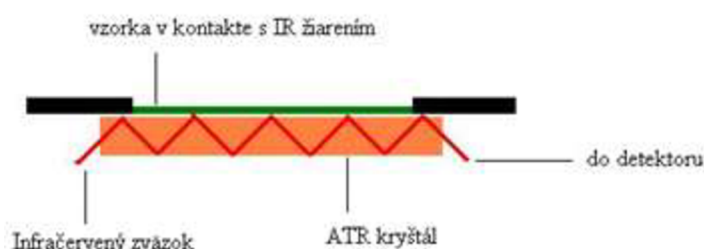
Rozlišujeme vibrácie dvoch základných typov:

- a) valenčné ( $\nu$ ) - atómy spojené väzbou vibrujú pozdĺž tejto väzby a pri vibrácií sa mení vzdialenosť jadier pričom valenčné uhly ostávajú zachované.
- b) deformačné ( $\delta$ ) - menia sa valenčné uhly v molekule ale vzdialenosť jadier sa zachová.

Závislosť absorpčných vlastností vzorky na vlnočte v oblasti infračerveného (IR) žiarenia meriame pomocou infračerveného spektrometru, kde zdrojom žiarenia je keramická tyčinka.

Tyčinka pri zahriatí nad 1000 °C emituje spojité IR žiarenie. Pomocou IR spektrometra je možné merať vzorky vo všetkých skupenstvách.

Technika zoslabeného úplného odrazu (ATR-Attenuated Total Reflection) je založená na princípe jednoduchého či viacnásobného úplného odrazu žiarenia na fázovom rozhraní medzi meranou vzorkou a meracím obvykle diamantovým kryštálom (*obr. 13*) Meraná vzorka musí byť v dokonalom kontakte s ATR kryštálom kvôli dostatočnému prieniku žiarenia do vzorky. Ak meraná vzorka absorbuje žiarenie o určitom vlnočte, je potom táto zložka spektra v totálne odrazenom žiarení zoslabená. Penetračná hĺbka žiarenia do povrchu vzorky je rádovo v  $\mu\text{m}$  tj. v tenkých povrchových vrstvách. Nevýhodou techniky je prítomnosť spektra diamantového kryštálu v oblasti 2300 - 1800  $\text{cm}^{-1}$ , preto je dôležité, aby charakterizované zlúčeniny nemali absorpčné pásy v tejto oblasti alebo aspoň poskytovali absorpčné pásy v iných oblastiach [50].



Obr. 13: Schéma zoslabeného úplného odrazu ATR [50]

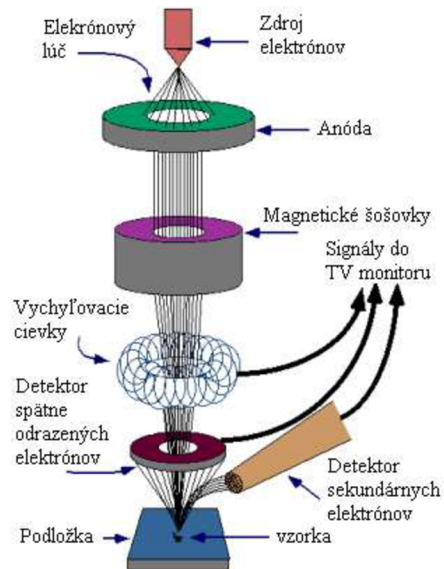
### **Karbonylový index (CI)**

V prípade degradácie polymérov sa najčastejšie stretávame s hodnotením pomocou tzv. karbonylového indexu. Rozsah oxidácie môže byť stanovená pomocou absorpčných pásov ketónových a esterových karbonylových skupín. Typické absorpčné píky pre ketónové karbonyly sa nachádzajú pri vlnočte 1715  $\text{cm}^{-1}$  a esterové karbonyly pri 1735  $\text{cm}^{-1}$ . Karbonylový index sa vypočíta ako pomer absorpcie karbonylových skupín ku absorpcii C-H valenčných vibrácií pri 1465  $\text{cm}^{-1}$ , ktoré ostávajú v priebehu oxidácie v podstate nezmenené. Karbonylový index tak poskytuje možnosť kvantifikácie oxidačnej degradácie v priebehu času. V priebehu degradácie je typicky pozorovateľný nárast karbonylového indexu, ktorý však v priebehu biodegradácie klesá [1].

### **2.4.2.3 Morfológia**

#### **Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)**

Skenovacia alebo tiež rastrovacia elektrónová mikroskopia, je metóda, pomocou ktorej sa dá sledovať povrch vzoriek. Výsledný obraz je zložený postupným skenovaním povrchu vzorky pomocou úzkeho elektrónového lúča. SEM dosahuje vyššie rozlíšenie aj zväčšenie ako svetelné mikroskopy. Na *obr. 14* je zobrazená schéma elektrónového mikroskopu, ktorý sa skladá zo zdroja elektrónov, elektromagnetických šošoviek, vychýľovacích cievok, objektívov, detektorov a vákuového systému.



Obr. 14: Schéma SEM [51]

Elektrónový zväzok je emitovaný z katódy vyrobenej v volfrámu či  $\text{LaB}_6$ , ktorý je ďalej zaostrovaný pomocou elektromagnetických šošoviek. Následne dochádza cievkami k urýchľovaniu elektrónov a dopadu na povrch vzorky. Sekundárne elektróny vznikajú ako dôsledok interakcie elektrónov s atómami preparátu. Ďalej sú emitované aj Augerove elektróny prípadne röntgenové žiarenie. Dôležitým krokom pri príprave nevodivých vzoriek je pokovenie zmesou Au/Pd vrstvou hrubou asi 6 nm.

SEM sa používa na priame pozorovanie morfológie vzoriek v priebehu degradácie. S postupujúcou degradáciou dochádza k rozrušovaniu povrchu vzoriek, čo má za následok vytváranie trhlín a ďalších defektov pozorovateľných SEM [51, 52].

#### 2.4.2.4 Mechanické skúšky

Mechanickými vlastnosťami je kvantitatívne hodnotené chovanie materiálu pri pôsobení vonkajších mechanických síl. Aby bolo množné vlastností materiálov reprodukovateľné a navzájom porovnateľné, musia byť skúšobné postupy jednotné, preto je väčšina mechanických skúšok normalizovaná.

Z hľadiska doby a spôsobu pôsobenia sily sa mechanické skúšky delia na krátkodobé a dlhodobé skúšky a na jednorazové a cyklické. Pri degradácii polymérov dochádza od postupného znižovania mechanických vlastností až k úplnému skrehnutiu materiálu [4].

#### Ťahová skúška

Statická skúška ťahom je jednou z najrozšírenejších mechanických skúšok vôbec. Na teleso pôsobí sila, dôsledkom ktorej je deformácia vzorky. Napätie  $\sigma$  pôsobiace na materiál je dané silou vztiahnutou na prierez skúšobného telesa podľa rovnice (13)

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (13)$$

kde  $F$  je sila v N, a  $S$  je prierez skúšobnej vzorky.

Grafické znázornenie ťahovej skúšky je závislosť napätia na deformácií. Najčastejšie parametre, ktoré sa z ťahových kriviek stanovujú sú napätie pri pretrhnutí, ktoré sa nazýva aj pevnosť v ťahu a relatívne predĺženie pri pretrhnutí, nazývané ťažnosť. Okrem toho možno z počiatočnej časti ťahovej krivky, ktorú možno považovať za lineárnu, vyhodnotiť konštantu úmernosti medzi napätím  $\sigma$  a deformáciou  $\varepsilon$ , ktorá sa nazýva Youngov modul pružnosti  $E$ , definovaný Hookovým zákonom podľa rovnice (14)

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \Rightarrow E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (14)$$

V dnešnej dobe sa používa široká paleta druhou testovacích telies, ktoré sa líšia tvarom, veľkosťou a spôsobom výroby. Typický tvar telesa na ťahovú skúšku je zobrazený na obr. 15.



Obr. 15: Typický tvar telesa na ťahovú skúšku [5]

Vzorka sa uchyťí do čeľustí skúšobného zariadenia a následne je naň vyvíjané napätie v ťahu. Vzorka by mala v čeľustiach držať pevne, no zovretie by nemalo byť príliš silné kvôli možnému poškodeniu ešte pred testom. Metóda je použiteľná takmer na všetky typy materiálov. Ťahové skúšky sú popísané normou ČSN ISO 527-1 a ČSN ISO 527-2 [53, 54].

### 3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

#### 3.1 Materiály

Používaný homopolymér PP bol dodaný Polymer Institute Brno a vyrobený českou spoločnosťou UNIPETROL RPA, ktorá ponúka širokú škálu PP pod komerčným názvom Mosten. Dodaný PP, s označením H4b, bol bez procesných stabilizátorov vo forme prášku. Pretože práškový PP tvorí iba medziprodukt pred finálnym produktom po granulácií, nie sú k dispozícii publikované materiálové vlastnosti.

Štatistický kopolymér PP s obsahom etylénu 49 hm % bol dodaný holandskou firmou ARLANXEO Performace Elastomers pod obchodným názvom KELTAN 0500R. Kopolymér disponuje hodnotou MFI (2,16 kg/ 190 °C) 11 g/10 min a úzkou distribúciou molekulových hmotností.

Na prípravu kovových stearátov bola zakúpená kyselina steárová z Alfa Aesar s čistotou 90+ %, hydroxid sodný s čistotou 98 %, zo Sigma-Aldrich, bezvodý chlorid kobaltnatý a z chemického skladu zapožičaný bezvodý chlorid manganatý a kyselina olejová. Procesné stabilizátory IRGANOX 1010 a IRGAFOS 168 boli dodané firmou BASF z Nemecka.

#### 3.2 Vzorky

##### 3.2.1 Príprava stearátov

Stearát kobaltnatý (CoSt) a stearát manganatý (MnSt) boli syntetizované pomocou výmennej reakcie medzi kovovými chloridmi a sodnou soľou kyseliny steárovej. Príprava zahŕňala dva kroky. V prvom kroku bol roztok NaOH ponechaný reagovať v stechiometrickom pomere s kyselinou steárovou za vzniku stearátu sodného. Reakcia prebiehala v kvapalnej fáze pri teplote 90 °C a stáleho miešania, pričom rozpustená kyselina steárová bola postupne pridávaná do roztoku NaOH.

Druhý krok zahŕňal reakciu stearátu sodného s kovovým chloridom za vzniku CoSt a MnSt. Roztok kovového chloridu bol postupne pridávaný do produktu prvého kroku reakcie za nezmenených podmienok. Vzniknuté kovové stearáty boli odfiltrované pomocou Büchnerovho lievika a následne premyté teplou vodou na odstránenie vzniknutého chloridu sodného. Produkty boli vysušené v sušiarňi pri 60 °C po dobu 12 hod. Kovové stearáty boli charakterizované pomocou DSC a FTIR analýz [55].

##### 3.2.2 Príprava granulátu, fólií a testovacích teliesok

Boli pripravené dva druhy vzoriek, každá s hmotnosťou 1 kg. Prvá séria obsahovala iba homopolymér PP a jeden z prodegradantov (CoSt, MnSt, kyselina olejová). Kovové stearáty boli pridané v troch rôznych koncentráciách 0,05, 0,10 a 0,20 hm. % a kyselina olejová len v koncentrácií 0,20 hm. %.

Druhú sériu tvoril okrem homopolyméru PP aj kopolymér Keltan v množstve 3 hm. % a prodegradant CoSt v koncentráciách 0,05, 0,10 a 0,20 hm. % . Cieľom druhej série vzoriek bolo rozpustenie prodegradantu iba v kopolymérnych doménach a nie celkom objeme polyméru. Vytvorili by sa tak prodegradantom presýtené miesta v PP, z ktorých by dochádzalo k difúzií do okolitého PP. Pomocou takýchto domén by mohlo byť uvoľňovanie



prodegradantu jednoducho riadené. Enkapsulácia aditív je popísaná rôznymi modelmi v literatúre [56, 57].

Príprava takéhoto kopolyméru prebiehala rozpustením 30 g v 150 ml toluénu pri teplote 100 °C za stáleho miešania pod refluxom. Po rozpustení kopolyméru bol pridaný CoSt v požadovanom množstve. Vzorky boli ponechané odpariť najprv 48 hod v digestore a následne boli pri teplote 80 °C vysušené v sušiarňi po dobu 30 hod. Procesné stabilizátory boli pridané do každej zmesi a tvorili 0,20 hm. % a boli v pomere 1:1. V *tab. 4* sú prehľadne uvedené množstvá jednotlivých komponentov a ich používané značenie.

*Tab. 4: Zloženie vzoriek a ich značenie*

Zloženie [hm. %]						
Vzorky	PP	Keltan	Irgafos 168 + Irganox 1010	CoSt	MnSt	Kyselina olejová
HS	99,80			-		
HSC_1	99,75			0,05		
HSC_2	99,70			0,1	-	
HSC_3	99,60			0,2		-
HSM_1	99,75	-			0,05	
HSM_2	99,70				0,1	
HSM_3	99,60		0,2	-	0,2	
HSO	99,60					0,2
KS	96,80	3,0				
KSC_1	96,75	3,0		0,05	-	
KSC_2	96,70	3,0		0,1		-
KSC_3	96,60	3,0		0,2		

Pripravené práškové zmesi boli určené ďalej ku granulácií, predtým však boli pomocou planétového mixéru 4 min miešané na dostatočnú homogenizáciu. Granulácia prebiehala na jednošnekovom extrudéri HAAKE 19 mm od firmy Thermo Fisher Scientific s pomerom L/D = 25 a kompresným pomerom 1:4. Výhrevné zóny boli nastavené na 220 °C a otáčky na 100 ot/min. Výtlačná kruhová tryska mala priemer 3 mm a granulácia prebiehala chladením struny vodou po ktorej nasledovala samotná granulácia.

Z každého granulátu bolo odobrané 100 g na ďalšie testovanie a zo zvyšku boli pripravené fólie. Kruhová tryska bola vymenená za vytlačovaniu hlavu s rozmermi trysky 1×100 mm. Podmienky vytlačovania zostali nezmenené tj. výhrevné zóny s 220 °C a otáčky 100 ot/min. Chladenie fólií prebiehalo na valcoch chladených vodou tzv. chill-roll technológia, zobrazená na *obr. 16*. Nasledoval odťah pomocou valcov. Vyrobené fólie mali hrúbku 0,5 mm ± 0,05 mm a bolo na nich pozorované zafarbenie v závislosti od použitého prodegradantu a jeho koncentrácie. Výsledné fólie sa nachádzajú na *obr. 17*.

