



# Degradace výrobků z polymerních materiálů vlivem UV záření

## Bakalářská práce

*Studijní program:* B3107 – Textil  
*Studijní obor:* 3106R016 – Textilní technologie, materiály a nanomateriály  
*Autor práce:* **Anna Skopcová**  
*Vedoucí práce:* Ing. Jakub Hruža, Ph.D.





## Zadání bakalářské práce

# Degradace výrobků z polymerních materiálů vlivem UV záření

*Jméno a příjmení:* **Anna Skopcová**  
*Osobní číslo:* T16000213  
*Studijní program:* B3107 Textil  
*Studijní obor:* Textilní technologie, materiály a nanomateriály  
*Zadávací katedra:* Katedra technologií a struktur  
*Akademický rok:* **2018/2019**

### Zásady pro vypracování:

1. Studujte materiálové složení výrobků z plastů. Zaměřte se zejména na obalový materiál. Odhadněte, jakým způsobem může být daný výrobek vystaven působení UV záření (doba, intenzita, kombinace faktorů). Navrhněte vhodné materiály pro experiment.
2. Studujte možné metodiky hodnocení degradace polymerních materiálů a možné simulace působení UV záření.
3. Navrhněte a realizujte experiment zaměřený na testování změn vlastností polymerních materiálů vlivem působení UV záření. Kombinujte laboratorní test s jednoduchou expozicí polymerních materiálů ve venkovním prostředí.
4. Vyhodnoťte výsledky s cílem odhadnout, zda fotodegradace polymerních materiálů může ovlivnit různé metody recyklace plastových výrobků.

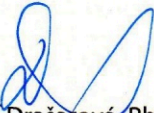
Rozsah grafických prací: dle potřeby  
Rozsah pracovní zprávy: cca 40 stran  
Forma zpracování práce: tištěná/elektronická



#### Seznam odborné literatury:

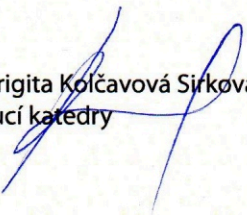
[1] Ducháček V. Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití. 2. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-617-6.

Vedoucí práce: Ing. Jakub Hřůza, Ph.D.  
Ústav nových technologií a aplikované informatiky  
Datum zadání práce: 18. září 2018  
Předpokládaný termín odevzdání: 18. dubna 2019

  
Ing. Jana Drašarová, Ph.D.  
děkanka

V Liberci 7. prosince 2018



  
Ing. Brigita Kolčavová Sirková, Ph.D.  
vedoucí katedry

## Prohlášení

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

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

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

Bakalářskou práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé bakalářské práce a konzultantem.

Současně čestně prohlašuji, že texty tištěné verze práce a elektronické verze práce vložené do IS STAG se shodují.

11. 4. 2019

Anna Skopcová

## **Poděkování**

Tímto bych chtěla poděkovat svému vedoucímu Ing. Jakubu Hružovi, Ph.D, panu doc. Ing. Pavlu Pokornému, Ph.D. za užitečné rady, Ing. Janě Müllerové, Ph.D. za provedení potřebných analýz a Šárce Řezníčkové za pomoc při testování.

V neposlední řadě chci poděkovat své rodině a přátelům za veškerou podporu a pomoc při psaní této práce.

## **Abstrakt**

Tato práce se zabývá sledováním změn vlastností výrobků z polymerních materiálů vlivem působení povětrnostních podmínek. Zejména se pak zaměřuje na působení UV záření na obalové materiály.

První část pojednává o problematice degradace plastů a způsobech jejího hodnocení. V druhé části jsou uvedeny informace o experimentu s vybranými materiály. Vzorky byly vystaveny povětrnostním vlivům i umělému stárnutí v UV boxu. Změny jejich mechanických vlastností byly testovány tahovou zkouškou, změna struktury pomocí IR spektroskopie. Na závěr byly vyhodnoceny degradační změny a zváženy možnosti recyklace.

## **Klíčová slova**

Fotodegradace, UV záření, vliv povětrnosti, obalové materiály, recyklace

## **Abstract**

This thesis analyses changes of mechanical properties of polymeric products by weathering. Special focus is on UV radiation effect on packaging materials.

In the first part is discussed degradation problematics of plastics and different ways of evaluation. The second part provides informations about experiment with selected materials. Samples were exposed to weathering and to photolytic ageing in UV box. Changes in mechanical properties were measured by tensile test, structure changes were evaluated by IR spectroscopy. In the end the evaluation of degradation was made and possibilities of recylation were considered.

## **Key words**

Photodegradation, UV radiation, weathering effect, packaging materials, recylation

# Obsah

Seznam grafů, obrázků, tabulek a vzorců .....	8
Seznam symbolů a zkratek .....	11
1. Teoretická část .....	12
1.1. Problematika plastového odpadu .....	12
1.2. Vybrané polymerní materiály .....	14
1.2.1. Polyethylen (PE) .....	15
1.2.2. Polypropylen (PP) .....	16
1.2.3. Polyethylentereftalát (PET) .....	16
1.2.4. Kevlar .....	17
1.3. Odolnost polymerů vůči povětrnostním vlivům .....	18
1.3.1. Záření .....	18
1.3.2. UV záření .....	19
1.3.3. Kyslík .....	26
1.3.4. Ozon .....	26
1.3.5. Záření o vysoké energii .....	26
1.3.6. Biodegradace .....	26
1.3.7. Teplo .....	27
1.3.8. Testování - Atlas UVCON .....	27
1.4. Mechanické vlastnosti polymerů .....	27
1.5. Materiálové vlastnosti polymerů .....	29
2. Experimentální část .....	31
2.1. Expozice zkoumaných materiálů .....	32
2.2. Testování mechanických vlastností .....	35
2.3. Testování změny vnitřní struktury .....	36
2.4. Hodnocení výsledků .....	37
2.5. Meteorologická data .....	38
2.6. Naměřená data mechanických vlastností .....	38
2.7. IR Analýza materiálů .....	43
2.8. UV simulace .....	51
3. Závěr a zhodnocení .....	55
4. Doporučení .....	57
5. Zdroje .....	58
Seznam příloh .....	62

## Seznam grafů, obrázků, tabulek a vzorců

Graf 1: Nejčastěji vyráběné druhy plastů

Graf 2: Rozložení odpadu dle průmyslového sektoru

Graf 3: Změna pevnosti polyesterů v čase

Graf 4: Změna pevnosti HDPE f., LDPE f. a PP f. v čase

Graf 5: Změna tažnosti polyesterů v čase

Graf 6: Změna tažnosti HDPE f., LDPE d. a PP f. v čase

Graf 7: Časová závislost pevnosti Kevlarové a PP tkaniny

Graf 8: Časová závislost tažnosti Kevlarové a PP tkaniny

Graf 9: Pokles pevnosti šedé PET tkaniny při umělém a přirozeném stárnutí

Graf 10: Pokles pevnosti bílé PET tkaniny při umělém a přirozeném stárnutí

Graf 11: Pokles pevnosti PET folie při umělém a přirozeném stárnutí

Graf 12: Pokles pevnosti PP folie při umělém a přirozeném stárnutí

Graf 13: Pokles pevnosti HDPE folie při umělém a přirozeném stárnutí

Graf 14: Pokles pevnosti LDPE folie při umělém a přirozeném stárnutí

Graf 15: Tahová křivka kevlarové příze

Graf 16: Tahová křivka polypropylenové příze

Graf 17: Tahová křivka PET příze

Graf 18: Tahová křivka PET tk. š.

Graf 19: Tahová křivka PET tk. b.

Graf 20: Tahová křivka PET folie

Graf 21: Tahová křivka HDPE folie

Graf 22: Tahová křivka LDPE folie

Graf 23: Tahová křivka PP folie

Graf 24: Tahová křivka kevlarové tkaniny

Graf 25: Tahová křivka PP tkaniny

Graf 26: Změna počátečního modulu pružnosti polyesterů v čase

Graf 27: Změna počátečního modulu pružnosti HDPE f., LDPE f. a PP f. v čase

Graf 28: Změna počátečního modulu pružnosti tkanin v čase

Obr. 1: Spektrum elektromagnetického záření

Obr. 2: Iniciace fotooxidace a rozklad hydroperoxidické skupiny

Obr. 3: Vznik allylových hydroperoxidů

Obr. 4: Síťování polyethylenu

Obr. 5: Přenosová reakce

Obr. 6: Norrishova reakce typu I.



Obr. 7: Hydrolýza polyesterů  
Obr. 8: Štěpení amidické vazby  
Obr. 9: Vznik nestabilních produktů působením karbonylových radikálů  
Obr. 10: Radikálové oddělení vodíku  
Obr. 11: Síťování radikálů  
Obr. 12: Degradace za přítomnosti kyslíku  
Obr. 13: Typické deformační křivky polymerů v tahu a detail uchycení tělesa v čelistech  
Obr. 14: Expozice Fáze 1 – kryté a nekryté stanoviště  
Obr. 15: Expozice Fáze 2  
Obr. 16: UV box  
Obr. 17: Laboratorní přístroj TESTOMETRIC  
Obr. 18: Přístroj Nicolet iZ10 FTIR  
Obr. 19: Identifikace vazebných vibrací dle vlnočtu  
Obr. 20: Významné oblasti v IR spektru HDPE folie  
Obr. 21: Významné oblasti v IR spektru HDPE f. v detailu  
Obr. 22: IR spektrum LDPE folie  
Obr. 23: IR spektrum LDPE folie v detailu  
Obr. 24: IR spektrum šedé PET tkaniny  
Obr. 25: IR spektrum bílé PET tkaniny  
Obr. 26: IR spektrum PET folie  
Obr. 27: IR spektrum PET folie v detailu  
Obr. 28: IR spektrum PP folie  
Obr. 29: IR spektrum PP folie v detailu  
Obr. 30: IR spektrum Kevlaru  
Obr. 31: IR spektrum PP tkaniny  
Obr. 32: IR spektrum PP tkaniny v detailu

Tab. 1: Vlastnosti polyetylenu

Tab. 2: Vlastnosti aramidových vláken

Tab. 3: Přibližné hodnoty vlnových délek světelného záření vyvolávající největší degradaci polymerů

Tab. 4: Použité materiály a jejich charakteristiky

Tab. 5: Zjištěné materiálové vlastnosti

Tab. 6: Meteorologická data pro Prahu

Tab. 7: Meteorologická data pro Liberec

Tab. 8: Parametry osvětlování v UV boxu

Tab. 9: Naměřené vlastnosti přízí použitých pro tkaní vzorků

Tab. 10: PET šedý (tkanina), plocha řezu = 2 mm<sup>2</sup>

Tab. 11: PET bílý (tkanina), plocha řezu = 1,8 mm<sup>2</sup>

Tab. 12: PP folie, plocha řezu = 0,8 mm<sup>2</sup>

Tab. 13: HDPE folie, plocha řezu = 0,4 mm<sup>2</sup>

Tab. 14: LDPE folie plocha řezu = 0,2 mm<sup>2</sup>

Tab. 15: PET folie, plocha řezu = 3 mm<sup>2</sup>

Tab. 16: Tkanina s Kevlarem, plocha řezu = 21 mm<sup>2</sup>

Tab. 17: Tkanina s PP, plocha řezu = 16,5 mm<sup>2</sup>

Tab. 18: Statisticky vypočtené hodnoty pro Kevlar

Tab. 19: Statisticky vypočtené hodnoty pro PP

Tab.20: PET tkanina šedá

Tab. 21: PET tkanina bílá

Tab. 22: PET folie

Tab. 23.: PP folie

Tab. 24: HDPE folie

Tab. 25: LDPE folie

Tab. 26: Hodnoty pro PET tk. š.

Tab. 27: Hodnoty pro PET tk. b.

Tab. 28: Hodnoty pro PET f.

Tab. 29: Hodnoty pro HDPE f.

Tab. 30: Hodnoty pro LDPE f.

Tab. 31: Hodnoty pro PP f.

Vzorec 1 – Závislost vlnové délky na rychlosti šíření záření ve vakuu a frekvenci

Vzorec 2 - Výpočet smluvního napětí

Vzorec 3 – Výpočet poměrného prodloužení (tažnost)

Vzorec 4 – Výpočet pevnosti

Vzorec 5 – Hookův zákon

Vzorec 6 – Vztah vlnočtu s vlnovou délkou

Vzorec 7 – Vztah vlnočtu s frekvencí a rychlostí světla ve vakuu

Vzorec 8 – aritmetický průměr

Vzorec 9 – směrodatná odchylka

Vzorec 10 – variační koeficient

## Seznam symbolů a zkratek

Symbol	Popis	Jednotka
$c$	rychlost šíření záření ve vakuu	[m/s]
$D_o, D_u$	dostava osnovy, útku	[1/10cm][1/cm]
$L_o$	upínací délka	[mm]
$\Delta L_o$	prodloužení	[mm]
$E$	modul pružnosti	[MPa]
$F$	síla	[N]
$S_o$	plocha původního řezu	[mm <sup>2</sup> ]
$T_o, T_u$	jemnost osnovy, útku	[tex]
$T_r$	teplota rozkladu	[°C]
$\nu$	variační koeficient	[-]
$\varepsilon$	tažnost	[%]
$\lambda$	vlnová délka	[nm]
$\rho$	hustota	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\sigma$	napětí	[MPa]
$\sigma_m$	pevnost	[MPa]
$\tilde{\nu}$	vlnočet	[cm <sup>-1</sup> ]
$\nu$	kmitočet	[Hz]
$\bar{s}$	směrodatná odchylka	[-]
$\bar{x}$	střední hodnota	[-]
	plošná hmotnost	[g/m <sup>2</sup> ]
IR	infrared radiation	
PE	polyethylen	
PET	polyethylentereftalát	
PP	polypropylen	
UV	ultraviolet radiation	

# 1. Teoretická část

Plasty a výrobky z nich jsou již dlouhou dobu celosvětově diskutovaným problémem, neboť se podílejí na znečišťování planety. Plasty se dostávají do vody a půdy, odkud se dále šíří do těl živočichů a lidí. Recyklace a zhodnocení plastového odpadu je v současné době neefektivním řešením a stále se vyvíjí.

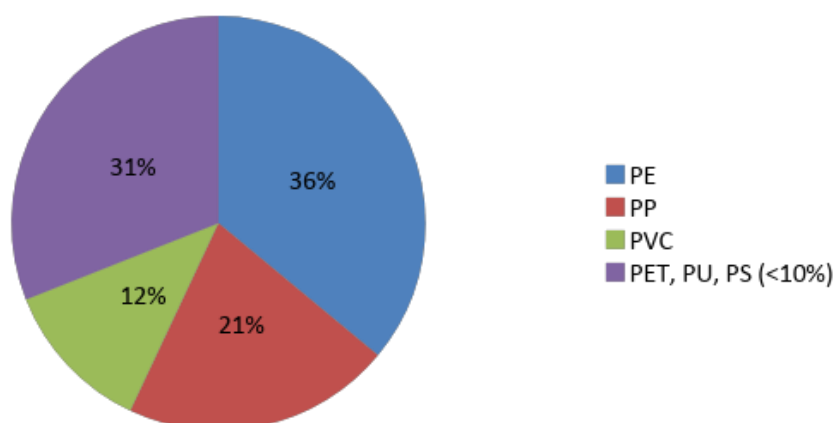
Tato práce si klade za cíl zhodnotit způsob a míru degradace vybraných polymerních materiálů působením povětrnostních vlivů, zejména UV záření, a následně vyhodnotit možnost dalšího použití exponovaných vzorků.

## 1.1. Problematika plastového odpadu

Celosvětová produkce plastů se každoročně zvyšuje. Kalifornští vědci v čele s R. Geyerem uvádějí, že od roku 1950 do 2015 bylo vyrobeno 7,3 miliard tun polymerů (z toho 93 % polymerních materiálů a 7 % aditiv) a 1 miliarda tun polymerních vláken. Mezi největší skupiny vyráběných plastů patří polyethylen PE (36 %), polypropylen PP (21 %), polyvinylchlorid PVC (12 %), následně polyethyltereftalát PET, polyuretan PU a polystyren PS (všechny v zastoupení méně než 10 %). Ve vlákenné výrobě dominují polyestery (většinou PET) v množství 70 %. Všechny tyto skupiny tvoří 92 % plastů, které kdy byly vyrobeny.

Od roku 2015 bylo vyprodukováno zhruba 6,3 miliard tun plastového odpadu. Z toho bylo 9 % recyklováno, 12 % spáleno a 79 % skončilo na skládkách nebo v přírodě [1].

## Nejvyráběnější druhy plastů



Graf 1: Nejčastěji vyráběné druhy plastů [1]

### Stav znečištění vody

Podle uvedené literatury jsou plasty nejhojnějším druhem odpadu v mořích [2] a představují 60 – 80 % celkového přístavního znečištění [3]. Podle Jambeckové skončí každoročně v oceánech 4,8 až 12,7 milionů tun plastového odpadu [4], z čehož 1,15 až 2,41 milionů tun přichází z řek. Mezi nejčastěji nalezené materiály patří polyethylen, polypropylen, polyethylentereftalát a nylon [5].

Hlavním nebezpečím plastového znečištění v mořích je jeho odolnost vůči biologické degradaci v kombinaci s křehnutím a rozpadem vlivem mechanického obrušování a degradace způsobené dalšími faktory, zejména UV zářením. Přírodní rozklad trvá stovky až tisíce let [6]. V této době jsou uvolněny do vody nebezpečné chemikálie [7]. Dále degradace objemnějších plastů vede ke vzniku mikroplastů (částice menší než 5 mm v průměru), čímž se jejich přítomnost v oceánech každoročně zvyšuje [8].

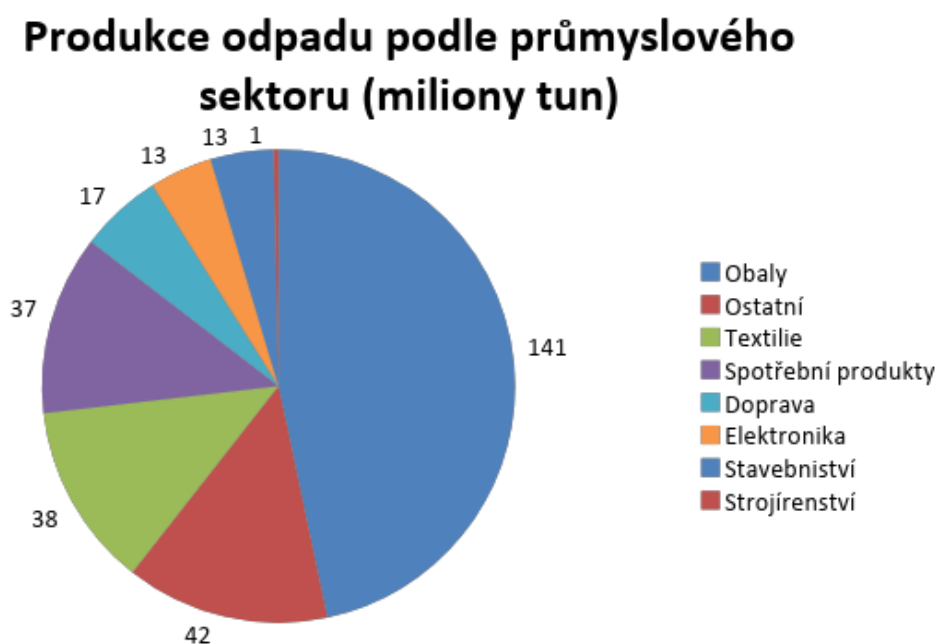
Doba rozkladu plastových pozůstatků je závislá na přírodních vlivech jako je teplo, světlo, voda, mechanická degradace a mikroby [9]. Z tohoto důvodu je degradace ve vodách pomalejší než na souši, protože nedochází k potřebnému zahřívání a mechanickému poškození [10].

## 1.2. Vybrané polymerní materiály

Produkce plastového odpadu je silně ovlivněna účelem použití jednotlivých výrobků a jejich požadovanou životností. Zejména obalový materiál má velmi krátkou dobu životnosti (obvykle kolem šesti měsíců a méně), což je v kontrastu se stavebním průmyslem, kde musí mít použité plasty průměrnou životnost kolem 35 let [1].

V grafu č. 2 je patrné, že obalový sektor je největším producentem plastů a odpadu jako takového. Z tohoto důvodu byly pro práci vybrány materiály používané zejména v tomto odvětví. Dalším materiálem sledovaným v této práci je Kevlar. Důvodem pro jeho zařazení byly dřívější problémy se stabilitou pevnosti kevlarových tkalcovských přízí, které by mohly být způsobeny degradací vlivem UV záření.

Je nicméně nutné si uvědomit, že reálné výrobky z plastů nejsou tvořeny pouze níže uvedenými polymery. Nezanedbatelnou součástí plastů jsou také různá plniva, barviva a různé druhy úprav (nehořlavá, změkčující, UV stabilizační...). Tyto příměsi mohou mít vliv na stabilitu materiálu v daném prostředí i na jejich případnou toxicitu.



Graf 2: Rozložení odpadu dle průmyslového sektoru [1]

### 1.2.1. Polyethylen (PE)

Polyethylen se řadí do skupiny termoplastů. Jeho vlastnosti se odvíjejí od molekulové hmotnosti, uspořádání jednotek v řetězci makromolekuly a stupně krystalinity. Vyrábět se dá pomocí Ziegler-Nattových katalyzátorů (katalyzátor připravený z alkylderivátů hliníku a chloridu titaničitého), katalýzou oxidů kovů (např. oxid chromový na oxidu hlinitém) nebo Mallocenovými katalyzátory.

Druhy PE můžeme dělit podle několika hledisek:

PE-HD – high density PE – označuje lineární, vysokohustotní polyethylen

PE-LD – low density PE – označuje rozvětvený, nízkohustotní polyethylen

Dále existují PE-MD (PE o střední hustotě), PE-LLD (lineární PE o nízké hustotě)

a PE-UHMW (PE s velmi vysokou molekulovou hmotností).

Odolává za běžné teploty vodě, neoxidujícím chemikáliím včetně kyselin, zásad a solí jejich roztoků a polárním rozpouštědlům. Je citlivý na nepolární rozpouštědla, zejména při vyšších teplotách, při nichž jej napadají i některá polární rozpouštědla.

Křehne při -120 °C, tvarově stálý je cca do 90 °C, pokud je lineární, tak do více než 100 °C [11]. Teplota tání = 130-135 °C pro PE-HD, 105-115 °C pro PE-LD [12]. Za normálních okolností je bílý, v tenké vrstvě průhledný. Je nejrozšířenějším obalovým materiálem [11].

Tab. 1: Vlastnosti polyethylenu [11]

Vlastnost	lineární PE	rozvětvený PE
Hustota [kg/m <sup>3</sup> ]	<960	<930
Krystalinita [%]	<93	<64
Pevnost v tahu [MPa]	<25	<10
Tažnost [%]	<1000	<1000

### 1.2.2. Polypropylen (PP)

PP se vyrábí podobně jako PE, avšak jeho vzhled je neprůhledný díky podílu krystalické fáze 60 % až 75 %. Čistý izotaktický PP taje při 176 °C, běžné výrobky obsahující část ataktické složky mají tuto hranici o něco níže (160-170 °C) [11, 12]. Teplota měknutí je 145 až 155 °C, tepelná odolnost výrobků je do 110 °C.

Oproti PE je méně odolný vůči mrazu, oxidaci a povětrnosti, naopak lépe odolává oděru a je pevnější. Má extrémně nízkou navlhavost kolem 0,1 %.

Hustota = 900 až 910 kg/m<sup>2</sup>

Pevnost v tahu = 22 až 32 MPa

Tažnost = 120 až 700 %

Používá se v širokém spektru aplikací, např. pro výrobu fólií, trubek, součástí strojů a pro mechanicky a chemicky odolná vlákna [11].

Stejně jako polyetylen je citlivý na UV záření kvůli terciální -CH<sub>3</sub> skupině [12].

### 1.2.3. Polyethylentereftalát (PET)

PET se řadí mezi termoplastické polyestery. Vyrábí se obvykle dvoufázovou polykondenzací kyseliny tereftalové a ethylenglykolu. V první fázi se dimethyltereftalát transesterifikuje ethylenglykolem a uvolní se methanol. V druhé fázi vzniká polymer a vydestiluje se přebytečný ethylenglykol.

Zpracovává se na textilní vlákna, fólie nebo vstřikovacím vyfukováním na nápojové lahve. Vlákna jsou vyráběna zvlákněním z taveniny. Jsou málo mačková, rychle schnou a mají větší stálost na světle než polyamid. Velmi dobře odolávají dlouhodobému zahřívání. Stálá jsou i ve zředěných roztocích kyselin a hydroxidů. Naopak náchylná jsou na koncentrované roztoky amoniaku. Mají špatnou barvitelnost.

Fólie se vyrábí vytlačováním. Jsou pružné do velmi nízkých teplot (do -70 °C) a odolávají až do cca 130°C včetně olejů. Jsou průhledné a mají výborné elektroizolační vlastnosti. Dobře se zpracovávají a málo propouštějí vlhkost a plyny. Nevýhodou je vyšší cena [11].

Vzhledem k teplotě skelného přechodu ( $T_g = 75\text{ °C}$ ) je za běžných podmínek křehký a dobře odolává krípu. Má velmi dobré kluzné vlastnosti. Vzhledem k vyšší teplotě tání ( $T_m = 260\text{ °C}$ ) se dá trvale používat do 100 °C (v amorfní formě je tato teplota nižší), krátkodobě až do 200 °C. Je navlhavý a za vyšších teplot může podléhat hydrolyze [12].



### 1.2.4. Kevlar

Kevlar patří do skupiny aromatických polyamidů, konkrétně se jedná o para-aramid. Vyznačuje se především vysokou pevností a modulem pružnosti v tahu. Vyrábí se polykondenzací z poly-p-fenyleterftalamidu. Vlivem mezimolekulových interakcí aromatických jader jsou polymerní řetězce tuhé, což způsobuje jeho nerozpustnost a netavitelnost (degraduje před dosažením teploty tání). Zvláknovat lze pouze z roztoků obsahujících silná organická rozpouštědla nebo koncentrované anorganické kyseliny.

Používá se například roztok polymeru s  $H_2SO_4$  bez vody zahřátý na  $80\text{ }^\circ\text{C}$  a zvláknění systémem dry-jet-wet. Vlastnosti lze měnit podmínkami dloužení a dalšího tepelného zpracování.