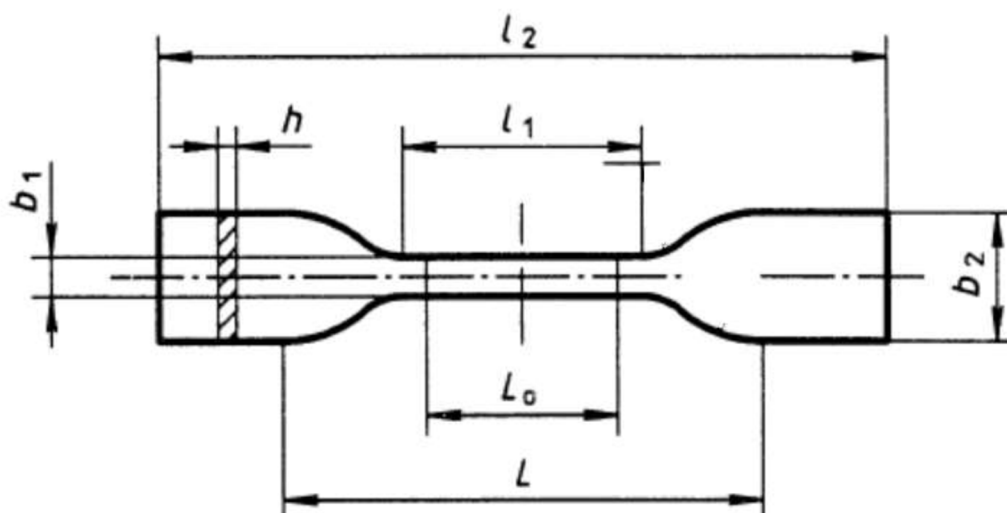


Obr. 16: Používaná chill-roll technológia na prípravu fólií.



Obr. 17: Vyrobené fólie a ich zafarbenie

Na ťahovú skúšku boli zo všetkých vzoriek pomocou raznice a hydraulického lisu vyseknuté telieska tvaru obojstranných lopatiek (obr. 18) s rozmermi uvedenými v tab. 5. Tvar teliesok je popísaný v norme ČSN ISO 527-1 a ČSN ISO 527-2 [53, 54].



Obr. 18: Tvar testovacích teliesok na ťahovú skúšku

Tab. 5: Rozmery ťahových teliesok

Symbol	Rozmer	Veľkosť [mm]
$l_2$	Celková dĺžka	$85 \pm 2$
$b_2$	Šírka lopatiek	$12 \pm 0,5$
$l_1$	Dĺžka zúženej časti	$30 \pm 0,5$
$b_1$	Šírka zúženej časti	$4 \pm 0,1$
$L$	Počiatočná vzdialenosť medzi čelusťami	$40 \pm 1$
$L_0$	Dĺžka pracovnej časti	$20 \pm 0,5$
$h$	Hrúbka	$0,5 \pm 0,05$

### 3.3 Metódy merania

Za účelom zistenia, identifikácie a porovnania citlivosti prodegradantov, vplyvu ich koncentrácie a doby expozície na vlastnosti materiálu a morfológie boli urobené nasledovné merania: test termooxidačnej stability, DSC, stanovenie indexu toku taveniny, SEM a na určenie karbonylového indexu a identifikáciu kovových stearátov bola použitá FTIR analýza.

#### 3.3.1 Test termooxidačnej stability (LTHA)

Na zistenie odolnosti vzoriek voči zvýšenej teplote v kyslíkovej atmosfére a doby degradácie a určenie aktivačných energií reakcií bol urobený termooxidačný test. Keďže doba prirodzeného starnutia vzoriek by bola príliš dlhá, bola preto zvolená metóda urýchleného starnutia. Pretože funkcia použitých prodegradantov je závislá na teplote, vzorky boli exponované v sušiarňach HORO 200V s objemom 200 l a nútenou cirkuláciou vzduchu.

Z každej fólie boli nastrihané 2 prúžky s hrúbkou približne 1 cm a dĺžkou 4 cm, ktoré boli na kovových svorkách zavesené do sušiarne ako je zobrazené na obr. 19. Vzorky boli exponované pri teplotách 150 °C, 130 °C, 120 °C a 110 °C. Cieľom testu bolo určiť konečnú dobu do skrehnutia vzorky, pričom kritérium degradácie bol viditeľná povrchová porucha – krehký lom. Doba do skrehnutia vzoriek je ďalej označovaná ako indukčná perióda IP.



Obr. 19: Vzorky zavesené v sušiarňi HORO na stanovenie termooxidačnej stability

### 3.3.2 Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou (FTIR)

Na identifikáciu pripravených kovových stearátov a stanovenie karbonylového indexu degradovaných vzoriek bola použitá nedeštruktívna analytická metóda FTIR za použitia spektrometru TENSOR 27, Bruker. Meranie prebiehalo za atmosférického tlaku na vzduchu pri laboratórnej teplote a nasledujúcich podmienkach:

- mód merania: absorbanca
- rozlíšenie:  $4\text{ cm}^{-1}$ ,
- počet skenov: 32

Vzorky boli merané v móde zoslabenej úplnej reflektancie (ATR) pri použití diamantového kryštálu. Spektrá vzoriek boli merané v rozsahu vlnočtov  $4000\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ . Vzorky boli merané pred expozíciou a následne odoberané každých 24 hod po dobu 5 dní pri teplote  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 3.3.3 Diferenčná kompenzačná kalorimetria (DSC)

Pomocou prístroja DSC 2920 TA Instrument boli merané entalpické zmeny pri ohreve vzorky. Metóda bola použitá na identifikáciu stearátov pomocou bodov topenia a charakterizáciu degradačného procesu a prodegradantov pomocou poklesu bodu topenia a zmeny kryštalinity. Pri charakterizácii fólií prebehli dva cykly ohrevu, aby bol obmedzený vplyv tepelnej histórie vzorky. Z prvého ohrevu tak bola určená kryštalinita a z druhého ohrevu teplota topenia.

Na analýzu bolo navažované 5-10 mg vzorky, ktorá bola následne zalisovaná do hliníkových panvičiek. Všetky merania prebiehali v dusíkovej atmosfére s prietokom dusíku  $70\text{ ml/min}$ . Ako referenčná panvička bola použitá prázdna hliníková panvička. Vzorky boli merané pred expozíciou a po 24 a 48 hod expozícií pri teplote  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$

Podmienky merania:

Charakterizácia kovových stearátov:

- 1 cyklus ohrevu
- rýchlosť ohrevu: 10 °C/min do teploty 140 °C

Charakterizácia fólií:

- 2 cykly ohrevu
- rýchlosť ohrevu: 10 °C/min do teploty 200 °C
- rýchlosť chladenia: 10°C/min do teploty 40 °C

### **3.3.4 Index toku taveniny (MFI)**

Pomocou výtlačného plastometra Dynisco LMI 5000 boli stanovené hmotnostné indexy toku taveniny. Valec plastometra bol najprv vyhriaty na 230 °C. Následne bola komora naplnená približne 4,0 g vzorky granulátu. Vzorka bola utlačená pneumatickým piestom a bol vložený piest. Následne bolo spustené 2,16 kg závažie a nasledoval 240 s predohrev materiálu. Samotné meranie bolo zopakované dva krát pre každú vzorku a následne priemerované.

### **3.3.5 Ťahová skúška**

Pevnosť v ťahu, ťažnosť a modul pružnosti boli stanovené z ťahovej skúšky, ktorá prebiehala na testovacom zariadení Zwick Z010. Z každej pripravenej vzorky bolo testovaných 5 teliesok. Stanovené boli zmeny vlastností pred expozíciou a po 24 a 48 hod pri teplote 110 °C.

Rýchlosť deformácie bola 50 mm/min. Použitá meracia hlava mala 10 kN, rovnako ako čeľuste a upínacia dĺžka vzorky LE 40 mm. Potrebné výpočty boli stanovené pomocou software testXpert V 9.0 a skontrolované podľa vzorcov uvedených v kapitole *Ťahová skúška*.

### **3.3.6 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)**

Na preukázanie prítomnosti kopolymérnych domén a degradovanej fázy vo vzorkách bol použitý skenovací elektrónový mikroskop ZEISS EVO/LS10. Vzorky boli schladené v tekutom dusíku následne zlomené a bol tak vytvorený krehký lom. Obmedzil sa tak vplyv plastickej deformácie na morfológiu vzoriek. Pred samotnou mikroskopiou boli vzorky upevnené pomocou obojstrannej uhlíkovej pásky na kovové terčičky a pokovené zmesou Au/Pd.

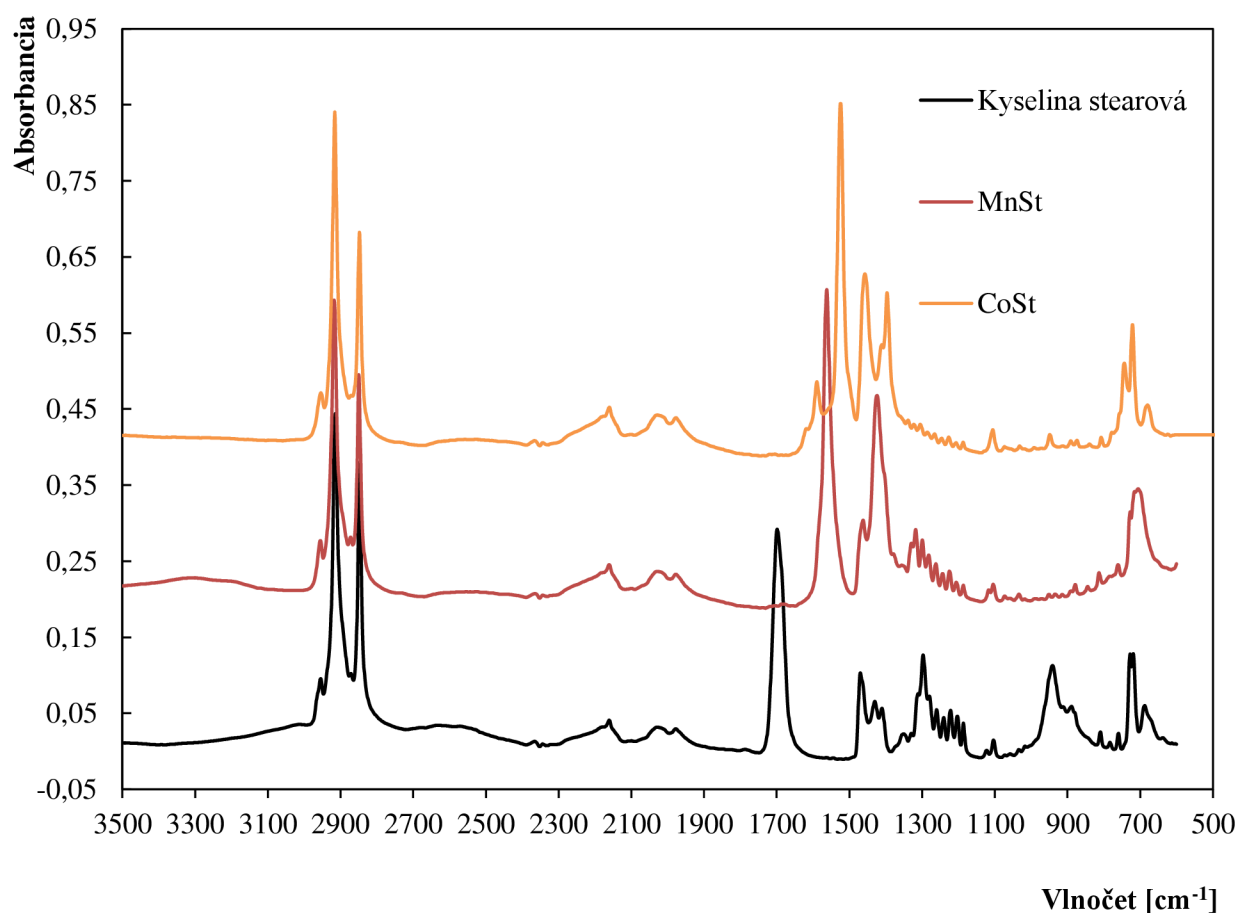
### 3.4 Výsledky a diskusia

#### 3.4.1 Charakterizácia stearátov

Pomocou teploty topenia z DSC meraní boli CoSt a MnSt identifikované. Namerané teploty topenia boli porovnané s teplotami topenia uvedenými v materiálových listoch výrobcov CoSt a MnSt. Sumárne hodnoty sú uvedené v *tab. 6*. MnSt vykazoval veľmi široký interval topenia s dvoma maximami, preto bola teplota topenia stanovená ako interval od 98-114 °C.

*Tab. 6: Teploty topenia kyseliny steárovej, MnSt a CoSt*

	$T_t$ (od výrobcu) [°C]	$T_t$ [°C]
Kyselina stearová	67-70	71
MnSt	100-117	98-114
CoSt	109-115	114



*Obr. 20: Infračervené spektrá MnSt, CoSt a kyseliny steárovej*

Ďalším krokom bola identifikácia MnSt a CoSt pomocou FTIR spektier, ktoré sú zobrazené na *obr. 20*. Vo všetkých spektrách sa objavila odozva diamantového kryštálu použitého pri ATR technike a to v rozmedzí 2350-1850  $\text{cm}^{-1}$ . Rozštiepené absorpčné pásy valenčných vibrácií pri 2954  $\text{cm}^{-1}$  a 2914  $\text{cm}^{-1}$  sú charakteristické pre skupiny CH<sub>3</sub>. Absorpčný pás pri 2847  $\text{cm}^{-1}$  odpovedá vo všetkých vzorkách prítomnosti skupín CH<sub>2</sub>. Kyselina stearová



vykazovala intenzívny pás pri  $1698\text{ cm}^{-1}$ , v oblasti  $1460\text{-}1410\text{ cm}^{-1}$  a široký absorpčný pás pri vlnočte  $941\text{ cm}^{-1}$ . Všetky tieto odozvy odpovedajú funkčnej skupine COOH prítomnej v kyseline. Pri identifikácii CoSt a MnSt bolo dôležitým faktom že odozvy skupiny COOH v spektrách chýbajú. Na druhej strane sa v spektrách stearátov objavili absorpčné pásy pri  $1524\text{ cm}^{-1}$  (CoSt) a  $1562\text{ cm}^{-1}$  (MnSt), ktoré odpovedajú valenčným vibráciám skupiny COO<sup>-</sup>. Ďalšie charakteristické pásy tejto skupiny sú prítomné v rozmedzí  $1420\text{-}1330\text{ cm}^{-1}$ .

Prípravené prodegradanty boli okrem FTIR a DSC analýzy porovnané aj podľa farby. CoSt odpovedal fialovej farbe udávanej výrobcom a biela farba MnSt sa zhodovala s uvedenou bielou farbou. Pomocou týchto analýz boli prípravené prodegradanty identifikované ako CoSt a MnSt vhodné na prípravu vzoriek.

### 3.4.2 Termooxidačná stabilita

Vzorky umiestnené v HORO sušiarňach boli pozorované v 24 hod intervaloch, po ktorých bol skúšaný krehký lom. Všetky namerané indukčné periódy (IP) sú uvedené v *tab. 7*. Pri pozorovaní degradácie sa najprv na vzorkách objavovali malé trhlinky. Postupujúcou degradáciou dochádzalo ku strate transparentnosti fólie a jej zabieleniu a následne zožltnutiu. Poslednou fázou bol úplný rozpad fólie. Na *obr. 21* je zobrazený príklad nedegradovanej fólie v porovnaní s degradovanou fóliou vo vysokom stupni termooxidačného narušenia.



*Obr. 21: Porovnanie nedegradovanej a degradovanej vzorky KSC\_2*

Bol pozorovaný trend narastajúcej indukčnej periódy v závislosti na klesajúcej teplote u všetkých vzoriek. Pri teplote  $150\text{ °C}$  došlo ku krehkému lomu po 24 hod u všetkých vzoriek obsahujúcich kovové stearáty. Taktiež je viditeľné, že s rastúcou koncentráciou prodegradantu sa znižovala IP. U vzoriek HS, KS a HSO nedošlo, pri teplotách  $130\text{ °C}$ ,  $120\text{ °C}$  a  $110\text{ °C}$ , ku

krehkému lomu ani po ukončení testu, indukčné periódy neboli stanovené. Stabilita týchto vzoriek bola, v porovnaní s vzorkami s prodegradantmi, príliš vysoká.

Tab. 7: Namerané IP pri teplotách 150-110 °C a stanovené IP pri 25 °C

Vzorka	Indukčná perióda [dni]				
	150 °C	130 °C	120 °C	110 °C	25 °C
HS	2	>40	>40	>40	NA
HSM_1	1	2	3,5	4,5	522
HSM_2	1	1	1,5	2	15
HSM_3	1	1	1	1,5	3,5
HSC_1	1	4	8	13	38 052
HSC_2	1	1	2	3	80
HSC_3	1	1	1,5	2	15
KS	3	>40	>40	>40	NA
KSC_1	1	7,5	11,5	13	54 395
KSC_2	1	4,5	6	10,5	12 585
KSC_3	1	1	1,5	5	262
HSO	5	>40	>40	>40	NA

Z nameraných dát na základe upravenej Arrheniovej rovnice (rovnic 14), boli zostavené grafické závislosti  $\ln(IP)$  na reciprokej teplote (obr. 22-24). Pri vynášaní  $\ln(IP)$  sa vychádza z faktu, že indukčné periódy sú nepriamo úmerné rýchlostnej konštante  $k$ .

$$\ln(IP) = \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T} - \ln(A) \quad (14)$$

Pomocou lineárnej regresie a predpisu lineárnej rovnice  $y = ax + b$ , boli stanovené parametre  $a$  a  $b$ , pričom parameter  $a$  odpovedá  $\frac{E_a}{R}$  a parameter  $b$  odpovedá  $\ln(A)$ . Mohli byť preto stanovené aktivačné energie  $E_a$  jednotlivých reakcií a ich výsledné hodnoty sú uvedené v tab. 8. Pretože indukčné periódy referenčných vzoriek HS, KS a vzorky HSO neboli stanovené z dôvodu vysokej stability týchto materiálov, nebolo možné vyhodnotiť dáta lineárnou regresiou a tým ani stanoviť parametre  $a$  a  $b$ .

Z nižších aktivačných energií vzoriek obsahujúcich MnSt je možné tvrdiť, že účinok MnSt v porovnaní s CoSt bol vyšší, čiže degradácia v sérii vzoriek HSM prebiehala rýchlejšie. Najväčší rozdiel nastal pri vzorkách HSC\_1 a HSM\_1.

Pri porovnaní vzoriek HSC\_1 a KSC\_1 sú zrejme porovnateľné hodnoty aktivačných energií. S rastúcou koncentráciou CoSt vo vzorkách sa však hodnoty už značne líšia. Pri sérii vzoriek KSC nedochádza k tak prudkému poklesu aktivačných energií v závislosti na koncentracii ako u vzoriek HSC. Tento fakt naznačuje potrebu dodania vyššej energie na aktiváciu reakcie a tým vlastne pomalší priebeh degradácie. Tvrdenie tiež vychádza z predpokladu, že CoSt je vo vzorkách KSC obsiahnutý v doménach kopolyméru, z ktorých difúziou preniká do celého objemu. Pri vzorke KSC\_3 a teplotách 150 °C, 130 °C a 120 °C,

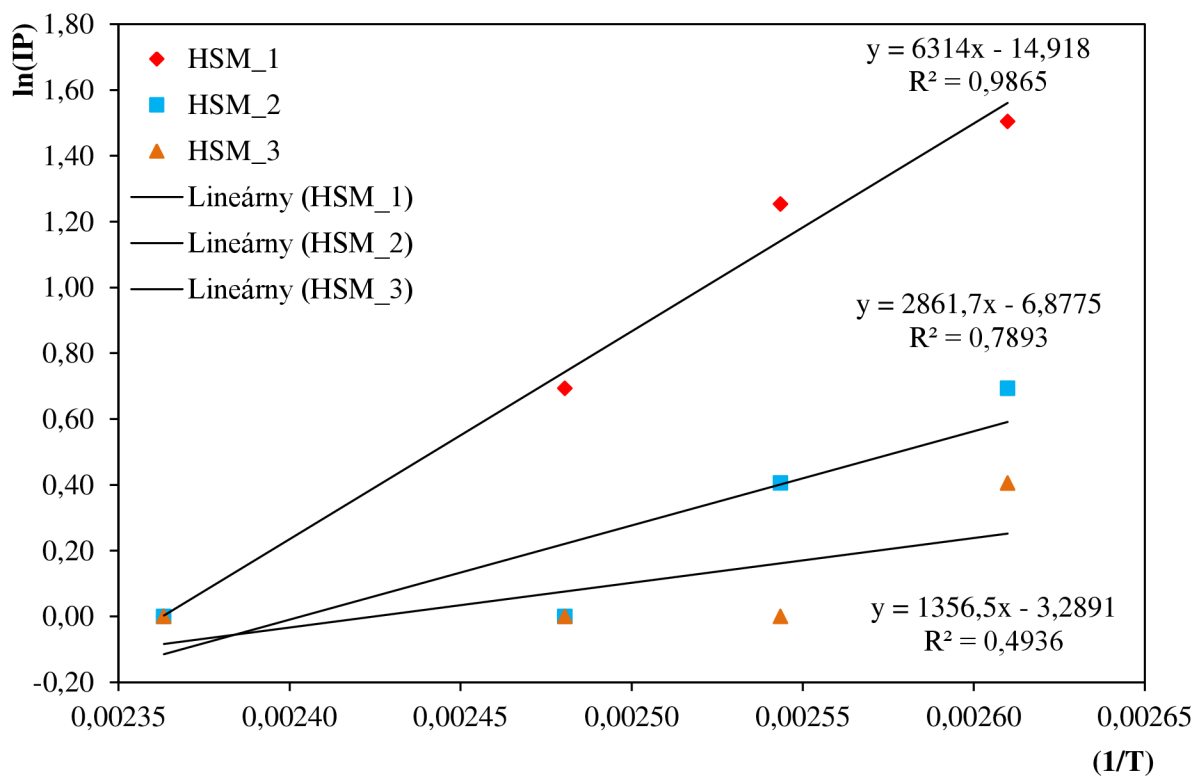


však boli pozorované rovnaké indukčné periódy ako u vzoriek HSC\_3 a HSM\_3, pravdepodobne z dôvodu prevahy efektu koncentrácie prodegradantu nad difúziou.

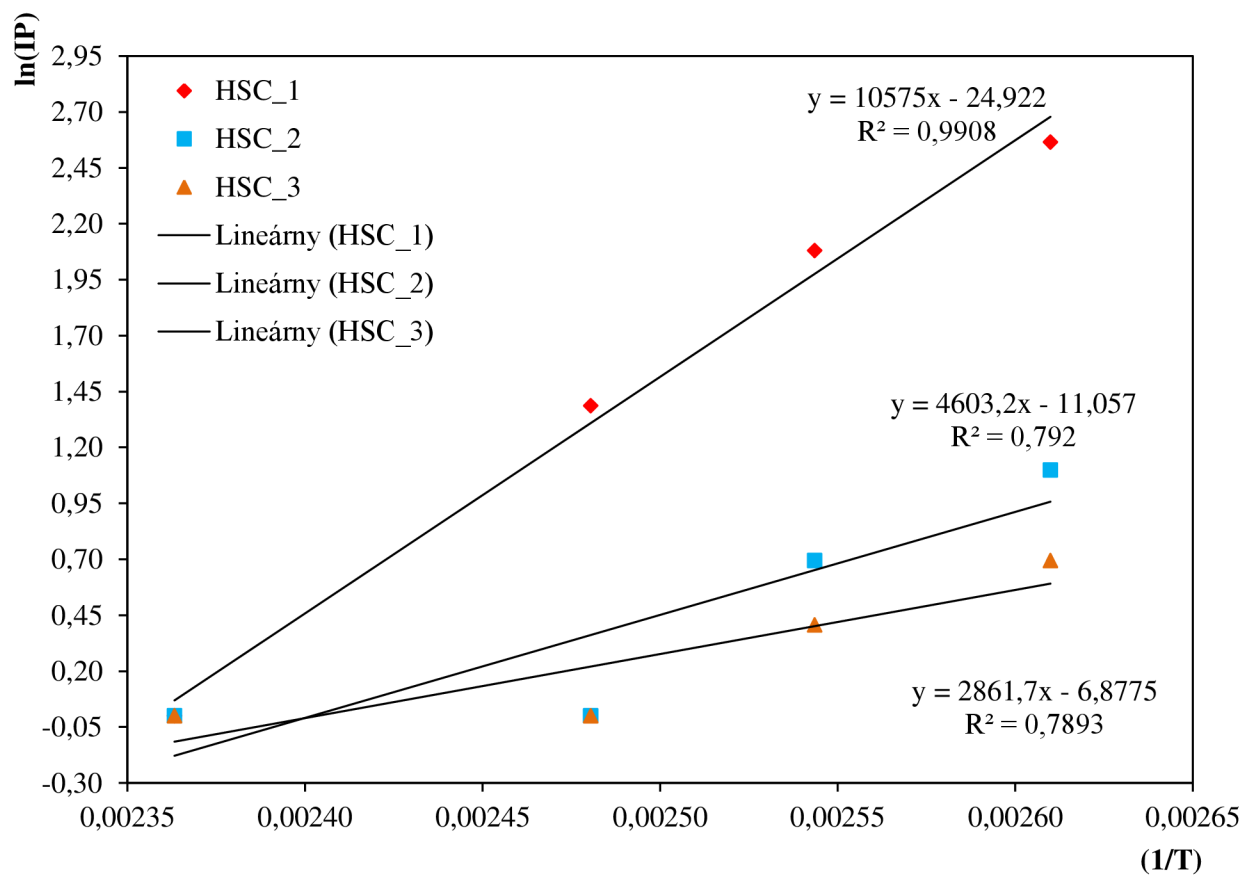
Pomocou získaných lineárnych regresíí boli extrapolované indukčné periódy na teplotu 25 °C. Hodnoty sú uvedené v tab. 7. Najdlhšiu indukčnú periódu by vykazovala vzorka KSC\_1 a to 54 395 dní, čo odpovedá 149 rokom. Naopak najnižšiu indukčnú periódu by mala vzorka HSM\_3 a to iba 3,5 dňa. Pri laboratórnej teplote však nebola pozorovaná degradácia u žiadnej vzorky počas celej doby experimentu. To je dôkazom, že teplota 25 °C je príliš vzdialená od použitého experimentálneho intervalu 150-110 °C a prostá lineárna extrapolácia už potom neposkytuje spoľahlivé výsledky.

Tab. 8: Stanovené parametre  $a$ ,  $b$  a spočítané aktivačné energie reakcií

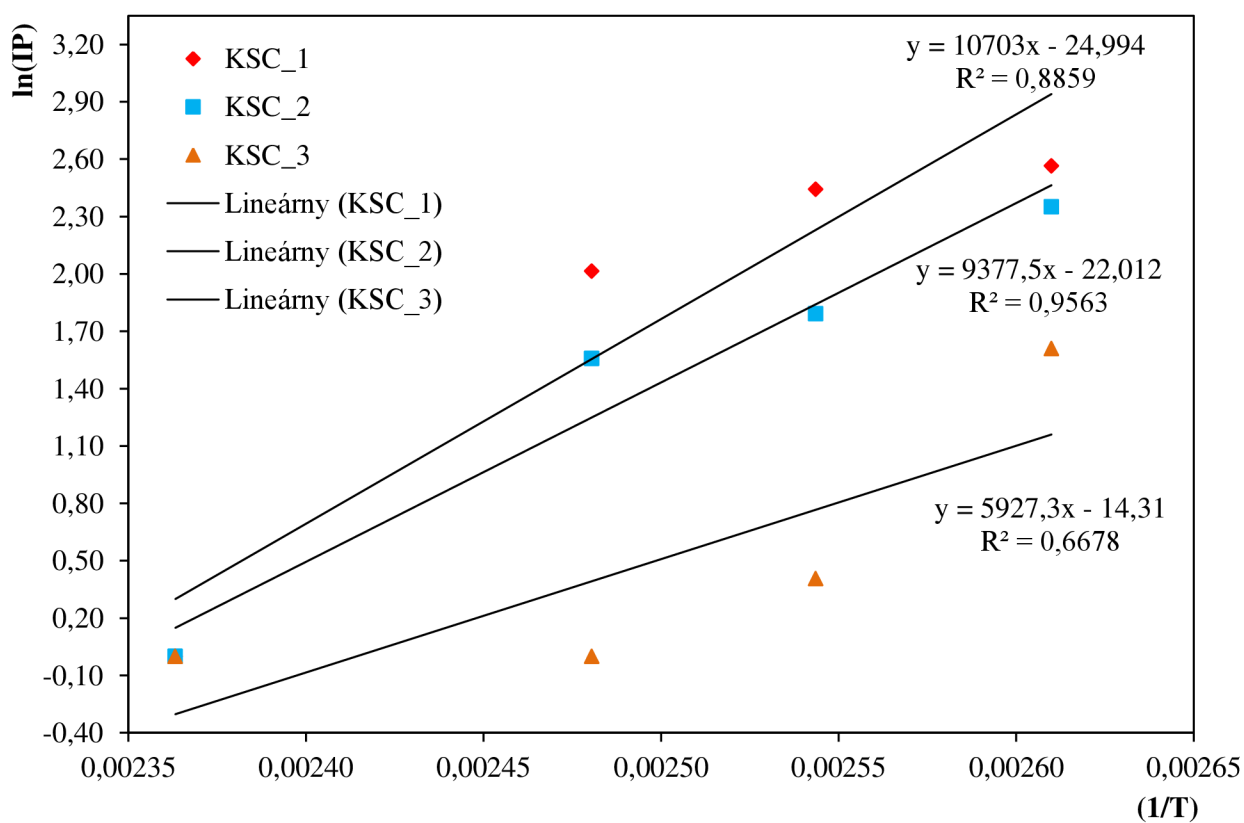
Vzorka	a	b	Ea [kJ·mol <sup>-1</sup> ]
HS	NA	NA	NA
HSM_1	6314	14,92	52,5
HSM_2	2862	6,88	23,8
HSM_3	1357	3,29	11,3
HSC_1	10575	24,92	87,9
HSC_2	4603	11,06	38,3
HSC_3	2862	6,88	23,8
KS	NA	NA	NA
KSC_1	10703	24,99	89,0
KSC_2	9378	22,01	78,0
KSC_3	5927	14,31	49,3
HSO	NA	NA	NA



Obr. 22: Závislosť  $\ln(IP)$  na reciprokej teplote pre sériu vzoriek HSM



Obr. 23: Závislosť ln(IP) na reciprokej teplote pre sériu vzoriek HSC



Obr. 24: Závislosť ln(IP) na reciprokej teplote pre sériu vzoriek KSC

### 3.4.3 Diferenčná kompenzačná kalorimetria (DSC)

Pomocou DSC analýzy boli vyhodnotené z prvého ohrevu kryštalinity a z druhého ohrevu teploty topenia jednotlivých vzoriek v závislosti na postupujúcej degradácií. Pri určení teplôt topenia z druhého cyklu bol vylúčený vplyv tepelnej histórie materiálu. Vzorky boli exponované pri 110 °C po dobu 24 a 48 hod. Namerané hodnoty kryštalinity a teplôt topenia sú uvedené v *tab. 9*.