Tab. 2: Vlastnosti aramidových vláken

Typ	pevnost [cN/dtex]	modul E [cN/dtex]	tažnost [%]	hustota [kg/m <sup>3</sup> ]	Tr [°C]
Kevlar 29	20	490	3,6	1440	550
Kevlar 49	21	780	2,4	1445	550
Twaron	21	600	3,6	1440	550

Vlivem omezené rotace C-N vazeb dochází ke vzniku zlatavé barvy vlákna.

Kevlar je citlivý na UV záření zejména při vlnových délkách 300-450 nm (typ A). Navlhavost se pohybuje kolem 4-6 %.

Je vhodný pro ochranné textilie odolné vůči rázu při nízkých i vysokých rychlostech a pro textilie chránící před chladem či teplem [13].

Pyrolýza para-aramidů nastává kolem teploty  $450\text{ }^\circ\text{C}$ , dlouhodobě použitelné jsou do  $180\text{ }^\circ\text{C}$ . Degraduje působením koncentrovaných kyselin a zásad a podléhá také hydrolyze [14].

Kevlar nepatří mezi obalové materiály, nicméně na základě zkušenosti s poklesem jeho pevnosti vzniklo podezření na nízkou odolnost vůči UV záření. Do této práce byl zařazen, aby byla zkoumána příčina rapidního zhoršení mechanických vlastností staplových kevlarových přízí používaných na tkalcovně KTT.

### 1.3. Odolnost polymerů vůči povětrnostním vlivům

Při vystavení polymerních výrobků povětrnostním podmínkám je možné pozorovat po určité době změny vzhledu a mechanických vlastností. Tyto změny lze hodnotit na základě přirozeného stárnutí (přirozená expozice) nebo umělého stárnutí [11].

Pro zkoušky umělého stárnutí se používají např. tzv. *veterometry*, v nichž se napodobují přírodní podmínky (světlo, teplo, vlhkost), *xenotesty* simulující sluneční záření pomocí vzduchem chlazené xenonové výbojky a *fadeometry* pro testování barevnosti a degradace polymerů, které jsou vystaveny slunečnímu záření procházejícímu skrz okenní skla. Po expozici jsou hodnoceny změny vlastností materiálu. Odhad životnosti polymerů na základě těchto zkoušek je však velmi komplikovaný, protože vlivy povětrnosti zahrnují mnoho faktorů [12].

#### 1.3.1. Záření

Šíření elektromagnetických vln nebo částic (fotonů) prostorem se označuje jako záření. Každé záření je možné charakterizovat kmitočtem  $\nu$  (Hz) a vlnovou délkou  $\lambda$ . Pokud seřadíme záření podle kmitočtů či vlnových délek, získáme spektrum záření.

Vlnová délka je závislá na rychlosti šíření záření. Ve vakuu ji lze určit ze vztahu

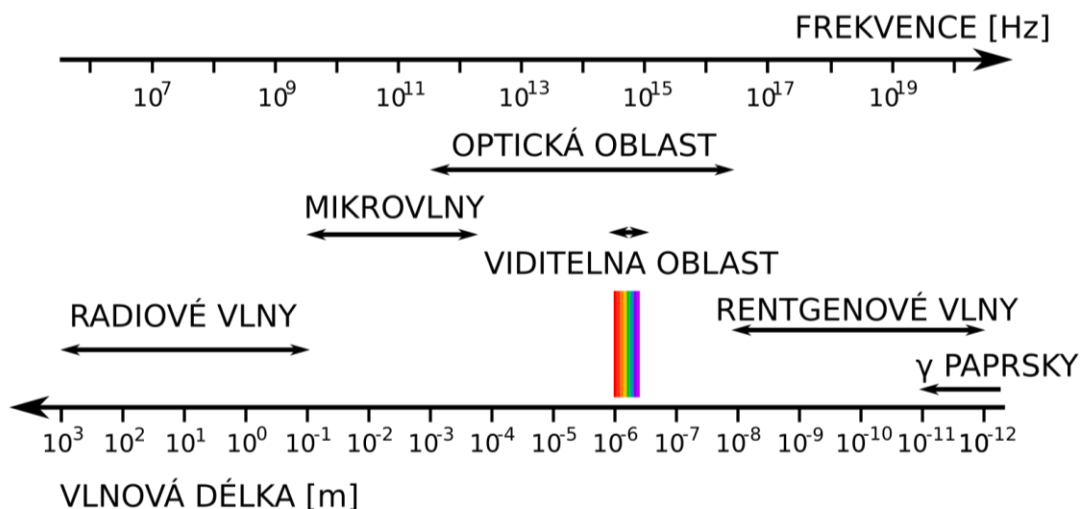
$$\lambda = \frac{c}{\nu} \text{ [nm]} \quad (1)$$

kde  $c$  je rychlost šíření elektromagnetických vln ve vakuu ( $c = 2,998 \cdot 10^8$  m/s).

Mezi rentgenovým zářením a rádiovými vlnami (1 nm až 1 mm) se nalézá oblast optického záření. Je-li takovéto záření schopno vyvolat zrakový vjem, označujeme ho jako viditelné záření. Hranice viditelného záření nelze přesně definovat, jelikož závisí na citlivosti oka a zářivém toku. Obvykle se udávají hodnoty z intervalu 360 nm až 830 nm.

Záření o kratších vlnových délkách, než je viditelné spektrum, se nazývá ultrafialové záření (UV), naopak delší vlnovou délku má záření infračervené (IR).

Slunce je přírodním zdrojem elektromagnetického záření. Jeho paprsky pronikají atmosférou Země a je nepostradatelné pro život organismů a rostlin [15].



Obr. 1: Spektrum elektromagnetického záření [16]

### 1.3.2. UV záření

Ultrafialové záření je elektromagnetické záření o vlnových délkách 50 – 400 nm a je součástí slunečního záření. Z celkového množství emitovaných slunečních paprsků se 34 % odrazí v atmosféře, 19 % pohltí a na zem dopadne kolem 47 % [13], z čehož je 5 % UV záření o složení 95 % UVA a 5 % UVB [17]. Množství UV závisí na ročním období a denní době. Proti UV chrání zemský povrch ozonová vrstva, jejíž množství taktéž ovlivňuje průchod UV záření.

Podle vlnové délky můžeme UV záření dělit na druhy:

#### Typ A – 320 – 400 nm

Proniká celkem hluboko do lidské kůže a projevuje se jejím hnědým zbarvením. V přiměřeném množství je potřebné např. pro tvorbu vitamínu D. Při větším množství vede k degenerativním procesům a často k rakovině kůže.

#### Typ B – 290 – 320 nm

Zhruba 1000x nebezpečnější než typ A, neproniká tak hluboko do kůže, ale způsobuje záněty.

#### Typ C – 100 – 290 nm

Karcinogenní a silně škodlivé pro živé organismy. Je však prakticky celé absorbováno ozonovou vrstvou. Při vzniku ozonové díry může proniknout až do atmosféry. Lze ho identifikovat pouze ve vakuu, protože je absorbováno vzdušným kyslíkem a dusíkem [13].

## Odolnost vůči UV záření

UV záření je jeden z neúčinnějších činitelů přirozeného stárnutí polymerů.

Pokud makromolekula absorbuje světelné záření o vlnové délce 300 nm, stane se aktivní a její energie vzroste asi o 377 kJ. Taková molekula může přenést získanou energii nárazem na jinou molekulu nebo ji může vyzařovat zářením o vyšších vlnových délkách, jako je fluorescence, fosforescence nebo teplo. Často je však zahájena fotochemická reakce.

Nejjednodušší reakcí je štěpení polymerních řetězců. Dříve zmíněná absorbovaná energie 377 kJ postačí ke štěpení vazeb mezi uhlíky. Z makromolekul vznikají makroradikály.

Jsou-li náchylnější k disproportionaci nebo terminaci vzdušným kyslíkem, převládnou v polymeru štěpné reakce a jeho molekulová hmotnost se snižuje.

Tab. 3: Přibližné hodnoty \* vlnových délek světelného záření vyvolávající největší degradaci polymerů

polymer	vlnová délka [nm]
PE	300
PP	(280),(310), 370
PES	315, (325)

(\* vliv řady faktorů, hlavně čistota polymeru, složení, příprava, zpracování)

Jsou-li makromolekuly náchylnější k přenosu a terminaci rekombinací, dochází ke spojování řetězců a převládají tak síťovací reakce.

Reakcí aktivované makromolekuly se vzdušným kyslíkem může dojít také ke vzniku hydroperoxidu a k iniciaci autooxidační řetězové reakce, která je v propagačním a terminačním stádiu podobná oxidaci iniciované teplem [11].

## Mechanismus fotodegradace

Aby se projevila fotodegradace, není nutné, aby byly polymery vystaveny přímému slunečnímu svitu. Více než 50 % UV záření přichází z atmosféry, proto bude degradace probíhat i ve stínu. Rychlost závisí na intenzitě a množství absorbovaného UV. V severních oblastech se jeho množství mění s roční dobou, zatímco v rovníkových oblastech je variabilita minimální. Nicméně celkové množství UV záření se na různých místech Země příliš neliší.

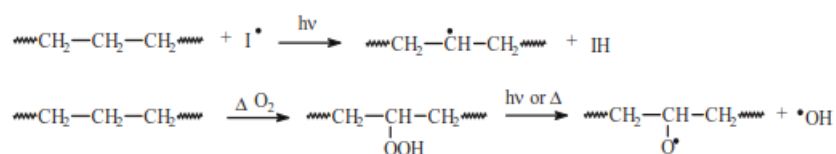
Štěpení řetězců nastává ihned se světelnou expozicí, ale znatelné změny fyzikálních vlastností nastanou až po určité době, kdy dojde k poklesu molekulové hmotnosti pod kritickou mez [18].

Fotodegradace je způsobována i umělými zdroji UV záření (např. fluorescenční lampa, obloukové světlo). Oproti tomu okenní sklo dokáže odfiltrovat určité množství UV záření, avšak ani tento fakt nedokáže některé materiály ochránit před degradací [19].

U fotodegradace tkanin má významný vliv také jejich konstrukce: dostava osnovy a útku či počet zákrutů přízí. Také typ použitého barviva při zušlechťování může zvýšit citlivost materiálu vůči UV záření [20, 21].

## Polyethylen

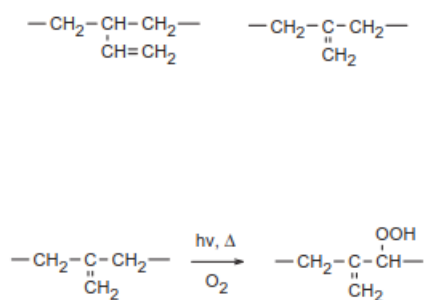
Fotooxidace PE probíhá řetězovým mechanismem působením volných radikálů. Reakce probíhá ve čtyřech fázích: iniciace, propagace, větvení řetězců a terminace. Iniciace je způsobena přítomností iniciátoru nebo hydroperoxidu (Obr. 2).



Obr. 2: Iniciace fotooxidace a rozklad hydroperoxidické skupiny

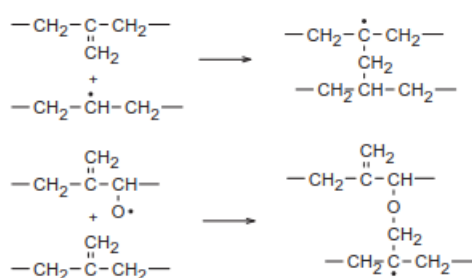
Rozklad hydroperoxidu (Obr. 2) vede k tvorbě dalších radikálů, řetězovému štěpení a síťování. Hydroxylové, karboxylové, anhydridové a karbonylové skupiny jsou hlavními funkčními skupinami produkovanými v průběhu transformace produktů hydroperoxidického rozkladu.

PE-HD i PE-LD obsahují nenasycené řetězce, které vedou ke vzniku allylových hydroperoxidů (Obr. 3) v průběhu termooxidativního procesu, což je hlavním mechanismem iniciace.



Obr. 3: Vznik allylových hydroperoxidů

Tato struktura může být dále měněna teplem, UV zářením nebo dalšími radikály na radikály volné, nebo na strukturu obsahující skupiny absorbující UV záření. Řetězové štěpení obvykle dominuje, ale objevuje se i mechanismus síťování (Obr. 4).

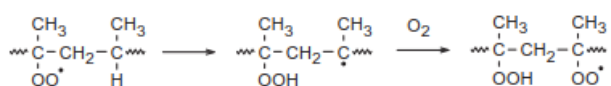


Obr. 4: Síťování polyethylenu

## Polypropylen

Degradace PP probíhá zejména karbonylovou a hydroperoxidovou fotooxidací. Proces navázání kyslíku do struktury je u PP rychlejší než v případě PE, PAD nebo PES. Zahřívání generuje produkty oxidace, které se dále mění vlivem UV.

PP je zvláštní tím, že obsahuje terciální vodíky, které ulehčují vznik hydroperoxidů v hlavním řetězci. Přítomnost  $\beta$ -vodíku přilehlého k peroxy skupině vede k přenosové reakci a posunu radikálu v řetězci (Obr. 5).



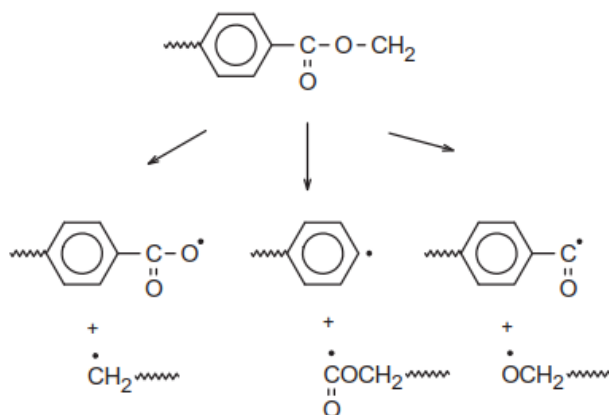
Obr. 5: Přenosová reakce

Tato reakce postupuje makromolekulou a narůstá počet hydroperoxidových skupin. Jejich následná dekompozice končí tvorbou řetězců zakončených methylketonem a nestabilními produkty. Zhruba 70 % polypropylenových hydroperoxidů se přemění na aceton, kyselinu octovou a methanol. Zbývajících 30 % je přeměněno na CO, CO<sub>2</sub> a další produkty.

Fotodegradace se projevuje žloutnutím, poklesem mechanických vlastností a vznikem trhlin.

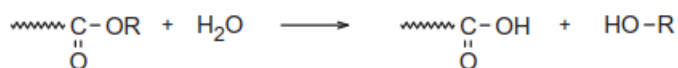
### Polyethyltereftalát

Absorpce záření vede ke štěpení kolem esterové vazby v řetězcích Norrishovou reakcí typu I (Obr. 6) [22]. Této reakci podléhají polymery s keto skupinou. Excitované karbonylové sloučeniny jsou rozkládány  $\alpha$ -štěpením na dva radikály [23].



Obr. 6: Norrishova reakce typu I.

Volné radikály se mohou rekombinovat nebo může dojít k odštěpení vodíku z molekuly. Toto odštěpení vede přednostně ke štěpení řetězců s tvorbou molekul obsahujících hydroxylové, karbonylové a aldehydové koncové skupiny. Odštěpení vodíku může vést i k formování radikálů, které mohou rekombinací síťovat. Polyestery podléhají v přítomnosti vody procesu hydrolýzy (Obr. 7).



Obr. 7: Hydrolýza polyesterů

PET je citlivý zejména na vlnovou délku  $\lambda = 305$  a  $325$  nm [22]. Matování TiO<sub>2</sub> zvyšuje citlivost na  $\lambda = 300$ - $330$  nm. Toto záření však dokáže absorbovat okenní sklo, tudíž

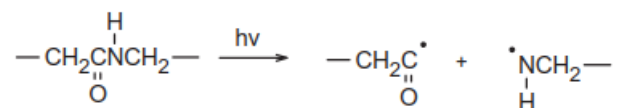
v interiérech má PET vysokou životnost. Ve vlhkém a tropickém klimatu probíhá degradace rychleji [19].

## Kevlar

Kevlar degraduje vlivem viditelného i UV záření. Dochází k praskání řetězců makromolekul, a tudíž i ke snižování pevnosti. Tomuto procesu lze zabránit použitím UV absorbérů.

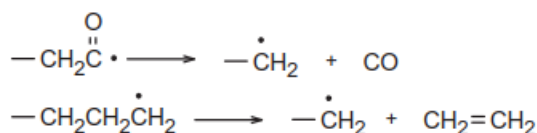
Aromatická jádra absorbují záření do 350 nm (typ A), které vlákno poškozuje [13, 24].

Při zpracování aramidů vznikají hydroperoxydy, které jsou potenciálními centry dalších fotooxidačních reakcí, zejména štěpení amidické vazby (Obr. 8).

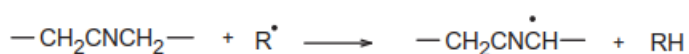


Obr. 8: Štěpení amidické vazby

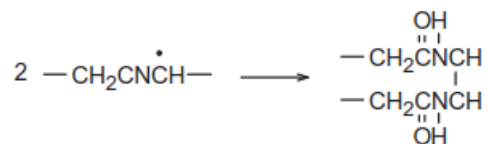
Vzniklé karbonylové radikály po přeskupení vytváří nestabilní produkty (Obr. 9). Také jsou schopny oddělit atom vodíku z ostatních molekul (Obr. 10) a umožnit tak vznik sesítnění (Obr. 11).



Obr. 9: Vznik nestabilních produktů působením karbonylových radikálů



Obr. 10: Radikálové oddělení vodíku

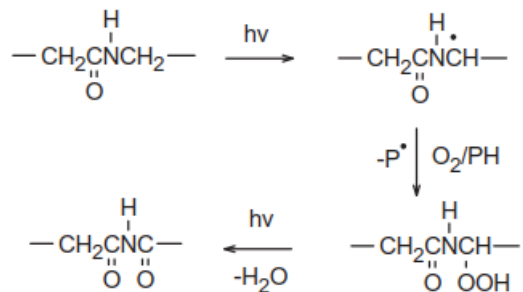


Obr. 11: Sítování radikálů

Přítomnost kyslíku při fotolýze způsobuje, že jsou preferovány individuální reakce a celkově tak zvyšují stupeň degradace. Vznikají karbonylové a amino radikály, z nichž se



dále formují hydroperoxydy. Probíhá také mnoho dalších reakcí, které se podílejí na vzniku nízkomolekulárních produktů [22].



Obr. 12: Degradace za přítomnosti kyslíku

Jako vhodný stabilizátor se ukazuje N,N'-bis(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidinyl)-1,3-benzenedikarboxylamid (HALS – Hindered Amine Light Stabilizer), který napodobuje stavební jednotku aramidů [25].

### Světelné stabilizátory

Světelné stabilizátory nebo také UV absorbéry, jsou látky absorbující UV záření. Jsou na ně kladeny tyto požadavky:

- 1) Nesmí propouštět ultrafialové světlo, ale musí ho absorbovat
- 2) Přijatou energii musí přeměnit na dlouhovlnné záření (např. tepelné), jehož energie musí ležet pod hodnotou degradace polymeru
- 3) Musí být odolné vůči UV
- 4) Nesmí reagovat s polymerem ani jeho dalšími přísadami

Mezi používané látky patří zejména:

- Deriváty benzofenonu – Hydroxybenzofenon absorbuje 10% UV. Oblast absorpce lze zvětšit substitucí (-OH) skupin o 10 nm na jednu skupinu nebo alkoxylovou skupinou (-OR) o 5 nm na jednu skupinu.
- Deriváty kyseliny salicylové – kvůli úzké oblasti absorpce se používá omezeně (290 – 320 nm). Také mění strukturu po delší době expozice.
- Deriváty benzotriazolu – mají vysokou absorpční schopnost.
- Deriváty piperidinu či piperazinu – tzv. HALS (Hindered Amine Light Stabilizers – světelné stabilizátory na základě stíněných aminů), mají vysokou účinnost, avšak jsou dosti těžké a málo se snášejí s polymerem.

Dále mají stabilizační účinek také některé pigmenty, jako např.  $\text{TiO}_2$  a  $\text{ZnO}$ . Pro PE se používají velmi účinně aktivní saze [11].

### **1.3.3. Kyslík**

Proti vzdušnému kyslíku jsou polymery většinou velmi stálé. Ale v kombinaci s působením světla, tepla, případně mechanického zatížení může docházet k oxidačním procesům, které kvalitu polymeru ovlivňují [12].

### **1.3.4. Ozon**

Ozon v obvyklých koncentracích při zemském povrchu plasty téměř neovlivňuje. Nebezpečný je však pro kaučuky, především nenasycené kaučuky (obsahující násobné vazby) [12].

### **1.3.5. Záření o vysoké energii**

Záření o vysoké energii nebo také ionizující záření způsobuje síťování a štěpení polymerních řetězců zároveň. Struktura polymeru, vliv teploty a atmosféry rozhoduje o tom, která z reakcí bude převažovat. Mechanismus degradace ionizujícím zářením doprovází vznik dvojných vazeb, odštěpení plynných produktů a vznik oxidovaných skupin (peroxydy, karbonyly, karboxyly) [11].

### **1.3.6. Biodegradace**

Náchylnost k napadení polymerního materiálu ovlivňuje jeho složení. Mikroorganismy potřebují ke svému rozvoji biogenní prvky (uhlík, dusík, fosfor aj.) a vhodné okolní podmínky prostředí [11].

Syntetická vlákna mohou být odbourávána specifickými enzymy a látkami, které mikroorganismy vylučují [19]. Dochází k naleptávání povrchu, což může vést až k proděravění materiálu [11].

### 1.3.7. Teplo

Rozkladem syntetických vláken při vysokých teplotách dochází k hydrolyze, oxidaci, krakování a sesítní. V případě termoplastů i k měknutí a tavení. Reakční produkty závisejí na druhu materiálu, obsahu vody, prostředí, teplotě a době ohřevu [19]. Mění se struktura polymeru, a to buď tzv. depolymerací, kdy dochází k rozkladu na nízkomolekulární produkty beze změny chemického složení, nebo vznikem nízkomolekulárních zplodin za změny chemického složení [11].

### 1.3.8. Testování - Atlas UVCON

Toto zařízení umožňuje laboratorně sledovat degradaci vlivem UV záření. Zdrojem záření je 8 UV zářivek, jejichž radiční rozsah se pohybuje pod 350nm. Přístroj je ovládán mechanickým programátorem, jehož cyklus trvá 24 hodin. Nastavit se mohou také vlhkostní parametry [26].

## 1.4. Mechanické vlastnosti polymerů

Mechanické vlastnosti jsou reakcí materiálu na vnější mechanické namáhání. Vyvíjená síla způsobuje deformaci výrobku, která je závislá na míře zatížení, rychlosti namáhání a počtu cyklů [27].

Dle reakce, která nastane po odstranění působící síly, se rozlišují tyto deformace: pružná – těleso se vrátí do původního stavu, viskoelastická – těleso se vrátí s časovou prodlevou, a plastická – těleso se do původního stavu nevrátí.

Je-li těleso vystaveno tahovému namáhání, lze sledovat průběh deformace z tahové deformační křivky (Obr. 13), kde je zaznamenávána závislost poměrného prodloužení na normálovém napětí. Tato závislost je určována experimentálně na dynamometru. Zkušební vzorek je uchycen do čelistí dynamometru a zaznamenává se závislost působící síly (F), resp. napětí na poměrném prodloužení zkušební vzorku. Pro výpočet smluvního napětí ( $\sigma$ ) platí rovnice (2) a pro výpočet poměrného (relativního) prodloužení ( $\varepsilon$ ) rovnice (3):

$$\sigma = \frac{F}{S_0} [MPa] \quad (2)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L_0}{L_0} * 100 [\%] \quad (3)$$

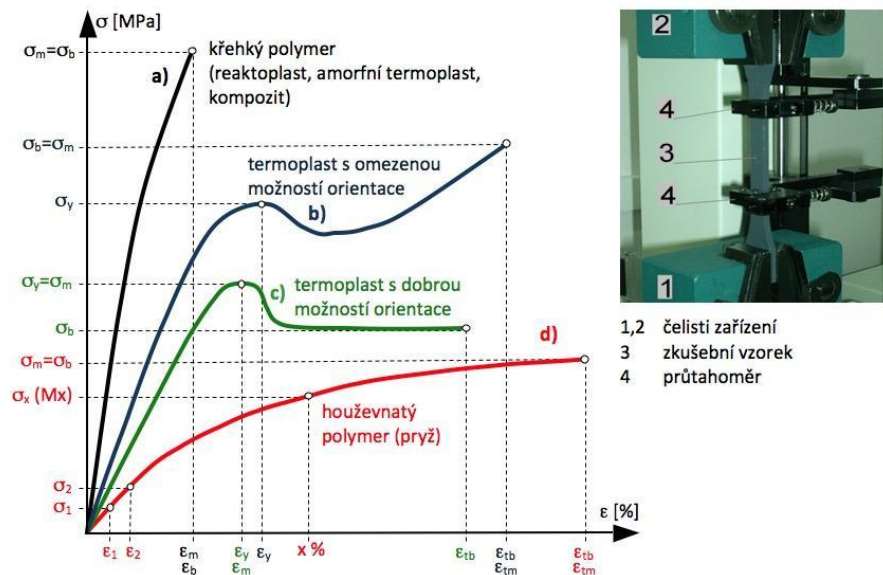
kde  $F$  je velikost působící síly [N],  $S_0$  je původní průřez zkušební tělesa [mm<sup>2</sup>],  $L_0$  je počáteční měřená délka zkušební tělesa [mm] a  $\Delta L_0$  je zvětšení počáteční měřené délky [mm].

Tvar a rozměry zkušebních těles jsou přesně definovány normou pro konkrétní materiál. Pomocí deformační křivky lze určit pevnostní charakteristiky, jako je pevnost ( $\sigma_m$ ), napětí při přetržení ( $\sigma_b$ ), poměrné prodloužení (tažnost  $\epsilon$ ) a modul pružnosti ( $E$ ).

**Pevnost ( $\sigma_m$ )** – je maximální tahová síla ( $F_{max}$ ) vztažená k původnímu průřezu tělesa a stanovuje se dle rovnice (4).

$$\sigma_m = \frac{F_{max}}{S_0} [MPa] \quad (4)$$

Hodnota pevnosti se pro plasty standardně udává v jednotkách Pascal. V textilní praxi se však obvykle síla vztahuje ku jemnosti daného vlákenného útvaru, neboť nelze dokonale definovat průřez vláken ani přízí. Výsledná hodnota se pak udává v N/tex (resp. cN/dtex).



Obr. 13: Typické deformační křivky polymerů v tahu a detail uchycení tělesa v čelistech

**Modul pružnosti (E)** – vyjadřuje tuhost materiálu. Hodnota modulu pružnosti (E) se stanovuje v počáteční oblasti, kde platí lineární závislost napětí na prodloužení. Pro tuto oblast, kde je deformace pružná, platí tzv. Hookův zákon (rovnice 5) [12].

$$\sigma = E * \varepsilon \rightarrow E = \frac{\sigma}{\varepsilon} [MPa] \quad (5)$$

## 1.5. Materiálové vlastnosti polymerů

### IR spektroskopie

IR spektroskopie je optická nedestruktivní metoda hojně používaná pro zjišťování složení polymerů. Rozlišuje se spektroskopie absorpční (zkoumá, kolik záření materiál absorboval) a emisní (sleduje množství vyzářeného záření po excitaci vzorku). Excitace lze dosáhnout chemickou reakcí, tepelnou energií nebo světelným zářením.

V infračervené spektrometrii se využívá část spektra elektromagnetického záření v intervalu 780 nm až 1 mm, což odpovídá rozsahu vlnočtů  $12\,800\text{--}10\text{ cm}^{-1}$ . Vlnočet je nejpoužívanější jednotka v infračervené spektrometrii. Tato veličina je svázána s vlnovou délkou dle vztahu (6) a s frekvencí dle vztahu (7)

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad (6)$$

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu}{c} \quad (7)$$

kde  $\tilde{\nu}$  je vlnočet ( $\text{cm}^{-1}$ ),  $\lambda$  je vlnová délka (m),  $\nu$  je frekvence (Hz) a  $c$  je rychlost světla ve vakuu (m/s)

IR spektrum se rozděluje následujících oblastí:

- Blízká infračervená oblast s vlnočtem  $12\,800\text{--}4\,000\text{ cm}^{-1}$  tj.  $0,78\text{--}2,5\text{ }\mu\text{m}$ .
- Střední infračervená oblast s vlnočtem  $4\,000\text{--}200\text{ cm}^{-1}$  tj.  $2,5\text{--}50\text{ }\mu\text{m}$ .
- Daleká infračervená oblast s vlnočtem  $200\text{--}10\text{ cm}^{-1}$  tj.  $50\text{--}1\,000\text{ }\mu\text{m}$ .

Pro analýzu polymerů je nejdůležitější střední infračervená oblast.

Metoda je založena na absorpci IR záření při průchodu zkoumaným vzorkem. Dochází zde ke změnám rotačně vibračních energetických stavů molekul v závislosti na změnách dipólového momentu.

Oblast vlnočtu okolo  $600\text{--}1\,500\text{ cm}^{-1}$  je typická pro organické látky (tzv. fingerprint region). V tomto rozmezí se nacházejí pásy deformačních vibračních skupin,

které jsou značně ovlivněny okolními vazbami a celkovou strukturou molekuly, to znamená, že zde nalezené pásy jsou pro každou sloučeninu unikátní. Díky tomu je možné přesně identifikovat látky srovnáváním s katalogizovanými spektry [28, 29, 30, 31, 32].

Mezi nejčastěji používané spektroskopy patří disperzní a Fourierův transformační infračervený spektroskop (FTIR).

Vzorky nevhodné pro transmisní měření mohou být použity pro reflexní spektroskopii **ATR (Attenuated Total Reflection)**, kde je měřen pouze povrch vzorku. Lze tak zaznamenat změny vlivem stárnutí aj.

Technika je založena na principu násobného úplného odrazu záření na fázovém rozhraní měřeného vzorku a měřícího krystalu z materiálu o vysokém indexu lomu (např. diamant). Krystal je většinou planární, ve tvaru lichoběžníkového hranolu. Svazek paprsků je přiveden do krystalu soustavou zrcadel tak, aby úhel dopadu na fázové rozhraní vyhověl podmínce totálního odrazu. Měřený vzorek je v dokonalém kontaktu s ATR krystalem a záření proniká částečně do analyzovaného materiálu. Pokud měřený vzorek absorbuje záření o určité frekvenci, pak tato složka bude v totálně odraženém světle zeslabena“ [33, 34, 35].

## 2. Experimentální část

V této části práce jsou popsány postupy a přístroje použité pro zjišťování míry degradace vybraných polymerních materiálů, zejména obalových. Cílem experimentu bylo sledovat degradaci plastových materiálů v reálném prostředí, porovnat výsledky se simulovaným namáháním a upřesnit parametry experimentu pro další výzkum. Pro zkoumání byly vybrány materiály: PET, HDPE, LDPE, PP a Kevlar. Následně proběhlo namáhání vlivem povětrnosti a laboratorně ve speciálním UV boxu. Poté byly měřeny změny mechanických vlastností na dynamometru a změny vnitřní struktury pomocí infračervené spektroskopie.

### Použité materiály

Pro první fázi experimentu byly použity materiály následujících vlastností:

Tab. 4: Použité materiály a jejich charakteristiky

Název	Materiál	Forma	Původ
PET tk š	PET šedý	tkanina	podšívkovina
PET tk b	PET bílý	tkanina	podšívkovina
HDPE f	HDPE	folie	TESCO sáček
LDPE f	LDPE	folie	sáček
PP f	PP	folie	Eurofolie
PET f	PET	folie	TESCO lahev

Tab. 5: Zjištěné materiálové vlastnosti

Název	Tloušťka [mm]	Rozměr [cm]	$D_o$ [1/10cm]	$D_u$ [1/10cm]	Plošná hmotnost [g/m <sup>2</sup> ]
PET tk š	0,10	2x13	440	340	62,4
PET tk b	0,09	2x13	390	290	50,7
HDPE f	0,02	2x13	-	-	13,5
LDPE f	0,01	2x13	-	-	5,2
PP f	0,33	2x13	-	-	20,5
PET f	0,30	1x13	-	-	299,5

Pro druhou fázi byly utkány tkaniny těchto parametrů:

#### **a) Kevlarová tkanina**

Materiál osnovy: 100% PES (multifil hladký)

$D_o = 58/\text{cm}$

$T_o = 7,5 \text{ tex (300 Zz/m)}$

Materiál útku: Kevlar (Schoeller Křešice s.r.o.)

$D_u = 40/\text{cm}$

$T_u = 50 \text{ Nm (20 tex)}$  staplová příze  $t=1,7 \text{ dtex}$

Vazba: atlas 1/11 (7)

Tloušťka tkaniny = 0,42 mm

Plošná hmotnost = 130 g/m<sup>2</sup>

#### **b) Polypropylenová tkanina**

Materiál osnovy: 100% PES (multifil hladký)

$D_o = 58/\text{cm}$

$T_o = 7,5 \text{ tex (300 Zz/m)}$

Materiál útek: 100% PP (Prolen®H firmy Chemosvit Fibrochem a.s.)

$D_u = 40/\text{cm}$

$T_u = 167 \text{ dtex/32 fibril}$  hladký (10 Z/m)

Vazba: atlas 1/11 (7)

Tloušťka tkaniny = 0,33 mm

Plošná hmotnost = 120 g/m<sup>2</sup>

### **2.1. Expozice zkoumaných materiálů**

Vystavení vzorků vlivu UV záření proběhlo ve dvou fázích. V první fázi byly exponovány foliové materiály (PE, PP, PET) spolu s polyesterovými tkaninami (pro porovnání rozdílů mezi folií a textilií). V druhé, pozdější fázi, byly dodatečně exponovány tkaniny s Kevlarem (pro zjištění původu degradace na tkalcovně) a polypropylenem.

#### **1. Fáze**

Materiály (viz tabulka 4 a 5) byly upraveny na velikost 2x13 cm a 1x13 pro PET folii. Tyto rozměry vycházejí z experimentálního testování pevnosti v tahu (PET f. širší než 1 cm nebylo možné za stanovených podmínek testování přetrhnout). Vzorky byly upevněny na expoziční desky několika velikostí podle množství vzorků. Desky byly



vyrobeny z polystyrenu, aby nedocházelo k zadržování vody a bezprostřednímu kontaktu se vzorky.

Sběr dat o počasí probíhal na veřejně dostupných meteorologických serverech [36, 37]. Šlo zejména o úhrn srážek [mm], počet slunečných hodin [hod], UV index a celkovou sumu globálního záření [MJ/m<sup>2</sup>].

Místem expozice byla jižně orientovaná stěna balkonu na Praze 5, a to jednak na krytém místě pod stříškou (chráněným před deštěm), jednak nekrytém na parapetu. Kontrolní sada byla obdobným způsobem umístěna v Jiříčkově blízko Liberce, aby bylo možné porovnat vliv geografické polohy. Experiment byl zahájen 4. 5. 2018.

Vzorky byly odebrány v těchto intervalech:

1 měsíc          2 měsíce          3 měsíce          8 měsíců



Obr. 14: Expozice Fáze 1 – kryté a nekryté stanoviště

## 2. Fáze

Tkaniny obsahující Kevlar a polypropylen v útku byly zpracovány následovně:

Byly nastříhány vzorky o rozměrech 60x300 mm a následně v pásech přilepeny na desku 90x130 cm. Expozice proběhla na střeše budovy L v areálu Technické univerzity v Liberci. Experiment byl zahájen 13. 12. 2018 a odběr probíhal v těchto intervalech:

1 den          6 dní          27 dní          2 měsíce



Obr. 15: Expozice Fáze 2

### Laboratorní UV simulace

Pro ověření vlivu degradace byl navržen experiment simulace přirozeného stárnutí ve speciálním UV boxu. Vzorky ve stejném složení jako v 1. fázi (Tab. 4 a 5) byly připevněny na kartonovou desku a umístěny pod zářivku ve vzdálenosti 45 cm. Jako světelný zdroj byla použita halogenová žárovka PANLUX VANA 500 W, jejíž intenzita je  $196,5 \text{ W/m}^2$ .

Průměrná intenzita slunečního záření činí  $300 \text{ W/m}^2$  [38], z čehož intenzita UV je kolem  $15 \text{ W/m}^2$ . Osvit touto žárovkou po dobu jedné hodiny se rovná cca třinácti hodinám reálné expozice (bez započítání nočních hodin, zatažené oblohy a polohy slunce).

Teplota v boxu dosahuje během osvitů teploty  $43 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Vzorky byly odebírány v intervalech:

31,5 hodiny

54,5 hodiny

74,5 hodiny



Obr. 16: UV box

Jelikož jde o simulaci přirozeného stárnutí, na vzorky působily pouze vlivy UV záření a teploty v UV boxu. Vzhledem k materiálovému složení lze zanedbat vliv vlhkosti ovzduší.

## **2.2. Testování mechanických vlastností**

### **INSTRON 4411**

Tento trhací přístroj slouží k testování pevnosti a tažnosti délkových textilií. V této práci byl využit k orientačnímu zjištění mechanických vlastností přízí použitých při vytkávání vzorků pro fázi 2.

Postup měření byl proveden dle normy ČSN EN ISO 2062 s výjimkou klimatických podmínek (teplota = 24 °C, relativní vlhkost vzduchu = 30 %).

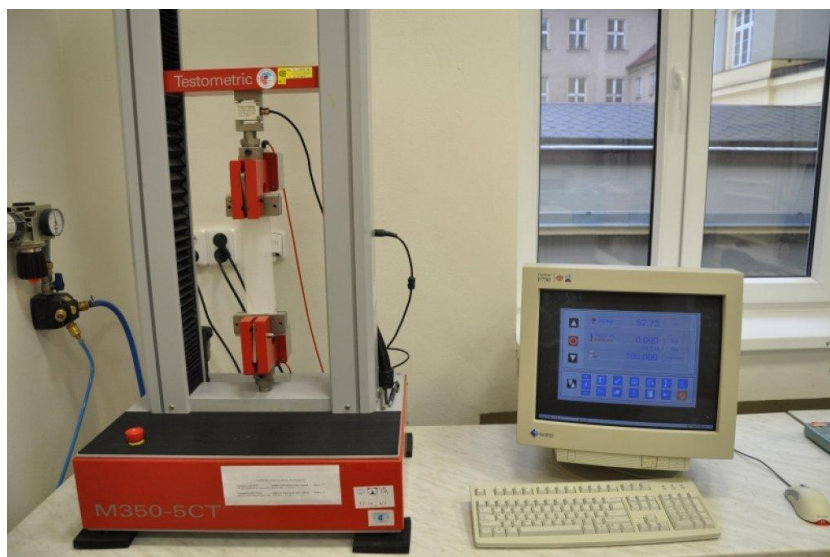
Upínací délka  $L_0 = 500$  mm

Rychlost příčnicku = 500 mm/min

Předpětí = 0,5 cN/tex

### **TESTOMETRIC M350-5CT**

Tento přístroj se používá pro měření pevnosti a tažnosti plošných textilií. Nosný rám obsahuje dvě čelisti, spodní (pevnou) a horní (posuvnou), do kterých se vzorky upínají. Ovládání probíhá elektronicky skrze počítačový program, kde se zaznamenává závislost tahové síly na prodloužení.



Obr. 17: Laboratorní přístroj TESTOMETRIC [39]

### 1. Fáze

Vzorky o rozměrech 2x13 mm a 1x13 mm (PET f.) byly upnuty do čelistí a podrobeny tahové zkoušce za těchto podmínek:

Upínací délka  $L_0 = 60$  mm

Rychlost příčnicku = 50 mm/min

### 2. Fáze

Vzorky tkanin byly před testováním upraveny na standardizovanou velikost 50x300 mm. Následně byly testovány metodou STRIP dle normy ČSN EN ISO 13934-1 s výjimkou klimatických podmínek (teplota = 24 °C, relativní vlhkost vzduchu = 30 %).

Upínací délka  $L_0 = 200$  mm

Rychlost příčnicku = 100 mm/min

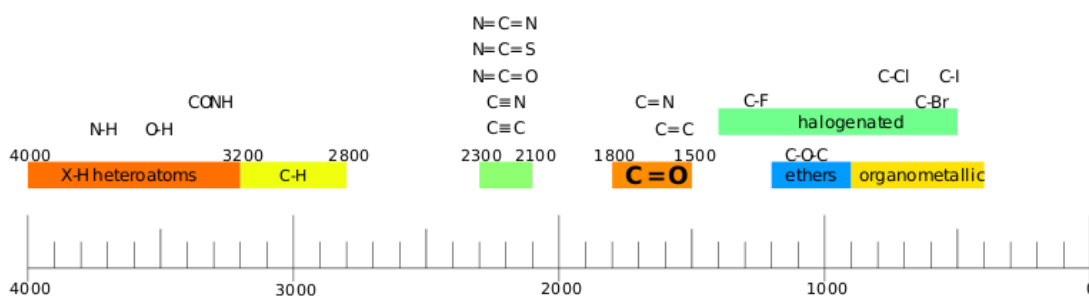
## 2.3. Testování změny vnitřní struktury

### ATR spektroskopie

Pro infračervenou spektroskopii byl použit přístroj Nicolet iZ10 FTIR (Obr. 18) s diamantovým krystalem. Zkoumán je povrch vzorků do hloubky cca 10  $\mu$ m. Vzorky byly přitisknuty do kontaktu s krystalem, prosvíceny IR paprsky a na základě vzniklých vibrací mezi molekulami byla zaznamenána charakteristická spektra. Spektra byla korigována, normalizována a poté byly vyhodnoceny degradační vlivy povětrnosti.



Obr. 18: Přístroj Nicolet iZ10 FTIR [40]



Obr. 19: Identifikace vazebných vibrací dle vlnočtu [41]

## 2.4. Hodnocení výsledků

Získaná data byla zpracována pomocí těchto statistických charakteristik:

Aritmetický průměr:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (8)$$

kde:  $\bar{x}$ ...aritmetický průměr [-], jednotka dle měřené veličiny

$n$ ...počet měření [-]

$x_i$ ...naměřená hodnota [-]

Směrodatná odchylka:

$$s = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (\bar{x} - x_i)^2} \quad (9)$$

kde:  $s$ ...směrodatná odchylka [-], jednotka dle měřené veličiny

Variační koeficient:

$$v = \frac{s}{\bar{x}} * 100 [\%] \quad (10)$$

kde: v...variační koeficient [%]

## 2.5. Meteorologická data

Tab. 6: Meteorologická data pro Prahu

Praha				
Doba expozice	Střední hodnota UV	Energie záření [MJ/m <sup>2</sup> ]	Srážky [mm]	Slunečné hodiny [hod]
1 měsíc	6,8	739,0	16,8	314,1
2 měsíce	6,3	1275,0	75,5	544,2
3 měsíce	5,5	1681,3	104,7	748,3
8 měsíců	4,0	3415,5	341,5	1522,8

Tab. 7: Meteorologická data pro Liberec

Liberec				
Doba expozice	Střední hodnota UV	Energie záření [MJ/m <sup>2</sup> ]	Srážky [mm]	Slunečné hodiny [hod]
1 den	0,4	1,0	0,0	1,8
6 dní	0,4	13,0	3,0	1,8
27 dní	0,5	51,5	127,0	3,5
60 dní	0,7	185,5	180,7	71,0

## 2.6. Naměřená data mechanických vlastností

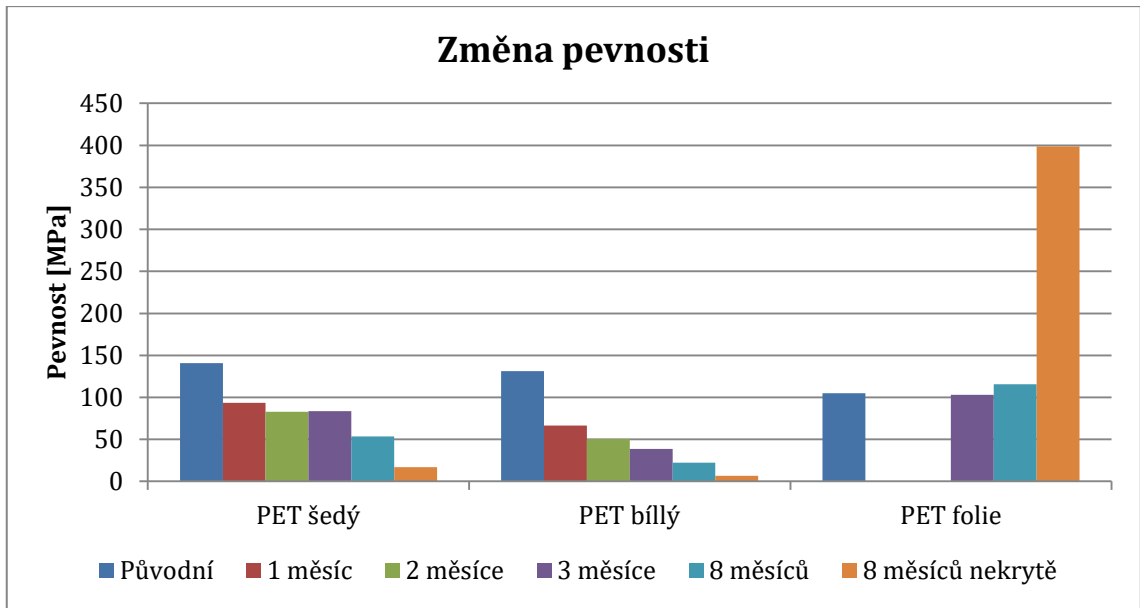
U vybraných materiálů byla měřena maximální tahová síla a prodloužení na dynamometru TESTOMETRIC M350-5CT . Ze získaných hodnot byla dopočtena pevnost, tažnost a počáteční modul pružnosti. Tahové křivky všech materiálů jsou uvedeny v příloze 2.

### Fáze 1

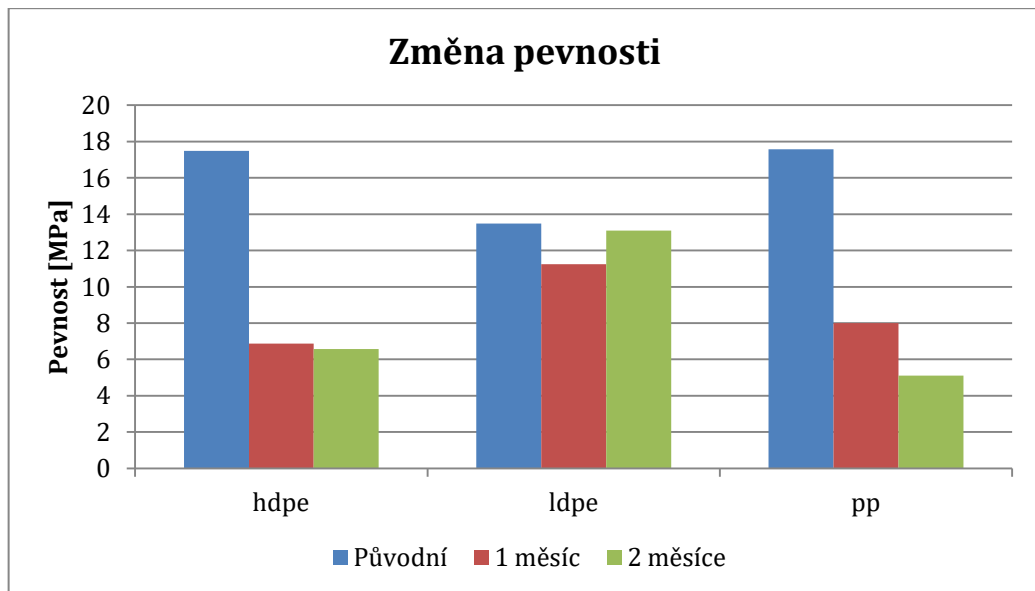
Měřené materiály: folie (PET, HDPE, LDPE, PP) a tkaniny (šedý a bílý PET).

Upínací délka  $L_0 = 60$  mm, rychlost příčnicku = 50 mm/min.

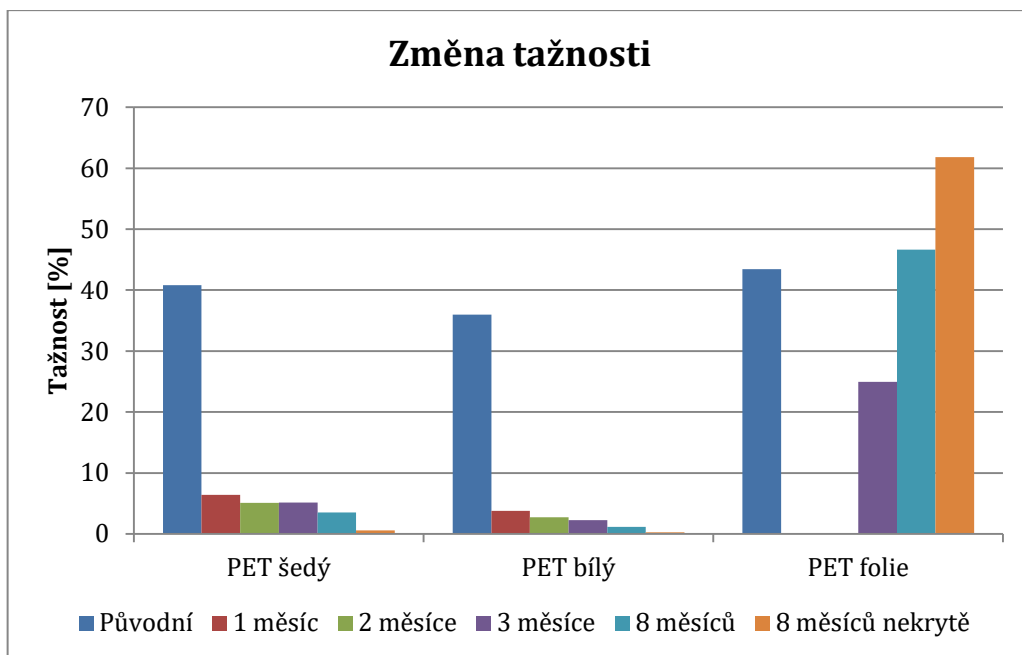
Výsledky měření jsou uvedeny v příloze 3, grafy modulů pružnosti v příloze 4.



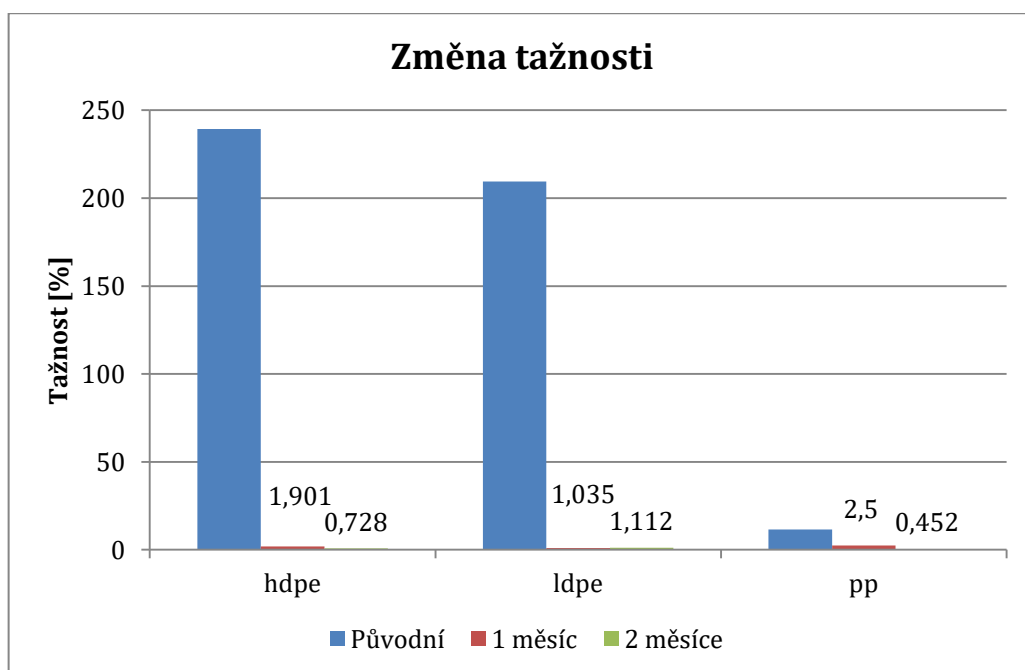
Graf 3: Změna pevnosti polyesterů v čase



Graf 4: Změna pevnosti HDPE f., LDPE f. a PP f. v čase



Graf 5: Změna tažnosti polyesterů v čase



Graf 6: Změna tažnosti HDPE f., LDPE f. a PP f. v čase



## **Diskuze výsledků:**

Podle předpokladů došlo u všech materiálů ke ztrátě pevnosti a tažnosti. Výjimku tvoří PET folie, jejíž chování vykazuje opačný trend, tj. zvýšení těchto vlastností. Extrémní nárůst pevnosti u vzorku *8 měsíců nekrytě* je patrně způsoben síťováním. Nárůst tažnosti je zřejmě důsledkem srážení za vysokých teplot, které se v průběhu expozice mohly objevit.