Stupeň kryštalinity bol vypočítaný z rovnice 15, kde  $\Delta H_m$  odpovedá entalpií topenia meranej vzorky a  $\Delta H_m^0$  entalpií topenia 100 % kryštalického polyméru.

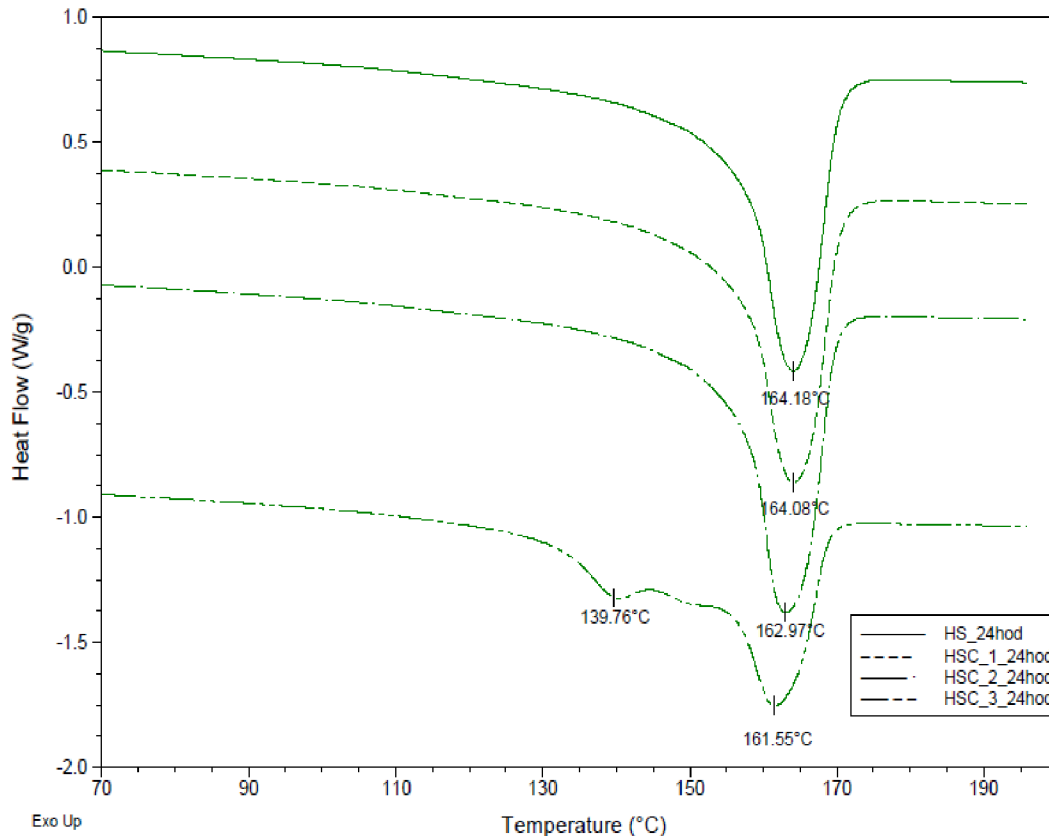
$$w_c = \frac{\Delta H_m}{\Delta H_m^0} \times 100 \quad (15)$$

Ako teplota topenia 100 % kryštalického PP bola dosadená hodnota 207,1 J/g, čo odpovedá homopolyméru PP, v ktorom je zastúpená predovšetkým  $\alpha$ -modifikácia.

U všetkých vzoriek po expozícií bol pozorovaný nárast kryštalického podielu polyméru. S rastúcou dobou expozície sa zvyšovala aj kryštalinita. Zvýšenie kryštalinity je výsledkom kondicionácie, skracovania reťazcov a ich lepšej pohyblivosti. Najväčšia zmena kryštalinity bola pozorovaná po 24 hod. V priemere vzrástla kryštalinita po 24 hod o 15,5 % a po 48 hod o 21,6 %. Doba, počas ktorej boli vzorky vystavené zvýšenej teplote, mala vplyv na rýchlejšie usporiadanie reťazcov makromolekúl a vzniku kryštalických oblastí. Pokles kryštalinity nebol pozorovaný ani pri vzorkách v pokročilom degradačnom štádiu.

Tab. 9: Namerané hodnoty kryštalinity a teplôt topenia

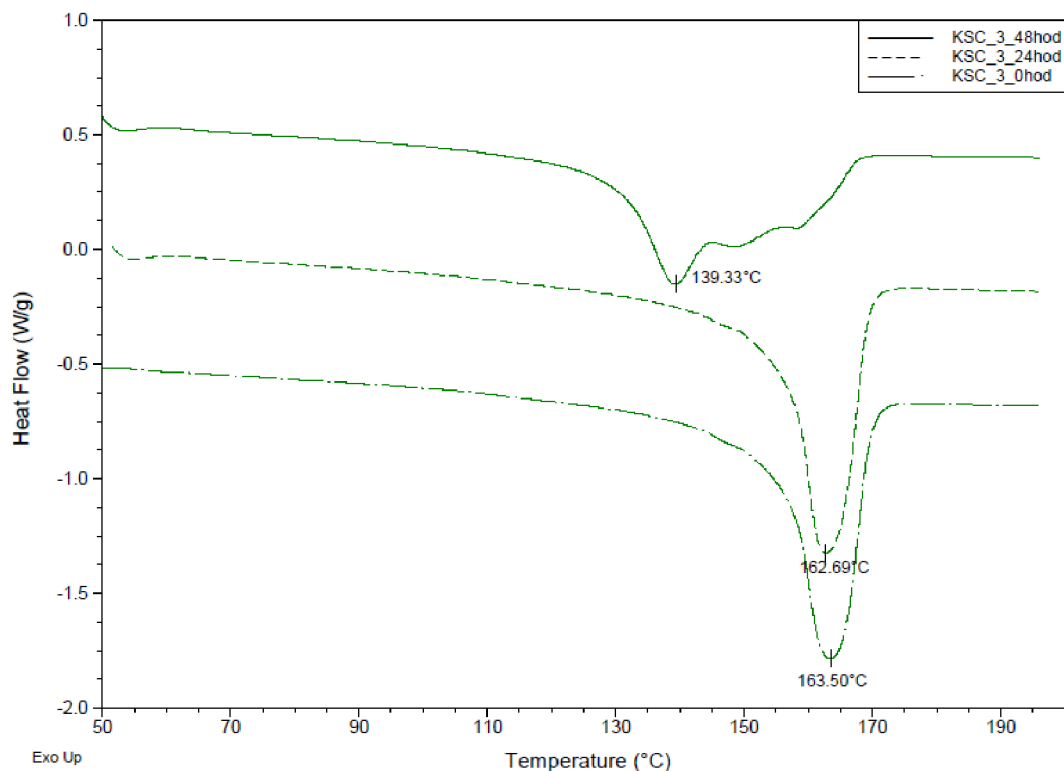
Vzorky	Teplota topenia Tt [°C]			Kryštalinita [%]		
	0 hod	24 hod	48 hod	0 hod	24 hod	48 hod
HS	163,9	164,2	163,1	39,6	44,6	47,3
HSM_1	163,9	163,0	163,4	38,1	45,0	46,4
HSM_2	163,7	163,4	163,1	39,6	44,7	46,5
HSM_3	163,8	161,9	140,1	38,8	44,2	53,1
HSC_1	164,0	164,3	163,1	38,6	43,7	45,6
HSC_2	163,5	163,0	162,4	39,8	45,0	45,2
HSC_3	163,7	161,6	139,7 -161,6	39,8	45,9	46,6
KS	163,4	162,9	162,6	38,0	40,7	44,9
KSC_1	163,9	163,3	162,7	36,7	44,1	44,2
KSC_2	164,0	162,5	162,4	37,7	45,4	45,5
KSC_3	163,5	162,7	139,3	38,0	44,1	49,4
HSO	163,8	162,9	162,9	36,9	45,8	46,4



Obr. 25: Pokles teplôt kryštalinity v závislosti na koncentrácii prodegradantu pre sériu HSC exponovanú 24 hod v zrovnaní s referenčnou vzorkou HS

Postupujúca degradácia sa však prejavila poklesom hodnôt teplôt topenia. Grafické znázornenie vplyvu koncentrácie prodegradantov na sériu vzoriek HSC exponovaných 24 hodín je znázornené na obr. 25. Pri koncentráciách prodegradantov 0,05 hm % a 0,10 hm % boli poklesy teplôt topenia len mierne vzhľadom na referenčnú vzorku HS. Rovnaký trend sa prejavil aj u série vzoriek HSM vzhľadom na referenčnú vzorku HS a KSC vzhľadom na referenčnú vzorku KS. Výraznejšia zmena teploty topenia bola pozorovaná až pri takmer dezintegrovanom materiáli. Kedy pri vzorke HSC\_3 bola už prítomná frakcia s nižšou molekulovou hmotnosťou a tým aj nižšou teplotou topenia a to 139,76 °C. Netvorila však prevažnú časť materiálu, preto vzorka vykazovala druhú teplotu topenia pri 161,55 °C. Tento trend bol pozorovaný pri všetkých vzorkách obsahujúcich koncentráciu 0,20 hm % prodegradantu.

Na obr. 26 je znázornený pokles teploty topenia vzorky KSC\_3 v závislosti na čase. Z grafu vyplýva, že teplota topenia po 24 hod poklesla iba o 0,8 °C. Po 48 hod však pri vzorke došlo k poklesu až o 24,2 °C v dôsledku prítomnosti frakcie s nižšou molekulovou hmotnosťou, ako dôsledok prítomnosti prodegradantov. Takto výrazný pokles teploty topenia po 48 hod bol pozorovaný okrem KSC\_3 iba pri vzorkách HSM\_3 a HSC\_3.



Obr. 26: Pokles teplôt topenia v závislosti na dobe expozície vzorky KSC\_3

### 3.4.4 Karbonylový index (CI)

Pomocou FTIR analýz ATR metódou boli merané spektrá vzoriek pred expozíciou pri 110 °C a po nej. Vzorky boli odoberané v 24 hod intervaloch. Spektrá boli merané do maximálnej expozície 120 hod alebo do doby dezintegrácie materiálu. Sledovaný bol nárast karbonylovej odozvy pri 1715  $\text{cm}^{-1}$ . Z pomerov výšok absorpčných pásov pri 1715  $\text{cm}^{-1}$  a 1465  $\text{cm}^{-1}$  bol spočítaný karbonylový index (rovnicou 16), kde  $A_{1715\text{cm}^{-1}}$  odpovedá absorbcii karbonylových skupín a  $A_{1465\text{cm}^{-1}}$  absorbcii skupín  $\text{CH}_2$ .

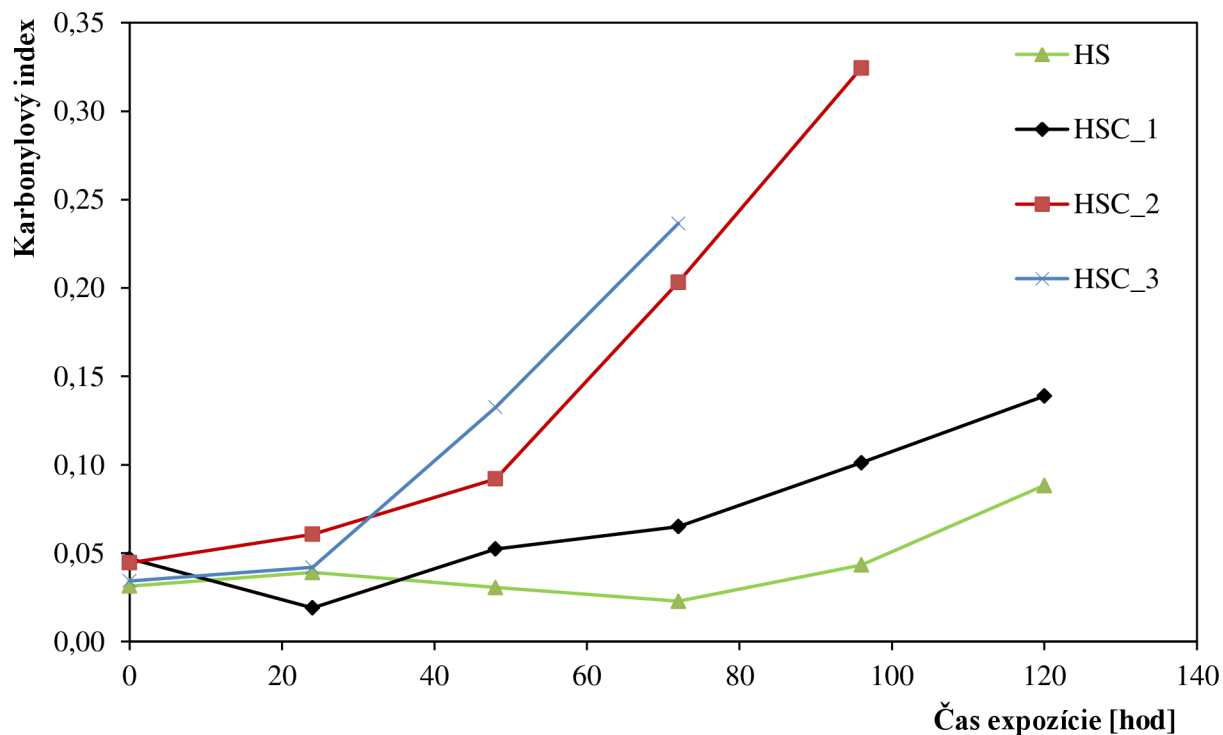
$$CI = \frac{A_{1715\text{cm}^{-1}}}{A_{1465\text{cm}^{-1}}} \quad (16)$$

Na obr. 27 je znázornený nárast karbonylového indexu série vzoriek HSC vzhľadom na referenčnú vzorku HS. Pozorovaný je nárast v závislosti na koncentrácii a dobe expozície. Na obr. 28 je znázornená séria vzoriek HSM a referenčná vzorka HS. Vzorka HSC\_3 vykazovala prudký nárast karbonylového indexu už po 48 hod po ktorých nasledoval rozpad materiálu. Naopak vzorka HSM\_1 sa svojimi karbonylovými indexami príliš nelíšila od referencie.