Dále byl potvrzen předpoklad o významnějších změnách vlastností na nekrytém stanovišti, kde byly vzorky vystaveny větru a dešti v mnohem větší míře, nežli vzorky kryté. Nejvyšší celkový pokles pevnosti byl zaznamenán u bílé PET tkaniny a činil téměř 100 %. U šedé tkaniny bylo možné pozorovat postupnou ztrátu barevného odstínu.

U většiny materiálů došlo ve výsledku ke zvýšení počátečního modulu pružnosti, v přímé úměře se ztrátou elasticity a zvýšení rigidity (příloha 4). Změřené hodnoty však relativně náhodně alternují a pro jejich upřesnění by bylo potřeba více měření.

HDPE f. a LDPE f. již po prvním měsíci expozice přišly prakticky o veškerou počáteční tažnost. Po dvou měsících expozice byly spolu s PP f. téměř všechny vzorky zdegradovány. V průběhu následující degradace došlo ke zkřehnutí a fragmentaci folií a v následujícím měsíci vzorky naprosto vymizely z expozičních tabulek. Některé adherovaly na pokladový povrch, což je sice zachovalo, ale znemožnilo to jejich další testování.

Vliv geografické polohy Praha – Liberec se neprojevil. Meteorologická data v Liberci a mechanické vlastnosti materiálů zde vystavených se lišila pouze nevýznamně, a proto zde nejsou uvedena.

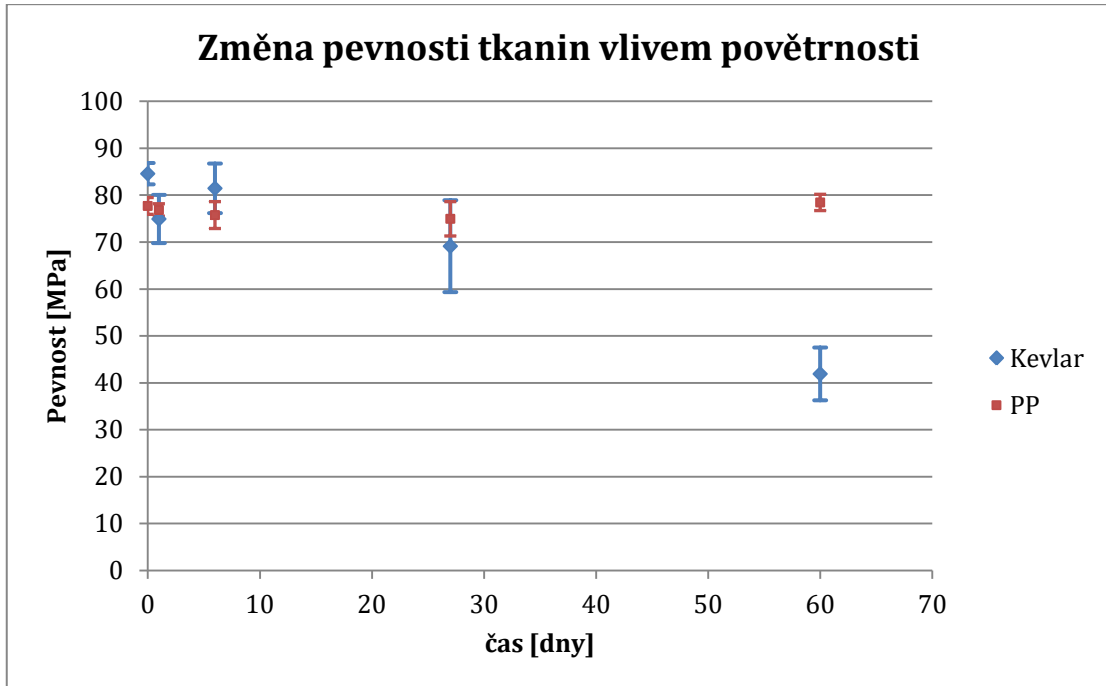
Z důvodu malého počtu vzorků a velké variability materiálových vlastností nelze z naměřených dat vyvodit jasné a jednoznačné závěry.

## Fáze 2

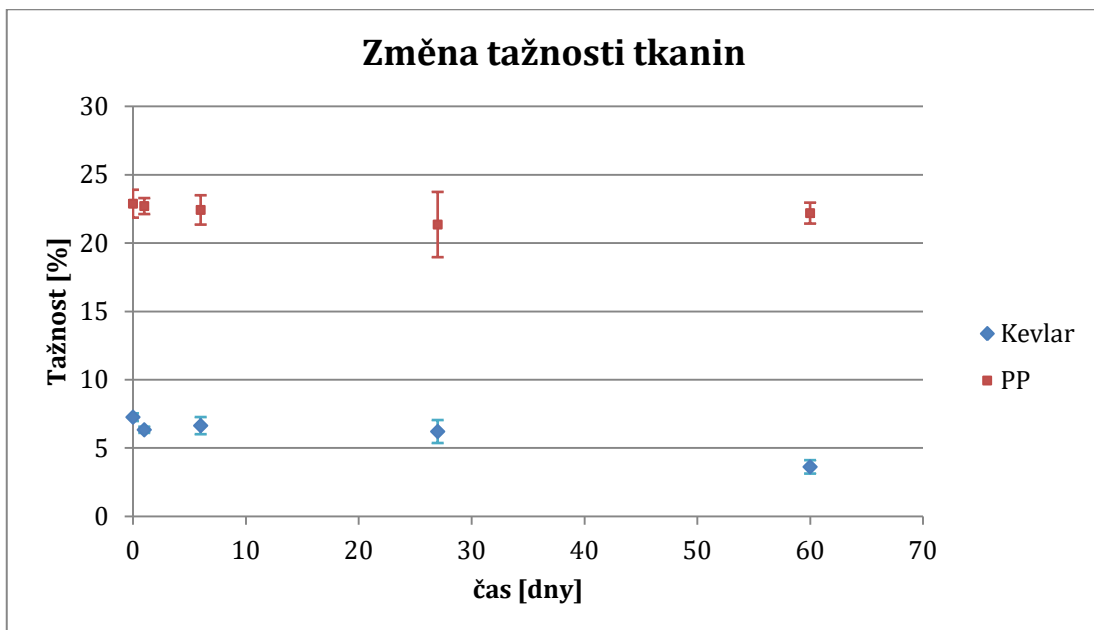
Měřené materiály: tkaniny s Kevlarem a polypropylenem v útku.

Upínací délka  $L_0 = 200$  mm, rychlost příčnicku = 100 mm/min.

Výsledky měření jsou uvedeny v příloze 5, statistické hodnoty v příloze 6 a graf modulu pružnosti v příloze 7.



Graf 7: Časová závislost pevnosti kevlarové a PP tkaniny



Graf 8: Časová závislost tažnosti kevlarové a PP tkaniny

## **Diskuze výsledků:**

Kevlar s postupem expoziční doby svou pevnost a tažnost snižoval, ale pomaleji, než bylo předpokládáno. K významným změnám došlo až v průběhu druhého měsíce. Lze předpokládat, že je to díky relativně nízkým teplotám a menšímu množství slunečního záření v zimním období. Vzorky byly také vystaveny působení vlhkosti v podobě sněhu a současně mrazu. Hodnoty počátečního modulu oscilují, a proto z nich nelze vyčíst žádné závěry (příloha 7). Po šesti dnech bylo možné pozorovat začínající hnědnutí materiálu.

Kevlar byl používán jako osnovní příze při tkaní, a to v letním období za extrémně vysokých teplot a nízké vlhkosti (přibližně 40 °C v místnosti). S materiálem bylo zacházeno na světle již před samotným tkaním (snování, navádění), tudíž degradace probíhala již zde. Osnovní příze začala fibrilovat během 3 dní, kdy byla ponechána na tkalcovně ve stroji. Vzhledem k testování v **zimních** podmínkách proto nelze fakta srovnat. Zdá se, že i malý pokles mechanických vlastností stačí, aby byla příze pro tkaní nepoužitelná. Bylo by zajímavé zkusit z tohoto materiálu tkát v zimních měsících, kdy nejsou teplotní podmínky tak extrémní. Příze by také mohla být vadná z výroby.

Polypropylen ani po dvou měsících neprojevil téměř žádné známky poklesu mechanických vlastností, variabilita výsledků byla způsobena pravděpodobně variabilitou materiálu.

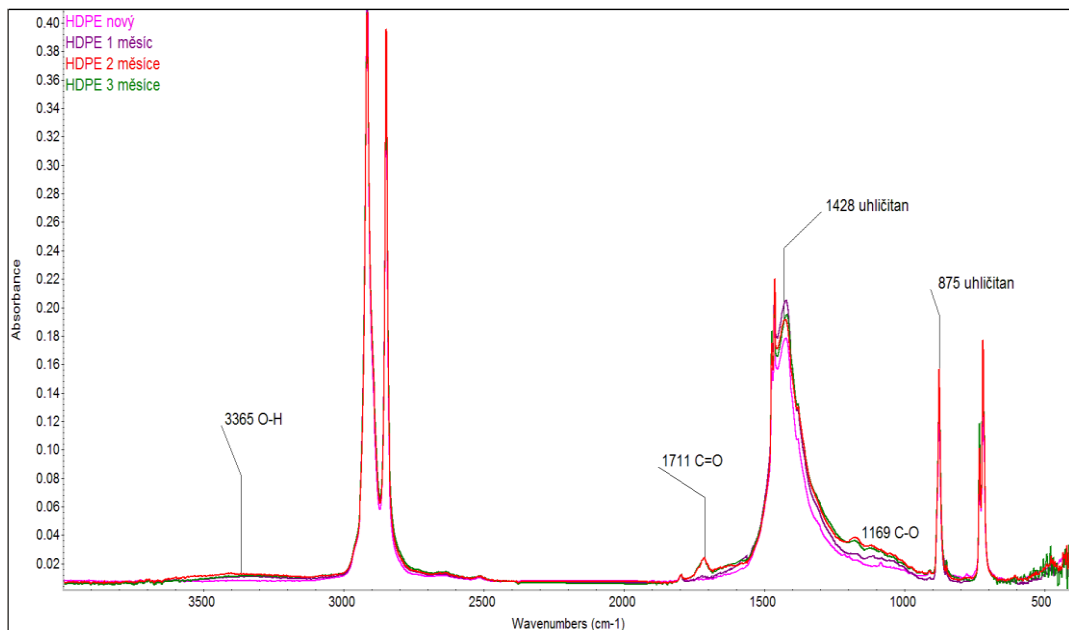
## **2.7. IR Analýza materiálů**

Degradace byla hodnocena na základě změny peaku v oblasti 1700 cm<sup>-1</sup> (vibrace vazby C=O). U některých materiálů změny téměř neproběhly, proto z výsledků IR analýzy nelze učinit jednoznačné závěry o degradaci vzorků a je potřeba na ně nahlížet pouze jako na orientační.

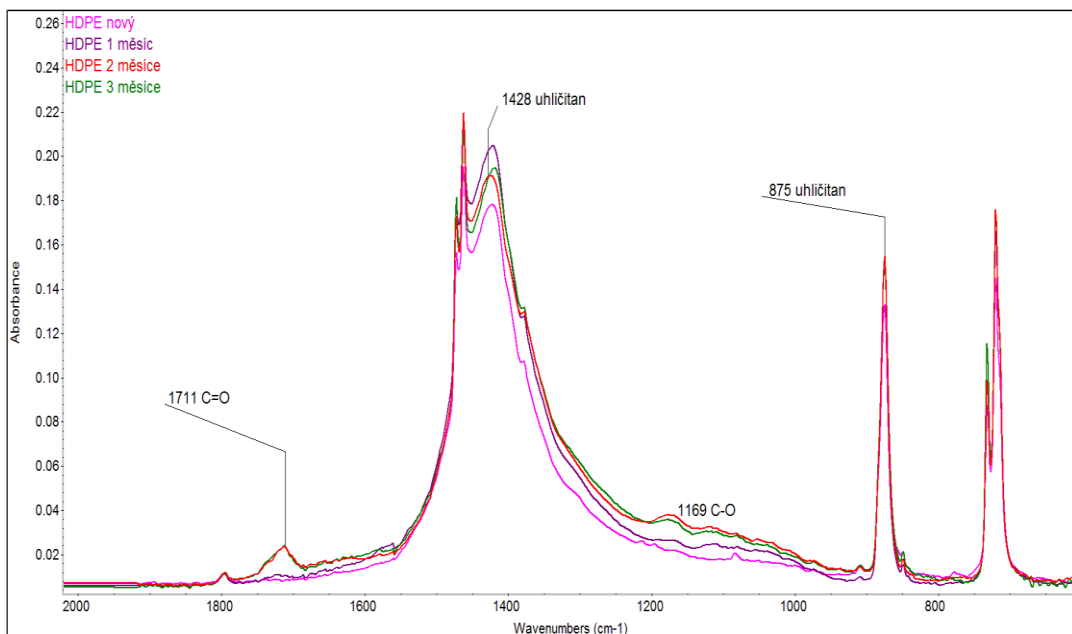
V dalších výzkumech by bylo vhodné doplnění např. o Ramanovu spektroskopii, neboť lépe analyzuje pásy, které u IR spektroskopie vycházejí jako slabé. Dále by bylo možné realizovat DSC (diferenční skenovací kalorimetrii) pro sledování změn teploty tání a krystalizace.

## HDPE folie

Jako použité plnivo byly identifikovány uhlíčitany. Dochází zde k oxidačnímu poškození a kromě vazeb C-H z uhlovodíkových řetězců PE se objevují i slabé pásy vibrací vazeb C=O, C-O a OH.



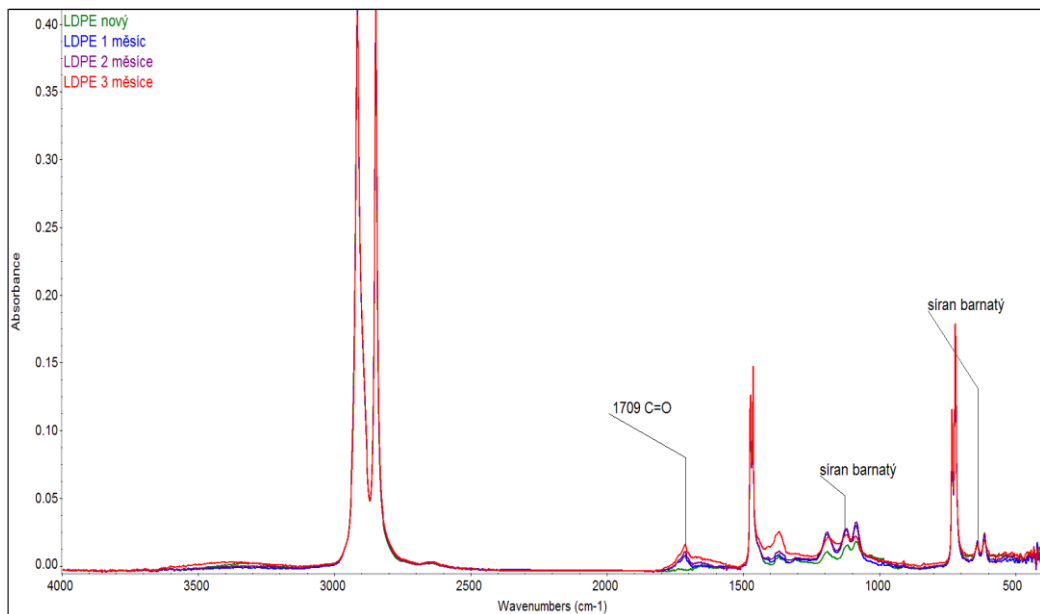
Obr. 20: Významné oblasti v IR spektru HDPE folie



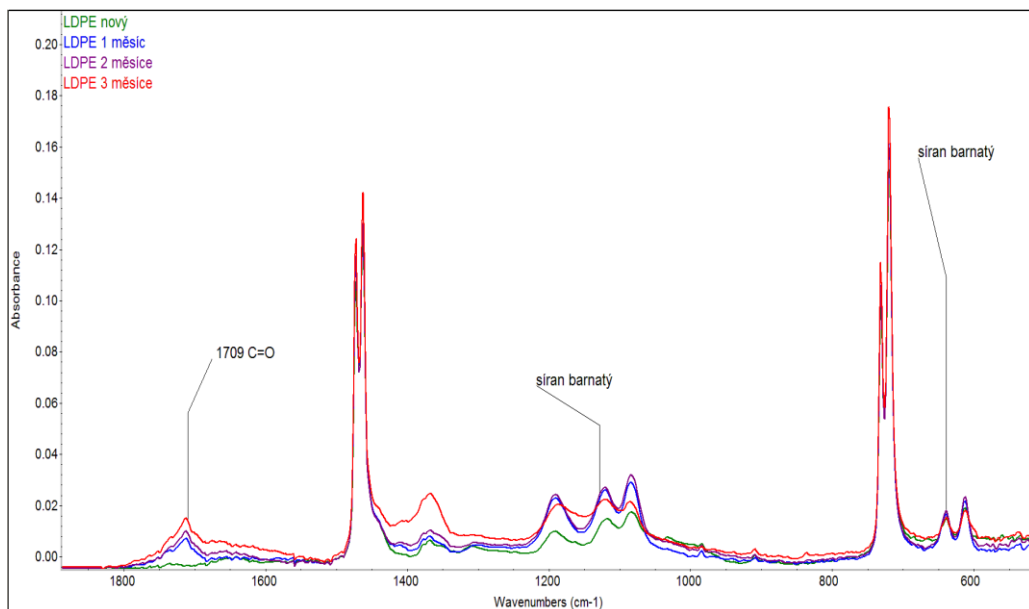
Obr. 21: Významné oblasti v IR spektru HDPE f. v detailu

## LDPE folie

U vzorků LDPE byl jako plnivo nalezen síran barnatý. Dochází zde k oxidačnímu poškození. Vznikají vazby C=O a také se mírně mění množství organika (PE) versus anorganika (síran) ve prospěch síranu (1100-1200  $\text{cm}^{-1}$ ).



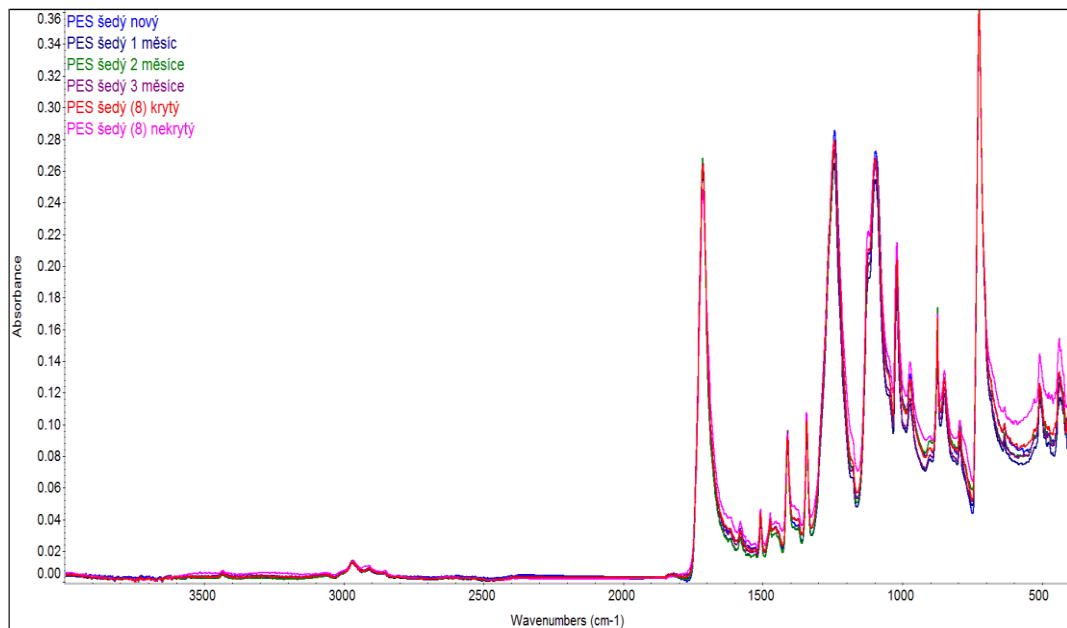
Obr. 22: IR spektrum LDPE folie



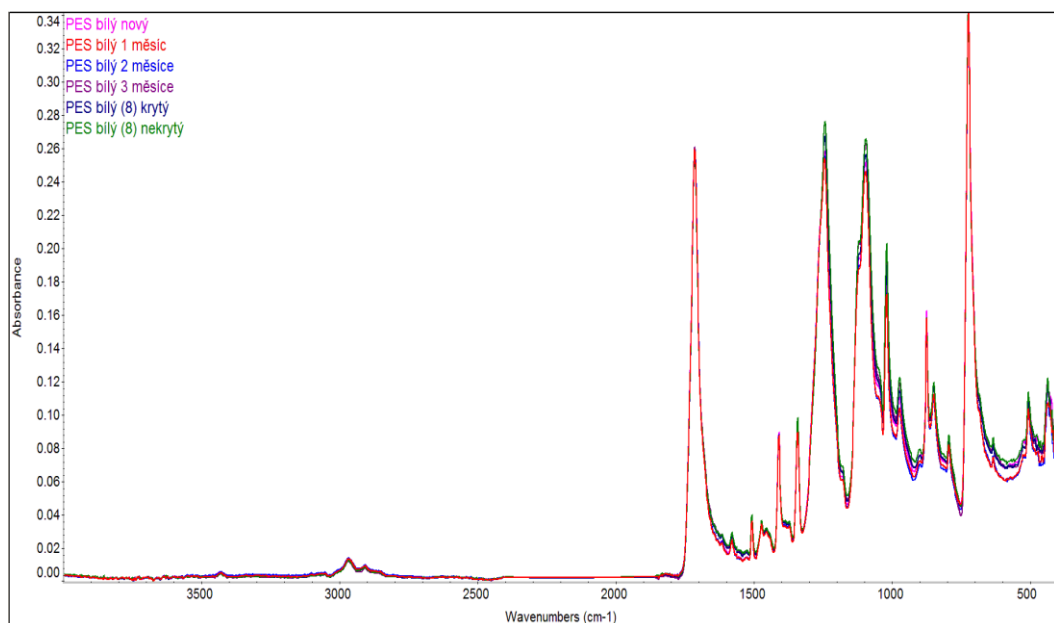
Obr. 23: IR spektrum LDPE folie v detailu

## PET tkaniny

Degradační změny nebyly identifikovány (bohaté spektrum a vysoký C=O peak vychází již ze složení PET, tudíž je obtížné realizovat rozbor této oblasti).



Obr. 24: IR spektrum šedé PET tkaniny

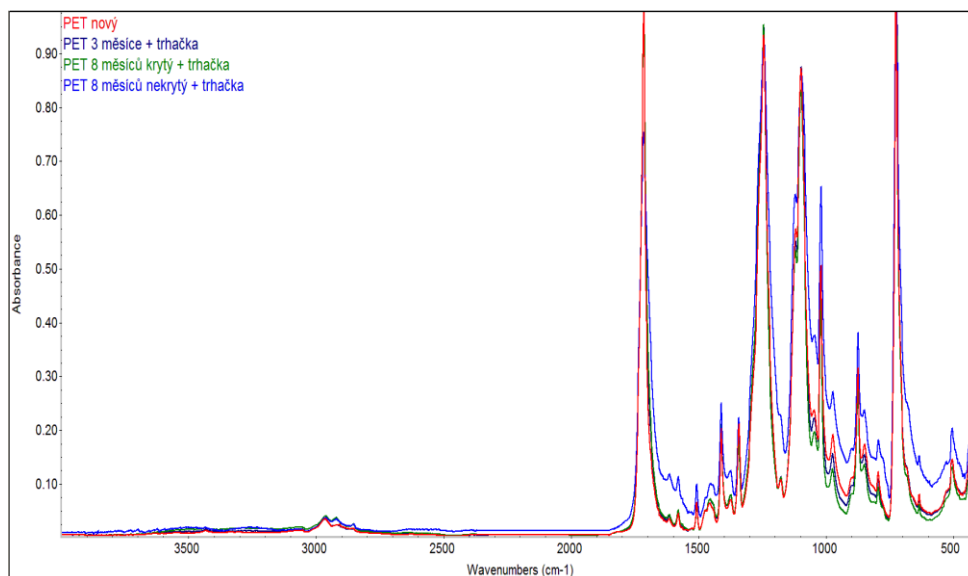


Obr. 25: IR spektrum bílé PET tkaniny

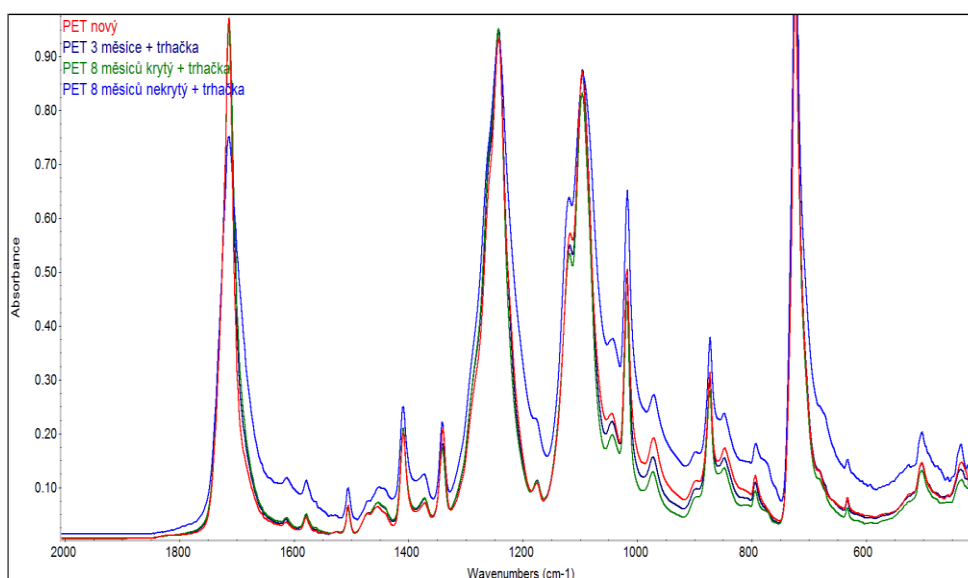
## PET folie

Degradační změny nebyly identifikovány.

Vzorek označený *PET 8 měsíců nekrytý* se od zbylých liší poměrem intenzit vibrací C-H vazeb (uhlovodíkový řetězec) a C=O. Také je v tomto vzorku pás C=O širší a více asymetrický, což je pravděpodobně způsobeno vyšším počtem jednotlivých oblastí, ze kterých je tento souhrnný pás složen. Ve vzorku je tedy větší počet C=O vazeb lišících se vibrační energií a tedy i sousedními vazbami, či sterickým omezením.



Obr. 26: IR spektrum PET folie

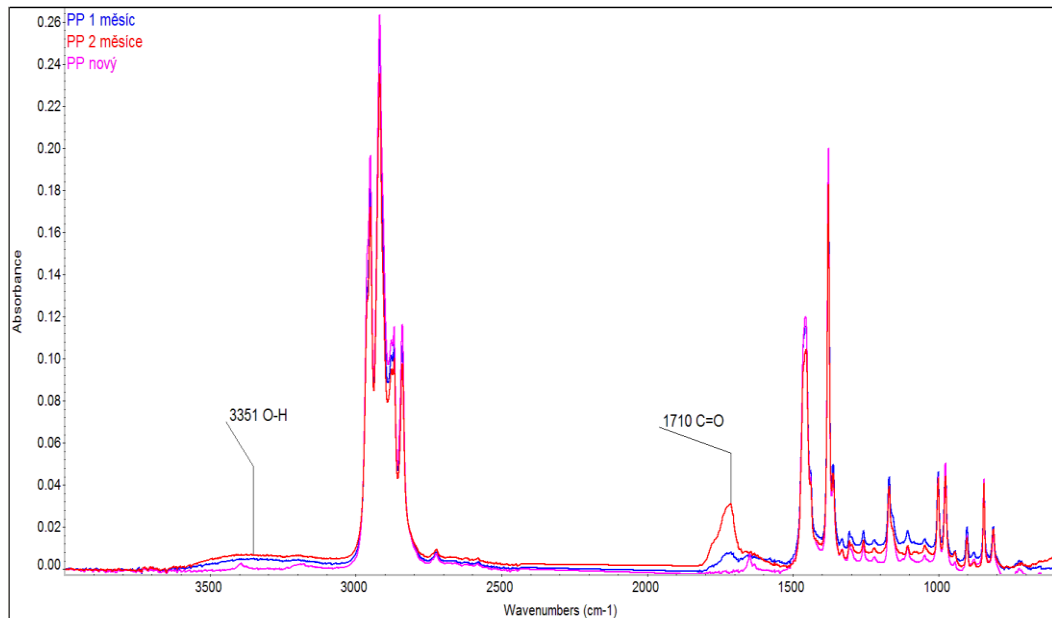


Obr. 27: IR spektrum PET folie v detailu

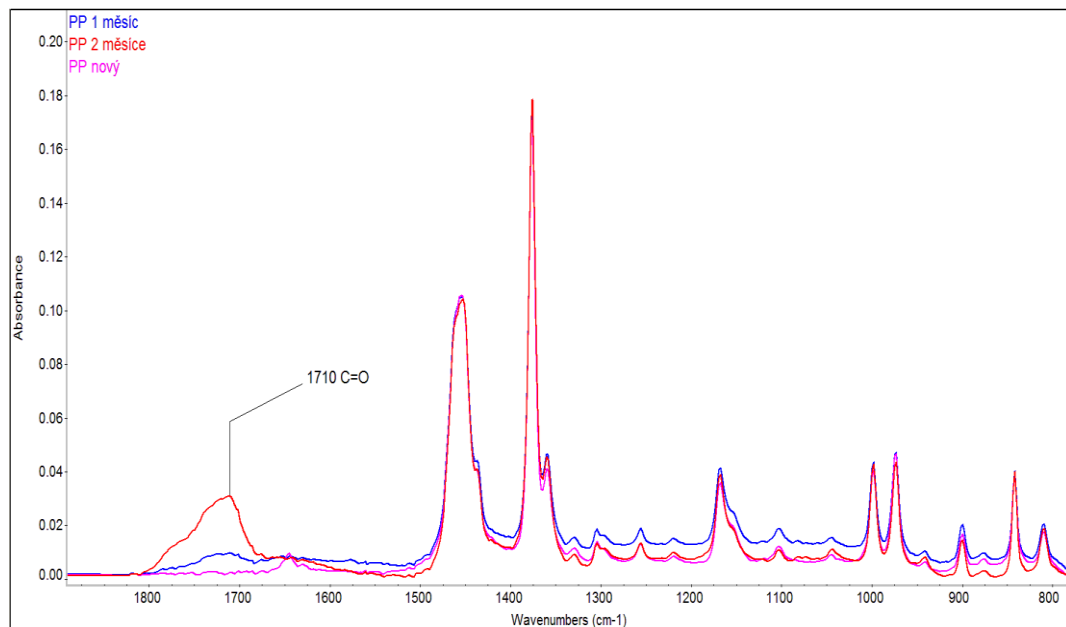
## PP folie

U PP folie dochází k oxidačnímu poškození (nárůst počtu skupin C=O, O-H).

Přítomnost O-H vazeb zde může být zapříčiněna i přítomností vody v pórech polymeru, ne pouze O-H skupinami navázanými v uhlovodíkovém řetězci.



Obr. 28: IR spektrum PP folie

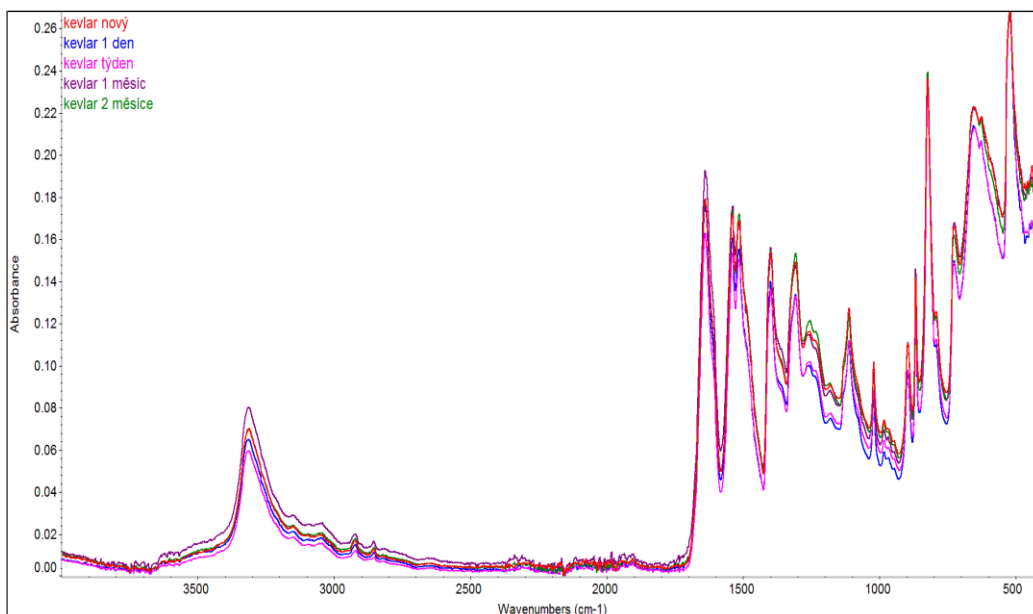


Obr. 29: IR spektrum PP folie v detailu



## Kevlar

Separátně byly analyzovány kevlarové příze. Nebyly zde identifikovány žádné strukturní změny.

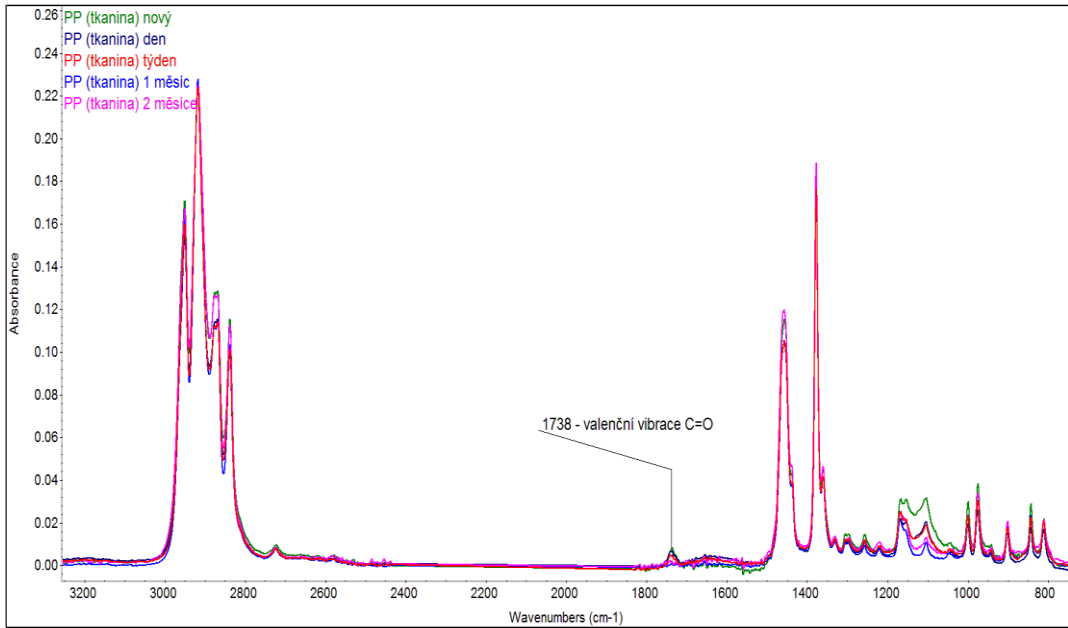


Obr. 30: IR spektrum Kevlaru

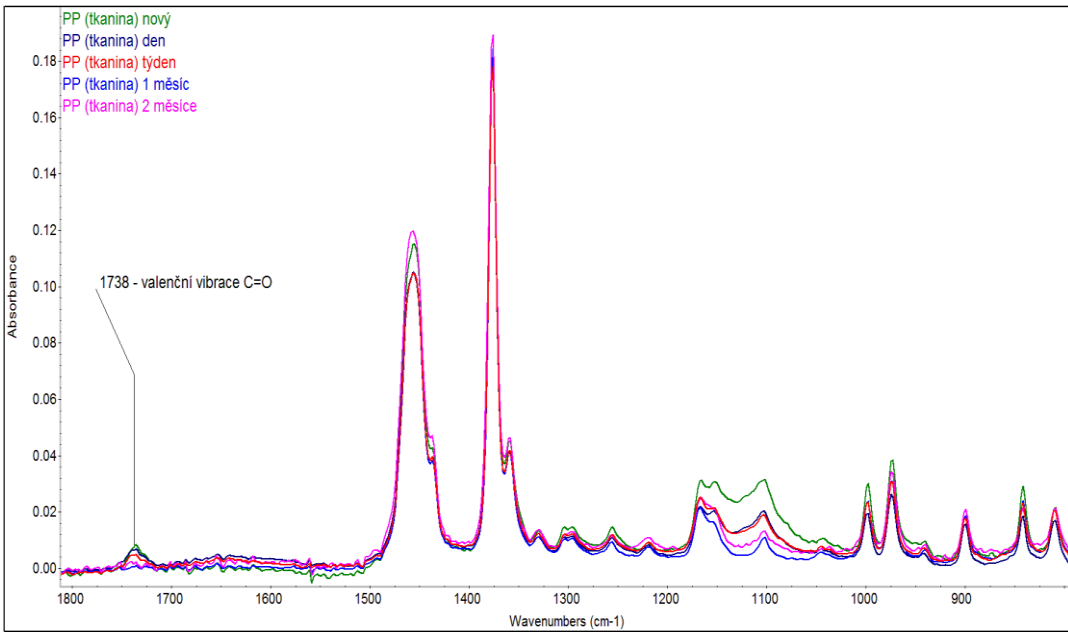
## PP tkanina

Tento vzorek vykazuje přítomnost C=O vazeb (pravděpodobně ester) v počátku. S postupem času expozice C=O peak klesá. Pro získání dalších informací o složení materiálu byla provedena plynová chromatografie (parametry jsou uvedeny v příloze 8), díky které byl odhalen obsah změkčovadel dibutyl ftalátu a diisooctyl ftalátu – látek značně toxických a poškozujících endokrinní systém. Během expozice došlo k vymývání těchto látek, což způsobilo dočasné zpevnění polypropylenu.

Určitou degradaci lze zaznamenat v oblasti 1100-1200  $\text{cm}^{-1}$  (v oblasti „fingerprint region, která je charakteristická pro každý materiál).



Obr. 31: IR spektrum PP tkaniny



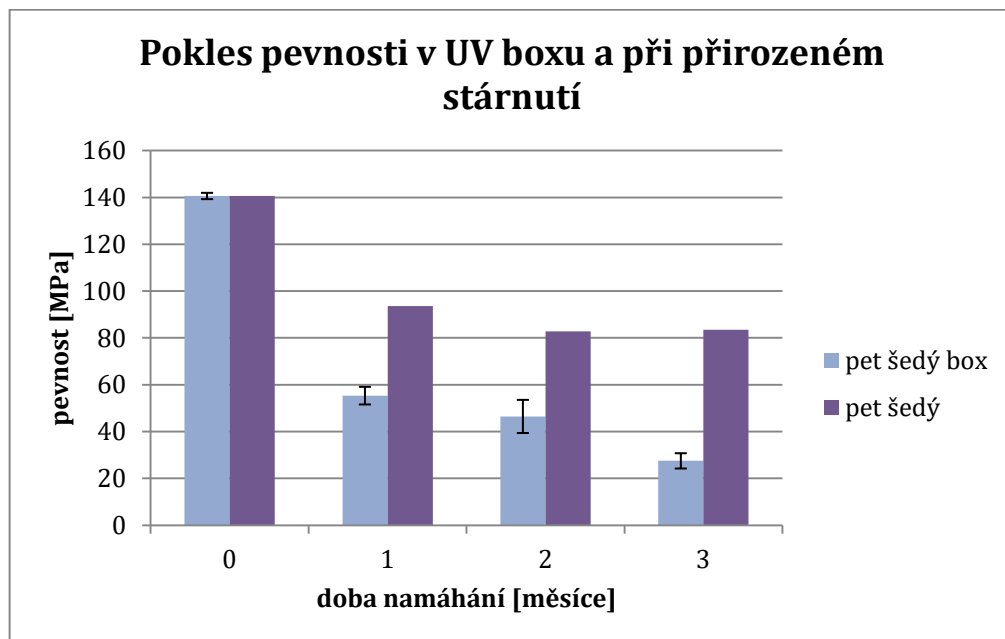
Obr. 32: IR spektrum PP tkaniny v detailu

## 2.8. UV simulace

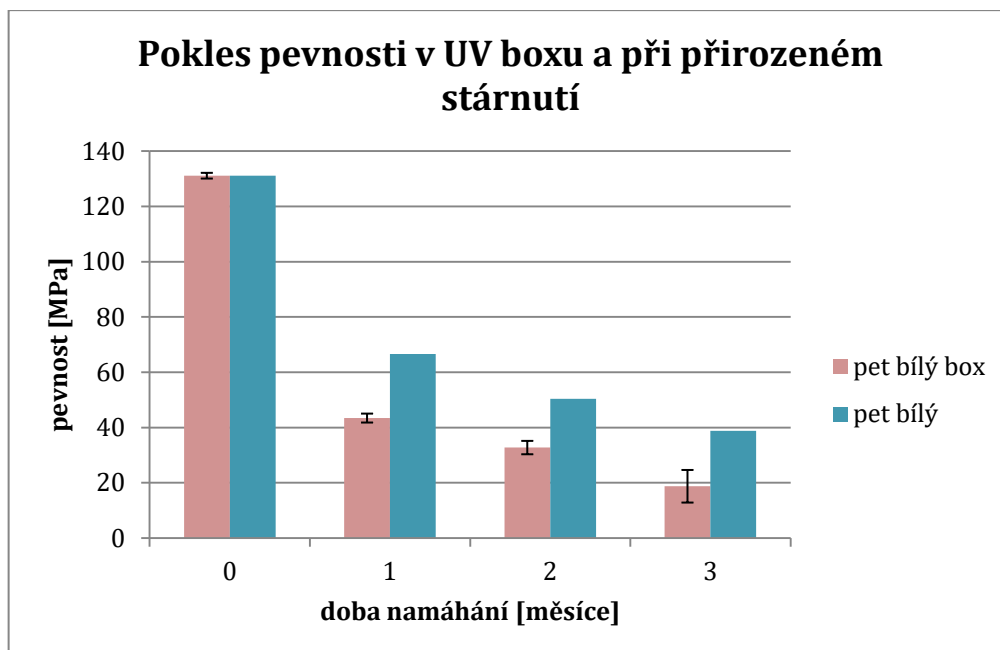
Vzorky z 1. Fáze byly vystaveny zkoušce umělého stárnutí v UV boxu. Odběr probíhal v předem stanovených časových intervalech. Na základě výsledků měření mechanických vlastností byl zpětně dopočítán přesnější odhad simulované doby namáhání (Tab. 8). Výsledky měření mechanických vlastností jsou uvedeny v příloze 9, statisticky vyhodnocená data lze nalézt v příloze 10.

Tab. 8: Parametry osvětlování v UV boxu

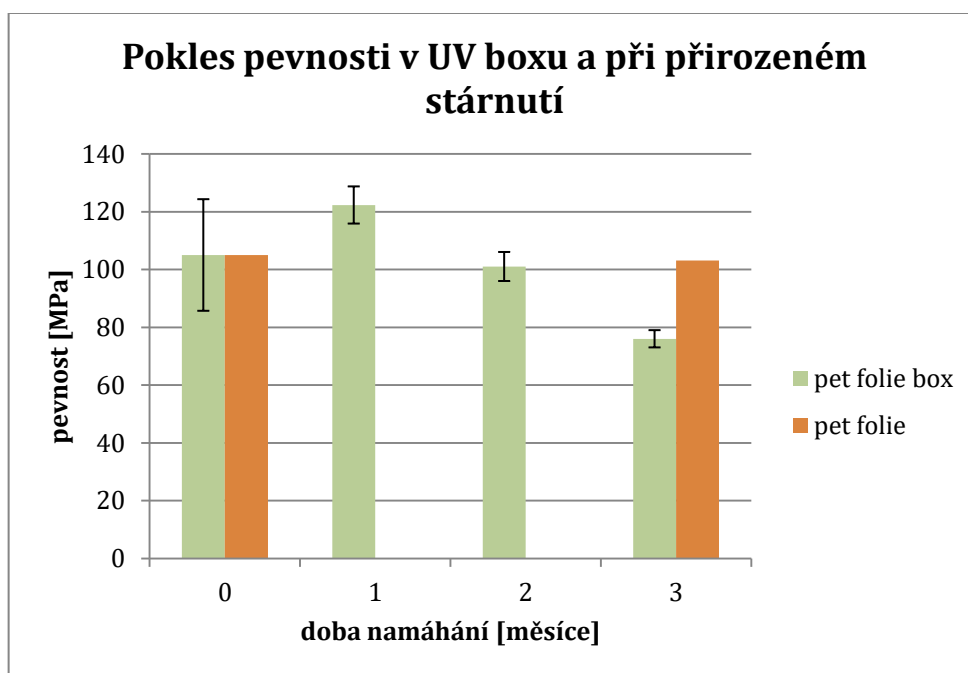
Druh stárnutí [hod]		Korekce [hod]	
Přirozené	Umělé (box)	Skutečně simulované doba	Korekce umělého stárnutí
314,10	31,41	411,00	24,00
544,20	54,42	712,20	41,50
748,30	74,83	979,30	57,12



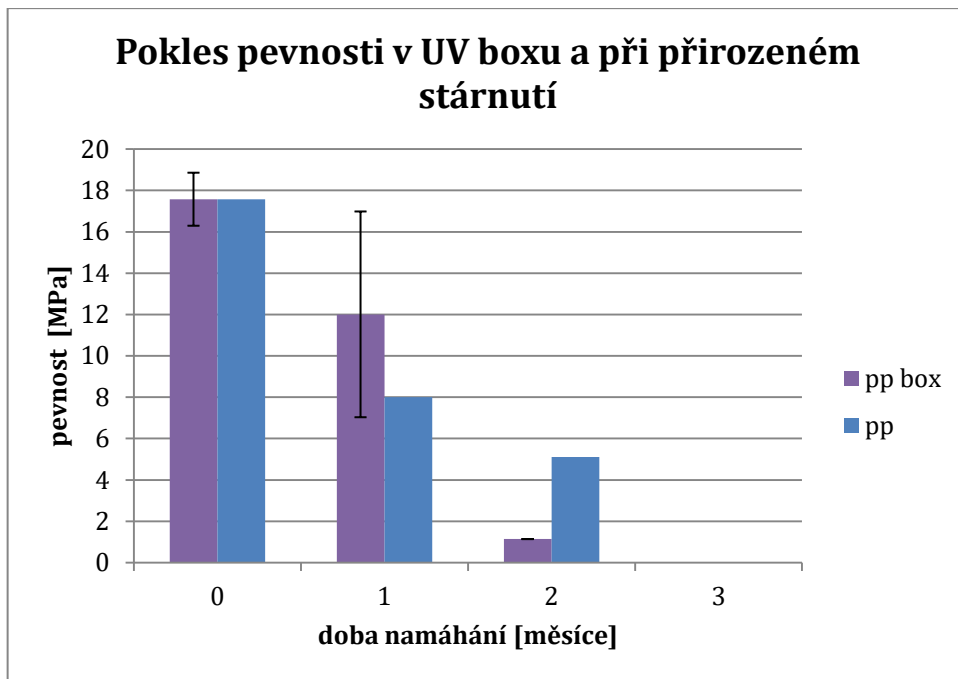
Graf 9: Pokles pevnosti šedé PET tkaniny při umělém a přirozeném stárnutí



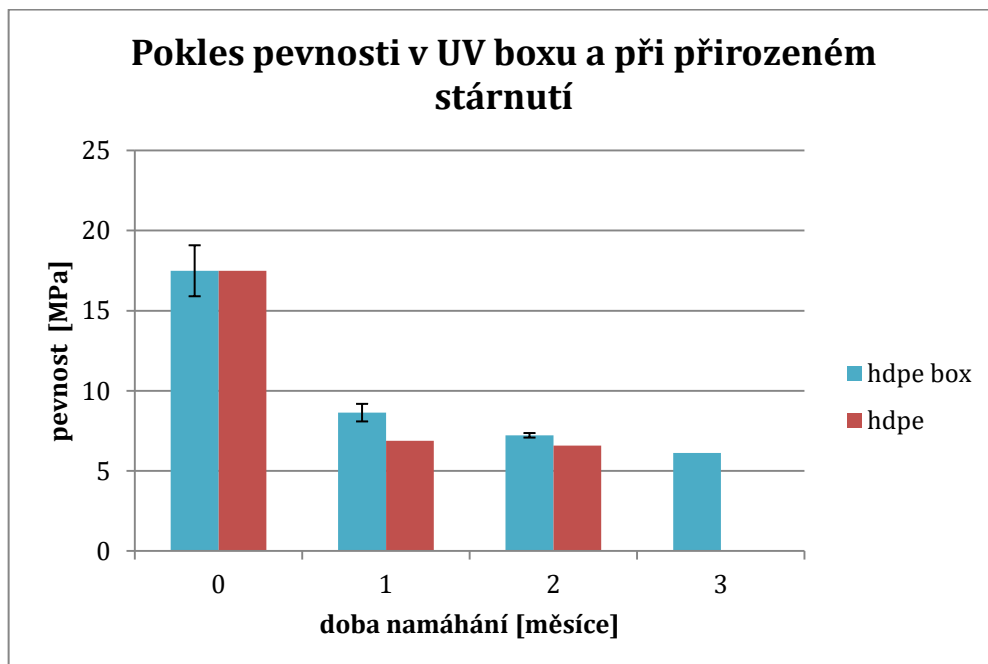
Graf 10: Pokles pevnosti bílé PET tkaniny při umělém a přirozeném stárnutí



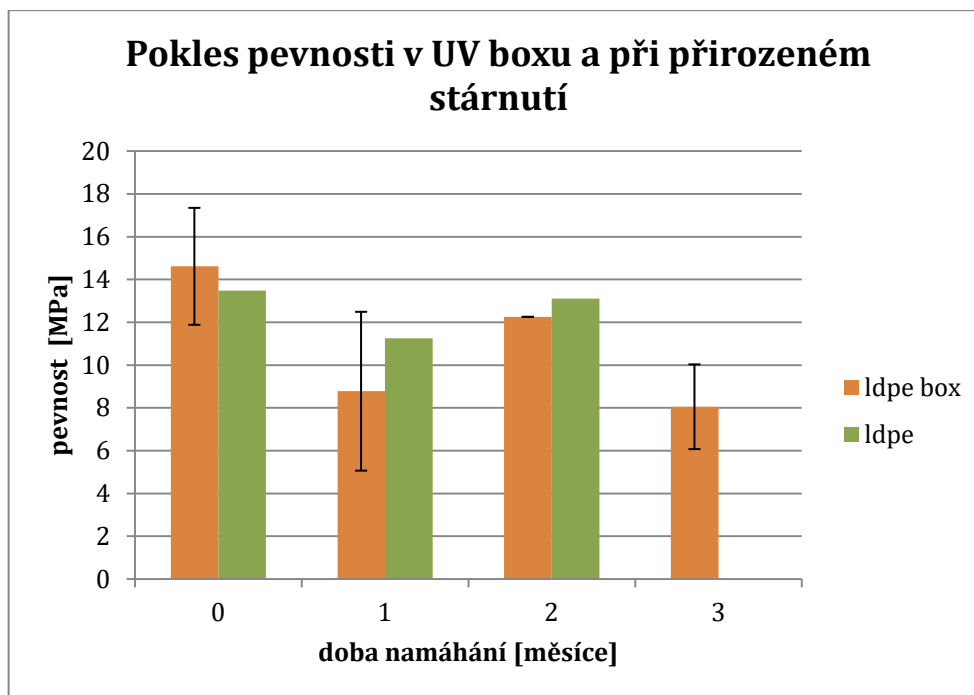
Graf 11: Pokles pevnosti PET folie při umělém a přirozeném stárnutí



Graf 12: Pokles pevnosti PP folie při umělém a přirozeném stárnutí



Graf 13: Pokles pevnosti HDPE folie při umělém a přirozeném stárnutí



Graf 14: Pokles pevnosti LDPE folie při umělém a přirozeném stárnutí

#### Diskuze výsledků:

Výsledky v grafech ukazují podobný trend v poklesu pevnosti u obou expozic. Výraznější degradaci vykazuje simulace v UV boxu pro PET tkaniny (Graf 9 a 10). Zdroj záření je evidentně silnější, než se předpokládalo, nebo byla přeceněna síla venkovního UV záření, nebo spektrální složení UV lampy neodpovídá slunečnímu záření. Přesně odhadnout intenzitu UV pocházející ze slunce je velmi obtížné, neboť ho ovlivňuje mnoho faktorů. Také je zde rozdíl ve způsobu ozařování: reálně probíhá s úhlem dopadu slunečních paprsků na plochu vzorku, zatímco v boxu je úhel konstantní (a maximální = 90°). Vliv může mít také vlhkost ovzduší (zejména u polyesterů). S přihlédnutím k těmto faktům lze předpokládat, že degradace probíhá v obou experimentech podobně, což by dokazovalo, že UV záření má stěžejní degradační vliv v porovnání s dalšími faktory degradace. Taktéž bylo možné pozorovat ztrátu barevného odstínu šedé PET tkaniny, stejně jako u reálné expozice.