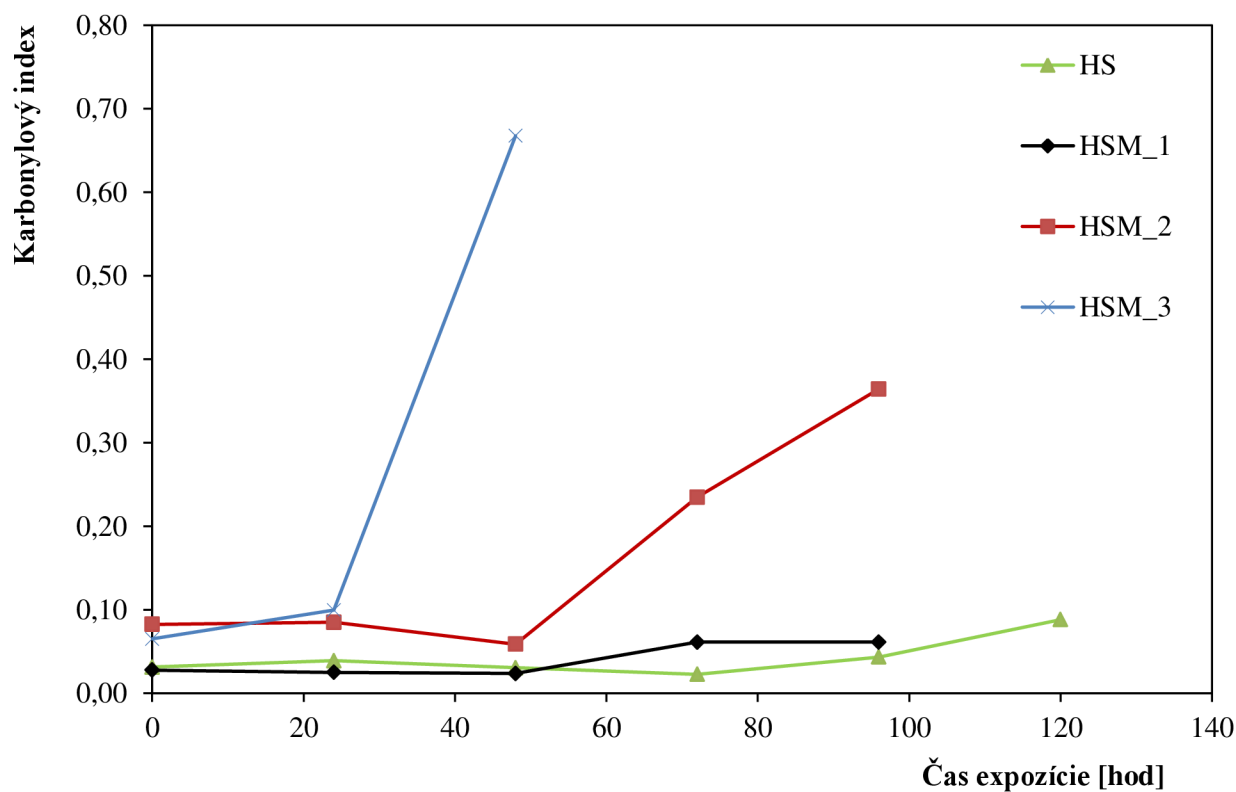
Na obr. 29 je grafické zobrazenie karbonylových indexov série vzoriek KSC a referencie KS. Vzorka KSC\_3 sa rozpadla po 48 hod. Viditeľný je takmer rovnaký priebeh vzoriek KSC\_1 a KSC\_2, pričom vzorka KSC\_1 vykazovala mierne vyššie hodnoty karbonylových indexov. U oboch vzoriek však došlo k prudkému nárastu po 72 hod expozície.

Na obr. 30 sú zobrazené referenčné vzorky HS a KS v porovnaní so vzorkou HSO. Vzorka HSO sa viditeľne nelíšila od referencií.

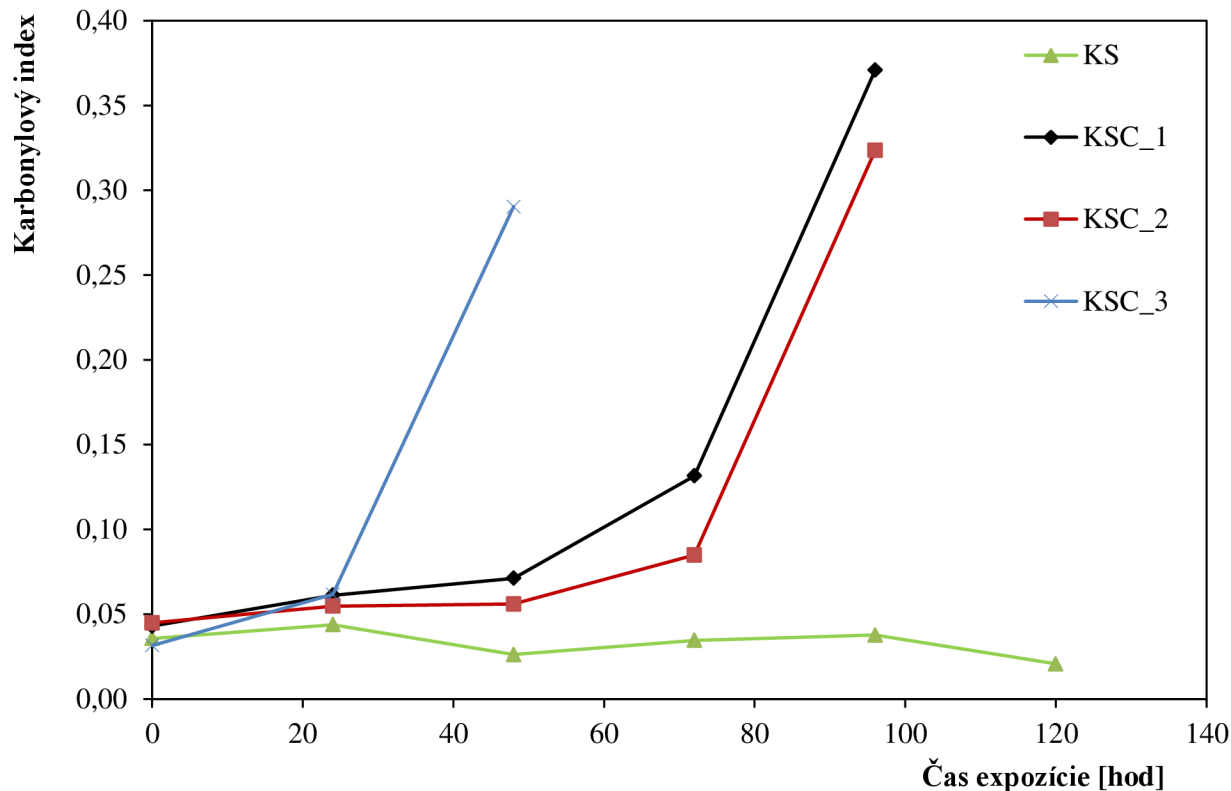
U všetkých vzoriek je však zreteľné, že po 24 hod expoziácie nedošlo k výraznejšiemu nárastu karbonylových indexov. Mierne rozptyly a poklesy v hodnotách mohli byť spôsobené nehomogenitou prípadne nerovnomerným priebehom degradácie na povrchu materiálu, ktorého boli spektrá získavané.



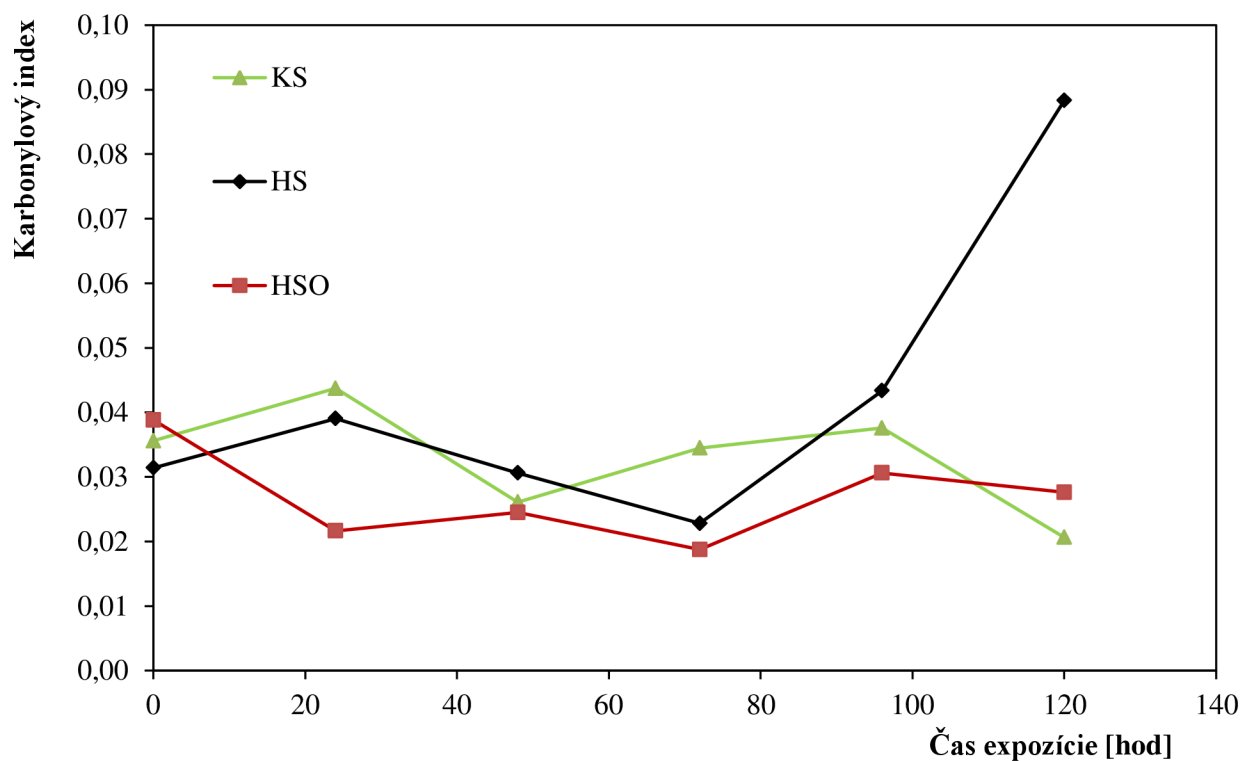
Obr. 27: Rast karbonylového indexu HSC vzoriek v porovnaní s referenciou HS



Obr. 28: Rast karbonylového indexu HSM vzoriek v porovnaní s referenciou HS



Obr. 29: Rast karbonylového indexu série vzoriek KSC a referencie KS

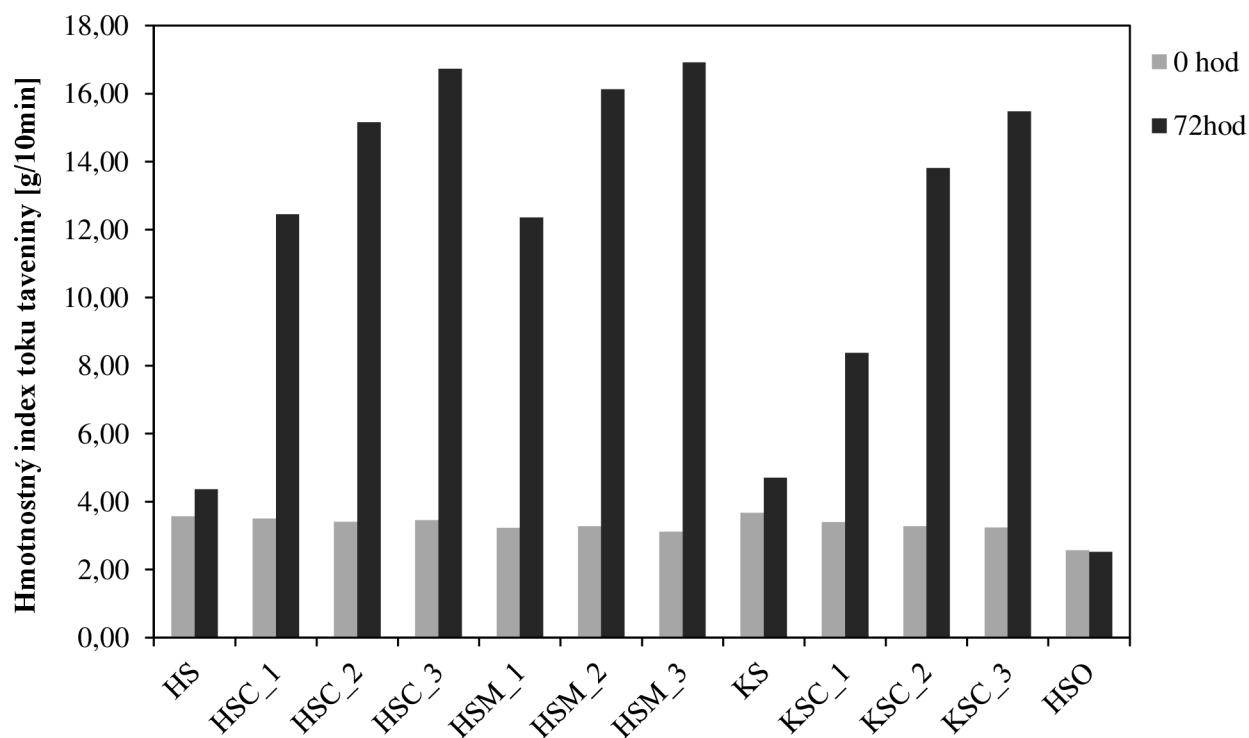


Obr. 30: Porovnanie nárastu karbonylového indexu referenčných vzoriek KS a HS a vzorky HSO

### 3.4.5 Index toku taveniny

Index toku taveniny je nepriamo úmerný viskozite taveniny polyméru. Boli zmerané hmotnostné indexy toku taveniny granulátov pred expozíciou a následne granulátov

exponovaných 72 hod pri teplote 110 °C. Postupujúca degradácia bola po expozícií pozorovateľná zmenou farby a zožltnutím granúlátov. Predpokladom bolo, že s rastúcou koncentráciou prodegradantov vo vzorkách porastie aj hmotnostný index taveniny tj. za rovnakých podmienok a rovnaký čas prejde tryskou viac materiálu. Výsledné hodnoty sú zobrazené na obr. 31.



Obr. 31: Namerané hodnoty indexov toku taveniny pre vzorky pred a po 72 hod expozícií

Indexy toku taveniny boli pri neexponovaných vzorkách približne rovnaké, pričom výraznejší pokles vykazovala vzorka HSO. Obsah dvojných väzieb v kyseline olejovej mohol spôsobiť mierne zosieťovanie materiálu pri spracovaní a expozícií, čo sa preukázalo poklesom indexu toku taveniny oproti referenčnej vzorke HS.

Po expozícií vykazovali všetky vzorky, okrem HSO, nárast indexov toku taveniny v závislosti od miery degradácie. Mierne nárast je pozorovateľný aj pri referenčných vzorkách HS a KS. Predpoklad rastu indexov toku taveniny s rastúcou koncentráciou prodegradantov sa potvrdil. Pri sérii vzoriek obsahujúcich Keltan však došlo k nižšiemu nárastu hodnôt ako pri vzorkách obsahujúcich iba homopolymér PP, čo naznačuje pomalšiu difúziu prodegradantu z kopolymérnych domén a následnú degradáciu.

Z výsledných hodnôt sa však dá tvrdiť že všetkým vzorkám obsahujúcim prodegradanty, okrem HSO, by sa výrazne znížila doba servisného života a to už pri mierne zvýšených teplotách.

### 3.4.6 Mechanické vlastnosti

Z ťahovej skúšky vzoriek boli zistené mechanické vlastnosti v ťahu teliesok pred a po expozícií. Hodnoty medze sklzu, medze pevnosti a ťažnosti sú uvedené v tab. 10. Vzorky HSM\_3, HSC\_2, HSC\_3 a KSC\_3, ktoré už po 24 hod expozície vykazovali prudký pokles mechanických vlastností, už neboli exponované 48 hod a neboli tak ďalej stanovované ich



vlastnosti. Z každej vzorky bolo testovaných 5 ťahových teliesok, z ktorých boli hodnoty spriemerované.

Z nameraných dát medze sklzu je zrejmé že mierny pokles hodnôt nastal u všetkých vzoriek s prodegradantmi vzhľadom k referenčným vzorkám HS a KS ešte pred samotnou expozíciou. Tento fakt mohol naznačovať degradáciu, ktorá mohla prebiehať už od zamiešania prodegradantov do PP. Rovnaký trend bol pozorovaný u vzoriek aj pri hodnotách medze pevnosti a ťažnosti.

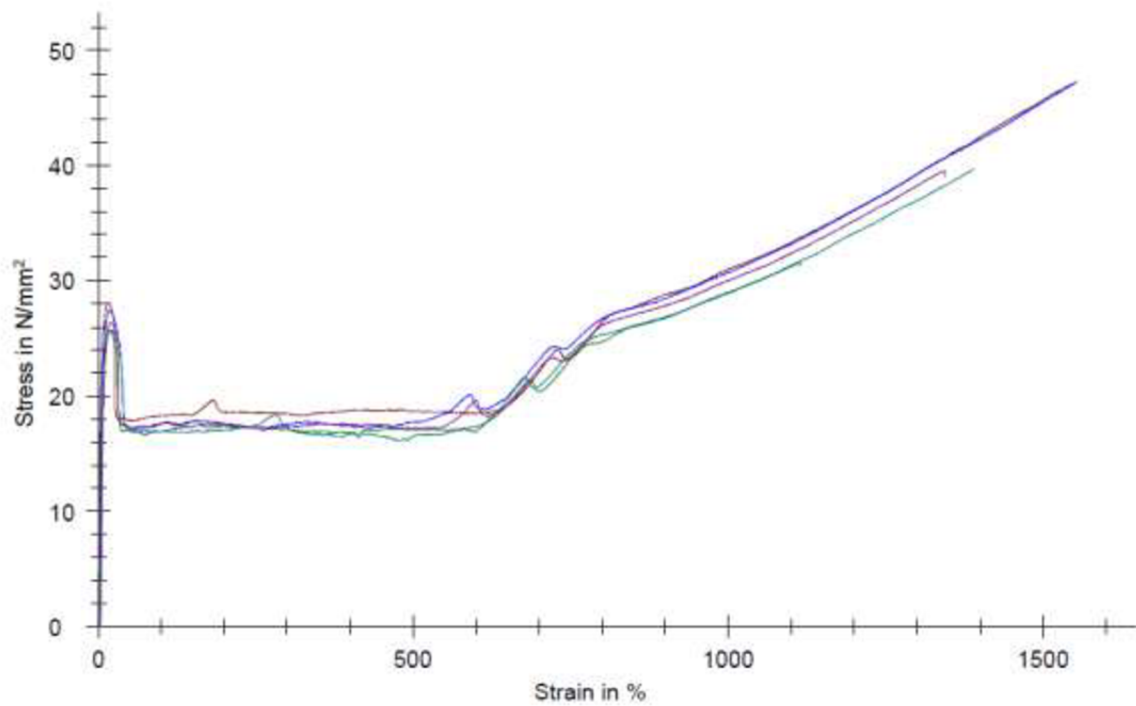
Medza sklzu je vlastnosť, ku ktorej strate dochádza počas degradačného procesu ako prvej. Vzorky s najvyššími koncentraciami prodegradantov preto už po 24 hod expozícií nevykazovali medzu sklzu. U týchto vzoriek došlo aj k najväčšiemu poklesu medze pevnosti a veľmi prudké zníženie ťažnosti. Namerané hodnoty medze pevnosti a ťažnosti vzoriek série KSC boli mierne vyššie ako hodnoty vlastností série vzoriek HSC, čo ukazuje na menej nadegradovaný materiál.

Po 48 hod expozícií medzu sklzu vykazovali už len referenčné vzorky, HSC\_1 a HSO., u ktorej došlo k miernemu nárastu medze sklzu, čo by odpovedalo možnému zosieťovaniu kyseliny olejovej. Bol pozorovaný predpokladaný pokles medze pevnosti aj ťažnosti zostávajúcich vzoriek.

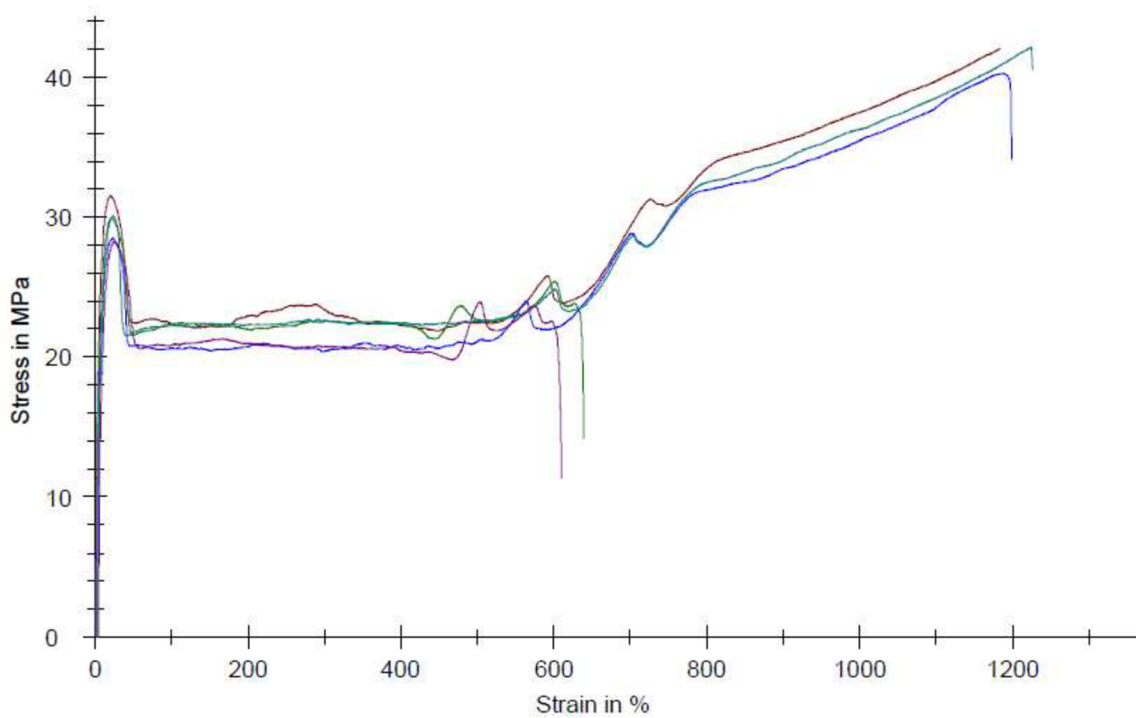
Tab. 10: Namerané mechanické vlastnosti

Vzorky	Medza sklzu [MPa]			Medza pevnosti [MPa]			Ťažnosť [%]		
	Doba expozície			Doba expozície			Doba expozície		
	0	24 hod	48 hod	0	24 hod	48 hod	0	24 hod	48 hod
<b>HS</b>	32,0	32,9	31,9	45,1	46,5	45,0	1386,3	1265,0	1196,3
<b>HSM_1</b>	30,8	32,5	32,0	47,3	46,5	35,3	1464,6	1290,6	846,2
<b>HSM_2</b>	30,1	31,8	NA	42,4	36,1	10,4	1337,2	726,7	13,8
<b>HSM_3</b>	29,0	NA	NA	40,1	24,9	NA	1299,5	14,7	NA
<b>HSC_1</b>	29,1	32,0	NA	45,3	47,6	38,3	1458,0	1362,2	631,2
<b>HSC_2</b>	30,4	NA	NA	47,5	31,5	NA	1474,7	27,5	NA
<b>HSC_3</b>	29,7	NA	NA	40,7	23,5	NA	1292,3	12,4	NA
<b>KS</b>	28,4	29,7	28,9	42,8	41,3	40,7	1395,8	1185,4	988,7
<b>KSC_1</b>	26,6	29,6	NA	41,0	36,5	29,3	1389,1	969,2	35,6
<b>KSC_2</b>	26,4	NA	NA	42,3	28,5	16,2	1319,0	47,0	NA
<b>KSC_3</b>	25,3	NA	NA	36,4	28,1	NA	1261,7	34,8	NA
<b>HSO</b>	28,1	30,6	30,9	38,7	33,2	36,9	1266,4	574,8	369,2

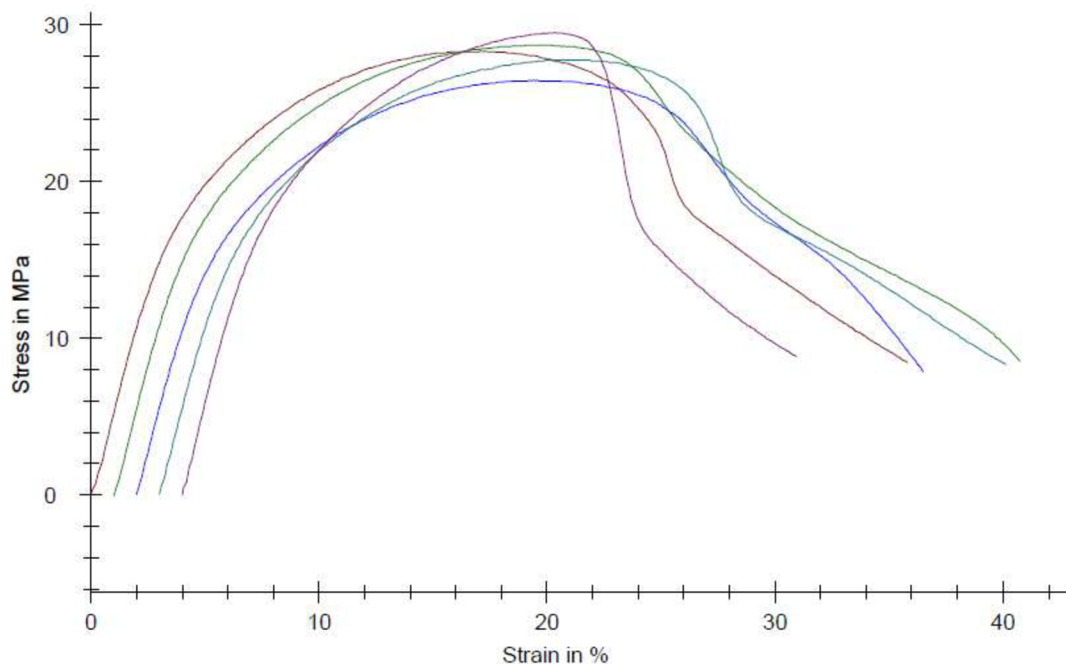
Na obr. 32 sú názorné ťahové krivky 5 ťahových teliesok vzorky KSC\_1 pred expozíciou, na ktorom je pozorovateľný približne rovnaký priebeh. Na obr. 33 sú ťahové krivky rovnakej vzorky po 24 hod expozícií. V tomto prípade už je pozorovaný rozptyl vlastností vzoriek, zrejme z dôvodu, že nie všetkých 5 teliesok bolo degradovaných rovnako. Na obr. 34 sú zobrazené ťahové krivky teliesok exponovaných 48 hod. Okrem faktu, že priebeh kriviek sa výrazne líši od predchádzajúcich dvoch prípadov, na krivkách už nie je pozorovateľná medza sklzu.



Obr. 32: Ťahové krivky vzorky KSC\_1 pred expozíciou

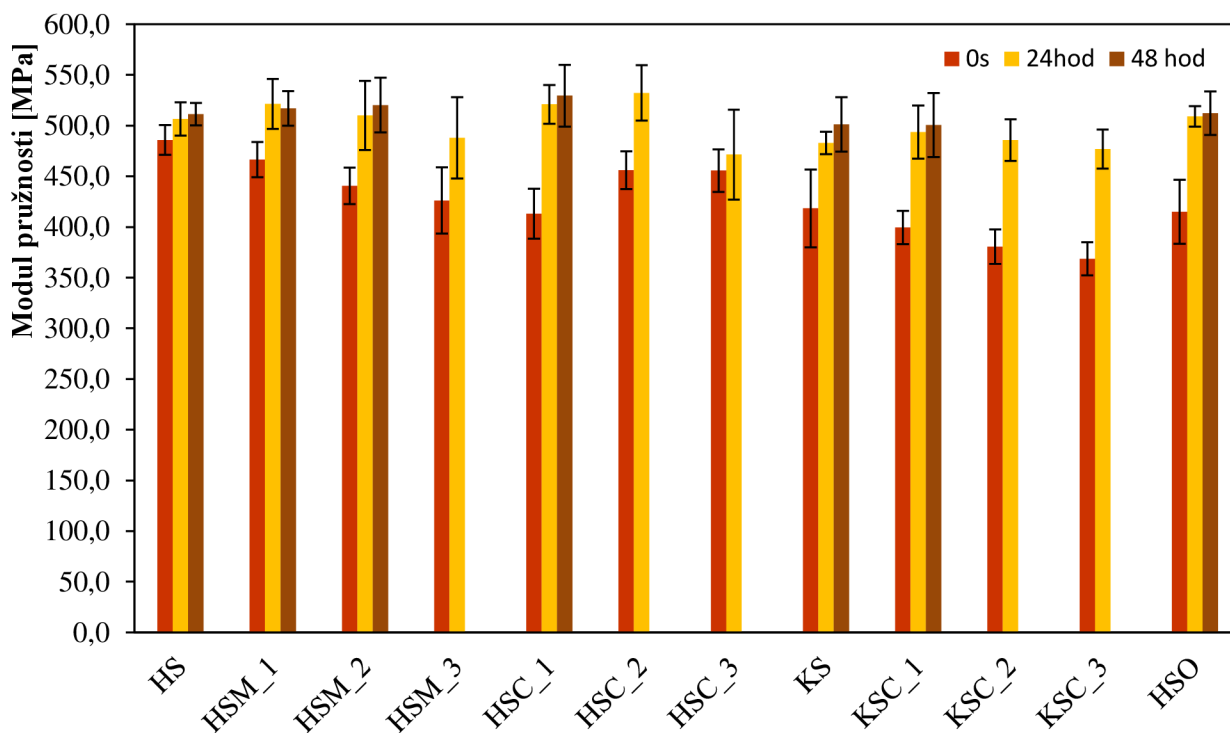


Obr. 33: Ťahové krivky vzorky KSC\_1 po 24 hod expozícií



Obr. 34: Ťahové krivky vzorky KSC\_1 exponovanej 48 hod

Z lineárnej časti kriviek elastickej deformácie vzoriek bol stanovený modul pružnosti v ťahu (obr. 35). Ako v prípadoch medze sklzu, pevnosti a ťažnosti sú pozorované nižšie hodnoty vzoriek ktoré obsahovali prodegradanty ešte pred expozíciou. Po 24 hod expozícií došlo ku nárastu modulov pružnosti vo všetkých prípadoch. Po 48 hod tento nárast už nebol tak výrazný. Vyššie moduly pružnosti v ťahu sú spôsobené zvyšovaním kryštalinity vzoriek počas expozície, čo je v súlade s výsledkami zmien kryštalinity z DSC analýzy.