Pro PET folii (Graf 11) nelze vyslovit žádné závěry, protože chybí měření v počátečním období reálné expozice (mnoho vzorků bylo nenávratně ztraceno vlivem počasí).

Vzorky PP f. stejně jako u přirozené simulace vykazovaly zhoršení vlastností do doby 3 měsíců. Spolu s HDPE vykazují menší počáteční degradaci v UV boxu, což může být způsobeno vysokou variabilitou materiálu, nebo geometrickým uspořádáním komory (umístěním materiálů blíže k okrajům desky), nebo specifikací UV lampy.

Graf 14 ukazuje, že významná degradační změna se u LDPE folie odehrála až po druhém měsíci, což potvrzuje již dříve zmíněná skutečnost rozpadu LDPE v této době.

### **3. Závěr a zhodnocení**

Cílem této práce bylo získat poznatky v oblasti povětrnostní degradace plastových obalových materiálů se zaměřením na UV záření a vytvořit tak podklad pro další zkoumání tohoto tématu. (Většina dosavadních výzkumů se věnuje zkoumání fotodegradace pouze pomocí umělého stárnutí s použitím veteometrů, protože přirozené stárnutí je velmi komplexní, zdoluhavý a nestabilní proces. Další výzkumy se věnují urychlování fotodegradace pomocí různých katalyzátorů).

Vybrané vzorky byly vystaveny jednak přirozenému, jednak umělému stárnutí v UV boxu. Experiment byl rozdělen do dvou částí: v první fázi byly exponovány folie z PE, PP a PET spolu s tkaninami z PET. Expozice proběhla v období od léta do zimy v Praze spolu s kontrolní sadou vzorků v Jiříčkově.

V druhé fázi již byly aplikovány poznatky z fáze první, tj. navýšil se počet vzorků a zkrátila se doba odběrů. Pro tuto část byly utkány vzorky s Kevlarem a PP v útku dle parametrů, uvedených v 2. části této práce. Expozice proběhla v zimních měsících v areálu TUL. Degradaci umělým stárnutím byly podrobeny vzorky z 1. fáze, neboť zde nebyl takový teplotní rozdíl oproti vzorkům z 2. fáze. Tato část experimentu nesimulovala celé období přirozeného stárnutí, cílem bylo pouze ověření, zdali bude degradace probíhat rozdílně, vyloučí-li se další vlivy povětrnostních podmínek.

U všech vzorků byly měřeny změny mechanických vlastností (pevnost, tažnost, modul pružnosti) na dynamometru a následně i změny vnitřní struktury ATR spektroskopii.

U všech materiálů z 1. fáze došlo ke snížení pevnosti a tažnosti (vyjma PET folie), což je znakem křehnutí plastů. Tento jev pozorují například i výzkumy [42, 43, 44, 45].

PET folie se naopak časem stává pevnější (dochází k síťování) a tažnost po počátečním poklesu roste také, patrně vlivem tepelného srážení.

Mezi vzorky v Jiříčkově a Praze nebyl zaznamenán prakticky žádný rozdíl. Zato bylo možné pozorovat vyšší míru degradace u vzorků umístěných nekrytě před deštěm a větrem, což ukazuje na fakt, že vliv ostatních faktorů povětrnosti nelze zanedbat. Na druhou stranu po zkoušce umělým stárnutím jsou hodnoty za určitých předpokladů dosti podobné vzorkům, které byly namáhány bez výrazného vlivu deště a větru. Nicméně experiment probíhal na základě zjednodušených předpokladů a vzhledem k malému počtu měření nelze jasně stanovit výsledek. Faktem zůstává, že mechanické namáhání (vítr) v průběhu degradace proces rozpadu značně urychlí.

Ve druhé fázi, probíhající v zimním období, byly u prvotních odběrů zaznamenány minimální změny vlastností. Zhruba po týdně bylo možné pozorovat hnědnutí kevlarové tkaniny. Její pevnost a tažnost klesla významně vůči původním hodnotám až po měsíci exponování, což je v rozporu s chováním stejného materiálu v procesu tkaní po třech dnech. Je však nutné si uvědomit, že nízké teploty a menší míra UV záření zřejmě způsobovaly mnohem menší pokles mechanických vlastností, než letní podmínky na tkalcovně, kde byl materiál vystaven teplotě kolem 40°C, nízké vlhkosti a intenzivnějšímu UV záření.

Tkanina s PP své vlastnosti významně nezměnila ani po dvou měsících expozice. Naopak byl zaznamenán malý nárůst pevnosti, a to i na IR spektroskopii. Dodatečná analýza plynovou chromatografií odhalila obsah ftalátů, které se zřejmě vlivem sněhu začaly z tkaniny vymývat, což zapříčinilo dočasné zpevnění materiálu.

V současné době EU schválila omezení a zákaz používání některých jednorázových plastů s termínem platnosti do roku 2021. Například pro nápojové obaly to znamená 77 % cíl zpětného sběru do roku 2025. Otázkou je, zdali toto opatření bude mít efekt, pokud největšími znečišťovateli a producenty nezajištěného plastového odpadu, který proniká do životního prostředí, jsou rozvojové země (Indie, Čína, Afrika, atd.). Podle Greenpeace však vinu nesou velké korporace pocházející ze západních zemí [46].

Mnoho výzkumů se věnuje zkoumání enzymatického odbourávání a biodegradabilním variantám plastů, které by se vlivem působení životního prostředí rychle rozložily a nezůstávaly v krajině. Vážným problémem je ale nedostatečná legislativa, kdy testování (a klasifikace) biodegradability není přesně definováno a vymáháno. Díky tomu mnohé tzv. „biodegradabilní“ materiály se v přírodním prostředí nerozpadají ani po několika letech.

Ve výzkumu [45] prohlašují, že v mořském prostředí PE, PP a PET zdegradují natolik, že jejich mechanická recyklace je neefektivní, a lépe by bylo použít např.



energetické zhodnocení (spalování). I v této práci byl pozorován velmi rychlý rozklad PE a PP, zejména v letních měsících. Pro získání hlubších poznatků by bylo zapotřebí zkrátit intervaly odběrů a získat větší množství měření. Avšak i tak data naznačují, že je degradace značná již během krátké doby.

Samozřejmě způsob recyklace záleží na konkrétním materiálu a typu namáhání, které na něj působilo: obecně pro málo zdergované termoplasty je nejvýhodnější (a nejvýnosnější) mechanická recyklace, tj. rozemletí a následné tepelné zpracování do nových výrobků. Kvalita výrobků se odvíjí od čistoty vstupní suroviny, což komplikuje fakt směsového charakteru plastového odpadu. Pro směsi plastů lze použít tzv. downcycling (mísení více druhů polymerních tavenin a následné vytlačování do forem). Nevýhodou této technologie je snížení kvality, mechanických vlastností a ekonomické výnosnosti. [47, 48] uvádí, že pro výrobky jinak těžko recyklovatelné je výhodné použít tepelnou depolymeraci, tj. rozklad na kapalné a plynné uhlovodíky, které jsou dále využitelné pro vytápění.

## 4. Doporučení

V dalších výzkumech v této oblasti by bylo třeba detailnějšího výzkumu jednotlivých materiálů, a to jak vlivem reálného, tak umělého stárnutí. Dále je nezbytné zajistit větší množství vzorků.

Nové poznatky by mohla přinést Ramanova spektroskopie, která se často používá jako doplňující k IR spektroskopii. Také by bylo možné použít DSC (diferenční skenovací kalorimetrii) pro sledování změn teploty tání a krystalizace.

Pro zlepšení globální plastové situace je zapotřebí zavést striktní legislativu a přinutit velké producenty plastového odpadu, aby nesli zodpovědnost na znečišťování planety a zavedli opatření, která současnou situaci co nejdříve změní.

## 5. Zdroje

- [1] Geyer, R., Jambeck, J. R., Law, K. L., 2017. Production, use, and fate of all plastic ever made. *Sci. Adv.* 3, e1700782 (2017).
- [2] Landon-Lane, M., 2018. Corporate social responsibility in marine plastics debris governance *Mar. Pollut. Bullet.* 127, 310-119.
- [3] Gregory, M. R., Ryan, P. G., 1997. Pelagic Plastics and Other Seaborne Persistent Synthetic Debris: A Review of Southern Hemisphere Perspectives. In: Coe, J., Rogers, D. (Eds.), *Marine Debris*. Springer, New York, pp. 49-66.
- [4] Jambeck, J. R., Geyer, R., Wilcox, C., Siegler, T. R., Perryman, M., Andrady, A., Narayan, R., Law, K. L., 2015. Plastic waste inputs from land into the ocean. *Science* 347. 768-771.
- [5] Lebreton, L. C. M., van der Zwart, J., Damsteeg, J. W., Slat, B., Andrady, A., Reisser, J. 2017. River plastics emission to the world's oceans. *Nat. Commun.* 8, 15611.
- [6] Barnes, D. K. A., Galgani, F., Thompson, R. C., Barlaz, M., 2009. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. *Philosop. Trans. Roy. Soc. Lond. B: Biolog. Sci.* 364, 1985-1998.
- [7] Hahladakis, J. N., Velis, C. A., Weber, R., Lacovidou, E., Purnell, P., 2018. An overview of chemical additives present in plastics: migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *J. Hazard. Mater.* 344, 179-199.
- [8] Andrady, A. L., 2011. Microplastics in the marine environment. *Mar. Pollution Bulletin* 62, 1596-1605.
- [9] Niaounakis, M., 2017b. 3 – Degradation of Plastics in the Marine Environment, *Management of Marine Plastic Debris*. William Andrew Publishing, pp. 127-142.
- [10] Andrady, A. L., 2000. Plastics and their impacts in the marine environment. In: *Proceedings of the International Marine Debris Conference on Derelict Fishing Gear and the Ocean Environment*, Honolulu, Hawaii, 6-11 August 2000.
- [11] Ducháček, V., 2006. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze. ISBN 80-7080-617-6.
- [12] Běhálek, L., *Polymery. Publi.cz* [online]. Copyright © Code Creator, s.r.o. 2006 [cit. 09. 02. 2019]. Dostupné z: <https://publi.cz/books/180/Cover.html>. ISBN 978-80-88058-68-7]

- [13] Militký, J., Liberec 2002. Textilní vlákna klasická a speciální. Technická univerzita v Liberci. ISBN 978-80-7372-844-1
- [14] Pokorná, I., Liberec 2009. Analýza vlastností kevlarových vláken. Bakalářská práce. Fakulta textilní. Technická univerzita v Liberci.
- [15] Habel, J., a kol. 2009. Světlo a osvětlování. Praha: FCC Public. 624 s. ISBN 978-80-86534-21-3]
- [16] Spektrum elektromagnetických vln. *Physics.mff.cuni.cz* [online] Skripta Katedry fyziky povrchů a plazmatu [cit. 26. 01. 2019]. Dostupné z: [www.physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz\\_fyziky\\_pro\\_DS/display.php/optika/1\\_1](http://www.physics.mff.cuni.cz/kfpp/skripta/kurz_fyziky_pro_DS/display.php/optika/1_1)
- [17] Beitzen, R., Lambrecht, K. 1990. Slunce a solária. Pouzar-sport.
- [18] Guillet, J., *Plastics and the Environment*. In: Scott. G. (ed.), 2002. *Degradable polymers*, 2nd Edition, 413-448.
- [19] Krčma, L., 1976. *Degradace textilních vláken a ochrana proti ní*. 1. vyd. Praha: SNTL.
- [20] Egerton, G. S., *JSDC 64*, 1948
- [21] Egerton, G. S. *JSDC 65*, 1949
- [22] *UV Degradation & Stabilization of Polymers & Rubbers*. In: Wypych, G. (ed.), 2nd Edition 2011. *Handbook of UV Degradation and Stabilization*. ISBN 978-1-895198-86-7
- [23] Rabek, J. F., 1996. *Photodegradation of polymers*. ISBN-13:978-3-642-80092-4.
- [24] Košková, *Textilní kompozity, Přednášky TUL Liberec*, 1989
- [25] Pospíšil, J., Pilař, J. and Nešpůrek, S. (2007), *Exploitation of the complex chemistry of hindered amine stabilizers in effective plastics stabilization*. *J Vinyl Addit Technol*, 13: 119-132.
- [26] *Manuál přístroje Atlas UVCON*
- [27] Militký, J., 2007. *Technické textilie*. ISBN 978-80-7083-746-170-1.
- [28] Opekar, F., Jelínek, I., Rychlovský, P., Plzák Z., 2003. *Základní analytická chemie: pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 201 s. ISBN 80-246-0553-8.
- [29] Klouda, P., Maršolek, P., Merta K., Čermáková, Z., 2003. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003, 132 s. ISBN 80-863-6907-2.

- [30] Stuart, B., George W. O., MCINTYRE, P. S., 1996. Modern infrared spectroscopy: Analytical Chemistry by Opening Learning. Chichester: John Willey, 180 s. ISBN 04-719-5917-0.
- [31] Otyepková, E., Kvítek, L., Otyepka, M., Panáček, A. Cvičení z vybraných fyzikálně-chemických metod: Infračervená spektroskopie. Univerzita Palackého v Olomouci: Katedra fyzikální chemie [online]. 2004 [cit. 27. 03. 2019]. Dostupné z: [http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir\\_teorie.htm](http://fch.upol.cz/skripta/zfcm/ir/ir_teorie.htm)
- [32] Světlík, J. 2006. Molekulová spektroskopie a optické metody. 1. vyd. Bratislava: Vydavateľstvo UK, 81 s. ISBN 80-223-2173-7
- [33] Grellemann W., Seidler S., 2013. Polymer testing. 2nd Edition, Hanser Publications. eBook ISBN: 9781569905494
- [34] Hajzler, J. Tvorba databáze FT-IR spekter heterogenních systémů. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2014. 65 s. Vedoucí bakalářské práce Ing. Tomáš Opravil, Ph.D.
- [35] Infračervená spektrometrie. Skripta ZCU. *Ttp.zcu.cz* [online]. [cit. 26. 01. 2019] Dostupné z: [https://ttp.zcu.cz/files/projects/frvs-3892007/skripta\\_kap3\\_irspektrometrie.pdf](https://ttp.zcu.cz/files/projects/frvs-3892007/skripta_kap3_irspektrometrie.pdf)
- [36] Prohlížeč mapových výstupů ČHMÚ. *Portal.chmi.cz* [online]. Dostupné z: [http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/poboc/OS/OMK/mapy/prohlizec.html?map=RGL\\_B\\_D](http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/poboc/OS/OMK/mapy/prohlizec.html?map=RGL_B_D).
- [37] WeatherOnline archiv počasí. *Weatheronline.cz* [online]. Dostupné z: <https://www.weatheronline.cz/weather/maps/city?LANG=cz&WMO=11603&ART=SON&CONT=czcz&R=0&LEVEL=150&REGION=0001&LAND=CZ&NOREGION=1&MOD=&TMX=&TMN=&SON=&PRE=&MONAT=&OFFS=&SORT=>
- [38] Slunce. *Cez.cz* [online]. [cit. 9. 4. 2019]. Dostupné z: <https://www.cez.cz/cs/vyroba-elektriny/obnovitelne-zdroje/slunce.html>
- [39] Testometric M350-5CT. *Ft.tu.cz* [online]. [vid. 22. 02. 2019]. Dostupné z: <http://www.ft.tul.cz/katedry/katedra-technologie%C3%AD-a-struktur-laboratore/testometric-m350-5ct>
- [40] Thermo Fisher Scientific. *Thermofisher.com* [online]. [vid. 15. 3. 2019]. Dostupné z: <https://www.thermofisher.com/cz/en/home.html>
- [41] Infrared spectroscopy. *Wikipedia.org*. [online]. [cit. 26. 01. 2019]. Dostupné z: [https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared\\_spectroscopy](https://en.wikipedia.org/wiki/Infrared_spectroscopy)

- [42] Aslanzadeh, S., & Haghghat Kish, M. (2010). Photo-oxidation of polypropylene fibers exposed to short wavelength UV radiations. *Fibers and Polymers*, 11(5), 710-718.
- [43] Karami, Z., Youssefi, M. and Borhani, S. 2013. The Effects of UV Irradiation Exposure on the Structure and Properties of Polypropylene/ZnO Nanocomposite Fibers. In: *Fibers and Polymers 2013*, Vol. 14, No.10, 1627-1634 1627.
- [44] La Mantia, F. P., & Tzankova Dintcheva, N. 2003. Photooxidation and stabilization of photooxidized polyethylene and of its monopolymer blends. *Journal of Applied Polymer Science*, 91(4), 2244–2255.
- [45] Iñiguez, M.E., Conesa, J. A., Fullana, A. 2018. Recyclability of four types of plastics exposed to UV irradiation in a marine environment. In: *Waste management 2018*, Vol. 79, 339-345.
- [46] Plast je past [online] [cit. 09. 04. 2019] Dostupné z: [https://www.plastjepast.cz/o-kampani/?utm\\_source=internal#038;utm\\_medium=planet4&#038;utm\\_campaign=18PLA10&#038;utm\\_content=act](https://www.plastjepast.cz/o-kampani/?utm_source=internal#038;utm_medium=planet4&#038;utm_campaign=18PLA10&#038;utm_content=act)
- [47] Wołosiewicz-Głąb , M., Pięta, P., Sas, S., Grabowski, Ł. Plastic waste depolymerization as a source of energetic heating oils. In: *Energy and Fuels 2016*, E3S Web of Conferences 14, 02044 (2017).
- [48] Odolnost plastů vůči degradaci a stárnutí – recyklace. Studijní podklady KMT TUL [online] [cit. 1. 4. 2019] Dostupné z: [http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady\\_kmt\\_magistri/NEkM/NeM%20Kro/Odolnost%20plastu%20vuci%20starnuti%20a%20degradaci%20recyklace.ppt](http://www.kmt.tul.cz/edu/podklady_kmt_magistri/NEkM/NeM%20Kro/Odolnost%20plastu%20vuci%20starnuti%20a%20degradaci%20recyklace.ppt)

## **Seznam příloh**

Příloha 1: Mechanické vlastnosti přízí použitých pro tkaní

Příloha 2: Tahové křivky přízí, folií a tkanin použitých v experimentu

Příloha 3: Výsledky měření mechanických vlastností z 1. fáze

Příloha 4: Moduly pružnosti pro materiály z 1. fáze

Příloha 5: Výsledky měření mechanických vlastností z 2. fáze

Příloha 6: Statistické vyhodnocení mechanických vlastností z 2. fáze

Příloha 7: Modul pružnosti E tkanin s Kevlarem a PP v útku

Příloha 8: Parametry plynové chromatografie provedené pro PP přízi

Příloha 9: Výsledky měření mechanických vlastností po expozici materiálů v UV boxu

Příloha 10: Statistické vyhodnocení mechanických vlastností po expozici materiálů v UV boxu

## Příloha 1

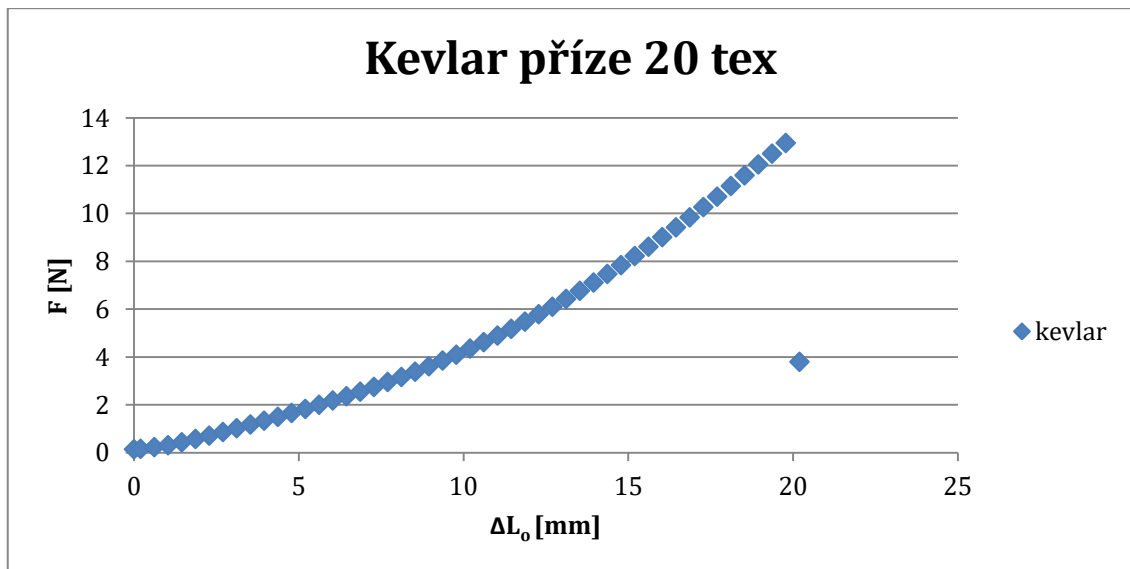
Mechanické vlastnosti přízí použitých pro tkaní

Tab. 9: Naměřené vlastnosti přízí použitých pro tkaní vzorků

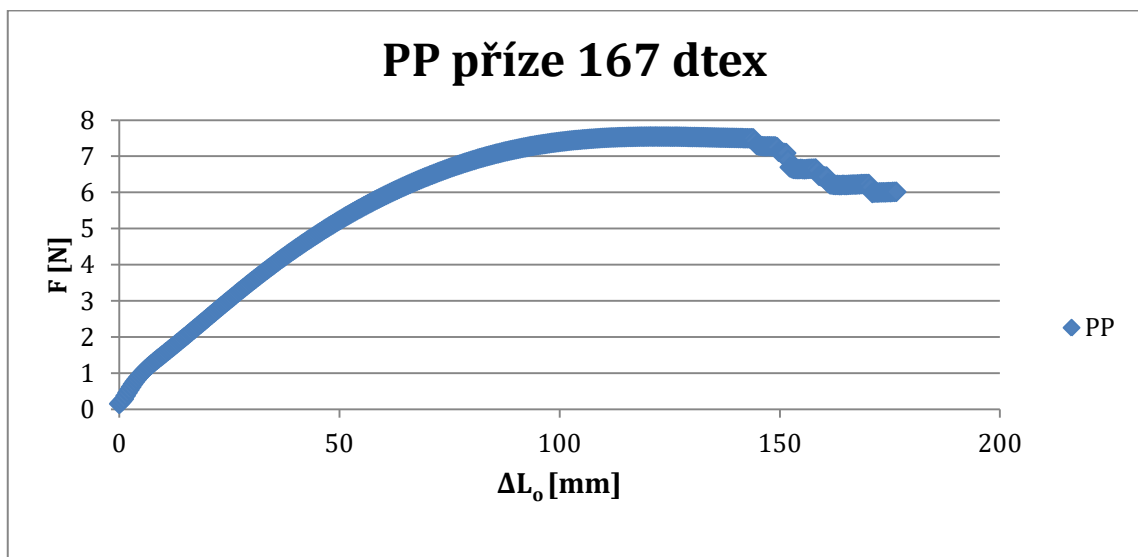
Příze	F [N]	$\Delta L_o$ [mm]	$\epsilon$ [%]	modul E [Gpa]	$\sigma_m$ [cN/dtex]	$\sigma_m$ [MPa]
Kevlar	11,29	18,64	3,73	13,98	5,65	818,41
PP	7,52	116,98	23,40	2,99	4,50	408,42
PES	2,89	158,54	31,71	0,65	3,85	52,31

## Příloha 2

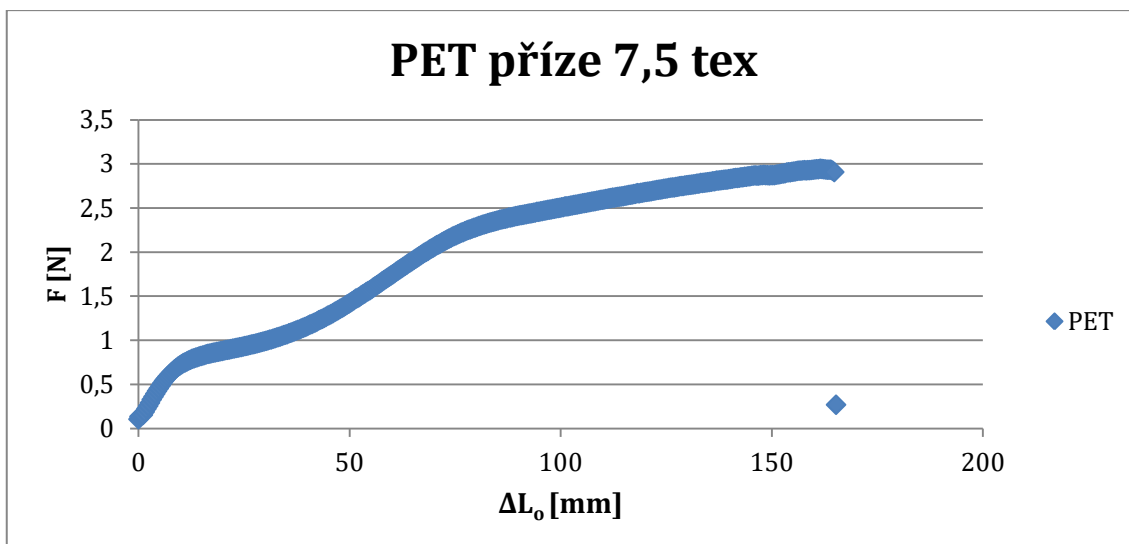
Tahové křivky přízí, folií a tkanin použitých v experimentu



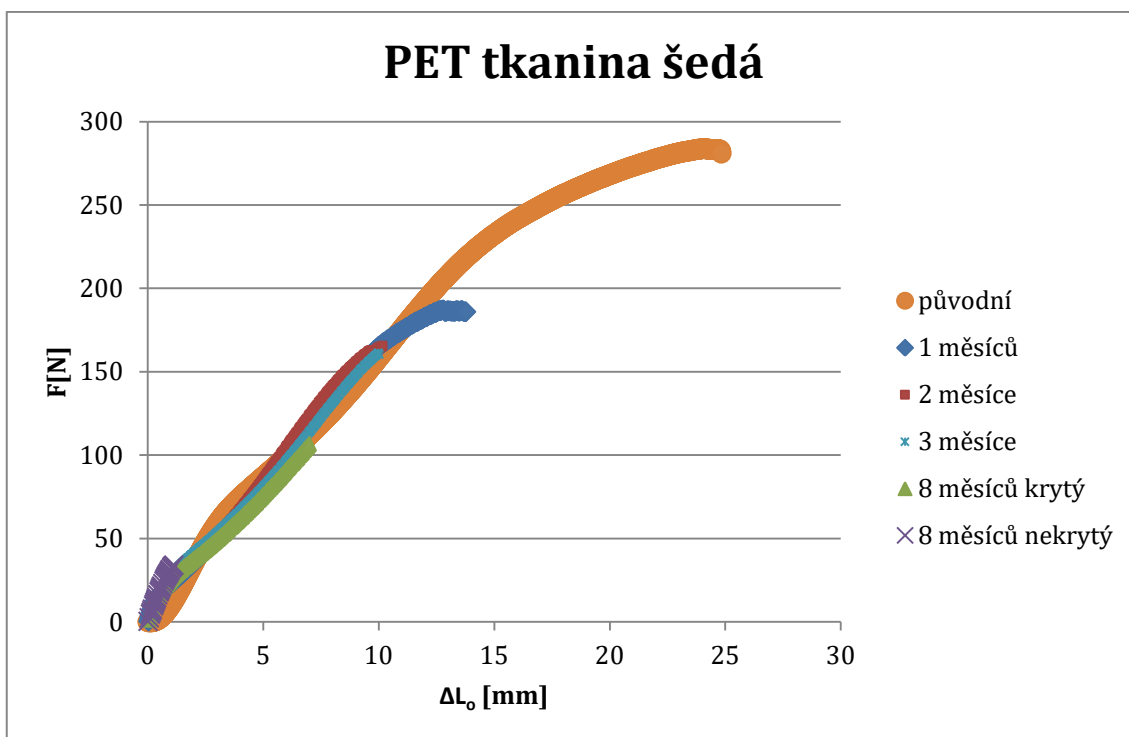
Graf 15: Tahová křivka kevlarové příze



Graf 16: Tahová křivka polypropylenové příze

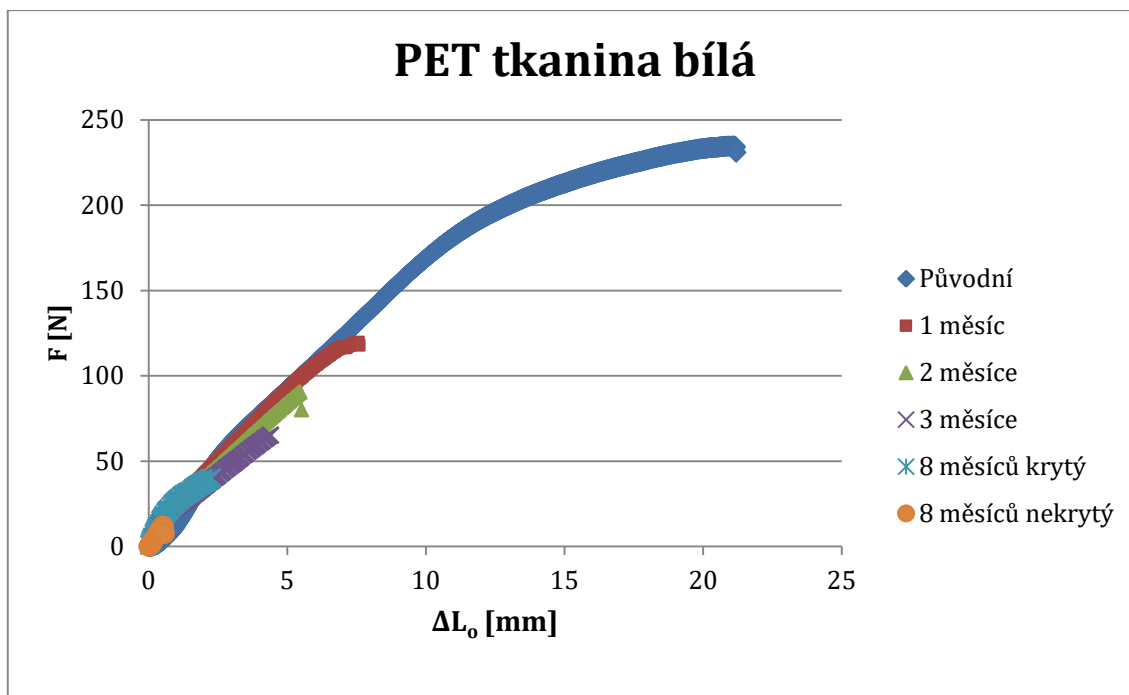


Graf 17: Tahová křivka PET příze

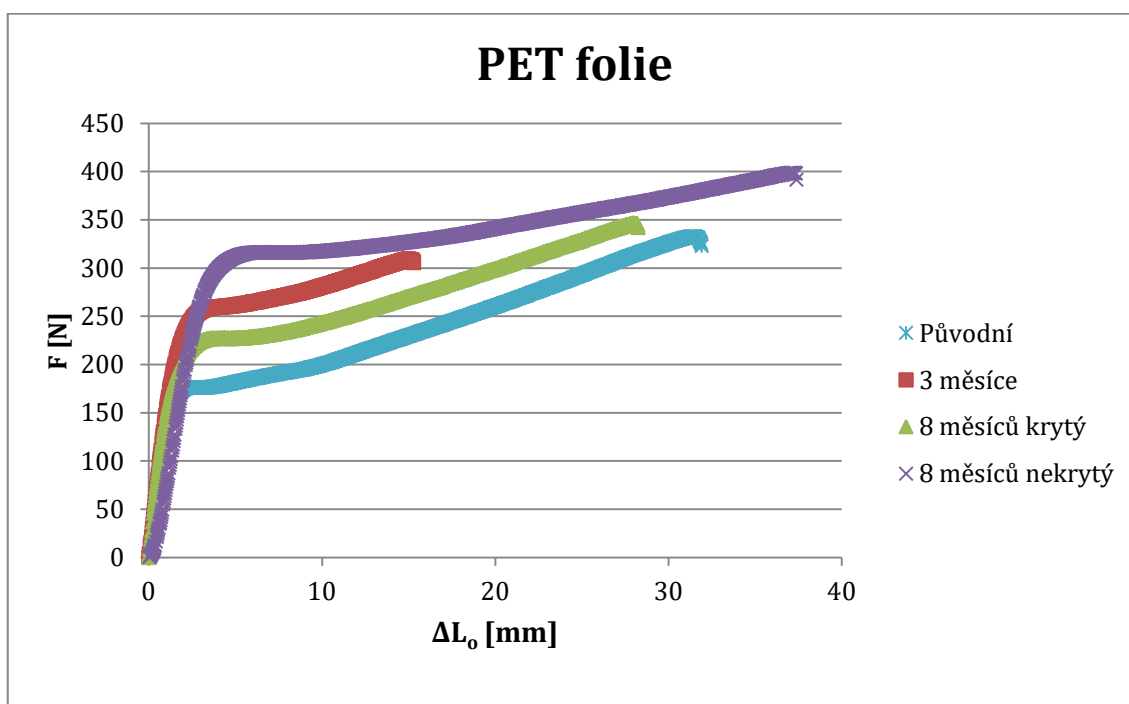


Graf 18: Tahová křivka PET tk. š.

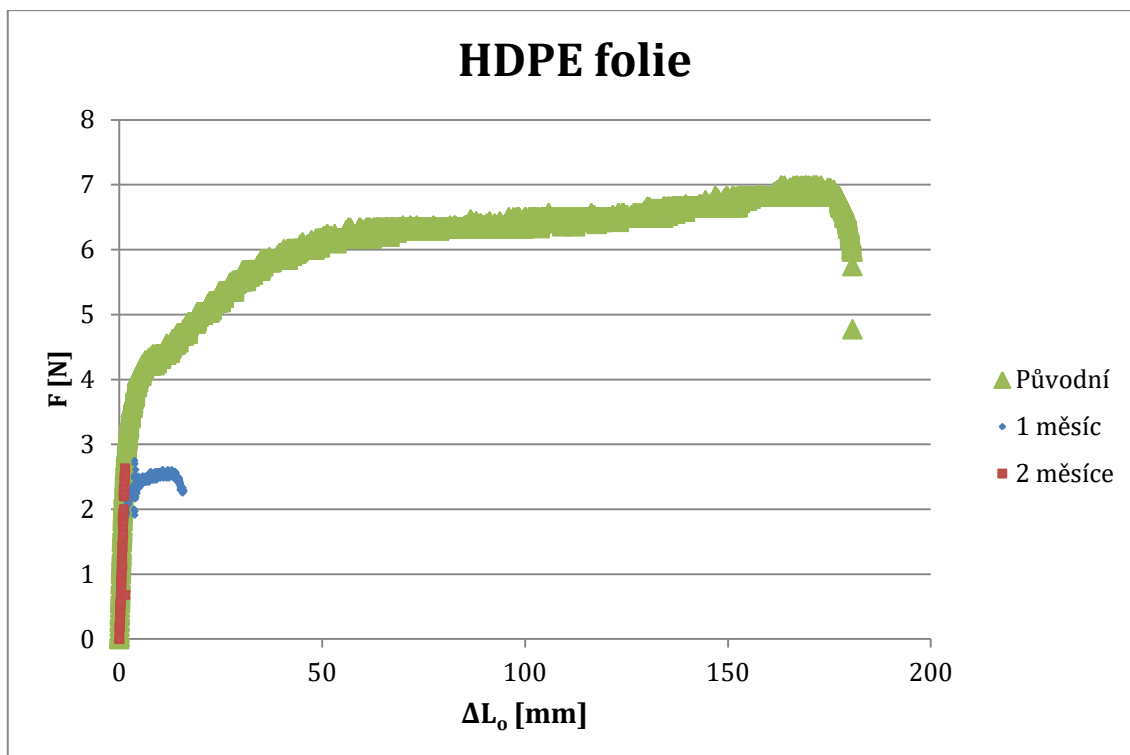




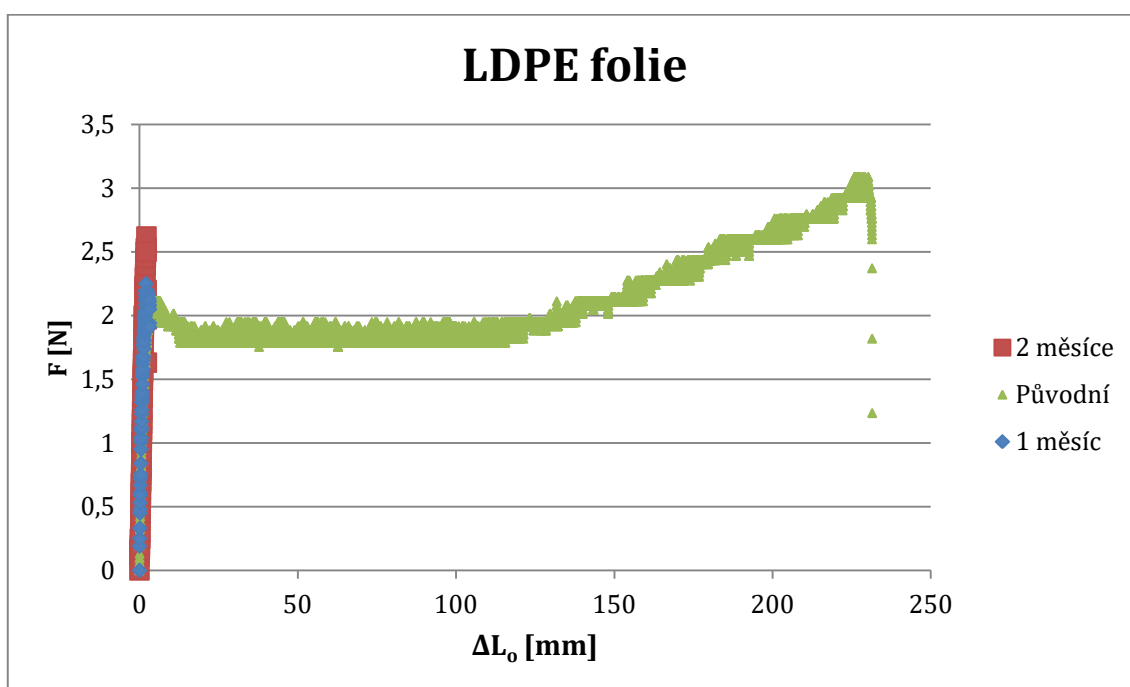
Graf 19: Tahová křivka PET tk. b.



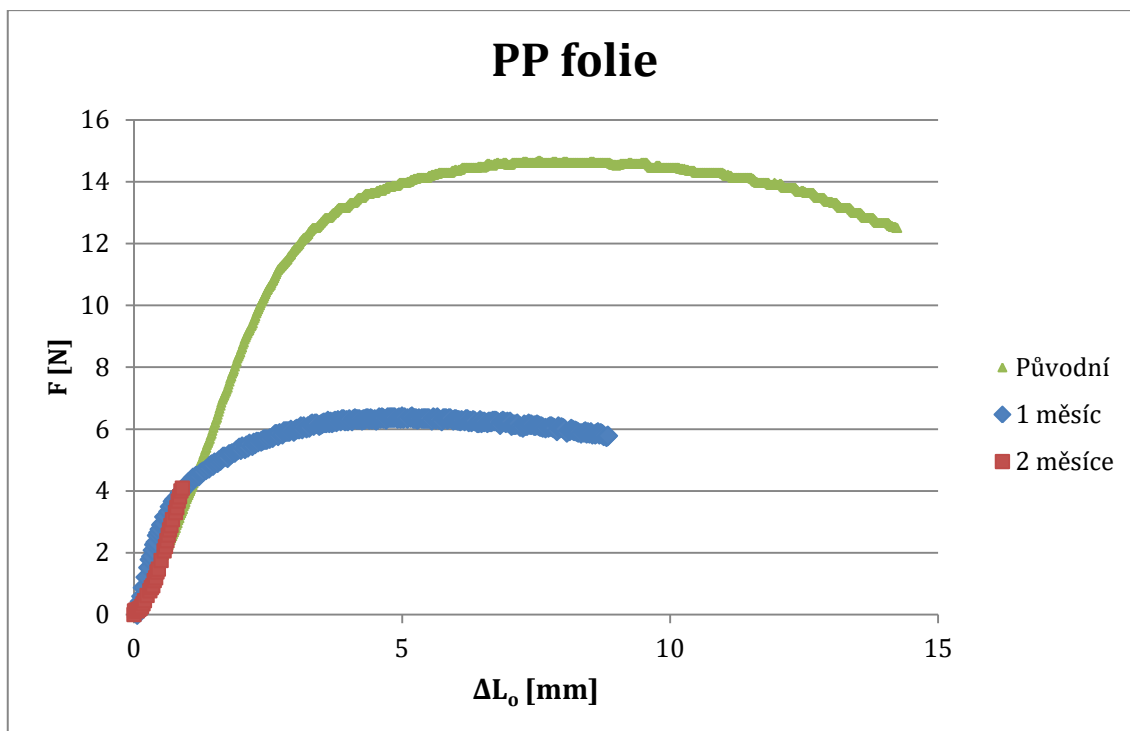
Graf 20: Tahová křivka PET folie



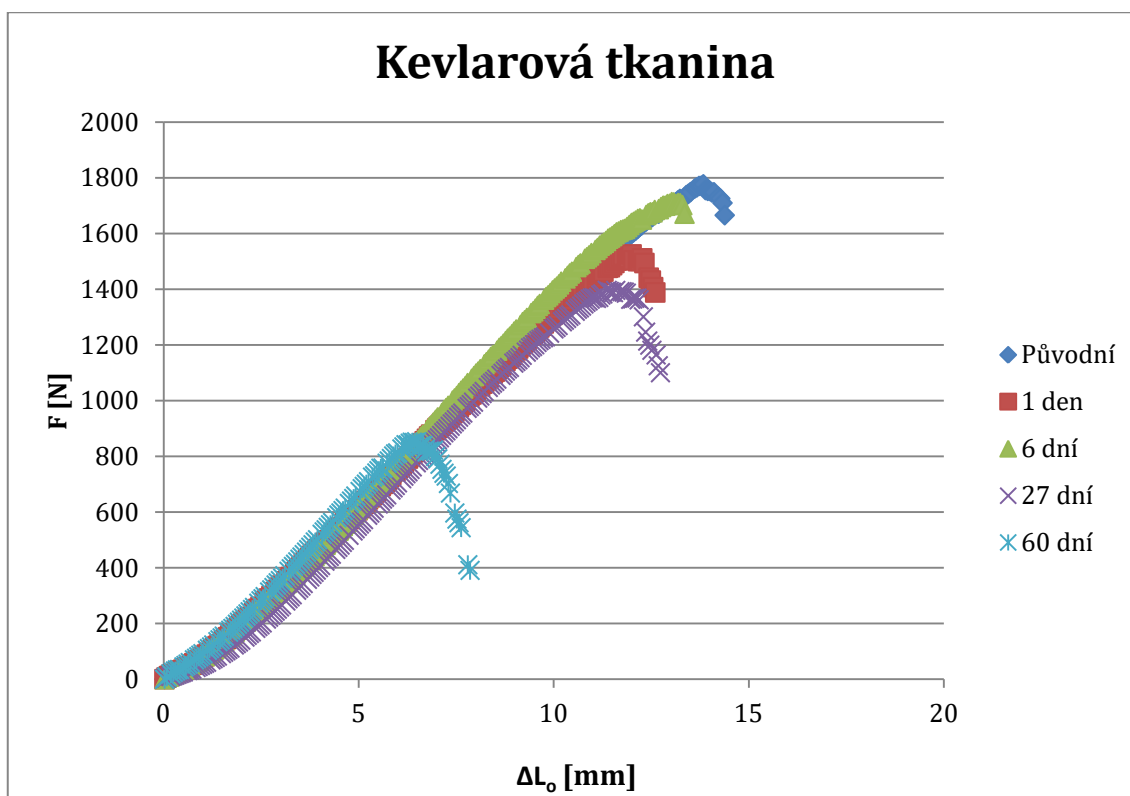
Graf 21: Tahová křivka HDPE folie



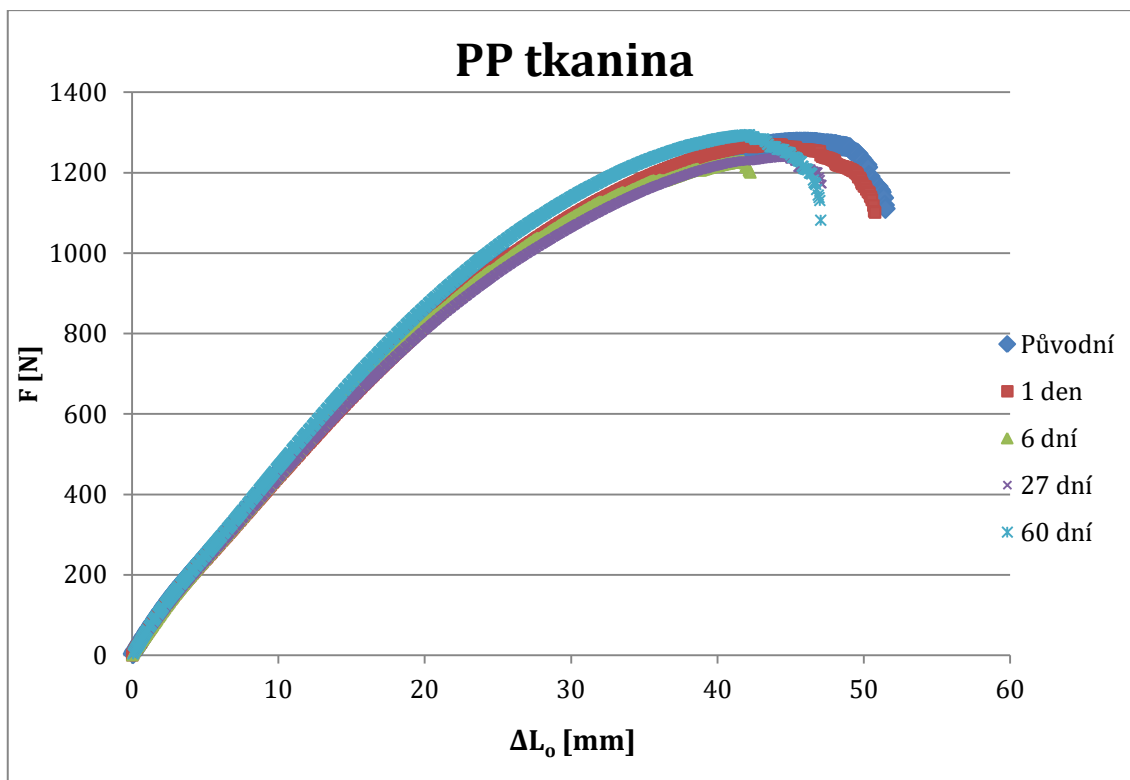
Graf 22: Tahová křivka LDPE folie



Graf 23: Tahová křivka PP folie



Graf 24: Tahová křivka kevlarové tkaniny



Graf 25: Tahová křivka PP tkaniny

### Příloha 3

Výsledky měření mechanických vlastností z 1. fáze

Tab. 10: PET šedý (tkanina), plocha řezu = 2 mm<sup>2</sup>

PET tk. š.	F [N]	$\Delta L_0$ [mm]	$\sigma_m$ [MPa]	pokles pevnosti [%]	$\varepsilon$ [%]	modul E [MPa]
0	281,24	24,49	140,62	0,00	40,82	603,98
1	187,10	12,80	93,55	33,47	6,40	993,70
2	165,61	10,17	82,81	41,11	5,08	949,50
3	166,96	10,25	83,48	40,64	5,13	837,30
8	106,74	7,00	53,37	62,05	3,50	905,70
nekrytý	34,01	1,13	17,01	87,91	0,57	907,40

Tab. 11: PET bílý (tkanina), plocha řezu = 1,8 mm<sup>2</sup>

PET tk. b.	F [N]	$\Delta L_0$ [mm]	$\sigma_m$ [MPa]	pokles pevnosti [%]	$\varepsilon$ [%]	modul E [MPa]
0	235,97	21,59	131,09	0,00	35,98	633,06
1	119,81	7,57	66,56	49,23	3,78	1513,60
2	90,61	5,46	50,34	61,60	2,73	1012,30
3	69,77	4,46	38,76	70,43	2,23	981,90
8	40,00	2,26	22,22	83,05	1,13	1036,60
nekrytý	11,94	0,51	6,63	94,94	0,26	739,70

Tab. 12: PP folie, plocha řezu = 0,8 mm<sup>2</sup>

PP f.	F [N]	$\Delta L_o$ [mm]	$\sigma_m$ [MPa]	pokles pevnosti [%]	$\varepsilon$ [%]	modul E [MPa]
0	14,06	6,97	17,57	0,00	11,62	398,76
1	6,40	5,00	8,00	54,48	2,50	387,20
2	4,09	0,90	5,11	70,91	0,45	339,70
3						
8						

Tab. 13: HDPE folie, plocha řezu = 0,4 mm<sup>2</sup>

HDPE f.	F [N]	$\Delta L_o$ [mm]	$\sigma_m$ [MPa]	pokles pevnosti [%]	$\varepsilon$ [%]	modul E [MPa]
0	7,00	143,66	17,49	0,00	239,43	259,94
1	2,75	3,80	6,88	60,70	1,90	162,83
2	2,63	1,46	6,58	62,42	0,73	271,10
3						
8						

Tab. 14: LDPE folie plocha řezu = 0,2 mm<sup>2</sup>

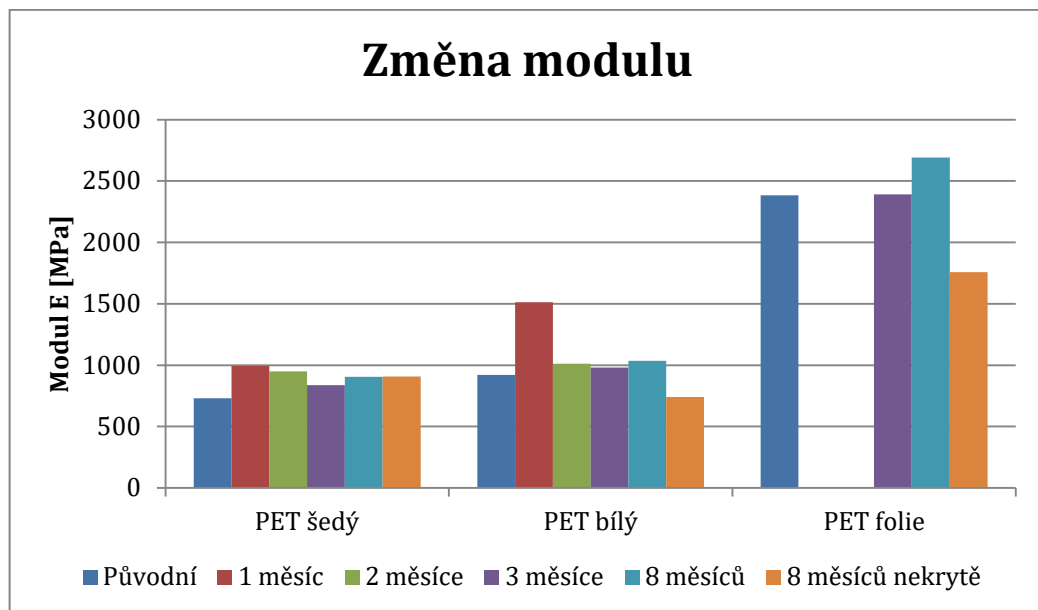
LDPE f.	F [N]	$\Delta L_o$ [mm]	$\sigma_m$ [MPa]	pokles pevnosti [%]	$\varepsilon$ [%]	modul E [MPa]
0	2,70	109,49	13,48	0,00	209,40	257,04
1	2,25	2,07	11,25	23,01	1,04	326,20
2	2,62	2,22	13,10	10,35	1,11	353,60
3						
8						