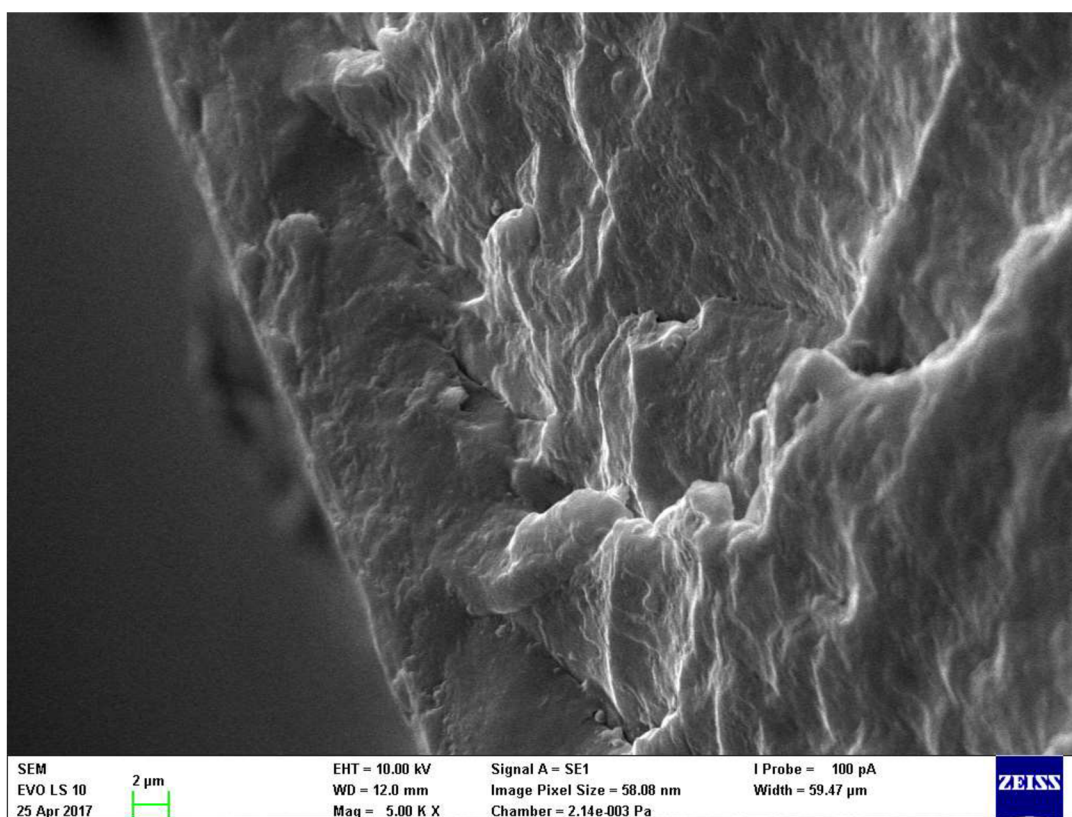


Obr. 35: Namerané moduly pružnosti vzoriek po 24 hod a 48 hod expozícií

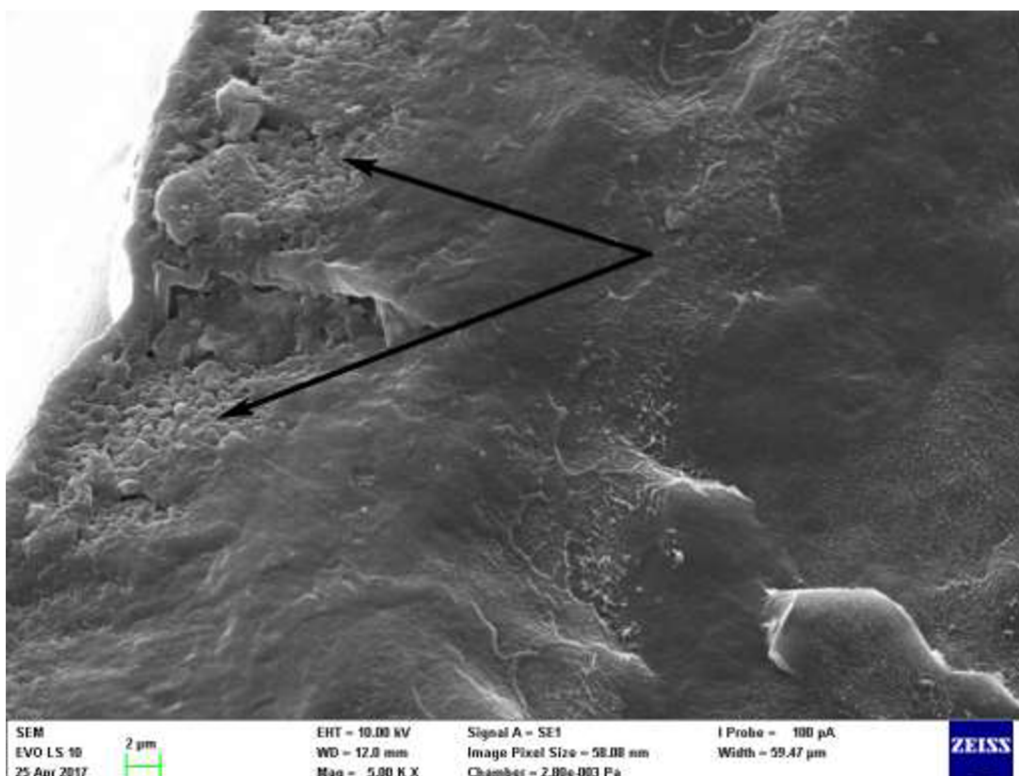
### 3.4.7 Skenovacia elektrónová mikroskopia (SEM)

Pomocou SEM boli nasnímané obrázky lomových plôch vzoriek. Na analýzu vzoriek boli pripravené krehké lomy pomocou tekutého dusíka. Na analýzu boli vybraná vzorka HSC\_1 pred a po expozícií.

Na *obr. 36* je vzorka HSC\_1 pred expozíciou. Na snímke sú viditeľné ostré línie, ktoré však odpovedajú krehkému lomu. Nie sú pozorovateľné iné trhlinky, defekty ani iné morfológické zmeny, ktoré by odpovedali degradovanej fáze polyméru. Na *obr. 37* je táto vzorka po je zobrazený vzorka HSC\_1 po 120 hod expozícií pri 110 °C. Na snímke sú okrem ostrých hrán odpovedajúcim krehkému lomu, prítomné aj vyznačené morfológické zmeny, ktoré sa od krehkého lomu líšia. Je preto možné sa domnievať, že práve tieto zmeny by mohli odpovedať degradovanej fáze polyméru. Tieto oblasti neboli pozorované v celom objeme ale iba tesne pod povrchom vzorky.

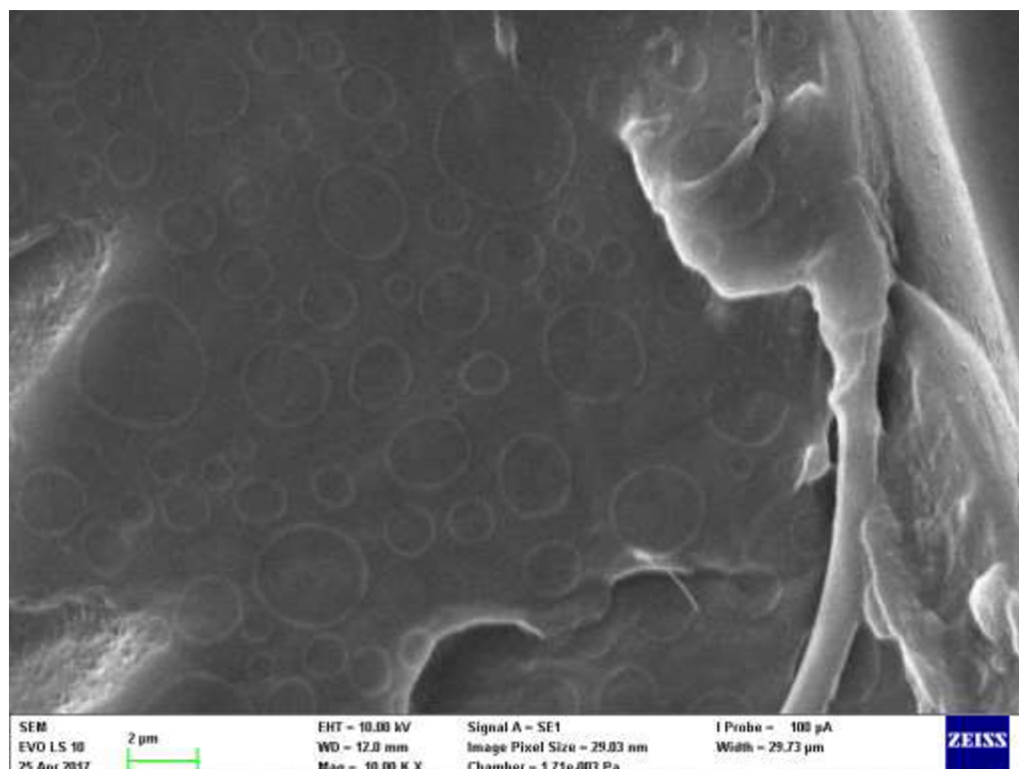


*Obr. 36: Snímka lomovej plochy vzorky HSC\_1 pred expozíciou*



Obr. 37: Snímka lomovej plochy vzorky HSC\_1 po 72 hod expozícií s vyznačenou degradovanou fázou

Okrem zmien v morfológií bola SEM analýza použitá aj na zistenie v akej forme sa nachádza Keltan, ktorý bol pridaný do vzoriek KSC. Na obr. 38 sa nachádza vzorka KSC\_1, ktorá nebola exponovaná. Na snímke su viditeľné domény Keltanu, ktoré majú veľkosť 4 μm a menej.



Obr. 38: Nedegradovaná vzorka KSC\_1 s viditeľnými kopolymérnymi doménami

## 4 ZÁVER

Cieľom diplomovej práce bolo overenie funkcie niekoľkých vybraných prodegradantov so zámerom vytvorenia polypropylénu s riadenou dobou života.

Teoretická časť sa zaoberala zhromaždením informácií v danej problematike z literatúry. Práca bola zameraná na syntézu prodegradantov a následne ich použitie v sérii vzoriek obsahujúcich homopolymér PP a homopolymér PP s obsahom štatistického kopolyméru 3 hm %. Používané materiály ako aj technologické postupy používané pri syntéze a príprave vzoriek sú popísané v experimentálnej časti.

Boli syntetizované a pomocou FTIR a DSC analýz boli prodegradanty identifikované ako MnSt a CoSt. Následne boli pripravené práškové zmesi určené najprv na granuláciu a následne po výmene trysky boli z granulátov vyrobené extrudované fólie. Tieto fólie boli testované pred a po expozícií v sušiarňach s nútenou cirkuláciou vzduchu a zvýšenej teploty.

Na určenie indukčných období boli vzorky exponované pri 4 rôznych teplotách. V intervaloch 24 hod boli skúšané na krehký lom. Z nameraných dát boli zostavené, na základe Arrheniovej rovnice, grafy z ktorých bolo pomocou lineárnej regresie možné určiť aktivačné energie. Výsledkom je tvrdenie že použitý MnSt je účinnejší ako CoSt a fakt že degradácia v sérii vzoriek KSC mala nižšie aktivačné energie ako séria vzoriek HSC: Preto je možné sa domnievať, že u vzoriek KSC sa podarilo vytvoriť presýtené domény tvorené kopolymérom obsahujúcim CoSt, z ktorých CoSt difundoval do objemu. Extrapoláciou boli určené indukčné periódy pri teplote 25 °C.

Z DSC analýzy je zreteľný nárast kryštalinity všetkých vzoriek po expozícií. Zvýšená teplota mala vplyv na rýchlejšie usporiadanie reťazcov makromolekúl a vzniku kryštalických fáz. Pokles kryštalinity nebol pozorovaný ani v pokročilom štádiu degradácie. Z analýzy boli tiež vyhodnotené teploty topenia vzoriek. Po expozícií vzoriek došlo len k miernemu poklesu teplôt topenia. K výraznejšej zmene došlo iba u vzoriek s najvyššími koncentraciami prodegradantov.

Pomocou FTIR boli merané spektrá exponovaných vzoriek v 24 hod intervaloch. Z dát boli spočítané karbonylové indexy. Bol potvrdený predpoklad nárast karbonylového indexu v závislosti na koncentracii a dobe expozície. Nehomogenita materiálu a nerovnomerná degradácia fólií mali za následok rozptýl dát a kolísanie karbonylových indexov v čase.

Z merania indexov tokov taveniny bol vyhodnotený prudký nárast hodnôt po expozícií všetkých vzoriek okrem HSO a referencií. U vzorky HSO mohlo dôjsť vplyvom teploty k zosieťovaniu a tým aj najnižším hodnotám indexov tokov taveniny. Efekt kyseliny olejovej ako termooxidačného prodegradantu nebol potvrdený. Dá sa domnievať, že prodegradačný efekt kyseliny olejovej obsahujúcej dvojitzú väzbu sa prejaví skôr pri UV expozícií.

Mechanické vlastnosti boli charakterizované ťahovým testom. Z výsledkov bolo zreteľný pokles mechanických vlastností fólií, obsahujúcich MnSt a CoSt, ešte pred expozíciou. Pozorované bolo vymiznutie medze sklzu, pokles medze pevnosti a ťažnosti degradovaných vzoriek. Z dôvodu nárastu kryštalinity došlo k nárastu modulov pružnosti v ťahu po expozícií u všetkých vzoriek.

SEM analýzou bola skúmaná a porovnaná morfológia krehkého lomu vzoriek pred expozíciou a po nej. Touto analýzou bola preukázaná aj prítomnosť kopolymérnych domén v polymére.

Z experimentov bolo zistené, že koncentrácia 0,10 a 0,20 hm % sa javila ako príliš vysoká a vzorky aj pri teplote 110 °C strácali svoje vlastnosti do 24 hod. Vzorky obsahujúce kopolymér ukázali, že uvoľnenie prodegradátov sa dá čiastočne riadiť difúziou z kopolymérnych domén do objemu a tým potenciálne životnosť polyméru regulovať.