Tab. 15: PET folie, plocha řezu = 3 mm<sup>2</sup>

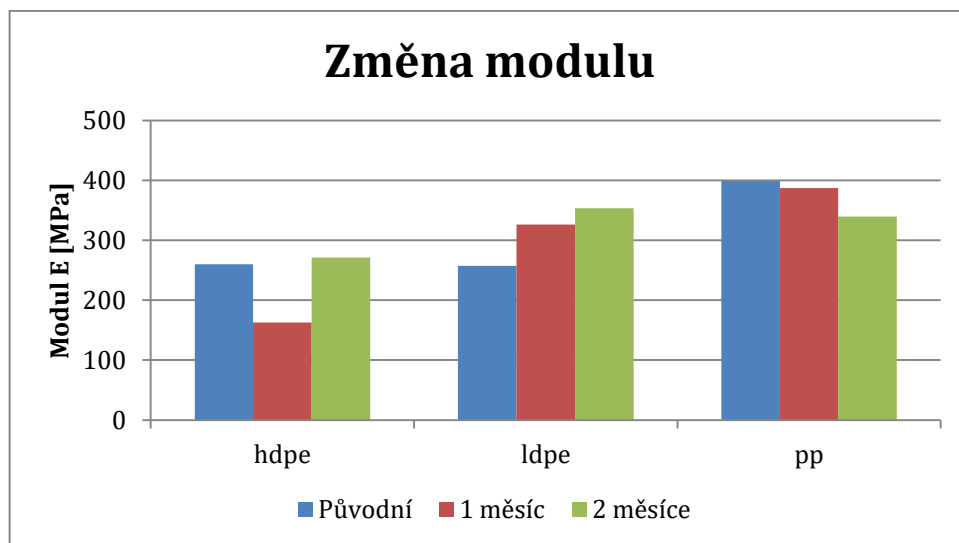
PET f.	F [N]	$\Delta L_o$ [mm]	$\sigma_m$ [MPa]	pokles pevnosti [%]	$\varepsilon$ [%]	modul E [MPa]
0	315,09	26,06	105,03	0,00	43,43	2384,39
1						
2						
3	309,42	14,98	103,14	1,80	24,97	2391,10
8	346,60	27,98	115,53	-10,00	46,63	2692,10
nekrytý	398,73	37,09	132,91	-26,54	61,81	1758,30

## Příloha 4

Moduly pružnosti pro materiály z 1. fáze



Graf 26: Změna počátečního modulu pružnosti polyesterů v čase



Graf 27: Změna počátečního modulu pružnosti HDPE f., LDPE f. a PP f. v čase

## Příloha 5

Výsledky měření mechanických vlastností z 2. fáze

Tab. 16: Tkanina s Kevlarem, plocha řezu = 21 mm<sup>2</sup>

Kevlar	F [N]	$\Delta L_o$ [mm]	$\sigma_m$ [MPa]	pokles pevnosti [%]	$\varepsilon$ [%]	modul E [Mpa]
0	1776,08	14,51	84,58	0,00	7,26	1269,18
1	1573,15	12,66	74,91	11,43	6,33	1247,43
6	1710,45	13,27	81,45	3,70	6,64	1331,41
27	1451,50	12,41	69,12	18,28	6,21	1202,01
60	879,59	7,23	41,89	50,48	3,62	1289,45

Tab. 17: Tkanina s PP, plocha řezu = 16,5 mm<sup>2</sup>

PP tk.	F [N]	$\Delta L_o$ [mm]	$\sigma_m$ [MPa]	pokles pevnosti [%]	$\varepsilon$ [%]	modul E [Mpa]
0	1282,00	45,76	77,70	0,00	22,88	519,29
1	1267,80	45,41	76,84	1,11	22,71	505,94
6	1249,88	44,85	75,75	2,51	22,42	518,66
27	1236,76	42,71	74,96	3,53	21,35	511,66
60	1294,25	44,38	78,44	-0,96	22,19	536,96

## Příloha 6

Statistické vyhodnocení mechanických vlastností z 2. fáze

Tab. 18: Statisticky vypočtené hodnoty pro Kevlar

Kevlar původní	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	Xd	Xh	confidence
síla [N]	1776,08	47,77	2,69	1737,86	1814,30	38,22
prodloužení [mm]	14,51	0,56	3,88	14,06	14,96	0,45
tažnost [%]	7,26	0,28	3,88	7,03	7,48	0,23
pevnost [MPa]	84,57	2,28	2,69	82,75	86,40	1,82
modul E [Mpa]	1224,31	73,58	6,01	1159,81	1288,81	64,50
1 den	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	Xd	Xh	confidence
síla [N]	1573,15	107,94	6,86	1467,37	1678,93	105,78
prodloužení [mm]	12,66	0,45	3,57	12,22	13,11	0,44
tažnost [%]	6,33	0,23	3,57	6,11	6,55	0,22
pevnost [MPa]	74,91	5,14	6,86	69,87	79,95	5,04
modul E [Mpa]	1301,38	63,00	4,84	1239,64	1361,12	61,74
6 dní	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	Xd	Xh	confidence
síla [N]	1710,45	110,95	6,49	1601,72	1819,18	108,73
prodloužení [mm]	13,27	1,25	9,45	12,04	14,50	1,23
tažnost [%]	6,64	0,63	9,45	6,02	7,25	0,61
pevnost [MPa]	81,45	5,28	6,49	76,27	86,63	5,18
modul E [Mpa]	1298,25	55,89	4,30	1243,48	1353,02	54,77
27 dní	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	Xd	Xh	confidence
síla [N]	1451,50	205,79	14,18	1271,12	1631,88	180,38
prodloužení [mm]	12,41	1,68	13,54	10,94	13,88	1,47
tažnost [%]	6,21	0,84	13,54	5,47	6,94	0,74
pevnost [MPa]	69,12	9,80	14,18	60,53	77,71	8,59
modul E [Mpa]	1158,04	70,81	6,11	1095,97	1220,11	62,07
60 dní	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	Xd	Xh	confidence
síla [N]	879,59	118,17	13,43	785,03	974,14	94,55
prodloužení [mm]	7,23	0,98	13,59	6,45	8,02	0,79
tažnost [%]	3,62	0,49	13,59	3,22	4,01	0,39
pevnost [MPa]	41,89	5,63	13,43	37,38	46,39	4,50
modul E [Mpa]	1194,23	62,89	5,27	1143,90	1244,56	50,33

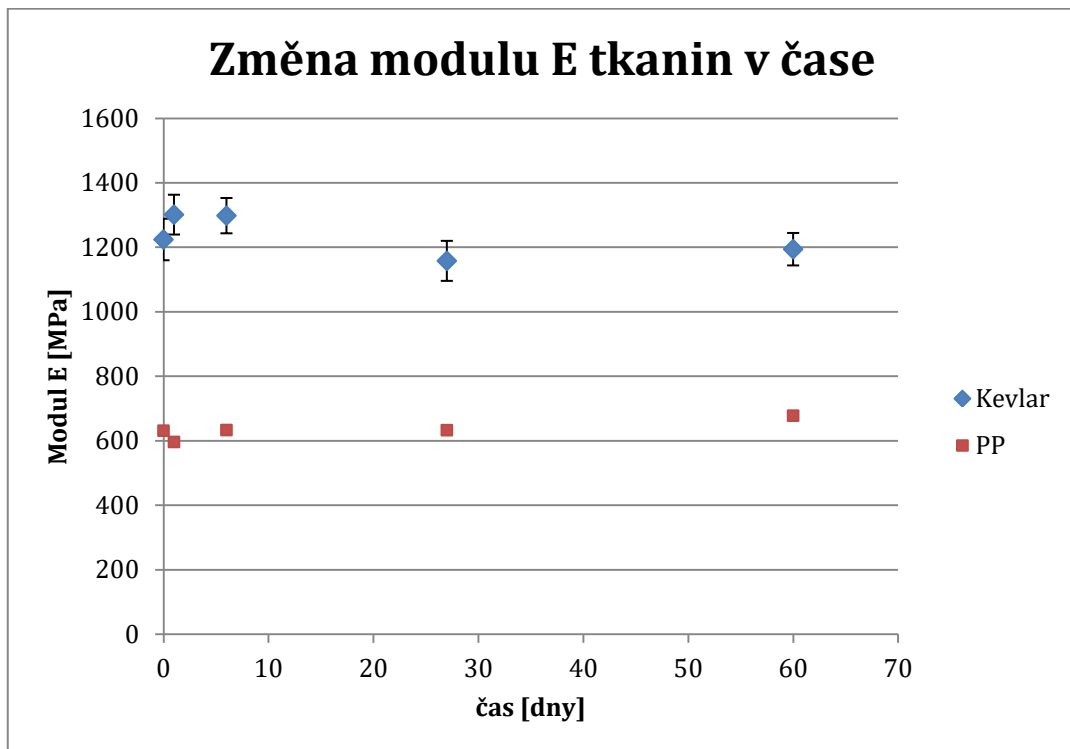


Tab. 19: Statisticky vypočtené hodnoty pro PP

PP původní	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	Xd	Xh	confidence
síla [N]	1282,00	29,56	2,31	1258,35	1305,65	23,65
prodloužení [mm]	45,76	2,04	4,46	44,13	47,39	1,63
tažnost [%]	22,88	1,02	4,46	22,06	23,70	0,82
pevnost [MPa]	77,70	1,79	2,31	76,26	79,13	1,43
modul E [Mpa]	631,42	29,01	4,59	605,99	656,85	25,43
1 den	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	Xd	Xh	confidence
síla [N]	1267,80	18,98	1,50	1251,17	1284,43	16,63
prodloužení [mm]	45,41	1,17	2,57	44,39	46,44	1,02
tažnost [%]	22,71	0,58	2,57	22,19	23,22	0,51
pevnost [MPa]	76,84	1,33	1,73	75,67	78,00	1,16
modul E [Mpa]	596,45	19,12	3,21	579,69	613,21	16,76
6 dní	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	Xd	Xh	confidence
síla [N]	1249,88	43,23	3,46	1211,98	1287,78	37,90
prodloužení [mm]	44,85	2,15	4,79	42,97	46,73	1,88
tažnost [%]	22,42	1,07	4,79	21,48	23,37	0,94
pevnost [MPa]	75,75	2,87	3,79	73,24	78,26	2,51
modul E [Mpa]	633,49	13,94	2,20	621,27	645,71	12,22
27 dní	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	Xd	Xh	confidence
síla [N]	1236,76	60,05	4,86	1184,13	1289,39	52,63
prodloužení [mm]	42,71	4,78	11,18	38,52	46,89	4,19
tažnost [%]	21,35	2,39	11,18	19,26	23,45	2,09
pevnost [MPa]	74,96	3,66	4,89	71,74	78,17	3,21
modul E [Mpa]	633,06	14,89	2,35	620,01	646,11	13,05
60 dní	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	Xd	Xh	confidence
síla [N]	1294,25	28,63	2,21	1271,34	1317,16	22,91
prodloužení [mm]	44,38	1,53	3,45	43,15	45,61	1,23
tažnost [%]	22,19	0,77	3,45	21,58	22,80	0,61
pevnost [MPa]	78,44	1,73	2,21	77,05	79,83	1,39
modul E [Mpa]	677,97	28,50	4,20	655,17	700,77	22,80

## Příloha 7

Modul pružnosti E tkanin s Kevlarem a PP v útku



Graf 28: Změna počátečního modulu pružnosti tkanin v čase

## Příloha 8

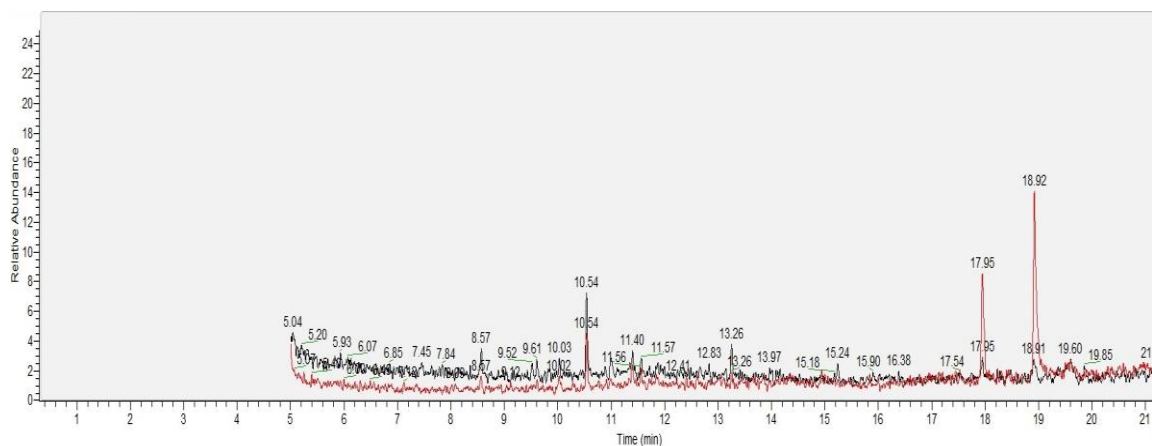
Parametry plynové chromatografie provedené pro PP přízi

- Použitý přístroj: Thermo Trace 1310 s hmotnostním spektrometrem TSQ 8000 Triple quadrupole MS
- Kolona: DB-5MS, délka: 30 m, průměr: 0,25 mm, tloušťka filmu: 0,25  $\mu\text{m}$
- Extrakt: připraven v tetrahydrofuranu
- Dávkování extraktu: 1,0  $\mu\text{l}$
- Parametry měřící metody:
- Teplota iontového zdroje: 200  $^{\circ}\text{C}$
- Teplota transfer line: 250  $^{\circ}\text{C}$
- Teplota v nástřiku: 250  $^{\circ}\text{C}$
- Průtok nosného plynu (helium): 1  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$

Teplotní režim:

Počáteční teplota 100  $^{\circ}\text{C}$ , poté teplotní gradient 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  do teploty 300  $^{\circ}\text{C}$ , která byla ustálena po dobu 12 minut.

Přítomnost změkčovadel byla identifikována v čase 17,95 minut (dibutyl ftalát) a v čase 18,92 minut (diisooktyl ftalát).



Obr. 33: Spektrum plynové chromatografie PP extraktu

## Příloha 9

Výsledky měření mechanických vlastností po expozici materiálů v UV boxu

Tab. 20: PET tkanina šedá

osvit [hod]	F [N]	$\Delta L_o$ [mm]	$\epsilon$ [%]	E [Mpa]	$\sigma_m$ [MPa]
0	281,24	24,49	40,82	603,98	140,62
31,40	110,71	6,43	10,71	1310,54	55,35
54,40	92,93	5,52	9,2	1213,51	46,47
74,80	54,99	4,16	6,94	1288,90	27,49

Tab. 21: PET tkanina bílá

osvit [hod]	F [N]	$\Delta L_o$ [mm]	$\epsilon$ [%]	E [Mpa]	$\sigma_m$ [MPa]
0	235,97	21,59	35,98	633,06	131,09
31,40	78,14	4,20	7,00	1297,07	43,41
54,40	58,93	3,20	5,34	1382,85	32,74
74,80	33,74	1,15	1,91	1240,6	18,74

Tab. 22: PET folie

osvit [hod]	F [N]	$\Delta L_o$ [mm]	$\epsilon$ [%]	E [Mpa]	$\sigma_m$ [MPa]
0	315,09	26,06	43,43	2384,39	105,03
31,40	367,01	27,52	45,87	2672,76	122,34
54,40	303,16	28,47	47,45	2561,80	101,05
74,80	228,12	26,61	44,36	2615,62	76,04

Tab. 23.: PP folie

osvit [hod]	F [N]	$\Delta L_o$ [mm]	$\epsilon$ [%]	E [Mpa]	$\sigma_m$ [MPa]
0	14,06	6,97	11,62	398,76	17,57
31,40	9,61	161,47	269,12	302,36	12,01
54,40	0,91	1,30	2,17		1,14

Tab. 24: HDPE folie

osvit [hod]	F [N]	$\Delta L_o$ [mm]	$\epsilon$ [%]	E [Mpa]	$\sigma_m$ [MPa]
0	7,00	143,66	239,43	259,94	17,49
31,40	3,46	200,29	333,82	253,45	8,64
54,40	2,89	7,46	12,43	338,87	7,23
74,80	2,45	2,01	3,35	6,13	6,13

Tab. 25: LDPE folie

osvit [hod]	F [N]	$\Delta L_o$ [mm]	$\epsilon$ [%]	E [Mpa]	$\sigma_m$ [MPa]
0	2,92	121,04	201,73	257,04	14,61
31,40	1,76	3,40	5,66	421,47	8,78
54,40	2,45	7,89	13,14		12,25
74,80	1,61	1,16	1,93		8,05

## Příloha 10

Statistické vyhodnocení mechanických vlastností po expozici materiálů v UV boxu

Tab. 26: Hodnoty pro PET tk. š.

PET tk.š.	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	281,24	2,69	0,96	2,64	278,60	283,87
prodloužení $\Delta l$ [mm]	24,49	0,34	1,38	0,33	24,16	24,83
tažnost $\epsilon$ [%]	40,82	0,67	1,64	0,66	40,16	41,48
pevnost P [MPa]	140,62	1,34	0,96	1,32	139,30	141,94
modul E [MPa]	603,98	19,82	3,28	27,46	576,52	631,44
1 měsíc	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	110,71	7,53	6,80	10,44	100,27	121,14
prodloužení $\Delta l$ [mm]	6,43	0,17	2,66	0,24	6,19	6,67
tažnost $\epsilon$ [%]	10,71	0,28	2,66	0,39	10,32	11,11
pevnost P [MPa]	55,35	3,77	6,80	5,22	50,13	60,57
modul E [MPa]	1310,54	143,97	10,99	199,52	1111,01	1510,06
2 měsíce	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	92,93	14,14	15,22	19,60	73,33	112,53
prodloužení $\Delta l$ [mm]	5,52	0,53	9,63	0,74	4,78	6,26
tažnost $\epsilon$ [%]	9,20	0,89	9,64	1,23	7,97	10,43
pevnost P [MPa]	46,47	7,07	15,22	9,80	36,67	56,26
modul E [MPa]	1213,51	71,62	5,90	99,26	1114,25	1312,78
3 měsíce	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	54,99	6,53	11,87	9,05	45,94	64,03
prodloužení $\Delta l$ [mm]	4,16	0,27	6,49	0,37	3,79	4,54
tažnost $\epsilon$ [%]	6,94	0,45	6,48	0,62	6,32	7,56
pevnost P [MPa]	27,49	3,26	11,87	4,52	22,97	32,02
modul E [MPa]	1288,90	22,01	1,71	30,51	1258,39	1319,41

Tab. 27: Hodnoty pro PET tk. b.

PET tk.b.	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	235,97	1,86	0,79	1,82	234,14	237,79
prodloužení $\Delta l$ [mm]	22,16	0,79	3,57	0,78	21,39	22,94
tažnost $\epsilon$ [%]	44,33	1,58	3,57	1,55	42,77	45,88
pevnost P [MPa]	131,09	1,03	0,79	1,01	130,08	132,11
modul E [MPa]	633,06	75,32	11,90	73,81	559,25	706,87
1 měsíc	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	78,14	2,91	3,73	4,04	74,10	82,18
prodloužení $\Delta l$ [mm]	4,20	0,11	2,70	0,16	4,04	4,35
tažnost $\epsilon$ [%]	7,00	0,19	2,70	0,26	6,73	7,26
pevnost P [MPa]	43,41	1,62	3,73	2,24	41,17	45,65
modul E [MPa]	1297,07	74,99	5,78	103,92	1193,15	1400,99
2 měsíce	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	58,93	4,35	7,38	6,03	52,90	64,95
prodloužení $\Delta l$ [mm]	3,20	0,05	1,66	0,07	3,13	3,28
tažnost $\epsilon$ [%]	5,34	0,09	1,66	0,12	5,22	5,46
pevnost P [MPa]	32,74	2,42	7,38	3,35	29,39	36,08
modul E [MPa]	1382,74	20,85	1,51	3,35	1353,95	1411,74
3 měsíce	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	33,74	10,61	31,46	14,71	19,03	48,44
prodloužení $\Delta l$ [mm]	1,15	0,44	38,42	0,61	0,54	1,76
tažnost $\epsilon$ [%]	1,91	0,73	38,41	1,02	0,89	2,93
pevnost P [MPa]	18,74	5,90	31,46	8,17	10,57	26,91
modul E [MPa]	1240,60	68,43	5,52	94,84	1145,76	1335,44

Tab. 28: Hodnoty pro PET f.

PET f.	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	315,09	57,94	18,39	56,78	258,31	371,88
prodloužení $\Delta l$ [mm]	26,06	5,71	21,91	5,59	20,46	31,65
tažnost $\epsilon$ [%]	43,43	9,51	21,91	9,32	34,10	52,75
pevnost P [MPa]	105,03	19,31	18,39	18,93	86,10	123,96
modul E [MPa]	2384,39	334,42	14,03	327,72	2056,67	2712,11
1 měsíc	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	367,01	19,30	5,26	26,74	340,26	393,75
prodloužení $\Delta l$ [mm]	27,52	0,55	2,00	0,76	26,76	28,28
tažnost $\epsilon$ [%]	45,87	0,92	2,00	1,27	44,60	47,14
pevnost P [MPa]	122,34	6,43	5,26	8,91	113,42	131,25
modul E [MPa]	2672,76	904,03	33,82	1252,90	1419,86	3925,66
2 měsíce	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	303,16	15,06	4,97	20,87	282,29	324,03
prodloužení $\Delta l$ [mm]	28,47	1,07	3,75	1,48	26,99	29,94
tažnost $\epsilon$ [%]	47,45	1,78	3,75	2,46	44,98	49,91
pevnost P [MPa]	101,05	5,02	4,97	6,96	94,10	108,01
modul E [MPa]	2561,80	107,74	4,21	149,32	2412,48	2711,12
3 měsíce	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	228,12	8,97	3,93	12,43	215,69	240,55
prodloužení $\Delta l$ [mm]	26,61	3,24	12,17	4,49	22,12	31,10
tažnost $\epsilon$ [%]	44,36	5,40	12,17	7,48	36,87	51,84
pevnost P [MPa]	76,04	2,99	3,93	4,14	71,90	80,18
modul E [MPa]	2615,62	121,36	4,64	168,19	2447,43	2783,82

Tab. 29: Hodnoty pro HDPE f.

HDPE f.	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	7,00	0,64	9,10	0,623781	6,37	7,62
prodloužení $\Delta l$ [mm]	143,74	44,80	31,17	43,90126	99,84	187,64
tažnost $\epsilon$ [%]	287,48	89,60	31,17	87,8028	199,68	375,28
pevnost P [MPa]	17,49	1,59	9,10	1,559453	15,93	19,05
modul E [MPa]	259,94	20,00	7,70	19,60	240,34	279,55
1 měsíc	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	3,46	0,22	6,34	0,303794	3,15	3,76
prodloužení $\Delta l$ [mm]	200,29	24,60	12,28	34,08671	166,21	234,38
tažnost $\epsilon$ [%]	333,82	40,99	12,28	56,81152	277,01	390,63
pevnost P [MPa]	8,64	0,55	6,34	0,759486	7,88	9,40
modul E [MPa]	253,45	7,90	3,12	10,94	242,50	264,39
2 měsíce	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla [N]	2,89	0,06	1,96	0,078399	2,81	2,97
prodloužení [mm]	7,46	6,36	85,30	8,814938	-1,36	16,27
tažnost [%]	12,43	10,60	85,30	14,69091	-2,26	27,12
pevnost [MPa]	7,23	0,14	1,96	0,195996	7,03	7,42
modul E [MPa]	338,87	5,54	1,64	7,68	331,19	346,55
3 měsíce	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	2,45				2,45	2,45
prodloužení $\Delta l$ [mm]	2,01				2,01	2,01
tažnost $\epsilon$ [%]	3,35				3,35	3,35
pevnost P [MPa]	6,13				6,13	6,13
modul E [MPa]						



Tab. 30: Hodnoty pro LDPE f.

LDPE f.	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	2,70	0,59	21,94	0,47	2,22	3,17
prodloužení $\Delta l$ [mm]	109,49	118,21	107,96	94,58	14,91	204,08
tažnost $\epsilon$ [%]	209,40	232,39	110,98	185,94	23,45	395,34
pevnost P [MPa]	13,48	2,73	20,28	2,19	11,29	15,66
modul E [MPa]	257,04	36,16	14,07	35,44	221,61	292,48
1 měsíc	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	1,76	0,74	42,31	1,03	0,73	2,78
prodloužení $\Delta l$ [mm]	3,40	0,84	24,80	1,17	2,23	4,57
tažnost $\epsilon$ [%]	5,66	1,41	24,81	1,95	3,72	7,61
pevnost P [MPa]	8,78	3,71	42,31	5,14	3,63	13,92
modul E [MPa]	421,47	80,83	19,18	112,02	309,45	533,49
2 měsíce	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	2,45				2,45	2,45
prodloužení $\Delta l$ [mm]	7,89				7,89	7,89
tažnost $\epsilon$ [%]	13,14				13,14	13,14
pevnost P [MPa]	12,25				12,25	12,25
modul E [MPa]						
3 měsíce	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	1,61	0,40	24,60	0,54879	1,06	2,16
prodloužení $\Delta l$ [mm]	1,16	0,28	24,11	0,387093	0,77	1,55
tažnost $\epsilon$ [%]	1,93	0,47	24,10	0,644828	1,29	2,58
pevnost P [MPa]	8,05	1,98	24,60	2,74395	5,31	10,79
modul E [MPa]						

Tab. 31: Hodnoty pro PP f.

PP f.	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	14,06	1,03	7,30	1,005881	13,05	15,07
prodloužení $\Delta l$ [mm]	6,97	0,42	6,00	0,410219	6,56	7,38
tažnost $\epsilon$ [%]	13,94	0,84	6,04	0,82487	13,11	14,76
pevnost P [MPa]	17,57	1,28	7,30	1,257351	16,32	18,83
modul E [MPa]	398,76	131,44	32,96	128,81	269,95	527,56
1 měsíc	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	9,61	3,98	41,45	5,517299	4,09	15,12
prodloužení $\Delta l$ [mm]	161,47	220,22	136,38	305,1987	-143,73	466,67
tažnost $\epsilon$ [%]	269,12	367,03	136,38	508,6646	-239,54	777,79
pevnost P [MPa]	12,01	4,98	41,45	6,896623	5,11	18,90
modul E [MPa]	302,36	24,82	8,21	34,40	267,96	336,76
2 měsíce	$\bar{x}$	$\bar{s}$	v [%]	confidence	Xd	Xh
síla F [N]	0,91					
prodloužení $\Delta l$ [mm]	1,30					
tažnost $\epsilon$ [%]	2,17					
pevnost P [MPa]	1,14					
modul E [MPa]						