## 5 LITERATÚRA

- [1] AMMALA, Anne, Stuart BATEMAN, Katherine DEAN, et al. An overview of degradable and biodegradable polyolefins. *Progress in Polymer Science*. 2011, **36**(8), 1015-1049. DOI: 10.1016/j.progpolymsci.2010.12.002. ISSN 00796700. Dostupné z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0079670010001267>
- [2] SMITH, Ray. *Biodegradable polymers for industrial applications*. Boca Raton: CRC Press, 2005. ISBN 08-493-3466-7.
- [3] MAIER, Clive. a Teresa. CALAFUT. *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*. Norwich, NY: Plastics Design Library, c1998. ISBN 18-842-0758-8.
- [4] LIPTÁKOVÁ, Tatiana, Pavol ALEXYS et al. *Polymérne konstrukčné materiály*. Žilina: ŽU v Žiline, 2012, 189 s. ISBN 978-80-554-0505-6.
- [5] MLEZIVA, Josef a Jaromír ŠŇUPÁREK. *Polymery: výroba, struktura, vlastnosti a použití*. 2. přeprac. vyd. Praha: Sobotáles, 2000. ISBN 80-859-2072-7.
- [6] MADDAH, Hisham A. Polypropylene as a promising plastic: A review. *American Journal of Polymer Science*. 2016, 1-11. DOI: 10.5923/j.ajps.20160601.01.
- [7] KARIAN, Harutun G. *Handbook of polypropylene and polypropylene composites*. New York: Marcel Dekker, c2003. Plastics engineering (Marcel Dekker, Inc.), 51. ISBN 08-247-4064-5.
- [8] LOTZ, B.: Molecular aspects of structure and morphology of isotactic polypropylene. *Journal of Polymer Science: Part B-Physics*. 2002, vol. B41, no. 4-6, pp. 685-709.
- [9] SOVA, M. *Termoplasty v praxi*. Praha: Verlag Dashofer s.r.o., 2001. ISBN 80-86229-15-7
- [10] STOKLASA, Karel. *Makromolekulární chemie II : Polymerní materiály*. Zlín : UTB ve Zlíně, . Polyolefiny.
- [11] KOTEK, Jiří, Jaroslav ŠČUDLA, Miroslav ŠLOUF a Miroslav RAAB. Combined effect of specific nucleation and rubber dispersion on morphology and mechanical behavior of isotactic polypropylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 2007, **103**(6), 3539-3546. DOI: 10.1002/app.24426. ISSN 00218995. Dostupné z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.24426>
- [12] PODEŠVA, Jiří a Jana KOVÁŘOVÁ. Možnosti přípravy makromolekulárních antidegradantů pro polymery. *Chemické listy*. 2010, **2010**(104), 1034-1039.
- [13] DUCHÁČEK, Vratislav. *Polymery: výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vyd. 2., přeprac. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2006. ISBN 80-708-0617-6.
- [14] AL-MALAIKA, S.: Photostabilizers. [editor] KARGER-KOCSIS. *Polypropylene – An A-Z Reference*. Dordrecht: Kluwer Publishers, 1999, ISBN 978-0-412-80200-3.
- [15] FELDMAN, D. *Journal of Polymers and the Environment*. **10**(4), 163-173. DOI: 10.1023/A:1021148205366. ISSN 15662543. Dostupné také z: <http://link.springer.com/10.1023/A:1021148205366>
- [16] WYPYCH, G.: *Handbook of Material Weathering (4th Edition)*. Ontario: ChemTec Publishing, 2008, ISBN 978-1-895198-38-6.



- [17] MÜLLER, H., R. GÄCHTER, Peter P. KLEMCHUK a H. ANDREAS. *Plastics additives handbook: stabilizers, processing aids, plasticizers, fillers, reinforcements, colorants for thermoplastics*. 3rd ed. New York: Distributed in the United States of America by Oxford University Press, c1990. ISBN 01-952-0855-2.
- [18] WILES, D.M, G. SCOTT. *Polyolefins with controlled environmental degradability*. *Polymer Degradation and Stability*, 91, 1581-1592, 2006.
- [19] DOLEŽEL, B. *Odolnost plastů a pryží*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [20] BEYLER, C.L, HIRSCHLER, M.M. (2002) *Thermal Decomposition of Polymers*. SFPE Handbook of Fire Protection Engineering 2, Section 1, Chapter 7, 111-131.
- [21] CHIELLINI, E. *Oxo-biodegradable carbon backbone polymers-oxidative degradation of polyethylene under accelerated test condition*. *Polymer Degradation and Stability* 2006, 91, 2739-47.
- [22] BUSFIELD, W.Ken, Paulina TABA, Miroslav RAAB, Vincent VERNEY, Sophie COMMEREUC a Frederic FRAÏSSE. Photo-oxidative degradation of mechanically stressed polyolefins. *Polymer Degradation and Stability*. 1996, **51**(2), 185-196. DOI: 10.1016/0141-3910(95)00188-3. ISBN 10.1016/j.polymdegradstab.2005.01.046. ISSN 01413910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/0141391095001883>
- [23] REDDY, M. M., M. DEIGHTON, Rahul K. GUPTA, S. N. BHATTACHARYA a R. PARTHASARATHY. Biodegradation of oxo-biodegradable polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 2009, **111**(3), 1426-1432. DOI: 10.1002/app.29073. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.29073>
- [24] VIJAYAKUMAR, C.T, R CHITRA, R SURENDER, G PITCHAIMARI a K RAJAKUMAR. Development of photodegradable environment friendly polypropylene films. *Plastic and Polymer Technology (PAPT)*. 2013, **2013**(2), 22-37.
- [25] FONTANELLA, S, S. BONHOMME, M. KOUTNÝ, L. HUSÁROVÁ, J. BRUSSON, J. COURDAVAULT, S. PITTERI, G. SAMUEL, G. PICHON, J. LEMAIRE a A. DELORT. Comparison of the biodegradability of various polyethylene films containing pro-oxidant additives. *Polymer Degradation and Stability* [online]. 2010, vol. 95, iss. 6, s. 1011-1021. [cit. 2017-03-12]. ISSN 0141-3910. Dostupné z: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141391010001163>.
- [26] FONTANELLA, Stéphane, Sylvie BONHOMME, Jean-Michel BRUSSON, et al. Comparison of biodegradability of various polypropylene films containing pro-oxidant additives based on Mn, Mn/Fe or Co. *Polymer Degradation and Stability*. 2013, **98**(4), 875-884. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2013.01.002. ISSN 01413910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391013000049>
- [27] MONTAGNA, Larissa Stieven, André Luis CATTO, Maria Madalena de CAMARGO FORTE, et al. Comparative assessment of degradation in aqueous medium of polypropylene films doped with transition metal free (experimental) and transition metal containing (commercial) pro-oxidant/pro-degradant additives after exposure to controlled UV radiation. *Polymer Degradation and Stability*. 2015, **120**(4), 186-192.

- DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2015.06.019. ISSN 01413910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391015300306>
- [28] OSAWA, Zenjiro, Norio KURISU, Kosaku NAGASHIMA, et al. The effect of transition metal stearates on the photodegradation of polyethylene. *Journal of Applied Polymer Science*. 2013, **23**(12), 3583-3590. DOI: 10.1002/app.1979.070231214. ISSN 00218995. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/app.1979.070231214>
- [29] ROY, P. K., P. SUREKHA, C. RAJAGOPAL, et al. Thermal degradation studies of LDPE containing cobalt stearate as pro-oxidant. *Express Polymer Letters*. 2007, **1**(4), 208-216. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2007.32. ISSN 1788618x. Dostupné také z: <http://www.expresspolymlett.com/letolt.php?file=EPL-0000133>
- [30] HAVDNEN, R.M. “Environmentally degradable polyethylene composition”, U.S. Patent, 5,096,941, (1992).
- [31] NEWLAND, GC, GR GREEAR a JW TAMBLIN. *Polyolefin copositions and degradable films made therefrom*. 1969. Eastman Kodak Co. Pat US3454510. Zapsáno 1969.
- [32] SCOTT, G. *Polymer compositions*. 1978. Pat US4121025. Zapsáno 1978.
- [33] CERRUTI, Pierfrancesco a Cosimo CARFAGNA. Thermal-oxidative degradation of polyamide 6,6 containing metal salts. *Polymer Degradation and Stability*. 2010, **95**(12), 2405-2412. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2010.08.014. ISSN 01413910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391010003472>
- [34] VIJAYVARGIYA, R. Photo and biodegradation performance of polypropylene blended with photodegradable additive ferrocene (Part – I). *International Journal of Applied Science and Engineering Research*. 2014, **3**(1), 153-170. DOI: 10.6088/ijaser.030100015.
- [35] ZAPATA, Paula A., Andrés ZENTENO, Nicolás AMIGÓ, Franco M. RABAGLIATI, Francisco SEPÚLVEDA, Fernando CATALINA a Teresa CORRALES. Study on the photodegradation of nanocomposites based on polypropylene and TiO<sub>2</sub> nanotubes. *Polymer Degradation and Stability*. 2016, **133**, 101-107. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2016.08.008. ISSN 01413910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391016302464>
- [36] KEMP, Terence J. a Robin A. MCINTYRE. Influence of transition metal-doped titanium(IV) dioxide on the photodegradation of polystyrene. *Polymer Degradation and Stability*. 2006, **91**(12), 3010-3019. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2006.08.005. ISSN 01413910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391006002588>
- [37] JANSSENS M., T. DAPONTE. *Oxo-degradability inducing substance*. 2006. Pat EP1696004, Schulman Plastics. 2006.
- [38] KUMANAYAKA, T.O., R. PARTHASARATHY a M. JOLLANDS. Accelerating effect of montmorillonite on oxidative degradation of polyethylene nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability*. 2010, **95**(4), 672-676. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2009.11.036. ISSN 01413910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391009003863>

- [39] NIKOLIC, Melissa, Emilie GAUTHIER, Karina GEORGE, et al. Antagonism between transition metal pro-oxidants in polyethylene films. *Polymer Degradation and Stability*. 2012, **97**(7), 1178-1188. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2012.03.036. ISSN 01413910. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391012001255>
- [40] MONTAGNA, Larissa S. et al. Induced degradation of polypropylene with an organic pro-degradant additive. *Journal of Materials Science and Engineering*, v.3, 2, p.123-131, 2013.
- [41] SWANHOLM, CE. *Photodegradable polyolefins containing an aromatic ketone, ferric stearate and a pigment*. 1977. Pat US4038227, Bio-degradable Plastics Inc. 1977.
- [42] TOCHÁČEK, J. Degradace polymerů UV-zářením a jejich hodnocení. *Plasty a Kaučuk*. 2000, 7, s. 201-204
- [43] WU, C. *Handbook of Size Exclusive Chromatography*. 1st ed. New York: Marcel Dekker, 1995, ISBN 0-8247-4710-0.
- [44] PASH, H., TRATHNIGG, B. *HPLC of Polymers*. Glöckner ed. Berlin: Heidelberg: Springer-Verlag, 1998, ISBN 3-540-61689-6.
- [45] JAHNÁTEK, Ľ., GROM, J., NÁPLAVA, A.: *Teória a technológia spracovania plastov*. Bratislava, STU v Bratislave, 2005. ISBN 80-227-0282-X.
- [46] RAMACHANDRAN, V., S., PAROLI, R., M., BEAUDOIN, J., J., DELGADO, A., H.: *Handbook of thermal analysis of construction materials*, New York, 691 stran, ISBN 0-8155-1487-5, 2002
- [47] BLAŽEK, A.: *Termická analýza*, STNL – Nakladatelství technické literatury, Praha 1974, 296 s.
- [48] ČŮTA, F. POPL, M. a kolektiv, *Istrumentální analýza*, SNTL Praha 1986
- [49] KANIA, Patrik. *Infračervená spektrometrie*. VŠCHT v Praze, Ústav analytické chemie, 2007.
- [50] *Handbook of analytical techniques: Volume I-II*. Weinheim: Wiley-VCH, 2001, xiv, 559 s. ISBN 35-273-0165-8.
- [51] KUBÍNEK, R. ŠAFÁŘOVÁ, K.: *Elektrónová mikroskopie*. Univerzita Palackého v Olomouci, 1. vydanie, Olomouc 2011, ISBN 978-80-244-2739-3
- [52] OATLEY, C.W., W.C. NIXON a R.F.W. PEASE. *Scanning Electron Microscopy*. , 181. DOI: 10.1016/S0065-2539(08)61010-0. Dostupné také z: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0065253908610100>
- [53] ČSN ISO 527-1. *Stanovení tahových vlastností - Část 1: Základní principy*. 1993. 10 p.
- [54] ČSN ISO 527-2. *Plasty - Stanovení tahových vlastností - Část 2: Zkušební podmínky pro tvářené plasty* 1993. 5 p
- [55] MARYUDI, R.M. YUNUS, A.H. NOUR a M.H. ABIDIN. Synthesis and Characterization of Manganese Carboxylates. *Journal of Applied Sciences*. 2009-12-1, **9**(17), 3156-3160. DOI: 10.3923/jas.2009.3156.3160. ISSN 18125654. Dostupné také z: <http://www.scialert.net/abstract/?doi=jas.2009.3156.3160>

- [56] BILLINGHAM, N. C. a P. GARCIA-TRABAJO. *Angewandte Makromolekulare Chemie*. **232**(1), 13-25. DOI: 10.1002/apmc.1995.052320102. ISSN 00033146. Dostupné také z: <http://doi.wiley.com/10.1002/apmc.1995.052320102>
- [57] ARÁN-AIS, F., María Ángeles PÉREZ-LIMIÑANA, M. Magdalena SÁNCHEZ-NAVARRO a César ORGILÉS-BARCELÓ. Developments in Microencapsulation Technology to Improve Adhesive Formulations. *The Journal of Adhesion*. 2012, **88**(4-6), 391-405. DOI: 10.1080/00218464.2012.660368. ISSN 0021-8464. Dostupné také z: <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00218464.2012.660368>

## 6 ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

FTIR	- Infračervená spektroskopia s Fourierovou transformáciou
ATR	- Zoslabený úplný odraz
DSC	- Diferenčná kompenzačná kalorimetria
SEM	- Skenovacia elektrónová mikroskopia
GPC	- Gélová permeačná chromatografia
MFI	- Index toku taveniny (Melt-flow index)
CI	- Karbonylový index
PP	- polypropylén
PE	- polyetylén
HDPE	- Vysokohustotný polyetylén
LDPE	- Nízkohustotný polyetylén
LLDPE	- Lineárny nízkohustotný polyetylén
PS	- polystyrén
PET	- Polyetyléntereftalát
iPP	- Izotaktický polypropylén
EPM	- Etylén-propylénový kaučuk
EPDM	- Etylén-propylén-diénový kaučuk
TGA	- Termogravimetrická analýza
ABS	- Akrylonitrilbutadiénstyren
CoSt	- Stearát kobaltnatý
MnSt	- Stearát manganatý
LTHA	- Termooxidačná stabilita (Long-term heat ageing)
IP	- Indukčná perióda